

А.Г. Атанасянц

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

*Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР в качестве
учебного пособия для технологических
специальностей металлургических,
химических и машиностроительных вузов*



МОСКВА "МЕТАЛЛУРГИЯ" 1989

УДК 669.691.5 (075.8)

Рецензенты: Кафедра технологии электрохимических производств
Горьковского политехнического института;
докт.техн.наук проф. *Е.А.Ефимов*

УДК 669.691.5 (075.8)

**Анодное поведение металлов: Учеб.пособие для вузов. Атанасянц А.Г. – М.:
Металлургия, 1989. 151 с.**

Рассмотрены общие закономерности анодного поведения металлов, а также кинетика и механизм этого явления для металлов II, IV, V, VI, VII и VIII групп периодической системы элементов Д.И. Менделеева в широком диапазоне потенциалов. Описано поведение металлов в активной области растворения, пассивном состоянии, в области перепассивации. Проанализировано влияние структуры металла на скорость процессов электрорастворения, качество поверхности при анодной обработке металлов. Изложены вопросы локализации электрорастворения металлов и точности анодной обработки. К каждой главе даны контрольные вопросы для самопроверки.

Для студентов технологических специальностей металлургических, химических и машиностроительных вузов. Ил. 48. Табл. 8. Библиогр. список: 17 назв.

А $\frac{2605000000 - 022}{040 (01) - 89}$ 47 - 89

ISBN 5-229-00223-9

© Издательство "Металлургия", 1989

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
Введение	5
Глава I. Установление типа поляризации при анодном растворении металлов	9
§ 1. Роль температуры	9
§ 2. Роль гидродинамического режима	14
Вопросы для самопроверки.	21
Глава II. Механизм анодного растворения металлов.	22
§ 1. Полиповерхностный механизм анодного растворения металлов	22
§ 2. Кинетические параметры анодного растворения некоторых металлов в щелочных растворах	28
Цинк	28
Молибден	38
Вольфрам	44
Ванадий	47
Рений	50
§ 3. Кинетические параметры анодного растворения некоторых металлов в водных растворах нейтральных солей	52
Цинк	52
Молибден	56
Цирконий	61
Железо	72
Бериллий	80
Титан	82
Вопросы для самопроверки.	86
Глава III. Влияние структуры металла на термодинамические свойства и скорость анодного растворения	87
§ 1. Кинетические закономерности анодного растворения некоторых монокристаллических металлов	87
§ 2. Влияние деформации металла на его анодное растворения. Роль термической обработки	97
§ 3. Частные случаи анодного растворения сплавов	102
Вопросы для самопроверки.	109
Глава IV. Качество поверхности при анодной обработке металлов.	110
§ 1. Влияние структуры монокристаллического металла на морфологию поверхности	110
§ 2. Качество поверхности при анодном растворении поликристаллических металлов	116
§ 3. Качество поверхности при анодном растворении сплавов	122
Потенциостатический режим	125
Импульсно-потенциостатический режим	127
Вопросы для самопроверки.	132
Глава V. Вопросы локализации процесса анодного растворения и точности анодной обработки металлов	132
§ 1. Критерий локализации анодного растворения.	132
§ 2. Импульсный режим анодного растворения	139
§ 3. Вопросы утилизации отходов при анодном растворении металлов и защита природной среды	147
Вопросы для самопроверки.	149
Библиографический список рекомендуемой литературы.	150

ПРЕДИСЛОВИЕ

Решениями XXVII съезда КПСС и февральского (1988 г.) Пленума ЦК КПСС предусматривается кардинальная перестройка высшей школы, направленная на решение практических задач ускорения научно-технического прогресса.

В предлагаемом учебном пособии даны теоретические, физико-химические основы и практические аспекты электротехнологии, основанной на анодном процессе электролиза при растворении металлов в электрохимических производствах.

В электрохимических производствах анодное растворение металлов и сплавов служит основой гидрометаллургических процессов, гальванотехники, электрополирования; является теоретической основой для изучения работы анодов в химических источниках тока и процессов, протекающих при коррозии; определяет суть электрохимического формообразования деталей машин и приборов, выполненных из металлов, сплавов и композиционных электропроводных материалов.

Пособие предназначено для студентов технологических специальностей металлургических, химических и машиностроительных вузов. Оно может быть использовано и студентами других специальностей, изучающими физико-химические закономерности разрушения кристаллической решетки металлов.

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическое растворение (окисление) металлов и сплавов при наложении внешнего электрического поля в водных растворах электролитов, называемое также анодным растворением, протекает в стационарных условиях лишь в том случае, если скорость образования покрывающих поверхность слоев меньше или равна скорости их удаления с поверхности (растворения). Это — область активного растворения. В противном случае наблюдается пассивное растворение металла и сплава. Покрывающие слои новообразований (пленок), возникающие при анодной поляризации металла и сплава, могут представлять собой соли (средние и основные) с различной растворимостью в электролите, в котором они образуются. Однако всегда вблизи анода образуется насыщенный раствор этих новообразований, и, следовательно, они будут характеризоваться ионным произведением растворимости. В этом случае анод выступает как электрод второго рода: $Me/MeA, A^-$.

В случае солевых новообразований наблюдается взаимодействие металла с анионом электролита. Такой путь реакции включает стадии перехода Me в MeA , переноса ионов в MeA и перехода MeA в электролит. Покрывающие слои — новообразования в этом случае имеют в основном ионную проводимость. Они являются главным образом полупроводниками p -типа. Переход MeA в электролит может протекать как в кинетической, так и диффузионной области.

Электрод второго рода $Me/MeO, OH^-$ может реализоваться, если наблюдается взаимодействие металла с растворителем (H_2O), либо с растворенным в электролите кислородом. Покрывающий слой из гидроксида металла может быть гидратирован. Гидроксидные новообразования могут быть не только стехиометрического, но и нестехиометрического состава — состав пленок может непрерывно изменяться в широких пределах без образования новой фазы. Эти покрывающие слои обладают, как правило, электронной проводимостью. Они являются полупроводниками n -типа. В этом случае скорость растворения металла очень мала, так как оно осуществляется через плотные оксидные пленки. Металл пребывает в пассивном состоянии.

Происходит ли растворение металла в активном или пассивном состоянии, или в области перепассивации, определяется составом электролита и его анодным потенциалом, а также самой природой металла. На металле, погруженном в раствор электролита, не имеющего с ним общего иона, устанавливается стационарный потенциал. При наложении анодной поляризации металл начинает окисляться (растворяться). Исследование кинетики анодной электрохимической реакции обычно начинается с установления связи между удельной скоростью процесса, выражаемой через плотность тока, и сдвигом потенциала от стационарного значения.

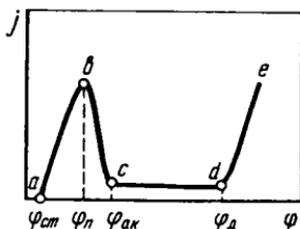


Рис. 1. Потенциостатическая анодная поляризационная кривая растворения металла, начинающегося с зоны активного растворения

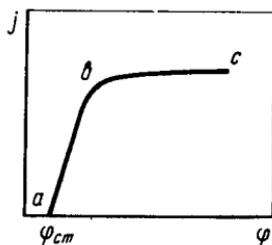


Рис. 2. Потенциостатическая анодная поляризационная кривая $a - c$ металла с областью предельного тока $b - c$

Эта зависимость $j = f(\varphi)$ при потенциостатических условиях может быть трех видов.

На рис. 1 показан случай, когда в электролите скорость растворения металла с ростом анодного потенциала φ_a вначале возрастает (область активного растворения ab), а затем начинает снижаться (область перехода металла в пассивное состояние bc). При дальнейшем росте анодного потенциала (участок cd) плотность тока растворения минимальна и не зависит от потенциала — в этом диапазоне потенциалов металл пребывает в пассивном состоянии. На участке de с ростом потенциала скорость растворения металла вновь повышается. Это — область перепассивации металла или так называемое транспассивное его состояние. Механизмы растворения металла в активной области и в области перепассивации могут быть различны. Например, при растворении хрома в активной области образуется Cr^{3+} , тогда как в области перепассивации CrO_4^{2-} . В некоторых случаях на участке de может выделяться кислород.

Характерными точками потенциостатической кривой являются потенциал пассивации $\varphi_{п}$, флуде-потенциал $\varphi_{акт}$ (при отклонении от флуде-потенциала в катодную сторону начинается активное растворение металла) и анодный потенциал депассивации $\varphi_{д}$, называемый иногда потенциалом питтингообразования. Положение переходной области на оси потенциалов зависит от многих факторов и, в частности, от ориентации кристаллических граней на поверхности электрода. Вследствие этого при заданном потенциале могут достигаться условия пассивации одних граней, тогда как другие продолжают активно растворяться. Аналогично этому каждая структурная составляющая сплава также характеризуется своей парциальной потенциостатической кривой.

Переход от активного состояния к пассивному вследствие образования нерастворимой соли или слоя оксида (гидроксида) зависит, глав-

ным образом, от природы металла, хотя природа электролита также влияет на этот процесс.

На рис. 2 показан второй случай анодного растворения металла в потенциостатическом режиме. При смещении потенциала от стационарного в анодную сторону наблюдается область активного растворения металла (рост j с увеличением φ). По мере роста анодного потенциала возникает предельный анодный ток растворения металла.

Можно указать несколько причин появления предельного тока. Предельный ток может возникнуть, как следствие частного случая пассивности — отложения рыхлых твердых продуктов растворения металла: малорастворимых солей или гидроксидов металла, тормозящих анодный процесс. Такой случай наблюдается, например, при растворении вольфрама в гидроксиде калия. Появление предельного тока возможно из-за торможения доставки анионов к поверхности растворяющегося металла, если они, вступая во взаимодействие с поверхностными малорастворимыми новообразованиями, способствуют образованию хорошо растворимых продуктов — комплексов.

Первый и второй случаи растворения характерны для таких металлов, как железо и его сплавы, вольфрам, хром, магний, кадмий, цинк, медь, серебро. Потенциалы образования соответствующих оксидов (гидроксидов) имеют положительные или мало отрицательные значения. По своей структуре оксидные (гидроксидные) пленки пористы, почти всегда кристаллически, обладают электронной проводимостью и низким (порядка нескольких омов) электрическим сопротивлением. Эти слои являются электронными полупроводниками.

Третий тип анодного растворения металла показан на рис. 3. При значительном смещении в анодную сторону от стационарного потенциала не происходит растворения металла, который находится в пассивном состоянии, и здесь происходит рост оксидных пленок на аноде. При потенциале анодно-анионной активации $\varphi_{a,a}$ начинается активированное растворение металла, причем обычно происходит адсорбция агрессивных анионов, например Cl^- , которые разрушают оксид (гидроксид), взаимодействуют с анионами металла и приводят к образованию неустой-

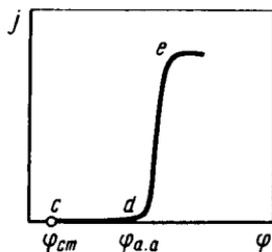


Рис. 3. Потенциостатическая анодная поляризационная кривая с областью $d-e$ активированного растворения металла.

чивых (лаоильных) растворимых поверхностных комплексов металл-анион.

Третий тип растворения характерен для вентильных металлов — тантала, ниобия, титана, алюминия, циркония, гафния, ванадия, висмута, сурьмы. С другой стороны следует отметить, что анодное растворение этих металлов, покрытых на воздухе полупроводниковым оксидом толщиной 6—50 нм, возможно в электролитах, реагирующих с такой оксидной пленкой. Электролиты этого типа являются источниками дырочной проводимости, так как, вступая во взаимодействие с поверхностным оксидом, активирующие анионы резко повышают концентрацию неосновных носителей (дырок) и тем самым способствуют увеличению скорости растворения металла. Продуктами реакции в этом случае являются либо соли кислот соответствующих металлов, либо растворимые оксисоли.

Металлы этой группы являются *d*-элементами. Отдавая *d*-электроны, они превращаются в ионы с недостроенными внешними *d*-уровнями. Такие ионы вступают в реакцию с растворенным в воде кислородом либо с водой, образуя поверхностные оксидные пленки. Потенциалы образования соответствующих оксидов имеют большое (порядка 1 В) отрицательное значение.

Анодные оксиды этих металлов не имеют пор (плотные), обладают ионной проводимостью, аморфны, отличаются высоким электрическим сопротивлением. Рост плотных оксидных слоев происходит, если через них возможна диффузия ионов растворяющегося металла и анионов, атомов кислорода или гидроксидных групп.

Поскольку электроокисление металлов является многостадийным гетерогенным процессом, то лимитирующая стадия в каждой из областей анодного растворения металла будет своя. Следовательно, и законы управления процессом растворения в каждой из указанных областей будут также различны.

Методы определения лимитирующей стадии, контролирующей весь процесс растворения, будут рассмотрены далее. Для разных целей и различных технологических процессов требуется определенная, специфическая область анодного поведения металлов. Так, для работы растворимых анодов в гальванотехнике и гидрометаллургии необходимо пребывание металла в активной области растворения, для коррозионной (анодной) защиты — нахождение металла в пассивном состоянии. Часто для электрохимического формообразования деталей машин и приборов необходима область перепассивации металлов. Эти примеры можно было бы продолжить.

Глава I. УСТАНОВЛЕНИЕ ТИПА ПОЛЯРИЗАЦИИ ПРИ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ МЕТАЛЛОВ

§ 1. РОЛЬ ТЕМПЕРАТУРЫ

Процесс анодного растворения твердых металлов, протекающий на границе раздела фаз твердое тело — раствор, является гетерогенным, состоящим из ряда последовательных стадий. Из химической кинетики известно, что скорость такого процесса определяется скоростью наиболее медленной его стадии. Следовательно, возникновение электродной поляризации $\Delta\varphi_a = \varphi_a - \varphi_{ст}$ связано непосредственно со стадией, которая определяет скорость процесса в целом, т.е. с наиболее медленной стадией. Так как гетерогенный процесс включает в себя хотя бы одну стадию, связанную с транспортировкой веществ, то она может оказаться лимитирующей в суммарном электродном процессе.

Установление лимитирующей стадии процесса позволяет не только определить механизм общего электродного процесса, но и сознательно управлять им с целью интенсификации.

В химической кинетике для определения области протекания гетерогенного процесса (кинетическая, диффузионная, переходная области) рассматривают температурную зависимость экспериментальной константы скорости гетерогенного процесса.

В электрохимической кинетике для установления типа электродной поляризации — кинетической, диффузионной или переходной области С. В. Горбачевым предложен температурно-кинетический метод: построение температурной зависимости плотности тока при постоянной электродной поляризации. В аррениусовских координатах эта зависимость обычно прямолинейна, что позволяет рассчитывать эффективную энергию активации электродного процесса:

$$A_{эф} = -2,3R \left[\frac{\Delta \lg j}{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)} \right] \Delta \varphi_a$$

Если эффективная энергия активации зависит от анодной поляризации параметра, связанного с энергией электрического поля ($\beta z F \Delta \varphi_a$, где β — коэффициент переноса анодной реакции; z — число электронов; F — число Фарадея), то процесс протекает в кинетической области и определяется законами электрохимической кинетики. Если $A_{эф}$ не зависит от $\Delta \varphi_a$, то процесс протекает в диффузионной области и определяется законами массопереноса.

Температурно-кинетический метод оказался весьма полезным для установления тормозящих факторов анодного растворения металлов и определения области протекания анодного процесса.

Систематическими исследованиями влияния температуры на ход потенциостатических и потенциодинамических поляризационных кривых металлов и сплавов в широком диапазоне потенциалов в различных электролитах установлено следующее.

Повышение температуры обычно ведет к росту скорости анодного растворения металла¹, но ускорение это различно для разных областей. Даже в пределах одной области активного растворения температурные коэффициенты скорости растворения разные.

Так, при анодном растворении вращающегося цинкового диска в 0,25-*m*. растворе² щелочи (рис. 4) температурно-кинетическим методом установлено, что лишь при анодной поляризации в 50 мВ, соответствующей начальному участку *ab* области активного растворения цинка в щелочи, процесс протекает в кинетической области и описывается законами электрохимической кинетики. Эффективная энергия активации на этом участке поляризации плавно уменьшается с ростом $\Delta\varphi_a$ с 46 до 21 кДж/г-атом. При дальнейшем росте анодной поляризации на участке активного растворения цинка вплоть до потенциала начала пассивации

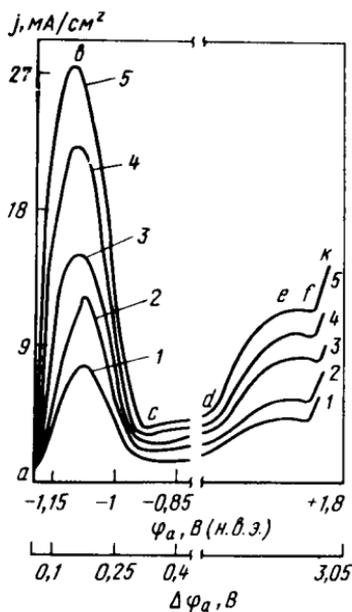


Рис. 4. Политермы анодного растворения Zn в 0,25-*m*. растворе KOH, °C: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50. Потенциодинамические поляризационные кривые при скорости развертки (наложения) v_p потенциала, В/мин: 0,05 (от -1,25 до -0,8 В) и 1,5 (от -0,8 до +1,8 В) и частоте вращения дискового электрода $n_{з.д} = 3380 \text{ мин}^{-1}$

¹ Если с повышением температуры при пассивном растворении металла происходит уплотнение пленки, то скорость растворения уменьшается.

² Моляльность (*m*) – количество молей вещества на 1000 г растворителя.

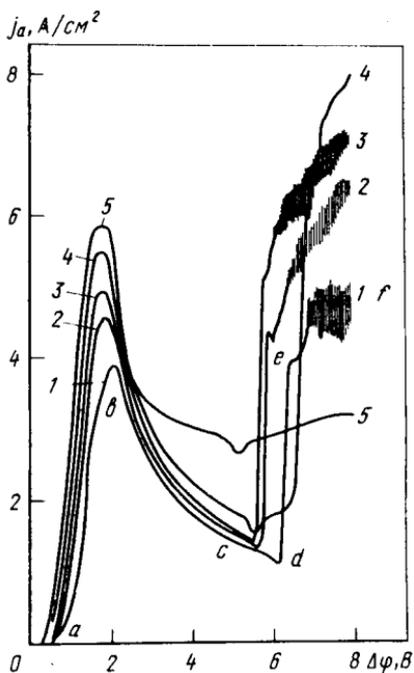


Рис. 5. Анодные потенциодинамические кривые Mo в 2-м. растворе KOH ($n_{\text{Э.д}} = 2400 \text{ мин}^{-1}$) при различных температурах, °C: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60; $v_p = 2,4 \text{ В/мин}$

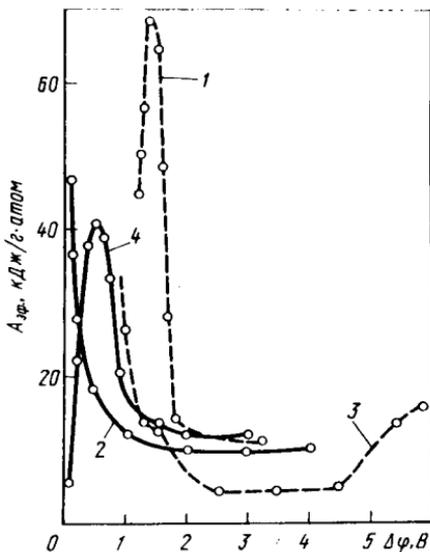


Рис. 6. Зависимость эффективной энергии активации электрорастворения некоторых редких металлов от потенциала поляризации: 1 – Zr в 0,5-м. растворе NaCl; 2 – V в 0,15-м. растворе KOH; 3 – Mo в 2-м. растворе KOH; 4 – W в 0,2-м. растворе KOH. Частота вращения дискового электрода $n_{\text{Э.д}} = 2400 \text{ мин}^{-1}$; $v_p = 2,4 \text{ В/мин}$

и далее при переходе в пассивное состояние (bc) и растворении в пассивном состоянии (cd) – процесс сопровождается концентрационной поляризацией (лимитируется диффузией). Здесь $A_{\text{эф}} \approx 20 \text{ кДж/г-атом}$ не зависит от $\Delta\varphi_a$ и процесс описывается законами массопереноса.

Анодное растворение молибдена в щелочи (рис. 5 и 6, кривая 3) при относительно невысоких значениях поляризации (до $\Delta\varphi_a \approx 1 \text{ В}$) также протекает в кинетической области, но диапазон потенциалов, где процесс растворения подчиняется законам электрохимической кинетики, здесь шире, чем в случае цинка. Эффективная энергия активации в кинетической области круто падает с увеличением анодной поляризации от 29 до 12–10 кДж/г-атом. При дальнейшем увеличении анодной поляриза-

ции активное растворение молибдена протекает в области смешанной кинетики, а в конце участка активного растворения процесс начинает лимитироваться концентрационной поляризацией. В области смешанной кинетики $A_{\text{эф}}$ слабо зависит от $\Delta\varphi_a$. В области диффузионно-миграционного контроля $A_{\text{эф}}$ не зависит от $\Delta\varphi_a$. В диапазоне потенциалов, соответствующих растворению молибдена в зоне пассивного растворения ($\Delta\varphi_a = 1,9 - 5$ В), а также в зоне перепассивации ($\Delta\varphi_a = 6 - 8$ В) $A_{\text{эф}}$ не зависит от $\Delta\varphi_a$ и процесс лимитируется диффузией. Различия величин $A_{\text{эф}}$ в зоне пассивации и транспассивации обусловлены разным типом диффузии и разными фазами, в которых она протекает. Однако протекание процесса в области электрохимической поляризации совершенно не обязательно должно сопровождаться падением $A_{\text{эф}}$ с ростом $\Delta\varphi_a$.

В общем случае в кинетической области зависимость $A_{\text{эф}}$ от $\Delta\varphi_a$ может быть экстремальна: кривая $A_{\text{эф}} - \Delta\varphi_a$ может иметь максимум (рис. 6).

Такая сложная зависимость $A_{\text{эф}}$ от $\Delta\varphi_a$ обусловлена тем, что гетерогенная электродная реакция включает в себя адсорбционно-десорбционные стадии. Последние существенно зависят от потенциала электрода. Структуру $A_{\text{эф}}$ можно оценить, исходя из следующих соображений.

Согласно теории абсолютных скоростей для реакции I порядка

$$j = \bar{e} C_s \kappa \frac{kT}{h} \cdot \exp\left\{\frac{\Delta s^*}{R}\right\} \cdot \exp\left[-\frac{\Delta H^*}{RT}\right] \cdot \exp\left[\frac{\beta z F \Delta \varphi_a}{RT}\right]. \quad (1)$$

Выражая поверхностную концентрацию через степень заполнения $C_s = C_{\text{max}} \cdot \theta$ и теплоту активации через энергию активации гомогенной реакции $\Delta H^* = A_0 - RT$, получим выражение для плотности тока:

$$j = B \theta \cdot \exp\left(-\frac{A_0 - \beta z F \Delta \varphi_a}{RT}\right), \quad (2)$$

где $B = \bar{e} \cdot \kappa \frac{kT}{h} \cdot e \cdot \exp\left[\frac{\Delta s^*}{R}\right] \cdot C_{\text{max}}$.

Допуская в первом приближении ленгмюровскую адсорбцию $\theta = KC / (1 + KC)$ и выражая константу адсорбционного равновесия через теплоту адсорбции $K = K_0 \exp\left[\frac{\bar{Q}_{\text{адс}}}{RT}\right]$, где $K_0 = \exp\left[\frac{\Delta s_{\text{адс}}}{R}\right] = \text{const}$, получим:

$$j = B \cdot \frac{K_0 C}{1 + KC} \cdot \exp\left[-\frac{A_0 - \beta z F \Delta \varphi_a - \bar{Q}_{\text{адс}}}{RT}\right]. \quad (3)$$

Прологарифмируем уравнение (3), а затем продифференцируем по температуре. Тогда, не учитывая зависимости B от T (принимая $B = \text{const}$), а также считая, что $\bar{Q}_{\text{адс}} = \text{const}$, получим:

$$\left(\frac{\partial \ln j}{\partial T}\right)_{\Delta\varphi_a} = \frac{A_0 - \beta z F \Delta\varphi_a - \bar{Q}_{\text{адс}} \cdot (1 - \theta)}{RT^2} \quad (4)$$

С другой стороны, $\left(\frac{\partial \ln j}{\partial T}\right)_{\Delta\varphi_a} = A_{\text{эф}}/RT^2$.

Окончательно получим

$$A_{\text{эф}} = A_0 - \beta z F \Delta\varphi_a - \bar{Q}_{\text{адс}} \cdot (1 - \theta). \quad (5)$$

Хотя выражение (5) является приближенным, оно качественно объясняет наблюдаемые в опытах зависимости.

При относительно малых $\Delta\varphi_a < 0,2$ В вторым членом в уравнении (5) можно пренебречь¹ и с ростом степени заполнения электрода электроактивным веществом $A_{\text{эф}}$ возрастает. Следовательно, если θ с ростом $\Delta\varphi_a$ возрастает, то и $A_{\text{эф}}$ с ростом $\Delta\varphi_a$ увеличивается. Это проявляется в тех случаях и тем определеннее, чем выше теплота адсорбции² веществ на электроде. При относительно больших $\Delta\varphi_a$ (но по-прежнему в кинетической области) резко возрастает роль второго члена, а роль третьего, наоборот, падает (в особенности при больших θ) и с ростом $\Delta\varphi_a$ значение $A_{\text{эф}}$ резко убывает. Таким образом, вид зависимости $A_{\text{эф}}$ от $\Delta\varphi_a$ определяется соотношением величин второго и третьего членов уравнения (5).

Именно кривой с максимумом характеризуется зависимость $A_{\text{эф}}$ от $\Delta\varphi_a$ анодного растворения вольфрама в щелочных растворах (см. рис. 6, кривая 4).

Экстремальная зависимость $A_{\text{эф}} - \Delta\varphi_a$ в случае анодного растворения вольфрама в щелочи обусловлена высокими величинами теплот адсорбции ОН-ионов и молекул воды на этом металле. Зависимость такого же типа наблюдается при растворении циркония в растворе NaCl (см. рис. 6, кривая 1).

Применение температурно-кинетического метода для исследования анодного растворения инструментальных и конструкционных сталей ХВГ, 4Х13, ОХН-3М, 50-РА, У-8, 08Х18Н10Т и др. в водных растворах хлоридов, хлоратов и нитратов натрия при высоких анодных плотностях тока позволило установить тип поляризации при их растворении в растворах нейтральных солей. Вид зависимости $A_{\text{эф}}$ от $\Delta\varphi_a$ здесь такой: монотонное уменьшение эффективной энергии с ростом анодной поляризации и выходом этой кривой на плато при высоких значениях $\Delta\varphi_a$.

¹ При этом условии третий член уравнения (5) на порядок больше второго, так как $\beta z F \Delta\varphi_a$ составляет около 4 кДж/моль, в то время как $\bar{Q}_{\text{адс}}(1 - \theta)$ достигает ~40 кДж/моль (при $\theta < 0,5$).

² Предполагается отсутствие зависимости $\bar{Q}_{\text{адс}}$ от степени заполнения.

Это позволяет считать наблюдаемый вид зависимости наиболее общим. Он присущ анодному растворению металлов в водных растворах электролитов. С ростом анодной поляризации наблюдается последовательный переход из кинетической области в область смешанной кинетики и, наконец, в диффузионно-миграционную.

§ 2. РОЛЬ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО РЕЖИМА

Для протекания процесса в кинетической области температурно-кинетический метод предполагает не только изменение $A_{эф}$ при изменении поляризации электрода, но и независимость скорости электродного процесса от скорости потока электролита.

При протекании процесса в области смешанной кинетики и в диффузионной области предполагается зависимость скорости электродного процесса от скорости потока электролита, если диффузионные ограничения имеют место в жидкой фазе. Если же массоперенос, лимитирующий скорость растворения, протекает в пленках, покрывающих анод, то скорость потока не влияет на плотность тока растворения металла.

Для определения области протекания процесса поток электролита может создаваться вращающимся дисковым электродом, (с количественным расчетом массопереноса), т.е. методом вращающегося дискового электролита (О. В. Плесков, В. Ю. Филиновский, 1972) и вращающимся электролитом с интенсивным вынужденным конвективным массопереносом, т.е. методом жидкой манжетки (С. В. Горбачев, А. Г. Атанасянц, Ю. М. Сенаторов, 1975).

Метод вращающегося дискового электрода. Экспериментальные исследования кинетики анодного поведения металлов и сплавов в щелочных и нейтральных растворах для установления механизма их растворения с использованием вращающегося дискового электрода обычно проводят в трехэлектродной ячейке с рубашкой, изготовленных из молибденового стекла с гидрозатвором, с разделением катодного и анодного пространства диафрагмой, в атмосфере очищенного аргона.

Электрод перед каждым измерением тщательно подготавливают (механическая полировка мелким стеклянным порошком, электрохимическая полировка, катодная обработка в рабочем растворе до установления стационарного потенциала). Вращение электрода осуществляется от синхронного электродвигателя (например, СД-9), частота вращения которого изменяется в определенном интервале (как правило, от 380 до 3800 мин⁻¹). При такой частоте вращения наблюдается ламинарное движение электролита.

Исследования показали, что во всех случаях анодного растворения металлов в диапазоне анодных потенциалов и соответствующих им поляризаций, где имеет место четко выраженная зависимость $A_{эф}$ от $\Delta\varphi_a$,

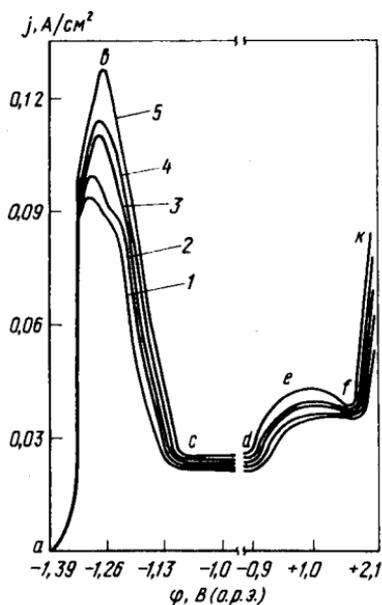


Рис. 7. Анодные потенциодинамические поляризационные кривые Zn в 1-м. растворе KOH при 20°C и частоте вращения электрода, мин^{-1} : 1 – 1320; 2 – 1380; 3 – 2350; 4 – 2920; 5 – 3800. v_p , В/мин: 0,05 (от -1,39 до -0,9 В) и 1,5 (от -0,9 до +2,1 В)

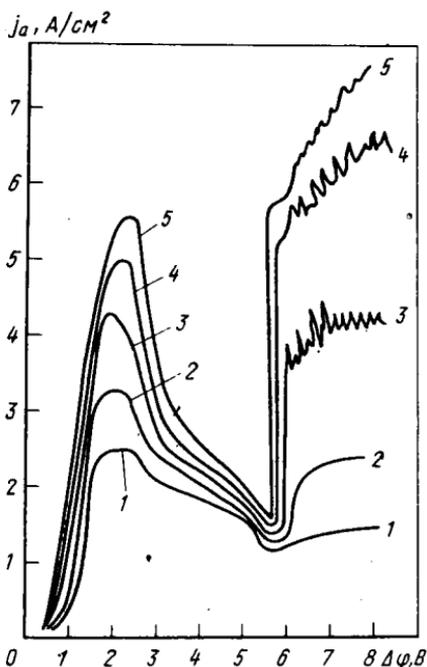


Рис. 8. Анодные потенциодинамические поляризационные кривые Mo в 2-м. растворе KOH при 50°C и частотах вращения электрода, мин^{-1} : 1 – 380; 2 – 740; 3 – 1100; 4 – 1700; 5 – 2400. $v_p = 2,4$ В/мин

скорость анодного растворения металлов не зависит от скорости вращения дискового электрода. На рис. 7–9 показаны некоторые примеры влияния перемешивания электролита на плотность тока анодного растворения металлов во всех характерных областях: активного растворения, перехода в пассивное состояние и области пассивного растворения, растворения в транспассивном состоянии.

Независимо от природы металла (легкоплавкий цинк или тугоплавкие молибден и ванадий) при малых значениях поляризации изменение скорости потока электролита не влияет на плотность тока электрорастворения. Для цинка предельное значение поляризации $\sim 0,075$ В; для молибдена и ванадия 0,75 В – на порядок выше. При больших уровнях поляризации плотность тока в области активного растворения зависит

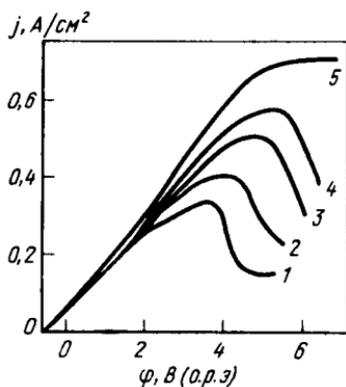


Рис. 9. Анодные потенциодинамические поляризационные кривые V в $0,15\text{-}m.$ растворе KOH при 20°C и частотах вращения электрода, мин^{-1} :

1 – 700; 2 – 1100; 3 – 1860; 4 – 2300; 5 – 3000. $v_p = 1,2 \text{ В/мин}$

от скорости движения электролита. Плотность тока зависит от скорости потока и во всех остальных областях растворения металла: пассивной, транспассивной и переходных. Проявляется общая для всех металлов тенденция: с ростом частоты вращения электрода (в области ламинарного движения жидкости) скорость растворения металла увеличивается. Однако для каждого металла существуют особенности.

Так, например, увеличение частоты вращения молибденового электрода приводит к резкому возрастанию скорости растворения металла в транспассивном состоянии. В случае ванадиевого электрода увеличение скорости потока щелочи приводит к сильной депассивации поверхности в области пассивного растворения и появлению площадки предельного тока.

Вращение дискового электрода позволяет снимать концентрационные ограничения лишь при небольших анодных поляризациях. Диапазон анодных потенциалов вблизи стационарного потенциала электрода, в котором процесс растворения металла определяется законами электрохимической кинетики, в ряде случаев бывает крайне узок. Это создает трудности в изучении кинетики процесса анодного растворения металлов и определения его кинетических параметров.

С другой стороны, для процессов, протекающих в диффузионной области и лимитирующихся массопереносом в жидкой фазе, повышение интенсивности вынужденной конвекции и переход от ламинарного режима в режим развитой однородной турбулентности ($Re > 10^4$) приводит к резкому возрастанию скорости процессов растворения.

Создание турбулентного режима течения электролита при использовании вращающегося диска связано с большими конструктивными трудностями, ибо число Рейнольдса, определяющее режим потока, пропорционально угловой скорости вращения и квадрату радиуса диска. Кроме того, степень турбулизации потока по мере роста угловой скорости вращения диска достигает предела, и требуемая ее величина оказывается

практически недостижимой. Указанные ограничения и трудности могут быть устранены при использовании оригинального способа создания интенсивного потока жидкости относительно неподвижной поверхности электрода, названного методом жидкой манжетки.

Метод жидкой манжетки позволяет исследовать процессы анодного растворения металла при очень больших скоростях потока жидкости, достигающих 50 м/с.

Применение метода жидкой манжетки позволяет:

1) расширить диапазон потенциалов, при котором сохраняются кинетические ограничения, за счет этого определить кинетические параметры анодной реакции и установить механизм ее протекания;

2) изучить процесс массопереноса в режиме установившейся турбулентности в области потенциалов, где процесс растворения металла лимитируется переносом вещества в зону реакции или из зоны;

3) резко (в десятки, а иногда и сотни раз) увеличить скорость процесса растворения металлов, протекающего в диффузионной области. Это может быть использовано в различных промышленных технологических процессах, например таких, как электрохимическая обработка металлов и сплавов.

Суть метода заключается в следующем. Создается поток электролита за счет вращения нижней, заполненной электролитом части ячейки. Ячейка представляет собой цилиндрический сосуд, разделенный на две

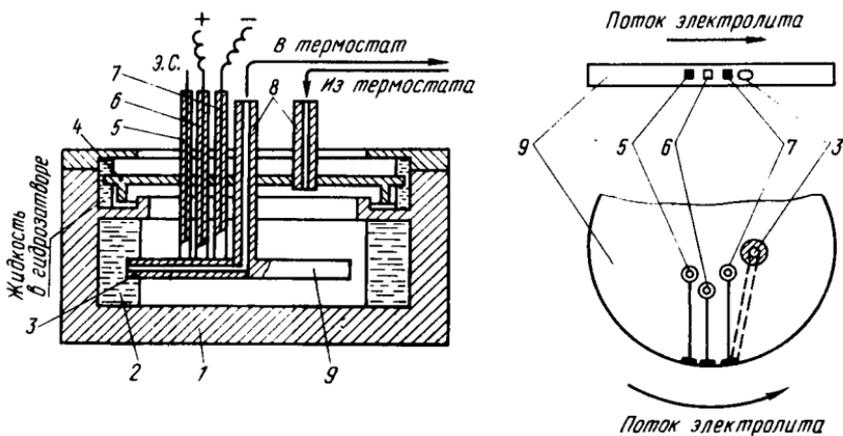


Рис. 10. Электрохимическая ячейка и электрододержатель в сборке:

1 – корпус ячейки; 2 – рабочий раствор; 3 – канал для циркуляции электролита при термостатировании; 4, 9 – соответственно верхний и нижний диски электрододержателя; 5 – электрод сравнения; 6 – анод; 7 – катод; 8 – штуцер. ЭС – электрод сравнения

части: нижнюю (подвижную) и верхнюю, с помощью которой обеспечивается гидравлический затвор и крепятся электроды (рис. 10). Электрододержатель неподвижен и состоит из двух дисков. Верхний диск полностью изолирует электролит от внешней среды с помощью гидрозатвора. В нижнем диске электрододержателя монтируются анод, катод, электрод сравнения. В этом диске высверлены каналы, по которым циркулирует электролит при термостатировании.

Термостатирование растворов (в ячейке и гидрозатворе) возможно только при вращении ячейки, когда под действием скоростного напора жидкость по отводным каналам поступает в змеевиковый теплообменник, находящийся в ультратермостате, а затем возвращается в ячейку. Электрод сравнения выполнен по принципу электрода Луггина — Изгарышева. Это позволяет избежать омических потерь. Рабочий электрод и электрод сравнения имеют ту же температуру, что и раствор. Все детали ячейки выполнены из тефлона. Объем рабочего раствора 500 см^3 , объем жидкости в гидрозатворе 100 см^3 . Ячейка приводится во вращение посредством клиноременной передачи (вероятность проскальзывания менее 1 %) от асинхронного двигателя марки А-41-2 мощностью 2,8 кВт, питаемого от сети со стабилизированным напряжением.

Мощность двигателя выбрана с таким расчетом, чтобы он работал в устойчивом режиме, близком к режиму холостого хода, где число оборотов максимально и поддерживается практически постоянным.

При вращении ячейки электролит отбрасывается центробежной силой к ее стенкам и принимает форму кольца (жидкая манжетка). Вращающаяся стенка ячейки увлекает за собой жидкость и тем самым обеспечивает определенную скорость электролита относительно неподвижных электродов.

Угловую скорость вращения ячейки и жидкости в ней измеряют с помощью стаботактометра СТ-5. Установлено, что жидкость ячейки и сама ячейка вращаются с одинаковой угловой скоростью, которая в опытах при анодном растворении металлов составила 950, 1350, 1830, 2420; 3180 мин^{-1} . Им соответствуют линейные скорости: 13,2; 18,4; 24,9; 32,9; 43,2 м/с. Работоспособность установки была проверена на пилотном объекте (ферро-феррицианиде калия) с концентрационным типом поляризации. Опытные значения предельной плотности тока процесса анодного окисления в указанной восстановительно-окислительной системе как функции числа оборотов ячейки достаточно хорошо описываются прямой. Это согласуется с теорией массопередачи при турбулентном режиме течения жидкости.

Используя метод жидкой манжетки, удалось получить данные о скорости анодного растворения цинка в растворе сульфата цинка в режиме установившейся турбулентности. Найдено, что скорость анодного растворения Zn не зависит от скорости потока в диапазоне анодных поляризацій вплоть до $\Delta\varphi_a = 2,5 \text{ В}$. В то же время только до $\Delta\varphi_a =$

$= 0,1$ В на эффективную энергию активации растворения влияет энергия электрического поля ($A_{эф}$ изменяется с изменением $\Delta\varphi_a$), а при больших анодных поляризациях $A_{эф}$ не зависит от $\Delta\varphi_a$ и составляет около 12,5 кДж/г-атом. Таким образом, до $\Delta\varphi_a = 0,1$ В процесс растворения цинка протекает в кинетической области, а при больших — в диффузионной. Последнее утверждение справедливо несмотря на то, что увеличение линейной скорости раствора $ZnSO_4$ от 13,2 до 43,2 м/с не влияет на скорость растворения цинка. Если потоком полностью снимается ограничение по транспортированию вещества в жидкости, то дальнейшее возрастание его скорости, естественно, не должно влиять на скорость процесса.

Ограничения вызваны подводом электроактивного вещества в зону реакции, но не отводом продуктов реакции. Отвод продуктов — быстрый процесс, так как в этих гидродинамических условиях предотвращается солевая пассивация цинкового электрода.

Однако это не означает, что вообще устраняются диффузионные ограничения. Диффузия в этом случае протекает через неподвижный межфазный слой жидкости, который в условиях интенсивной вынужденной конвекции может быть доведен до неизменной толщины, определяющей диффузионное сопротивление. Скорость диффузии в значительной мере зависит от состава слоя и его природы. Перенос ионов SO_4^{2-} протекает, как правило, через адсорбционный слой веществ на поверхности металла, препятствующих выходу ионов цинка из кристаллической решетки. Этим обусловлено торможение анодного растворения цинка в слабокислых растворах при $\Delta\varphi_a > 0,1$ В в условиях интенсивной вынужденной конвекции.

Наряду с этим, надо иметь в виду, что растворение металла всегда происходит через поверхностные новообразования — фазовые пленки, покрывающие поверхность металла. Они являются продуктами анодной реакции — взаимодействия катионов решетки с анионами электролита и их последующими химическими превращениями (гидролиз и т.д.). Вследствие этого массоперенос может происходить и в пленках, если они обладают малой растворимостью. В случае растворения цинка в растворах сульфатов диффузия протекает в пленках гидроксида цинка, покрывающих цинковый анод. О таком механизме растворения ряда металлов и, в первую очередь, тугоплавких, свидетельствуют экспериментальные данные, полученные при определении энергии активации ионной проводимости в твердых пленках, и совпадение этих величин с величинами эффективной энергии активации анодного растворения металлов (Дарвиш, 1980). В этих условиях температурный коэффициент анодного растворения цинка равен 1,25.

При растворении цинка в щелочных растворах интенсивный поток снимает ограничения, связанные с диффузионным массопереносом в жидкости, но проявляются ограничения, обусловленные внутренней диф-

фузией через фазовые новообразования на поверхности металла. Процесс в этих условиях часто представляет собой адсорбционную поляризацию и характеризуется повышенными значениями эффективной энергии активации (25–42 кДж/г-атом), не зависящей от $\Delta\varphi_a$. Лишь при очень малых $\Delta\varphi_a$ (0,02–0,03 В) процесс протекает в кинетической области и характеризуется адсорбционными ограничениями – небольшим увеличением $A_{эф}$ с ростом $\Delta\varphi_a$, см. уравнение (5).

Для управления процессом анодного растворения металлов прежде всего необходимо определить область протекания данного процесса при конкретных условиях. Температурно-кинетический метод С. В. Горбачева позволяет найти эту область, т.е. установить тип электродной поляризации. Многочисленными экспериментами выяснено, что если процесс протекает в кинетической области, то ему присуще изменение эффективной энергии активации с ростом анодной поляризации и независимость скорости растворения (плотности тока) металла от скорости потока электролита. Наличие кинетического режима не предполагает обязательного падения $A_{эф}$ с ростом $\Delta\varphi_a$, но означает лишь зависимость ее от $\Delta\varphi_a$ (в том числе и экстремальную). В этом случае численные величины $A_{эф}$ могут произвольно меняться с ростом $\Delta\varphi_a$ и принимать сколь угодно малые значения вследствие существенной роли адсорбции, которую она играет в кинетической области гетерогенных процессов.

В области диффузионного режима значение $A_{эф}$ не зависит от $\Delta\varphi_a$, но интенсивность перемешивания может не сказываться на скорости растворения, если диффузионные ограничения связаны с массопереносом в адсорбционном или фазовом слое на поверхности металла. Высокие значения $A_{эф}$ (более 21 кДж/г-атом) при отсутствии их зависимости от потенциала поляризации указывают на адсорбционную природу поляризации, которая особенно четко проявляется при снятии диффузионных ограничений в жидкой фазе в условиях интенсивной вынужденной конвекции. Это может также указывать на диффузионно-миграционное ограничение ионного переноса в полупроводниковых твердых пленках, образующихся на поверхности поляризованного металла. Последний механизм особенно характерен для случая растворения вентильных металлов в электролитах, растворяющих оксид. Эффективная энергия активации растворения металлов здесь равна энергии активации электропроводности, которая характеризует перенос ионов в беспористых анодных аморфных полупроводниковых пленках, обладающих p -проводимостью. Применение метода жидкой манжетки позволяет расширить диапазон потенциалов, в котором справедливы законы электрохимической кинетики – кинетическую область (и тем самым вскрыть механизм анодного растворения), и увеличить зону активного растворения металлов.

Исследования показывают, что на первой трети участка активного растворения металла (см. рис. 1, 2, участок ab) растворение протекает в

кинетической области; на второй трети того же участка – в переходной области (смешанная кинетика); последняя треть участка активного растворения, переход в пассивное состояние (см. рис. 1, участок *bc*), пассивное растворение металла (см. рис. 1,3, участок *cd*) и область перепассивации (см. рис. 1, участок *de*) – характеризуются диффузионными ограничениями. Кинетические ограничения наблюдаются и в ряде случаев в начальном участке области анодно-анионной активации (рис. 3, участок *de*).

Вопросы для самопроверки

1. Меняется ли эффективная энергия активации анодного растворения металла и как, если процесс протекает с диффузионным ограничением?
2. Какова плотность тока анодного растворения серебра при 50°C , если при 20°C она равна $j = 0,1 \text{ A/cm}^2$, а при 30°C – $j = 0,13 \text{ A/cm}^2$ при одной и той же поляризации?
3. Меняется ли эффективная энергия активации анодного растворения и как, если процесс протекает с кинетическим ограничением?
4. Чему равна энергия активации процессов анодного растворения молибдена при $\Delta\varphi_a = 0,5 \text{ В}$, если при 20°C $j = 0,2 \text{ A/cm}^2$, а при 60°C $j = 0,7 \text{ A/cm}^2$?
5. Чем объясняется прохождение зависимости $A_{\text{эф}} = f(\Delta\varphi_a)$ через максимум?
6. Зависит ли плотность тока анодного растворения металла от перемешивания и как, если процесс идет с кинетическим ограничением?
7. Критическая (максимальная) плотность тока растворения цинка при 20°C в 1-м. КОН при 3800 мин^{-1} вращающегося диска $j_{\text{кр}} = 0,13 \text{ A/cm}^2$, а при 2900 мин^{-1} $j_{\text{кр}} = 0,115 \text{ A/cm}^2$. Найдите критическую плотность тока при 1350 мин^{-1} .
8. Как найти кинетический ток при данном анодном потенциале, если процесс протекает в области смешанной кинетики и известно, что реакция анодного растворения металла имеет первый порядок?
9. Что такое метод жидкой манжетки?
10. Какие преимущества жидкой манжетки над вращающимся дисковым электродом?

Глава II. МЕХАНИЗМ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

§ 1. ПОЛИПОВЕРХНОСТНЫЙ МЕХАНИЗМ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Лишь ограниченное число металлов, анодно растворяясь в электролитах, посылает в раствор свои катионы. Такой случай, например, реализуется при образовании хорошо растворимых солей металла. Эти металлы относятся к *s*-элементам, имеющим внешние *s*-электроны при полностью заполненных или полностью незаполненных, более глубоких инертных электронных оболочках. Однако даже в этом случае суммарный процесс $Me \rightarrow Me^{n+}$ является сложным и многостадийным. Как правило же, процесс растворения металлов в водных растворах электролитов идет через плохо растворимые поверхностные новообразования — пленки сложного состава. Часто в первый момент это гидроксидные соединения данного металла, или поверхностные лабильные комплексы металл—анион электролита. Эти пленки редко имеют электронную проводимость и являются диэлектриками; обычно это — полупроводники *p*-типа или реже *n*-типа.

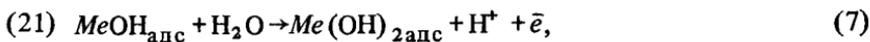
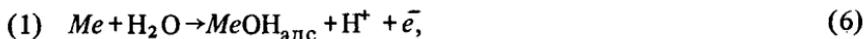
Для многовалентных металлов и, прежде всего, тугоплавких характерен твердофазный полиповерхностный механизм окисления в водных растворах (А.Т. Васько, 1983). Суть этого механизма состоит в следующем.

При наложении анодного потенциала тугоплавкие металлы, которые являются *ds*-элементами и имеют недостроенные *d*-подоболочки, образуют твердые поверхностные пленки из их соединений. Происходит это вследствие того, что отдав один или два внешних *s*-электрона, элемент этого типа превращается в ион, у которого внешними будут недостроенные *d*-уровни. Поэтому ион стремится приобрести стабильную электронную конфигурацию и является весьма реакционноспособным. Отдавая нестабильные *d*-электроны, он может взаимодействовать как с растворителем, так и с весьма слабыми окислителями, содержащимися в растворе и предварительно адсорбированными на электроде. Однако при анодной поляризации положительный ион теряет способность взаимодействовать с окислителями, но сохраняет способность к взаимодействию с растворителем и анионами электролита. Продукты этого взаимодействия плохо растворяются, вследствие чего они остаются на электроде.

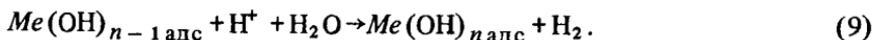
Согласно квантово-механическим расчетам, вероятность одновременной отдачи более двух электронов практически равна нулю (Р.Р. Догондзе, 1978). Вследствие этого анодное окисление металлов протекает стадийно через соединения промежуточных валентностей.

Если на поверхности тугоплавкого металла адсорбируются преиму-

щественно молекулы воды, то анодный процесс окисления металла до степени окисления Me^{n+} запишем в следующем виде ¹:



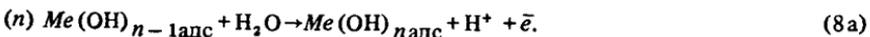
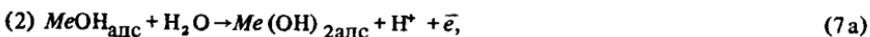
Поскольку обычно стандартные потенциалы систем $Me/MeOH\dots Me/Me(OH)_{n-1}$ более отрицательны, чем стандартный водородный потенциал, то может протекать химическая стадия выделения водорода (наблюдается отрицательный разностный эффект) и химическое окисление соединений металла промежуточных валентностей:



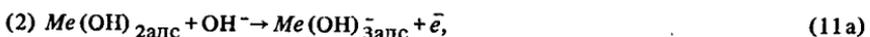
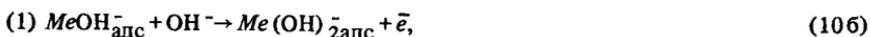
В нейтральных водных растворах (не говоря уже о щелочных растворах) возможны адсорбция гидроксид-ионов (вследствие диссоциации молекул воды) и образование тех же соединений по реакциям²

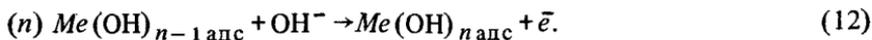
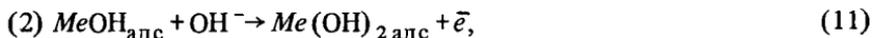


¹ Возможна предварительная обратимая адсорбция воды, а затем электрохимические стадии:



² Возможна предварительная обратимая адсорбция OH-ионов, а затем электрохимические стадии:





Вследствие малой растворимости низших гидроксидов на поверхности металла образуется пленка—”сэндвич” $\text{Me}|\text{Me}(\text{OH})|\text{Me}(\text{OH})_2|\dots|\text{Me}(\text{OH})_n|$ -электролит с повышением степени окисления в направлении от металла к электролиту.

Если гидроксиды металла конечных степеней окисления способны химически растворяться в растворах тех электролитов, в которых они образуются, со скоростями, равными или превышающими скорости их образования, то наблюдается активная область растворения металла. Это происходит, например, при анодном окислении V, Mo, W, Re в растворах щелочей по реакциям:

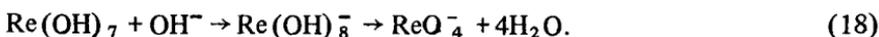
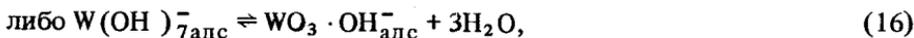
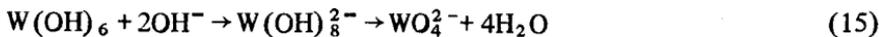
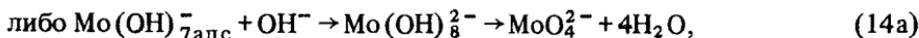
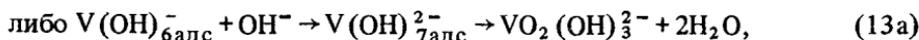
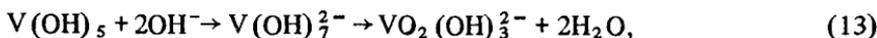


Схема (9) — (12) может представлять частный случай анодного растворения тугоплавкого металла с адсорбцией анионов электролита, если оно проходит в растворе щелочи.

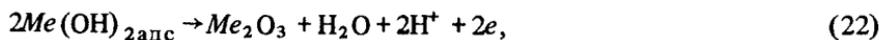
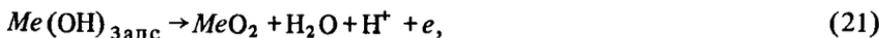
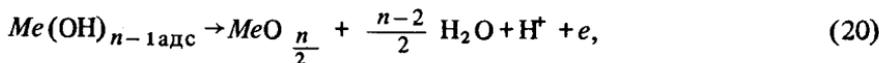
Общий случай анодного растворения металлов с участием анионов, ведущий к солевой пассивации, рассмотрен в § 2 этой главы.

Если скорость химического растворения металла на стадиях, описанных формулами (13), (14), (15), (18), замедлена, то это ведет к пассивации металла — переходу от активной к пассивной области. В этой области потенциалов происходят перестройка структуры образовавшейся гидроксидной пленки и соответствующее изменение механизма ее роста.

Вообще говоря, во времени, даже при постоянном потенциале, происходит старение высших гидроксидов, приводящее к образованию оксидов. При этом процесс не полностью обратим:



По мере увеличения толщины гидроксидного слоя $Me(OH)_n$ (из-за малой скорости его растворения) ионам OH^- становится все труднее проникать сквозь пленку. Это благоприятствует превращению гидроксидных форм в оксидные и может протекать по электрохимическому механизму



или по химическому: начинается реакция (19) с образованием пленки — "сэндвича":



На внешней стороне пленки образуется сплошной слой высшего оксида, который экранирует от раствора низшие оксиды. В результате наблюдаются постепенный спад анодного тока, переход металла в пассивное состояние и растворение в пассивном состоянии. Образованию высшего оксида стехиометрического состава, являющегося барьерной пленкой, предшествует образование нестехиометрической дефектной пленки высшего оксида.

Высшие оксиды тугоплавких металлов стехиометрического состава являются изоляторами с широкой запрещенной зоной и характеризуются плохой электронной проводимостью. Высшие оксиды нестехиометрического состава имеют дефектную структуру MeO_{3-x} и являются также полупроводниками. Низшие оксиды представляют собой полупроводники — полуметаллические фазы.

Таким образом, проводимость "сэндвича" от металла к электролиту снижается от металлической до нуля. Иными словами, по мере роста степени окисления энергетическая зонная структура анодной оксидной пленки изменяется от полуметаллической до полупроводниковой или диэлектрической. В диэлектрической пленке реализуются электрические поля, характеризующиеся высокой напряженностью, и поэтому в ней велика доля ионной проводимости. В полуметаллической пленке электронная проводимость преобладает над ионной, поэтому ионы передвигаются в основном за счет диффузии.

Под действием электрического поля анионы OH^- движутся к полуметаллической фазе, где превращают нестехиометрические соединения

MeO_{3-x} в стехиометрические (диэлектрик), а навстречу им движутся катионы металла Me^{n+} .

Ионы OH^- , обеспечивающие рост оксидов, продвигаются по пустотам структур барьерного оксида и дефектам кристаллических решеток низших оксидов под действием электрического поля (миграция). Образующиеся ионы H^+ выводятся электрическим полем из оксида по тем же каналам, по которым движутся анионы OH^- . При встрече ионов H^+ и OH^- , движущихся в противоположном направлении, образуются молекулы воды и ионы гидроксония H_3O^+ . Вода и ионы H_3O^+ частично выводятся из оксида, но в большей мере связываются с ним химически.

Происходит химическое растворение оксида:



Таким образом, анодные оксиды содержат в структуре молекулы воды как свободной, так и химически связанной.

Химическое растворение барьерной пленки локализуется в основном в тех же каналах, по которым движутся ионы OH^- и H^+ . У границы раздела барьерная пленка — электролит анионы тугоплавкого металла постепенно переходят в раствор и тем самым способствуют увеличению размера каналов и превращению пленки в барьерно-пористую.

Рассмотренный механизм растворения тугоплавких металлов в пассивном состоянии иллюстрировался на элементах VI группы периодической системы Д. И. Менделеева (молибден, вольфрам), но таким же он будет и для тугоплавких металлов IV, V и VII групп. Так, например, для тугоплавких металлов IV группы (титан, цирконий, гафний) высшим стехиометрическим барьерным оксидом в пленке на границе с электролитом будет MeO_2 , а дефектной его структурой — MeO_{2-x} . Продукт химического растворения барьерного оксида по реакции (24) представляет собой кислоту H_2MeO_3 .

За область пассивного состояния следует участок выделения кислорода, для которого характерно увеличение анодного тока; при этом рост оксидной анодной пленки не прекращается. Напротив, по сравнению с процессом в пассивной области скорость роста анодной пленки увеличивается, что по данным Юнга связано с присутствием выделяющегося из воды (или OH^-) молекулярного и атомарного кислорода.

Пока толщина барьерной пленки мала ($\delta \leq 4 \cdot 10^{-7}$ см), электрон на поверхности электрода с уровня восстановителя может "туннелировать" через потенциальный барьер пленки на свободный или неполностью занятый уровень в полуметаллической или полупроводниковой фазе, если эти уровни по энергии приблизительно совпадают. В этом случае выделение кислорода протекает на поверхности электрода. Как только толщина пленки достигает $4 \cdot 10^{-7}$ см, вероятность "туннелирования" вследствие большой ширины барьера становится ничтожно малой, и переход

электрона может осуществляться только через зонные состояния оксида. Однако из-за большой ширины запрещенных зон барьерных оксидов (~3 эВ) последний процесс тоже не эффективен. Поэтому при смещении потенциала в анодную область увеличивается ионный ток за счет миграции OH^- -ионов внутри пленки. Достигнув электропроводной фазы, ионы OH^- разряжаются с выделением кислорода. Кислород доокисляет низшие оксиды до высших, нестехиометрические соединения до стехиометрических.

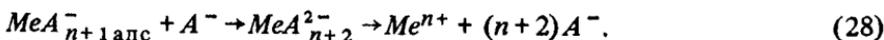
В электропроводной фазе нет диффузии ионов OH^- , поскольку уже достигнут потенциал их разряда.

Выделяющийся кислород может частично выводиться в электролит по все расширяющимся каналам барьерно-пористой пленки.

Если на металле преимущественно будут адсорбироваться анионы электролита (что наблюдается, например, при анодном растворении металлов в галидных растворах), то схема растворения тех же тугоплавких металлов до степени окисления Me^{n+} будет такова:



.....



Первая стадия, описанная формулой (25), характеризуется обратимой адсорбцией аниона на металле. Следующая стадия, представленная формулой (26), обычно характеризуется потерей одного электрона с участием одного аниона электролита и является замедленной. Это подтверждается первым порядком реакции по аниону, равенством кажущегося коэффициента переноса β' истинному $\beta = 0,5$ ($\beta' = \beta z$) и потерей одного (первого) электрона $z = 1$. Затем идет быстрое последовательное отщепление еще $n-1$ электронов с присоединением $n-1$ анионов в $n-1$ стадиях (по одному электрону и аниону в каждой стадии) до образования поверхностного адсорбционного комплекса $\text{MeA}_{n+1}^{-(n+1)}$ со степенью окисления металла Me^{n+} . Здесь уже образуется не "сэндвич", а однофазная твердая солевая пленка $\text{Me}|\text{MeA}_{n+1}^{-(n+1)}|$ -электролит.

Если скорость растворения этой пленки в электролите, описанная формулой (28), будет равна или больше скорости ее образования, то происходит активное растворение металла. Если же скорость растворения пленки по реакции (28) окажется меньше скорости ее образования, то наступает солевая пассивация и металл станет растворяться в пассивном состоянии.

§ 2. КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Ниже приведены экспериментальные данные об анодном поведении ряда металлов в различных областях анодных потенциалов.

Цинк. Скорость анодного растворения цинка в щелочных растворах зависит от экспериментальных условий, в которых протекает процесс. В области активного растворения она существенно возрастает с повышением концентрации щелочи и температуры. В кинетической зоне этой области параметры электродной реакции анодного растворения цинка таковы.

Уравнение Тафеля ($\eta = a + b \lg i$) соблюдается при потенциалах поляризации $\Delta\varphi_a$ от 15 до 65 мВ. Тафелевский наклон при комнатных температурах составляет 80 мВ, независимо от концентрации щелочи, и возрастает до 130 мВ при повышенных температурах. Соответственно кажущийся коэффициент переноса β' уменьшается от 0,7 до 0,5. Если же считать, что всегда $\beta = 0,5$, то эффективная валентность $z_{эф}$ изменяется от 1,5 до 1,0. Это может указывать на стадийный перенос электронов (В. В. Лосев, А. М. Молодов, 1971).

Константа a уравнения Тафеля, напротив, сильно зависит от концентрации щелочи, но не зависит от температуры. При возрастании концентрации щелочи от 0,6 до 1,0 *м.* значение a падает вдвое. Плотность тока обмена ($j_0 \sim 10^{-2}$ А/см²) при этом сильно возрастает с ростом концентрации щелочи и температуры. Этот факт, а также отсутствие гистерезиса при прямом и обратном ходе поляризационной кривой свидетельствуют о том, что цинковый электрод в щелочном растворе является обратимым и его стационарный потенциал соответствует его равновесному потенциалу для тех же условий.

Действительно, стационарный потенциал цинка в 1-*м.* растворе КОН при 20°C составляет $-1,24$ В (н.в.э.)¹, что практически совпадает с равновесным потенциалом цинкового электрода в электродной реакции: $Zn + 4OH^- = ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e^-$ (концентрация цинкат-ионов за счет химического растворения цинка в щелочи $\sim 10^{-4}$ *м.*).

Однако в щелочном растворе в присутствии цинката калия плотность тока обмена меньше, чем в чистом растворе щелочи ($j_0 \sim 10^{-3}$ А/см²).

В реакции анодного растворения цинка принимают непосредственное участие гидроксид-ионы. Экспериментально определенный эффективный порядок реакции по гидроксидным ионам $p = (\partial \lg i / \partial \lg a_{OH^-})_{\varphi T}$ во всем исследованном диапазоне концентраций щелочи оказался равным $\sim 1,5$. И хотя дробный порядок реакции может указывать на доминирующую

¹ Н.в.э. — нормальный водородный электрод.

роль адсорбционных процессов при электродной реакции, они не должны в такой мере изменять его отклонения от целочисленных значений.

С целью установления истинного механизма растворения цинка в щелочи был применен метод жидкой манжетки.

При использовании скорости потока жидкости 43,2 м/с монотонная восходящая ветвь потенциодинамической кривой $j - \varphi_a$, получающаяся при вращающемся диске (см. рис. 4) и характеризующая область активного растворения цинка, претерпевает изменения.

На этой ветви поляризационной кривой появляется четко выраженный горб (рис. 11), что служит признаком каких-то пассивационных процессов, происходящих на цинковом электроде, которые не улавливаются на вращающемся диске. Это так называемая первичная пассивация электрода, в отличие от вторичной, глубокой пассивации — неустойчива и подвижна. Концентрационный частный порядок реакции p на участке ab (рис. 11), включая потенциал начала первичной пассивации цинка, равен единице. Следовательно, в лимитирующей стадии электродной реакции на участке ab принимает участие один гидроксид-ион. Пер-

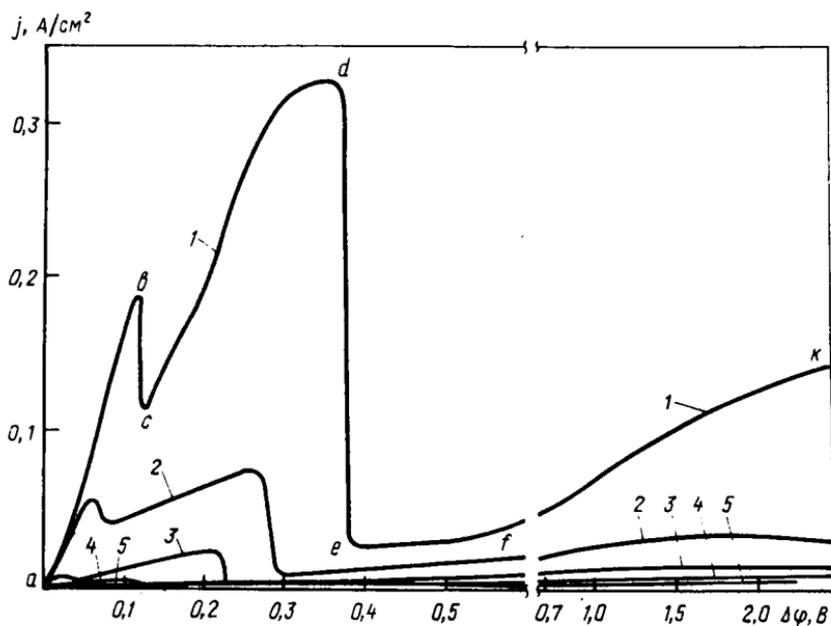
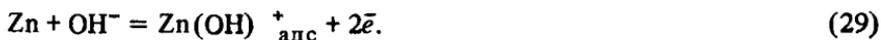


Рис. 11. Анодные потенциодинамические поляризационные кривые Zn в растворе КОН разной концентрации (m) при скорости потока электролита 43,2 м/с: 1 — 1; 2 — 0,5; 3 — 0,25; 4 — 0,125; 5 — 0,06. $t = 20^\circ\text{C}$. v_p , В/мин: 0,08 (от 0 до 0,4 В) и 0,4 (от 0,4 до 2,5 В)

вый порядок реакции по OH^- -ионам наблюдается при всех скоростях (от 13,2 до 43,2 м/с) и температурах потока.

Анализ кинетических данных и термодинамический расчет показали, что ответственным за первичную пассивацию цинка является слабо растворимый гидроксокомплекс ZnOH^+ , образующийся в ходе электродной реакции:



Это объясняется следующим образом.

При малых анодных потенциалах поверхность цинкового электрода покрыта адсорбированными молекулами воды и специфически адсорбирующимися OH^- -ионами. На электроде обратимо образуется нестабильный адсорбционный комплекс $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_m\text{OH}^-_{\text{адс}}$, который затем замедленно ионизируется до умеренно растворимого продукта $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_m \times \text{OH}^+_{\text{адс}}$. При больших потенциалах вследствие конкурирующей адсорбции возрастает степень заполнения поверхности OH^- -ионами, вытесняющими молекулы воды. Это ведет к образованию иного, негидратированного, адсорбционного комплекса ZnOH^+ , который замедленно ионизируется до $\text{ZnOH}^+_{\text{адс}}$. Последний обладает гораздо меньшей растворимостью, чем его гидратированный аналог. Это тормозит дальнейшее растворение цинка и приводит к появлению первого максимума.

Гидроксокомплекс цинка $\text{ZnOH}^+_{\text{адс}}$ химически растворяется в избытке щелочи до цинката по реакции:



При анодных поляризациях до первичного критического тока реакция (30) протекает быстро; на участке *bc* (см. рис. 11) эта реакция замедляется. Поэтому рост концентрации щелочи ведет к увеличению высоты первого максимума и глубины горба (удлинению участка *bc*, $\frac{dj}{d\varphi_a} < 0$; см. рис. 11), а повышение температуры, напротив, — к их уменьшению.

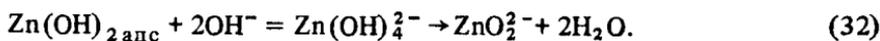
На втором участке активного растворения *cd* кинетической области частный порядок реакции по гидроксид-ионам *p* равен двум. Следовательно, на участке *cd* в лимитирующей стадии электродной реакции участвуют два гидроксид-иона:



Растворение цинка на этом участке можно объяснить следующим образом.

С ростом анодного потенциала наблюдаются увеличение адсорбции гидроксид-ионов и полная десорбция молекул воды. Взаимодействие

ОН⁻-ионов и цинка ведет к образованию поверхностного адсорбционного гидроксокомплекса $Zn(OH)_{2\text{адс}}^{2-}$. Последний замедленно ионизируется до плохо растворимого продукта — гидроксида цинка $Zn(OH)_{2\text{адс}}$, который покрывает поверхность цинкового электрода, см. реакцию (31). Образующийся на поверхности электрода гидроксид цинка в области электрохимической кинетики протекания процесса, когда медленной является реакция (31), быстро растворяется в результате гетерогенной химической реакции:



При анодной поляризации вблизи вторичного критического тока зоны активного растворения реакция (32) становится медленной, а реакция (31) — быстрой, и процесс начинает протекать в диффузионной области с температурным коэффициентом скорости, равным 1,4.

Торможение процесса обусловлено здесь, по-видимому, медленным отводом цинкат-ионов, что создает предпосылки для покрытия поверхности пассивирующим $Zn(OH)_2$, а также медленной доставкой ОН⁻-ионов для реакции с гидроксидом.

На среднем участке кривой *cd* скорости реакций (31) и (32) соизмеримы, и процесс растворения цинка протекает в области смешанной кинетики.

По мере повышения анодного потенциала фазовая пленка $Zn(OH)_2$ растет быстрее, чем растворяется по реакции (32) и при потенциале начала вторичной пассивации $\varphi_{н.п}$ (рис. 11, точка *d* и рис. 4, точка *b*) цинк переходит в истинно пассивное состояние (см. рис. 11, участок *de* и рис. 4, участок *bc*) и начинает растворяться в пассивном состоянии. В зоне пассивного растворения скорость растворения цинка практически не зависит от потенциала электрода. Здесь скорость всего процесса определяется медленностью протекания реакции (32).

Измерение потенциала начала истинной пассивации при изменении концентрации щелочи методом вращающегося диска показало, что значение потенциала линейно падает с ростом рН и описывается уравнением

$$\varphi_{н.п}(\text{н.в.э}) = -0,41 - 0,06\text{рН}. \quad (33)$$

Зависимость термодинамического равновесного потенциала металлгидроксидного электрода (электрода второго рода) $Zn/Zn(OH)_2$ от значения рН описывается уравнением

$$\varphi_{Zn/Zn(OH)_2} = -0,4 - 0,059\text{рН}. \quad (34)$$

Это дает основание считать, что пассивация цинка обусловлена фазой гидроксида цинка.

Кроме того, на основании данных о величине стандартной свободной энергии образования веществ ($\Delta G_{f,298}^0$), участвующих в реакциях (29) и (31), были рассчитаны стандартные потенциалы этих реакций, в которых образуются $ZnOH^+$ и $Zn(OH)_2$, определяющие появление первичной и вторичной пассивации соответственно.

Потенциал реакции в случае образования $Zn(OH)_2$ более положителен, чем в случае $ZnOH^+$. При анодном окислении цинка в начале должен образовываться $ZnOH^+$, а затем уже $Zn(OH)_2$. Разница этих потенциалов составляет 0,23 В, что хорошо согласуется с разностью потенциалов при анодном окислении цинка в состоянии вторичной и первичной пассивности (см. рис. 11).

Детальные хронопотенциометрические исследования, проведенные в гальваностатическом режиме, позволили изучить влияние различных факторов (концентрации щелочи, плотности тока, интенсивности перемешивания, температуры) на истинную пассивацию цинкового электрода. Эти исследования позволили сделать следующие выводы.

Пассивация металла всегда протекает во времени. При этом в определенном диапазоне плотностей тока между плотностью тока j и временем τ , необходимым для пассивации электрода, удовлетворительно соблюдается соотношение:

$$j\sqrt{\tau_{\text{пас}}} = K, \quad (35)$$

где K — постоянная при данных условиях эксперимента величина.

Количество электричества $Q_{\text{пас}}$, необходимое для пассивации цинка, увеличивается с ростом активности OH^- -ионов (рис. 12) и линейно уменьшается со снижением плотности тока (рис. 13).

Увеличение скорости потока электролита вызывает депассивацию электрода. Однако скорость перемешивания в основном влияет на концентрационное изменение в растворе, предопределяющее пассивацию. При этом $Q_{\text{пас}}$ сильно возрастает с ростом числа оборотов диска. В меньшей степени скорость потока влияет на процесс растворения пассивной пленки и снятие пассивации.

Количество электричества $Q_{\text{пас}}$, потребное для того, чтобы запассивировать электрод, растет с повышением температуры, особенно для средних и крепких растворов щелочи.

Гетерогенная химическая реакция (32), противодействующая пассивации цинка, для зон перехода в пассивное состояние и растворения цинка в пассивном состоянии является лимитирующей стадией всего электродного процесса анодного растворения цинка.

При относительно низких температурах (комнатных) замедленность этой реакции связана с чисто химическим (реакционным) превращением, следующим за собственно электрохимическим актом.

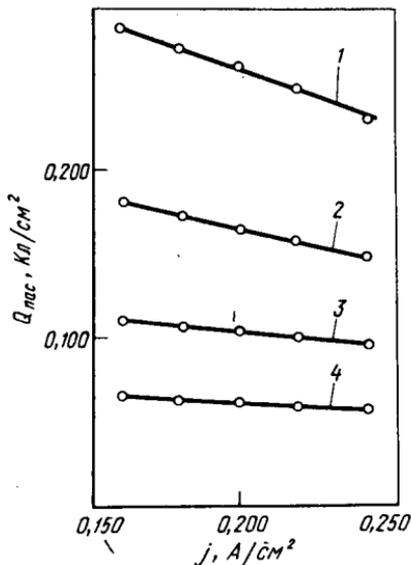
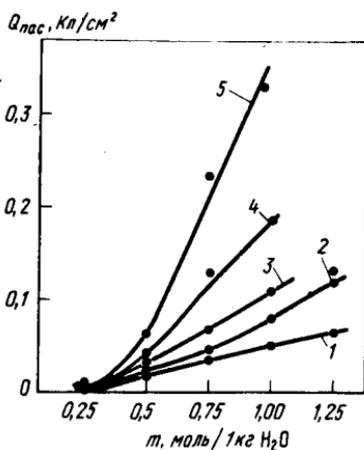


Рис. 12. Влияние моляльной концентрации m щелочи на количество электричества $Q_{\text{пас}}$, необходимое для пассивации цинка, при $j_a = 0,233 \text{ A/cm}^2$ ($n_{\text{э.д}} = 2900 \text{ мин}^{-1}$) и $t, ^\circ\text{C}$:

1 - 10; 2 - 20; 3 - 30; 4 - 40; 5 - 50

Рис. 13. Влияние плотности тока j на количество электричества $Q_{\text{пас}}$, необходимое для пассивации цинка, в 1- m . растворе KOH ($n_{\text{э.д}} = 1050 \text{ мин}^{-1}$) при $t, ^\circ\text{C}$:

1 - 50; 2 - 40; 3 - 30; 4 - 20

Процессы, связанные с транспортированием веществ (подвод ионов OH^- и отвод цинкат-ионов), в этом случае не влияют на скорость реакции.

Приводимые утверждения доказываются тем, что скорость вращения цинкового диска не сказывается на величине $Q_{\text{пас}}$, а повышение температуры существенно ускоряет реакцию образования цинката и, тем самым, ведет к значительному росту $Q_{\text{пас}}$.

При средних и высоких температурах замедленность гетерогенной химической реакции (32) связана с транспортированием веществ — подводом ионов OH^- и, главным образом, отводом цинкат-ионов.

Чисто химическое превращение протекает в этих условиях быстро, что подтверждается резким возрастанием $Q_{\text{пас}}$ при повышении частоты вращения цинкового диска и незначительного ускорения реакции образования цинката с повышением температуры.

Таким образом, температурная зависимость скорости гетерогенной

химической реакции (32), являющейся одной из стадий анодного процесса растворения цинка в щелочи, подчиняется общим закономерностям экспериментальной константы скорости любой гетерогенной химической реакции.

В этом диалектическое единство химических и электрохимических процессов. Использование температурного фактора в исследовании процессов пассивации еще раз показало, что температура является мощным инструментом при изучении кинетики и механизма электродных процессов.

Экспериментальная зависимость критической плотности тока растворения цинка в активной области от концентрации едкого кали является линейной. В координатах $j_{кр} - C_{кон}$ при всех скоростях вращения диска имеют место прямые, исходящие из начала координат (рис. 14). Это указывает на диффузионную природу критических токов $j_{кр}$. Наклон прямых уменьшается с уменьшением скорости потока электролита и позволяет рассчитать экспериментальную константу скорости реакции k_3 для конкретных частот вращения цинкового диска по уравнению:

$$j_{кр} = k_3 \cdot C_{ОН^-} \quad (36)$$

При 1320, 2350, 2920 и 3380 об/мин значения k_3 соответственно составили 72, 85, 117 и 133 А · см/моль. Поскольку для предельной диффузионной плотности тока j_D

$$\frac{j_D}{zF} = kC_{ОН^-}, \quad (36a)$$

а в отсутствие индифферентного электролита в бинарном растворе $j_D = j_{кр}/2$, то k [см/с] — константа скорости гетерогенного превращения для реакции первого порядка — связана с k_3 соотношением:

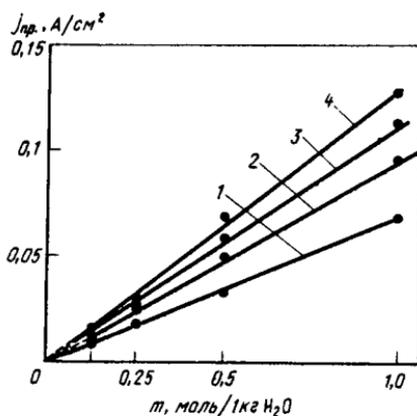


Рис. 14. Зависимость критического тока $j_{кр}$ растворения цинка от концентрации KOH при различных частотах вращения дискового электрода, $t = 20^\circ\text{C}$.

$$k = k_3/2zF = k_3/2F, \quad (36 б)$$

так как $z = 1$.

Поскольку $j_{кр} = j_d + j_{мигр}$ и предельная диффузионная плотность тока j_d в случае бинарного электролита равна миграционной $j_{мигр}$, то $j_{кр} = 2j_d$, а $j_d = j_{кр}/2$. В данном случае k – константа скорости диффузии.

Гетерогенная химическая реакция растворения гидроксида цинка в щелочи протекает в две стадии:



По-видимому, первая стадия реакции (37), ведущая к образованию комплекса Zn(OH)_3^- и определяющая скорость процесса, протекает замедленно с константой скорости k , а вторая, суть которой – растворение адсорбционного комплекса $\text{Zn(OH)}_3^- \text{ адс}$ и образование цинката, проходит быстро.

Численные значения константы скорости первой стадии k , определяющей скорость реакции растворения Zn(OH)_2 при 20°C , представлены ниже.

$n_{э,д}, \text{c}^{-1} \dots \dots \dots$	22,00	39,00	48,60	56,30
$\sqrt{n_{э,д}}, \text{c}^{-1/2} \dots \dots \dots$	4,69	6,25	6,975	7,50
$k \cdot 10^3, \text{см/с} \dots \dots \dots$	0,745	0,88	1,215	1,38

Константа скорости реакции в уравнении (36 а), часто называемая в макрокинетике коэффициентом массопередачи, линейно зависит от корня квадратного из числа оборотов диска и прямая $k = f(\sqrt{n_{э,д}})$ выходит из начала координат. Опытные значения k укладываются в эту зависимость (см. данные, приведенные выше).

К сожалению, вследствие неравномерности толщины диффузионного слоя δ_d по поверхности диска из-за растворения активных центров поверхности металлического цинка, нарушается условие диффузионной равнодоступности, и угловой коэффициент наклона функциональной зависимости $k = f(\sqrt{n_{э,д}})$ не может служить основой для расчета коэффициента диффузии частиц и подтверждением участия в диффузионном потоке ионов OH^- .

Константа скорости k в уравнении (36 а) связана с коэффициентом диффузии D и толщиной диффузионного слоя δ_d уравнением

$$k = D/\delta_d. \quad (38)$$

При ламинарном потоке

$$\delta_d = \delta_0 \cdot \omega^{-1/2}, \quad (39)$$

где δ_0 – толщина диффузионного слоя при угловой скорости вращения электрода $\omega = 1$.

Тогда, поскольку

$$\omega = 2\pi n_{\text{э,д}}, \quad (40)$$

уравнение (38) принимает вид

$$k = \frac{D}{\delta_0} (2\pi)^{1/2} n_{\text{э,д}}^{1/2}. \quad (38 \text{ а})$$

Вследствие нарушения равнодоступности $\delta_0 \neq 1,61D^{1/3}\nu^{1/6}$ и угловой коэффициент экспериментальной зависимости $k = f(\sqrt{n_{\text{э,д}}})$ не равен $0,62D^{2/3}\nu^{-1/6}(2\pi)^{1/2}$, а меньше этой величины.

Использование метода жидкой манжетки в условиях развитой и установившейся турбулентности ($Re \geq 3 \cdot 10^5$) при диффузионном ограничении процесса растворения цинка и других металлов требует количественного описания процесса, т.е. установления связи $j_{\text{кр}}$ с линейной скоростью потока ν , физико-химическими характеристиками электролита и геометрическими параметрами ячейки.

Выражение для полного диффузионного потока на электроде легко определить в виде диффузионного числа Нуссельта:

$$Nu = J \cdot l / D \Delta C, \quad (41)$$

где J – полный диффузионный поток; l – определяющий линейный размер; D – коэффициент диффузии; ΔC – перепад концентрации.

В случае предельной плотности тока диффузии

$$Nu = j_{\text{д}} l / z F D \Delta C \quad (42)$$

$$\text{или } Nu = k (l/D), \quad (42 \text{ а})$$

где k – коэффициент массопередачи, $k = j_{\text{д}} / z F \Delta C$.

С другой стороны, стационарный процесс массопередачи в условиях вынужденной конвекции описывается общими критериальными уравнениями вида:

$$Nu = f(Re, Pr, Fr, \Gamma_1, \Gamma_2), \quad (43)$$

где Re – критерий Рейнольдса, $Re = \nu l / \nu$; Pr – диффузионный критерий Прандтля (критерий Шмидта), $Pr = Sc = \nu / D$; Fr – критерий Фруда, учитывающий влияние сил тяжести на процесс переноса, $Fr = \nu^2 / gl$. Поскольку влияние этих сил пренебрежимо мало, критерий Fr может быть исключен из уравнения; Γ_1, Γ_2 – симплексы геометрического подобия, представляющие собой отношение характерных геометрических размеров; ν – кинематическая вязкость, $\nu = \eta / d$; η – вязкость раствора; d – плотность раствора; g – ускорение силы тяжести.

Связь между безразмерными критериями подобия выражается обычно степенной функцией:

$$Nu = A Re^m Pr^n \Gamma^p \Gamma_2^q, \quad (44)$$

где A , m , n , p , q – экспериментально определяемые коэффициенты, зависящие от условий массопередачи.

При диффузионном ограничении процесса уже при линейной скорости потока электролита, равной 11,4 м/с, гидродинамический режим характеризуется установившейся турбулентностью, и уравнение для определения критерия Нуссельта по (44), полученное по результатам экспериментов с применением метода жидкой манжетки, имеет вид

$$Nu = 0,023 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,4}. \quad (45)$$

Уравнение (45) хорошо соблюдается также в случае турбулентного потока в трубе, для которого оно впервые было получено.

Тогда искомая зависимость $j_d = f(v)$ с учетом уравнения (42) примет вид

$$\begin{aligned} j_d &= CzF \cdot \frac{D}{l} Nu = CzF \frac{D}{l} \cdot 0,023 Re^{0,8} \cdot Pr^{0,4} = \\ &= 0,023 CzF \left(\frac{vl}{\nu}\right)^{0,8} \left(\frac{\nu}{D}\right)^{0,4} \frac{D}{l} \end{aligned} \quad (46)$$

или окончательно

$$j_d = j_{кр}/2 = 0,023 CzFD^{0,6} \nu^{-0,4} v^{0,8} l^{-0,2}, \quad (46a)$$

где l – эквивалентный диаметр, определяемый по формуле $l = 4S/\Pi$, где Π – смоченный периметр; S – площадь, ограниченная данным периметром.

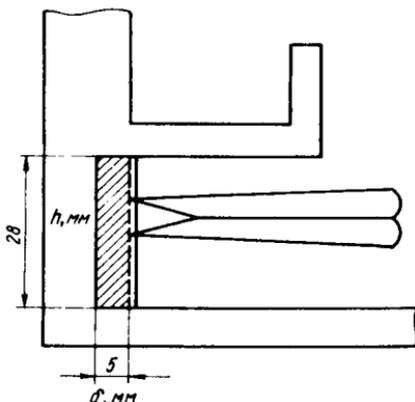


Рис. 15. К определению эквивалентного диаметра l в рабочей зоне ячейки

Характерные размеры для определения эквивалентного диаметра l представлены на рис. 15 ($l = 0,85$ см). Экспериментальные данные в координатах $j_{кр} - \nu^{0,8}$ хорошо укладываются на прямую, исходящую из начала координат, с наклоном, соответствующим расчетному уравнению (46 а). Вследствие неоднородности поверхности электрода с точки зрения его реакционной способности экспериментальные величины $j_{кр}$, полученные методом жидкой манжетки, отличаются от рассчитанных по уравнению (46 а) и меньше их примерно в 20 раз.

Опытные значения критической плотности тока активного растворения цинка в щелочи пропорциональны линейной скорости потока раствора КОН в степени 0,83:

$$j_{кр} \sim \nu^{0,83}, \quad (47)$$

что весьма близко к значению показателя степени при ν в уравнении (46 а). Учитывая данные, полученные методом жидкой манжетки для процесса анодного растворения цинка в щелочи, значение $j_{кр}$ можно получить по уравнению (46 а), если численный коэффициент в нем уменьшить до 0,001:

$$j_{кр} = 0,001 CzFD^{0,6} \cdot \nu^{-0,4} \cdot l^{-0,2} \cdot \nu^{0,8}. \quad (48)$$

Если критическую плотность тока рассматривать как функцию частоты вращения ячейки $n_{я}$, то она пропорциональна $n_{я}$ в первой степени:

$$j_{кр} \sim n_{я}. \quad (49)$$

Константа скорости, т.е. коэффициент массопередачи замедленной стадии гетерогенной реакции (37) при 20°C, в случае применения метода жидкой манжетки при вращении ее с частотой, близкой к частоте дискового электрода (соответственно 3180 и 3380 мин⁻¹), оказалась в три раза больше, чем при использовании вращающегося дискового электрода (соответственно $4 \cdot 10^{-3}$ и $1,38 \cdot 10^{-3}$ см/с). В этом практическая ценность метода жидкой манжетки, способствующего ускорению процессов, лимитируемых массопереносом в жидкой фазе.

Молибден. Типичные анодные поляризационные потенциодинамические кривые молибдена в щелочи были представлены на рис. 5. Активное растворение молибдена на первой трети ветви восходящей кривой протекает в области электрохимической кинетики, последняя треть характеризуется диффузионно-миграционными ограничениями, средней части присущ смешанный характер процесса. Переход в пассивное состояние и растворение в пассивном состоянии (участки *bc* и *cd*), переход в состояние перепассивации (участок *de*) и растворение в транспассивном состоянии (участок *ef*) характеризуются законами массопереноса,

так как транспортированием веществ лимитируется здесь анодное растворение молибдена в щелочи.

Растворение молибдена в кинетической области характеризуется высокими значениями коэффициента b в уравнении Тафеля ($\sim 0,4$ В), которые несколько снижаются в крепких растворах щелочей (4-м и выше). Это говорит о том, что поверхность молибдена в процессе переноса заряда покрыта оксидными (гидроксидными) пленками. Константа a в уравнении Тафеля и рассчитанный на ее основе ток обмена j_0 сильно изменяются с ростом температуры и, особенно, концентрации щелочи. С ростом концентрации щелочи от 0,5 до 4-м. значение a уменьшается в два раза (с 1,3 до 0,65 В), а плотность тока обмена возрастает на два порядка (с $\sim 10^{-4}$ до 10^{-2} А/см²). Кажущийся коэффициент переноса во всем диапазоне исследованных температур и концентраций остается постоянным и составляет $\beta' = 0,15$. Это показывает, что механизм растворения молибдена остается неизменным.

Значение эффективной энергии активации с ростом потенциала поляризации в рассматриваемом диапазоне анодных потенциалов уменьшается с 38 до 21 кДж/моль (см. рис. 5, первая треть всех участков).

Установлено, что гидроксид-ионы принимают непосредственное участие в реакции анодного растворения молибдена. Скорость растворения молибдена с ростом концентрации щелочи повышается.

Увеличение скорости растворения μ_0 с ростом концентрации щелочи обусловлено, по-видимому, возрастанием в связи с этим адсорбции OH^- -ионов на поверхности молибдена.

Частный порядок анодной реакции по OH^- -ионам был определен двумя независимыми методами

$$p = (\partial \lg j / \partial \lg a_{\text{OH}^-})_{\varphi_a, T} \quad \text{и} \quad p = -(\partial \varphi_a / \partial \lg a_{\text{OH}^-})_{j, T} \cdot \frac{1}{6},$$

где b — константа в уравнении Тафеля; a_{OH^-} — активность ионов OH^- .

Во всем диапазоне температур и частот вращения диска в кинетической области протекания реакции установлен первый порядок ($p = 1$).

Экспериментальные данные по анодному растворению молибдена при потенциалах, соответствующих средней части восходящей кривой ab , хорошо укладываются на прямую в координатах $1/j - 1/\sqrt{n_{\text{э.д}}}$ (рис. 16).

Таким образом, и в области смешанной кинетики, описываемой уравнением

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{zF \cdot C_{\text{OH}^-} \cdot k_{\text{кин}}} + \frac{1}{zF \cdot C_{\text{OH}^-} \cdot D (2\pi)^{1/2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{n_{\text{э.д}}}},$$

где $k_{\text{кин}}$ — кинетическая константа скорости растворения, подтверждается первый порядок реакции по OH^- -ионам.

Истинные кинетические значения плотности тока $j_{\text{кин}}$ растворения

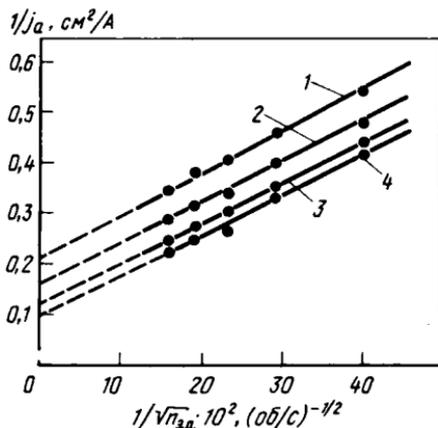


Рис. 16. Растворение Мо в области смешанной кинетики. Зависимость $1/j_a$ от $1/\sqrt{n_{э,д}}$ в 2-м. КОН при различных $\Delta\varphi_a$, В:
1 - 1,16; 2 - 1,24; 3 - 1,32; 4 - 1,40.
 $t = 50^\circ\text{C}$

молибдена в КОН найдены экстраполяцией экспериментальной прямой к $n_{э,д} \rightarrow \infty$, что равносильно $1/n_{э,д} \rightarrow 0$ (см. рис. 16), и для анодной реакции описываются уравнением

$$j_{\text{кин}} = \frac{[1 - \exp(-\frac{zF\Delta\varphi_a}{RT})] j_0}{\exp(-\frac{\beta z F \Delta\varphi_a}{RT})}, \quad (51)$$

а так как константа уравнения Тафеля $b = 2,3RT/\beta z F$, то

$$j_{\text{кин}} = \frac{[1 - \exp(-\frac{2,3\Delta\varphi_a}{\beta b})] j_0}{\exp(-\frac{2,3\Delta\varphi_a}{b})}. \quad (52)$$

Располагая экспериментальными значениями истинной кинетической плотности тока для разных объемных концентраций $C_{\text{ОН}^-}$ - реагирующего вещества (OH^- -ионов) при условии, что приповерхностная концентрация не отличается от объемной, а также значениями потенциалов поляризации $\Delta\varphi$ в области смешанной кинетики и, учитывая уравнение (52), рассчитаны плотность тока обмена j_0 , истинный коэффициент переноса β и число электронов z , принимающих участие в замедленной электродной реакции.

Плотности тока обмена, рассчитанные по уравнению (52) и по величине констант a и b в уравнении Тафеля, практически совпадают.

Так, для 2-м. раствора КОН при 50°C плотность тока обмена по уравнению (52) составила $j_0 = 6 \cdot 10^{-3}$ А/см², а приближенная оценка ($\lg j_0 = a/b$) дает $j_0 = 5,5 \cdot 10^{-3}$ А/см². Значение истинного коэффициента пе-

реноса β оказалось равным кажущемуся β' , рассчитанному на основе константы b из уравнения Тафеля; z составило единицу.

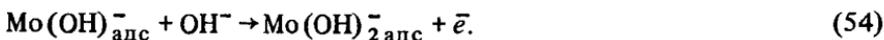
Это показывает, что в замедленной электродной реакции растворения молибдена участвует один электрон.

Итак, исходя из установленных опорных критериев, можно утверждать, что анодное растворение молибдена (собственно электрохимическая реакция) происходит стадийно. Медленной является первая стадия, связанная с потерей одного (первого) электрона, о чем свидетельствуют значения кажущегося коэффициента переноса $\beta' < 1$ и $z = 1$ (А. Л. Ротинян, М. В. Симонова, 1965), и с одновременным присоединением одного гидроксид-иона (первый порядок реакции по OH^- -ионам).

Этому предшествует быстрая равновесная реакция образования адсорбированного на поверхности электрода гидроксокомплекса $\text{Mo}(\text{OH})_{\text{адс}}^-$, вследствие адсорбционного взаимодействия металлического молибдена с находящимися в растворе гидроксид-ионами:



Замедленной является реакция:



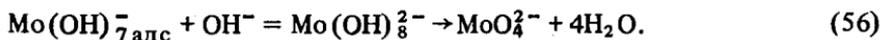
Константа скорости этой замедленной электродной реакции (54) ($j_{\text{кин}} = k_{\text{кин}} \cdot CzF$) составляет величину $k_{\text{кин}} \sim 10^{-2}$ см/с; $k_{\text{кин}}$ растет почти прямолинейно с ростом $\Delta\varphi$ и экспоненциально (по уравнению Аррениуса) с ростом температуры.

Величина эффективной энергии активации, рассчитанная из зависимости $\lg k_{\text{кин}} - T^{-1}$, совпадает с $A_{\text{эф}}$, вычисленной из соотношения $\lg j - T^{-1}$, найденного температурно-кинетическим методом.

Поскольку при анодном растворении в щелочи во всем диапазоне анодных потенциалов молибден переходит в раствор в шестивалентном состоянии, т.е. образует молибдат-ион (данные кулонометрических и потенциометрических исследований), то потеря остальных пяти электронов происходит быстро. Энергетически более вероятно последовательная пятистадийная отдача этих электронов с одновременным участием по одному OH^- -иону в каждой стадии. В конечном счете при пятикратном быстром повторении реакции



при $2 \leq n \leq 6$ на электроде образуется слабо растворимый гидроксокомплекс $\text{Mo}(\text{OH})_{\text{адс}}^-$. Образовавшийся адсорбированный гидроксокомплекс $\text{Mo}(\text{OH})_{\text{адс}}^-$ быстро растворяется. Последняя стадия является химической гетерогенной реакцией, в которой образуется молибдат-ион и в последующем десорбируется с электрода.



Такой механизм имеет место в области электрохимической кинетики. В области смешанной кинетики скорость собственно гетерогенной реакции (56) соизмерима со скоростью электродной реакции (54). Однако на последней трети участка кривой *ab* (см. рис. 5) в зоне активного растворения скорость гетерогенной реакции (56) становится меньше скорости электродной реакции (54). Как правило, это обусловлено транспортными ограничениями OH^- -ионов в зону реакции. Тем не менее теоретически возможно, что при определенных условиях (например, при очень низкой температуре) химическая реакция может замедлиться и возникнет реакционное перенапряжение. В этом случае перемещение не должно влиять на ход поляризационной кривой в рассматриваемом интервале потенциалов. Как показывают исследования, практически этот случай не реализуется. Перемещение в данной области потенциалов сильно влияет на плотность тока растворения молибдена (см., например, рис. 8).

На диффузионную кинетику процесса реакции (56) указывает и первый порядок критической плотности тока растворения по OH^- -ионам. Функциональная зависимость критической плотности тока от корня квадратного из числа оборотов диска прямолинейна и выходит из начала координат.

Константа массопереноса (константа скорости диффузии) при частоте вращения диска $n_{\text{з.д}} = 2400 \text{ мин}^{-1}$ и 20°C составляет $\sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ см/с}$. Температурный коэффициент константы скорости диффузии $\gamma = 1,125$.

Замедленная десорбция слаборастворимого комплекса с поверхности молибденового электрода приводит к тому, что этот гидроксокомплекс образует фазовый слой на его поверхности, который и вызывает пассивацию молибдена.

Потенциал начала пассивации молибдена $\varphi_{\text{н.п}}$ с увеличением скорости потока электролита сдвигается в анодную область — пассивация электрода затрудняется; это свидетельствует о том, что диффузионные ограничения связаны с транспортированием в жидкой фазе. Потенциал начала пассивации молибдена зависит также от концентрации щелочи и с увеличением последней сдвигается в катодную область по линейной зависимости

$$\varphi_{\text{н.п}} = 4,5 - 0,4 \text{ рН}.$$

Это также подтверждает, что пассивирующая пленка образует фазу и создает металл-металлгидроксидный электрод, т.е. электрод второго рода (Феттер, 1967). Факт, что в более концентрированных растворах щелочи при меньших потенциалах наступает пассивное состояние электрода, обусловлен тем, что гидроксокомплекс молибдена менее гидратирован, а следовательно, и менее растворим, чем в разбавленных раст-

ворах щелочи. Дело в том, что разряжающиеся на электроде OH^- -ионы, ответственные за образование гидроксокомплексов, в разбавленных растворах KOH гидратированы тремя молекулами воды, а в концентрированных — только двумя (И. С. Кислина, 1976).

Повышение температуры влияет на $\varphi_{\text{н.п}}$ в том же направлении, что и концентрация щелочи, — ускоряется процесс пассивирующего новообразования на электроде.

В то же время повышение температуры ведет к резкому возрастанию тока растворения в пассивном состоянии (см. рис. 5). Это происходит, с одной стороны, вследствие уменьшения сил связи пленка — электрод (ухудшается сцепление с поверхностью), а с другой — в результате ускорения процессов переноса в самой пленке.

Увеличение концентрации щелочи и скорости потока электролита ведет к увеличению плотности тока растворения в пассивном состоянии. Рост температуры и, особенно, концентрации щелочи приводит к сужению диапазона потенциалов, при которых молибден растворяется в пассивном состоянии и процесс перепассивации ускоряется. Потенциал перепассивации (потенциал, соответствующий точке d на рис. 5) при этом резко сдвигается в катодную область. Перемещение же электролита мало сказывается на ширине области потенциалов пассивного растворения и совершенно не влияет на потенциал перепассивации (рис. 8).

При достижении потенциала перепассивации черная коллоидная пленка, покрывающая электрод, ключьями сползает с поверхности электрода в раствор; ток при этом скачком возрастает до критической величины и молибден начинает растворяться в транспассивном состоянии.

По-видимому, это обусловлено достижением потенциала максимальной адсорбции OH^- -ионов на поверхности молибдена, покрытой гидроксидной пленкой, что подтверждается сильным смещением потенциала перепассивации в катодную область с ростом концентрации OH^- -ионов.

При этом наблюдаются автоколебания силы тока (периодические явления), обусловленные процессами пассивация — депассивация. Измерение выхода металла по току показало, что во всем исследованном диапазоне анодных потенциалов от -1 до $+7$ В (о.р.э.)¹ выход металла по току близок к 100%. Такой же выход металла по току наблюдается и в области транспассивного растворения молибдена, где практически кислород не выделяется.

Поскольку молибден в транспассивной области, так же как в активной и пассивной, растворяется в шестивалентном состоянии, то повышение скорости растворения металла здесь обусловлено мгновенной де-

¹ О.р.э. — оксидно-ртутный электрод.

сорбцией гидроксида с поверхности при достижении потенциала перепассивации.

Процессы растворения молибдена в пассивной и транспассивной областях характеризуются независимостью эффективной энергии активации процесса от потенциала анода и ограничиваются процессами массопереноса веществ в жидкости и твердой фазе.

Вольфрам. Анодное поведение вольфрама в щелочном электролите близко к поведению молибдена, хотя существует и особенность, проявляющаяся в ходе потенциодинамической поляризационной кривой. У вольфрама очень короткая, не всегда реализуемая ветвь кривой с отрицательным наклоном, которая совершенно отсутствует при анодном растворении монокристаллических электродов. Имеется площадка предельного тока, простирающаяся до очень высоких анодных потенциалов — 8 В и более (рис. 17). Эти явления объясняются большей по сравнению с молибденом растворимостью пассивирующих новообразований на поверхности вольфрама и равенством скоростей их образования и удаления.

Кинетические параметры анодного растворения вольфрама, определенные в области электрохимической поляризации зоны активного растворения, отличаются от аналогичных параметров для молибдена и составляют следующие величины для поликристаллического электрода.

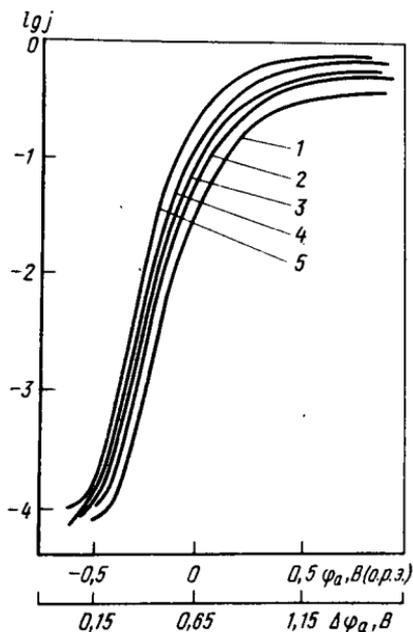


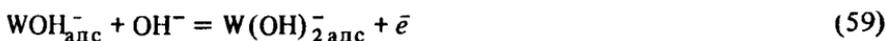
Рис. 17. Анодные потенциодинамические поляризационные кривые W в 0,25- m . растворе КОН, снятые на вращающемся дисковом электроде (2850 мин^{-1}) при различных температурах, $^{\circ}\text{C}$:

1 — 10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 40; 5 — 50.
 $\nu_p = 0,4 \text{ В/мин}$

Коэффициент b уравнения Тафеля равен 0,14 В, константа $a = 1,2$ В, кажущийся коэффициент переноса $\beta' = 0,4$. Значение β' остается постоянным во всем исследованном диапазоне концентраций (0,03–1 м.) и температур, что подтверждает неизменность механизма электрорастворения вольфрама. Перенос заряда в кинетической области процесса совершается на сравнительно чистой поверхности вольфрама (относительно небольшой тафелевский наклон), что также обусловлено высокой растворимостью оксидных и гидроксидных продуктов реакции. В то же время адсорбционная способность вольфрама, прежде всего к гидроксид-ионам, гораздо больше, чем у молибдена. Этим обусловлена экстремальная зависимость эффективной энергии активации от анодной поляризации, подробно рассмотренная в гл. I, § 1 и представленная на рис. 6. Значения $A_{эф}$ в кинетической области растворения достигают величин 50 кДж/г-атом. Плотность тока обмена вольфрама в щелочи крайне низка ($\sim 10^{-9}$ А/см²). Скорость растворения вольфрама зависит от гидроксид-ионов и возрастает с ростом концентрации щелочи. Частный эффективный порядок реакции по OH^- -ионам в области электрохимической кинетики оказался равным единице ($p = 0,95$). Исходя из критерия стадийности протекания электродных реакций ($\beta' < 1$) и частного порядка реакции, можно заключить, что механизм электрорастворения вольфрама в щелочи аналогичен механизму электрорастворения молибдена. Медленным является процесс переноса первого электрона от адсорбированного гидроксокомплекса $\text{WOH}_{\text{адс}}^-$, образующегося вследствие адсорбции OH^- -иона на W по быстрой реакции:

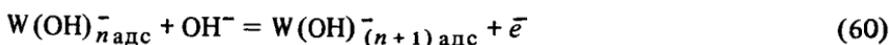


При этом одновременно присоединяется один гидроксид-ион ($p_{\text{OH}^-} = 1$)



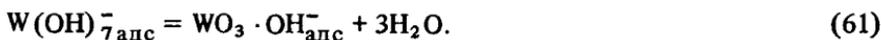
Поскольку при анодном растворении W в щелочи во всем диапазоне анодных потенциалов образуются вольфрамат-ионы, то потеря остальных пяти электронов с присоединением пяти OH^- -ионов происходит быстро.

Так же, как в случае с молибденом, наиболее вероятной является последовательная потеря пяти электронов с одновременным присоединением в каждой стадии к гидроксокомплексам переменного состава по одному OH^- -иону. В конечном счете после пяти стадий по реакции

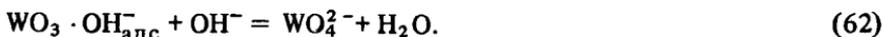


при $2 \leq n \leq 6$ на электроде образуется слабо растворимый адсорбированный гидроксокомплекс $\text{W}(\text{OH})_7^-_{\text{адс}}$. Однако в отличие от молибдена

этот гидроксокомплекс теряет три молекулы воды и превращается в оксид WO_3 , несущий на себе один адсорбированный OH^- -ион.



Такая дегидратация комплекса обусловлена значительно меньшей гидрофильностью W по сравнению с Mo . В дальнейшем оксид вольфрама быстро растворяется по химической гетерогенной реакции с образованием вольфрамат-иона, десорбирующегося с электрода



Так протекает процесс растворения вольфрама в области электрохимической поляризации — в кинетической области активного растворения (первая треть восходящего участка поляризационной кривой рис. 17 в области потенциалов $-0,65 \div -0,25$ В). В зоне потенциалов $-0,25 \div -0,1$ В (середина нисходящего участка кривой) процесс активного растворения протекает в области смешанной кинетики, где скорости реакций — электрохимической (59) и химической (62) соизмеримы. Начиная с потенциала $-0,1$ В и до конца участка активного растворения ($+0,4$ В), а также в области пассивного состояния вольфрама (на участке предельного тока вплоть до $+6$ В) растворение вольфрама лимитируется реакцией (62), протекает в диффузионной области и полностью подчиняется законам массопереноса.

О том, что в реакции (62) участвует один гидроксид-ион, говорит тот факт, что тангенс угла наклона прямой зависимости $\lg j_{кр} - \lg a_{OH^-}$ равен единице ($p_{OH^-} = 1$).

Хронопотенциометрические исследования в гальваностатическом режиме показали, что пассивирование электрода новообразованиями протекает во времени. Кроме того, количество электричества, необходимое для пассивирования вольфрама, зависит от условий растворения: концентрации щелочи, плотности тока, температуры, частоты вращения диска.

Так, например, если концентрация КОН составляет $0,06$ -м., то при $j_a = 1,13$ А/см², $n_{э,д} = 680$ мин⁻¹, $t = 20^\circ\text{C}$, пассивация W наступает практически мгновенно. Если концентрация КОН равна $0,5$ -м., то при тех же условиях — за $0,3$ с, а при 1 -м. — уже за ~ 1 с.

Количество электричества $Q_{пас}$, необходимое для пассивации вольфрама, уменьшается с увеличением плотности анодного тока, понижением концентрации щелочи и температуры электролита и уменьшением скорости перемешивания близ границы металл — раствор.

При высоких плотностях тока $Q_{пас}$ мало, и повышение температуры не может депассивировать уже запассивированный электрод, в то время как при средних плотностях тока $Q_{пас}$ значительно больше и резко возрастает с повышением температуры, начиная от 40°C .

Депассивирующее действие потока электролита показывает, что диффузионные ограничения при растворении вольфрама возникают, главным образом, в жидкой фазе.

О пленках на пассивированном вольфраме известно мало, особенно о пассивирующих новообразованиях на вольфраме в растворах щелочи. Отмечена возможность образования поверхностной пленки из W_2O_5 и ее анодного окисления до WO_3 . Существует и другое мнение, согласно которому катодно восстановленный вольфрам в водном растворе щелочи окисляется до WO_2 . Исследования по изучению поверхностных новообразований на W в щелочи в диапазоне потенциалов $-0,4 \div +5$ В методом фотоэлектрополяризации (ФЭП) показали, что вблизи стационарного потенциала на вольфраме имеется полупроводниковый оксид WO_2 , обладающий проводимостью *p*-типа, и пленка этого оксида сформирована с избытком катионных вакансий.

В области активного растворения ($-0,3 \div +0,1$ В) на поверхности образуются промежуточные нестехиометрические оксиды $WO_{2,2} - WO_{2,8}$ и $WO_{2,8} - WO_{2,9}$, как следствие дегидратации гидроксокомплексов.

Нестехиометрические оксиды так же, как и оксид WO_3 , несут на себе адсорбированные OH^- -ионы.

Для этих оксидов известны границы устойчивости и они являются полупроводниками *n*-типа — имеет место слабый отрицательный фотототв. При потенциалах более $+0,1$ В и во всей области пассивного состояния электрода (вплоть до $+5$ В) поверхность электрода покрыта сильно разупрочненным оксидом WO_3 с избыточной концентрацией анионных вакансий — сильный отрицательный сигнал ФЭП. Образование этого оксида — продукта дегидратации гидроксокомплекса $W(OH)_{7 адс}^-$ в цепи последовательных электрохимических реакций типа (60) обуславливает пассивацию W-электрода, а удаление его по реакции (62) — депассивацию электрода.

Ванадий. Анодное растворение ванадия в щелочных растворах протекает с достаточно большими скоростями. При этом растворение его до весьма высоких анодных потенциалов протекает в активной области. Потенциал начала пассивации, например, в $0,1$ -м. растворе КОН равен $+3,5$ В. Это связано с хорошей растворимостью ванадия в щелочи. При $25^\circ C$ в щелочных растворах могут присутствовать комплексы $VO_2(OH)_3^{2-}$, а также $VO_2(OH)_2^-$, $(VO_2)_2(OH)_5^{3-}$, $(VO_2)_3(OH)_6^{3-}$, которые находятся между собой в сложном химическом равновесии (А.С. Гончаренко, 1969). Однако поверхностные соединения ванадия в щелочи, которые образуются при анодном растворении, могут отличаться от объемных, и набор γ -соединений в этом случае может быть значительно шире. Ванадий на всем диапазоне анодных потенциалов переходит в щелочной раствор в пятивалентном состоянии. Растворение ванадия в зоне активного растворения (так же, как и металлов 6-й группы) при небольших анодных потенциалах (до $\varphi_a = -0,1$ В) протекает в области электро-

химической поляризации; эффективная энергия активации ионизации металла составляет 48–42 кДж/г-атом с монотонным ее снижением по мере роста $\Delta\varphi_a$. Скорость растворения в этих условиях не зависит от частоты вращения диска (см. рис. 9). В зоне потенциалов $-0,1 \div +0,9$ В растворение протекает в переходной области (смешанная кинетика). Начиная с анодного потенциала $\sim 0,9$ В и до конца области активного растворения, процесс перехода ванадия в раствор сопровождается концентрационной поляризацией и лимитируется массопереносом веществ. Величина эффективной энергии активации в этой области составляет около 13 кДж/г-атом, не изменяется с ростом $\Delta\varphi_a$ и близка к энергии активации вязкого течения используемых электролитов. Скорость растворения в этой области сильно зависит от интенсивности поступления электролита на электрод. Переход ванадия в пассивное состояние и растворение в этом состоянии определяются законами массопереноса.

Для области электрохимической поляризации получены следующие кинетические параметры анодного растворения ванадия.

Коэффициент b в уравнении Тафеля равен 0,22 В, константа a в этом уравнении составляет 1,0 В, а рассчитанная на их основе плотность тока обмена $j_0 = 2,8 \cdot 10^{-5}$ А/см². Кажущийся коэффициент переноса $\beta' = 0,25$.

Плотность тока обмена и коэффициент переноса, найденные для области смешанной кинетики из зависимости $1/j$ от $1/\sqrt{n_{\text{э.д}}}$, согласуются со значениями этих же параметров, определенных для области электрохимической поляризации. Так, например, плотность тока обмена ванадия в 0,15-м. растворе КОН при 20°C составила $j_0 = 2,9 \cdot 10^{-5}$ А/см², истинный коэффициент переноса $\beta = 0,3$, а число переносимых электронов в элементарном акте равно единице ($z = 0,97 \approx 1$).

Эти же значения β и z получены и для других экспериментальных условий (концентрация щелочи, температура, значения $\Delta\varphi_a$ для зоны смешанной кинетики). Кажущийся коэффициент переноса β' здесь равен истинному β . При $\Delta\varphi_a = 0,8$ В (0,15-м. КОН, 20°C) истинная кинетическая плотность тока составляет $j_{\text{кин}} = 0,083$ А/см², а константа скорости анодного растворения ванадия (реакция первого порядка) $k = 5,75 \cdot 10^{-3}$ см/с. Константа скорости линейно возрастает с ростом $\Delta\varphi_a$, достигая $\sim 10^{-1}$ см/с.

С ростом концентрации щелочи скорость растворения ванадия увеличивается. В электродной реакции растворения принимают непосредственное участие OH^- -ионы. Частный порядок реакции по OH^- -ионам в области электрохимической кинетики равен единице:

$$p = (\partial \lg j / \partial \lg a_{\text{OH}^-})_{\varphi_a, T} = 1 \text{ и } p = -(\partial \varphi / \partial \lg a_{\text{OH}^-})_{j, T} \cdot \frac{1}{b} = 1.$$

Итак, условие $z = 1$, $\beta' < 1$, $p_{\text{OH}^-} = 1$ дает основание утверждать, что замедленной стадией в цепи последовательных реакций электроокисле-

ния ванадия в кинетической области (электрохимической поляризации) гетерогенного электродного процесса является перенос первого электрона с адсорбированного гидроксокомплекса на электрод с одновременным присоединением одного гидроксид-иона.

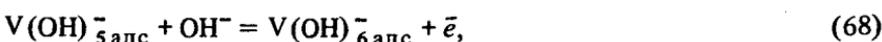
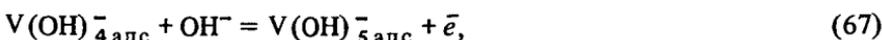
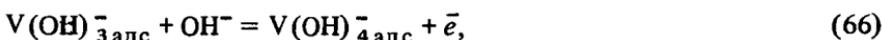
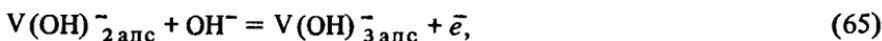
Предварительно гидроксид-ионы вступают в адсорбционное взаимодействие с поверхностью металлического ванадия, погруженного в раствор щелочи. Это приводит к образованию поверхностного комплекса VOH^- по реакции:



Реакция (63) – быстрая. Следующая за ней электрохимическая стадия



замедленная и лимитирует весь процесс растворения в области электрохимической поляризации. Следующие за реакцией (64) четыре электрохимические стадии (65) – (68) и одна химическая (69) протекают быстро.



Адсорбированные на поверхности ванадия гидроксокомплексы $\text{V}(\text{OH})_{m\text{адс}}^-$, для которых $1 \leq m \leq 6$, являются слабо растворимыми соединениями. Это относится и к конечному гидроксокомплексу $\text{V}(\text{OH})_{6\text{адс}}^-$.

Начиная с анодного потенциала +0,9 В, химическая гетерогенная реакция (69), ведущая к образованию хорошо растворимых комплексных ионов $\text{VO}_2(\text{OH})_3^{2-}$, находящихся в растворе, становится замедленной. Растворение ванадия начинает лимитироваться транспортированием, главным образом, OH^- -ионов. Таким образом, процесс анодного растворения ванадия при этом и более положительных потенциалах начинает протекать в диффузионной области. Комплекс $\text{V}(\text{OH})_{6\text{адс}}^-$ накапливается на поверхности ванадия, покрывает его и при потенциале начала пассивации ведет к пассивации электрода.

То, что в химической реакции (69) участвует один гидроксид-ион, подтверждается следующим экспериментальным фактом. Зависимость критической плотности тока активного растворения от активности гид-

роксид-ионов описывается прямой линией. Следовательно, гетерогенная химическая реакция растворения слаборастворимых гидрокомплексов ванадия в щелочи является реакцией первого порядка, скорость которой ограничивается конвективной диффузией OH^- -ионов к электроду. Константа скорости реакции (69) при $n_{\text{э,д}} = 700 \text{ мин}^{-1}$ и $t = 20^\circ\text{C}$ имеет довольно высокое значение: $k = 1 \cdot 10^{22} \text{ см/с}$. Температурный коэффициент скорости реакции $\gamma = 1,14$. Значение температурного коэффициента и линейная зависимость критической плотности тока растворения от корня квадратного из числа оборотов служат доказательством диффузионной природы торможения реакции (69). Диффузионная кинетика характерна также для процесса перехода ванадия в пассивное состояние и растворения в этом состоянии, о чем говорят следующие факты.

Повышение скорости потока электролита приводит к резкой депассивации поверхности (смещению потенциала начала пассивации в анодную область на 3 В), сильному сокращению нисходящего участка поляризационной кривой и полному его исчезновению при $n_{\text{э,д}} 3000 \text{ мин}^{-1}$ (см. рис. 9). Появляется площадка предельной плотности тока и наступает режим электрополировки ванадия.

С увеличением частоты вращения электрода возрастает скорость растворения пленки и, в конечном счете, наступает стационарное состояние. Наличие предельной плотности тока есть следствие равенства скоростей образования пленки и ее растворения.

Скорость растворения ванадия в пассивном состоянии сильно возрастает при увеличении частоты вращения электрода. Рост ее с 700 до 3000 мин^{-1} приводит к возрастанию критической плотности тока растворения в два раза. Повышение температуры и концентрации щелочи существенно поднимает плотность тока пассивного растворения ванадия. Потенциал начала пассивации ванадия с ростом концентрации щелочи смещается в область менее положительных потенциалов (в катодную область), и его зависимость от pH описывается эмпирическим уравнением:

$$\varphi_{\text{н.п}} = 24,4 - 1,62 \text{ pH}. \quad (70)$$

Это указывает на фазовую природу пассивирующей пленки и возникновение металлгидроксидного электрода — электрода второго рода. Повышение температуры действует в том же направлении на $\varphi_{\text{н.п}}$, что и концентрация. Объяснение всем этим фактам дано выше.

Рений. Анодное растворение рения в щелочных растворах происходит с высокими скоростями и начинается при $\varphi_{\text{а}} = 0,42 \text{ В (н.х.э.)}^1$. При анодной поляризации рения в растворах щелочи наблюдается площадка предельной плотности тока, где имеет место эффект электрополировки.

¹ Н. х. э. — насыщенный хлорсеребряный электрод.

С ростом концентрации щелочи предельная плотность тока линейно растет. Это обусловлено замедленным транспортированием OH^- -ионов, которые принимают непосредственное участие в электродной реакции, к аноду.

При плотности тока $10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$ А/см² растворение рения протекает в кинетической области и соблюдается условие уравнения Тафеля.

При изменении концентрации щелочи в 10 раз (от 0,1-м. до 1,0-м.) константа a уравнения Тафеля не изменяется и составляет 0,064 В, а кажущийся коэффициент переноса $\beta' = 0,9$. Это указывает на то, что в замедленной стадии анодного процесса при электрохимической поляризации участвуют два электрона. Порядок реакции по OH^- -ионам равен единице.

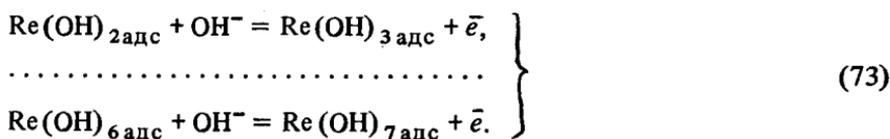
Таким образом, в кинетической области растворения рения медленной является первая электрохимическая стадия, в которой одновременно теряются два электрона с образованием промежуточного адсорбционного комплекса $\text{Re}(\text{OH})_2$ по реакции:



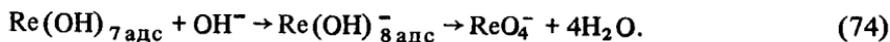
Реакции (71) предшествует обратимая адсорбция OH^- -ионов на рении:



Остальные электрохимические стадии ионизации рения протекают быстро:



Адсорбционный комплекс $\text{Re}(\text{OH})_{7 \text{ адс}}$ быстро растворяется по химической гетерогенной реакции с образованием перренат-иона и десорбируется с электрода:



Методом дифракции электронов на поверхности анода после его анодной поляризации оксидов не обнаружено, что подтверждает протекание процесса растворения рения без образования оксидов по вышеприведенной схеме.

При плотности тока выше 1 А/см² скорость растворения рения начинает лимитироваться растворимостью адсорбционных комплексов, обра-

зующихся в ходе химической реакции (74). В этих условиях процесс растворения контролируется массопереносом в растворе.

При высоких концентрациях гидроксид-ионов в растворе (5-м. NaOH) предельная плотность тока с ростом концентрации щелочи начинает снижаться, а на потенциодинамических поляризационных кривых появляется максимум. Наблюдается пассивная область растворения. Это указывает на то, что при высоких анодных потенциалах (более 3 В) и больших концентрациях щелочи процесс растворения контролируется не подводом OH^- -ионов к электроду (зоне реакции), а замедленностью отвода перрената от поверхности электрода. При переходе от растворов NaOH к KOH наблюдается глубокая пассивация рения, что обусловлено более низкой растворимостью KReO_4 по сравнению с NaReO_4 .

§ 3. КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕЙТРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ

Электрохимическое формообразование деталей машин и приборов чаще всего осуществляют в растворах нейтральных солей. Ниже приведены экспериментальные данные по анодному поведению ряда металлов в различных областях анодных потенциалов.

Цинк. Исследование анодного растворения цинка в растворах сульфата цинка при интенсивном перемешивании электролита показало, что выход металла по току составляет 100% и скорость растворения металла монотонно растет с повышением концентрации соли металла. Это дает основание полагать, что в процессе анодного растворения металла непосредственное участие принимают сульфат-ионы.

Подтверждением этому служат данные об анодном растворении в растворах $\text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ при постоянной ионной силе раствора: скорость растворения цинка растет с увеличением общей концентрации сульфат-ионов при одновременном снижении концентрации ZnSO_4 .

Во всем диапазоне анодной поляризации цинк растворяется в активном состоянии. Анодное растворение в растворах сульфата цинка – это электролиз в слабокислых электролитах ($\text{pH} \approx 5$). Слабокислая среда обусловлена гидролизом сульфата цинка.

При анодной поляризации $\Delta\varphi_a \leq 0,1$ В процесс растворения протекает в области электрохимической поляризации (энергия активации $A_{эф} = 40$ кДж/г-атом, снижающаяся с ростом $\Delta\varphi_a$, скорость растворения не зависит от скорости потока электролита).

При анодном потенциале поляризации $\Delta\varphi_a > 0,1$ В процесс протекает в области концентрационной поляризации ($A_{эф} \approx 12$ кДж/г-атом и не изменяется с ростом $\Delta\varphi_a$).

Особенности анодного поведения цинка в растворе ZnSO_4 в условиях установившегося турбулентного потока состоят в следующем. Во-пер-

вых, скорость потока не влияет на скорость растворения во всем диапазоне анодных потенциалов. Если при $\Delta\varphi_a \leq 0,1$ В это вполне естественно, то при $\Delta\varphi_a > 0,1$ В отсутствие этой зависимости, по-видимому, обусловлено тем, что уже при линейной скорости потока 13,2 м/с ($Re = 15 \times 10^4$) толщина граничного слоя Прандтля $\delta_{гр}$ снижается до толщины диффузионного слоя δ_d , который принимает минимальное и постоянное значение. Массоперенос диффузией осуществляется в этом слое. Во-вторых, в условиях турбулентного потока не достигаются предельные анодные плотности тока, наблюдаемые при ламинарном потоке электролита. Появление площадки предельной плотности тока чаще всего связано с солевой неполной пассивацией.

Солевая пассивация возникает вследствие кристаллизации на поверхности цинкового анода $ZnSO_4$ из пересыщенного раствора. Турбулентный поток с одной стороны отводит ионы цинка из прианодного слоя в глубь раствора, а с другой — подводит сульфат-ионы в зону реакции и, тем самым, предотвращает возникновение условий для кристаллизации соли на поверхности металла.

Кинетические параметры реакции растворения цинка, найденные для области электрохимической поляризации цинка, таковы: в 0,5-м. растворе $ZnSO_4$ "тафельский наклон" $b = 0,05$ В, кажущийся коэффициент переноса анодного процесса $\beta' = 1,18$ (т.е. $\beta' > 1$). Коэффициент переноса катодной реакции осаждения в 0,5-м. $ZnSO_4$ оказался равным $\alpha' = 0,8$. В уравнении Тафеля константа $a = 0,14$ В, плотность тока обмена $j_0 = -\text{antlg}(-a/b) = 1,58 \cdot 10^{-3}$ А/см² при экстраполяции на равновесный потенциал $j_0 = 1,82 \cdot 10^{-2}$ А/см². При снижении концентрации сульфата цинка до 0,0625-м. плотность тока обмена снижается до $\sim 10^{-5}$ А/см².

Исходя из экспериментально определенных значений коэффициентов переноса в анодном и катодном процессах ($\beta' + \alpha' = 2$) и критериев стадийности, можно утверждать, что перенос двух электронов происходит в две стадии, причем отщепление второго электрона является медленным процессом. В ряде случаев на поверхности цинкового анода после электролиза образуется черный налет. Это может служить доказательством присутствия в растворе одновалентных ионов цинка, при наличии условий для десорбции последних с поверхности электрода. Одновалентные ионы цинка диспропорционируют по реакции:



Образовавшийся при этом высокодисперсный металлический цинк и покрывает электрод черной пленкой.

Образование неустойчивых катионов Zn^+ в нейтральных водных растворах установлено в результате реакции Zn^{2+} -ионов с сольватированными электронами $Zn^{2+} + \bar{e}_{aq} = Zn^+$, которые генерируются при импульсном облучении растворов быстрыми электронами или γ -лучами (Адамс, 1965). Регистрация спектров поглощения показала, что после прекращения

ния облучения концентрация образовавшихся ионов Zn^+ быстро уменьшается в результате их диспропорционирования.

Частный порядок реакции по сульфат-ионам до $\Delta\varphi_a \leq 0,1$ В равен двум [$p = (\partial \lg i / \partial \lg a_{SO_4^{2-}})_{\varphi, T} = 2$]; а при $\Delta\varphi_a > 0,1$ В он равен единице. Таким образом, в кинетической области, где замедленным является перенос заряда с поверхностного комплекса на электрод, в электродном процессе одновременно участвуют два сульфат-иона; в диффузионной области, связанной с химической реакцией, участвует один сульфат-ион.

Если исходить из кинетических данных, то механизм растворения цинка в диапазоне концентраций 0,0625 – 1 м., температур 20 – 60°C, скорости потока 13,2 – 43,2 м/с состоит в следующем.

Сульфат-ионы вступают с поверхностью цинка в адсорбционное взаимодействие с образованием поверхностного адсорбционного комплекса по равновесной реакции

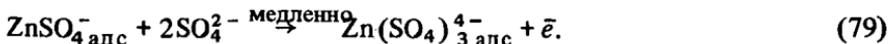


На поверхности цинка, в особенности при малых анодных поляризациях, адсорбируются также и молекулы воды (поверхность цинка заряжена отрицательно)

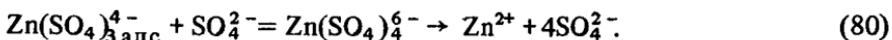


Образование таких комплексов при конкурентной адсорбции молекул воды с сульфат-ионами тем более вероятно, чем больше гидрофильность металла. Так, теплота адсорбции молекул воды на ртути, висмуте, кадмии составляет соответственно 4; 5,35; 7,3 кДж/моль. По-видимому, теплота адсорбции воды на цинке еще больше.

Далее имеет место двухстадийный перенос двух электронов с комплекса на электрод. При этом перенос второго электрона в кинетической области происходит медленно ($\beta' = 1,14$; $\alpha' = 0,8$) и одновременно к комплексу $ZnSO_4^-_{адс}$ присоединяются два сульфат-иона ($p_{SO_4^{2-}} = 2$):

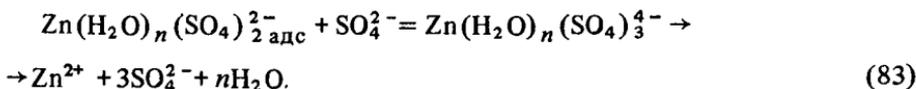
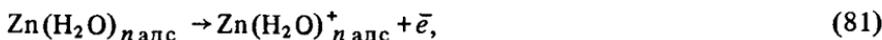


Видимо, в кинетической области вхождение лиганда в комплекс по реакции (79) происходит также замедленно, и этот процесс лимитируется электрохимическим актом перехода атома цинка в ионное состояние – состояние адсорбционного комплекса. Наконец, происходит химическое взаимодействие заряженного комплекса $Zn(SO_4)_3^{4-}_{адс}$ с сульфат-ионом (быстро в кинетической области) по реакции:



Реакция (80) приводит к десорбции заряженного комплекса $Zn(SO_4)_4^{6-}$ с электрода и диссоциации последнего за пределами слоя Гельмгольца на простые гидратированные ионы цинка Zn^{2+} и также гидратированные сульфат-ионы SO_4^{2-} . Исходя из стерических (координационных) соображений, образование комплекса с четырьмя лигандами $Zn(SO_4)_4^{6-}$ наиболее выгодно. Известно (Коттон, Уилкинсон, 1969), что цинк имеет координационное число, равное четырем.

Если состав первоначального адсорбционного комплекса определяется реакцией (77), то при анодном растворении будут проходить последовательно реакции:



С точки зрения стерических возможностей последовательность реакций (77), (81) – (83) эффективнее последовательности реакций (76), (78) – (80).

В диффузионной области (при $\Delta\varphi_a > 0,1$ В) реакция (79) наряду с реакциями (76) и (78) протекает быстро, а химическая гетерогенная реакция (80) становится медленной, и эта стадия лимитирует процесс анодного растворения цинка в целом. Но торможение процесса в реакции (80) происходит не на стадии химического превращения вещества, хотя можно было думать, что отсутствие влияния перемешивания вызвано реакционным перенапряжением (Л. И. Антропов, 1984). Если бы медленным был процесс химического превращения, то температурный коэффициент скорости процесса должен был бы составить от 2 до 4.

Установленный экспериментально температурный коэффициент стадии (80) равен $\gamma = 1,25$ и остается неизменным с повышением $\Delta\varphi_a$. Это, как и независимость $A_{эф}$ от $\Delta\varphi_a$, характерно только для диффузионных процессов. Диффундирующим веществом являются ионы SO_4^{2-} , проходящие через неподвижный межфазный слой жидкости и адсорбционный (но безбарьерный) слой на поверхности анода, заполненный сульфатными и гидросульфатными ионами, гидрооксокомплексами цинка и другими продуктами электролиза. Неподвижный межфазный слой находится в непосредственной близости к поверхности электрода и является частью пограничного слоя Прандтля. Толщина этой части слоя Прандтля в условиях турбулентного гидродинамического режима соизмерима с размерами диффузионной части и остается постоянной и минимальной. В этом случае перенос SO_4^{2-} -ионов осуществляется только диффузией.

Эти два типа диффузии (перенос в диффузионном слое и диффузия через адсорбционный слой) и определяют концентрационную поляризацию процесса растворения цинка при поляризациях больше 0,1 В.

Молибден. Как показали исследования, состав продуктов анодного растворения молибдена и пассивирующих покровных пленок на его поверхности определяется природой электролита и, в первую очередь, его анионным составом. В зависимости от анионного состава электролита изменяются также кинетические параметры процесса анодного растворения и его механизм.

Это обусловлено большей адсорбционной способностью анионов исследованных электролитов, чем молекул растворителя (воды). Преимущественная адсорбция различных анионов в сравнении с молекулами воды приводит к образованию различных адсорбционных комплексов на электроде. Последние образуются в результате взаимодействия хемосорбированных анионов с поверхностью металла и характеризуются различной растворимостью в соответствующих электролитах.

Растворение молибдена в растворах хлорида и сульфата калия в диапазоне потенциалов $-0,5 \div +8$ В (н.х.э.) происходит сначала в области активного растворения, затем начинается растворение в пассивном состоянии и в области перепассивации. Растворение же молибдена в растворе нитрата калия во всем диапазоне анодных потенциалов протекает в активном состоянии без наступления пассивации.

При одних и тех же условиях (концентрация электролита, температура, скорость вращения диска) скорость растворения в растворе KCl выше, чем скорость его растворения в сульфатных растворах. Так, в 0,5-м. растворе при 20°C и $n_{э,д} = 2800 \text{ мин}^{-1}$ критическая плотность тока активного растворения в хлоридном растворе в 1,5 раза больше, чем в сульфатном, а плотность тока при растворении в пассивном состоянии — соответственно в 4 раза выше. При анодных поляризациях ≤ 1 В (активная область) растворение молибдена в нитратном и сульфатном растворах протекает в области электрохимической кинетики (снижение $A_{эф}$ с ростом $\Delta\varphi_a$ и отсутствие зависимости плотности тока от интенсивности перемешивания); при больших значениях поляризации — в диффузионной области (отсутствие зависимости $A_{эф}$ от $\Delta\varphi_a$ и влияние интенсивности перемешивания на скорость растворения).

В растворах хлорида калия растворение молибдена во всем диапазоне анодных потенциалов ограничено диффузией (отсутствие зависимости $A_{эф}$ от $\Delta\varphi_a$ и линейная зависимость $j_{кр}$ от $\sqrt{n_{э,д}}$, выходящая практически из начала координат).

При 20°C и $n_{э,д} = 2800 \text{ мин}^{-1}$ коэффициент массоотдачи в хлоридных растворах $k = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ см/с}$, тогда как в щелочных растворах при тех же условиях $k = 5 \cdot 10^{-3} \text{ см/с}$, т.е. ниже почти в 3 раза.

Пассивация молибдена в хлоридных и сульфатных растворах обусловлена образованием на аноде твердой солевой пленки. Несмотря на

довольно хорошую растворимость сульфата и хлорида молибдена при высоких анодных плотностях тока ($j_a \sim 10 \text{ A/cm}^2$ в 0,5-м. растворе при 20°C), они выпадают из насыщенного или несколько пересыщенного раствора на поверхности молибденового анода. Внешне поверхность молибдена в солевых растворах сильно отличается от поверхности этого металла в щелочных растворах. Новообразования на поверхности в области потенциалов, соответствующих отрицательной поляризуемости ($d\varphi_a/dj < 0$), имеют светло-серый цвет, они плотно прилегают к поверхности; отсутствуют сползающие с поверхности черные пленки, образующиеся на молибдене в щелочных растворах. Растворимость хлорида молибдена гораздо выше растворимости его сульфата. Сульфатные пленки плотнее вследствие ничтожных токов пассивного растворения, а хлоридные — более рыхлые и пористые. В растворе нитрата калия солевые пленки соединений молибдена на поверхности не образуются. Поэтому скорость растворения молибдена в нитратных растворах при высоких анодных потенциалах ($\varphi_a > 3 \text{ В}$) превышает скорость его растворения в сульфатных и хлоридных растворах.

Небольшие участки, в которых выполняется уравнение Тафеля для области активного растворения молибдена в растворах сульфата и нитрата калия описываются следующими кинетическими параметрами процесса анодного растворения (20°C , 0,5-м. раствор).

	KNO_3	K_2SO_4
$a, \text{В} \dots\dots\dots$	1,16	1,55
$b, \text{В} \dots\dots\dots$	0,8	1,4
$\beta' \dots\dots\dots$	0,075	0,043
$j_0, \text{A/cm}^2 \dots\dots\dots$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$

Примечательны очень высокие значения тафелевского наклона (особенно в сульфатном растворе) и малые значения кажущегося коэффициента переноса β' анодного процесса. Это обусловлено высокой степенью заполнения поверхности адсорбированными анионами, полупродуктами и продуктами анодной реакции. Энергия активации гетерогенной реакции ионизации молибдена при отсутствии внешнего электрического поля поляризации, рассчитанная из температурной зависимости плотности тока обмена, составила в растворе KNO_3 $A_0' = 54 \text{ кДж/г-атом}$, а в растворе K_2SO_4 — $A_0' = 38 \text{ кДж/г-атом}$.

Учитывая, что из уравнения (5) $A_0' = A_0 - k\bar{Q}_{\text{адс}}$, можно сделать вывод, что теплота адсорбции сульфат-ионов на молибдене $\bar{Q}_{\text{адс}}$ значительно выше, чем нитрат-ионов. Следовательно, сульфат-ионы обладают большей адсорбируемостью, чем нитрат-ионы.

Различная природа адсорбирующихся частиц приводит к различным стационарным потенциалам $\varphi_{\text{ст}}$ молибдена.

Выходу катиона молибдена из кристаллической решетки всегда предшествует специфическая адсорбция анионов на электроде. Поверх-

ностный атом молибдена, вступающий в адсорбционное взаимодействие с адсорбированным из раствора анионом, уже не принадлежит кристаллической решетке, но еще не образовал устойчивой связи с анионом растворимого или нерастворимого продукта. Имеет место образование переходного адсорбционного комплекса.

При малых анодных потенциалах в зоне активного растворения активизирующее действие анионов растет в ряду: $\text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^-$, и скорость растворения в электрических единицах (при $\varphi_a = \text{const}$) составляет ряд: $j_{\text{Cl}^-} > j_{\text{SO}_4^{2-}} > j_{\text{NO}_3^-}$.

При более положительных потенциалах по мере приближения к потенциалу начала пассивации $\varphi_{\text{пасс}}$ адсорбция SO_4^{2-} -ионов возрастает быстрее, чем Cl^- -ионов. На это же указывает и влияние перемешивания: перемешивание облегчает переход в пассивное состояние — ионы SO_4^{2-} обладают резко пассивирующим характером по отношению к металлическому молибдену. С ростом анодного потенциала и концентрации соли адсорбция обоих анионов увеличивается.

Выход металла по току в растворе хлорида калия при расчете на шестивалентный молибден в области активного растворения при высоких температурах составляет 300, а при комнатных — 200 %. Это служит доказательством растворения молибдена в хлоридных растворах при низких температурах в трехвалентном состоянии с образованием соединения MoCl_3 , а при повышенных — в двухвалентном MoCl_2 .

Исходя из вышеизложенного, представим схему растворения молибдена в растворе хлорида калия при повышенных температурах.

Специфическая равновесная адсорбция Cl^- -ионов на поверхности молибдена с образованием адсорбционного комплекса



Последовательная быстрая двустадийная потеря двух электронов и образование нового адсорбционного комплекса описываются уравнением:



Происходит медленный диффузионный подвод хлорид-иона и взаимодействие по реакции



и (в меньшей степени) отвод $\text{MoCl}_{2\text{ж}}$ при активном растворении, а также замедленное удаление $\text{MoCl}_{2\text{ТВ}}$ с поверхности при пассивном растворении молибдена.

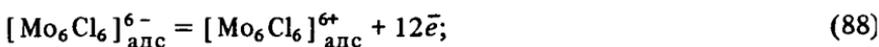
Однако "дигалогениды" молибдена не являются простыми соединениями. Установлено (Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, 1969), что MoCl_2

образует группу $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$, в которой имеется связь Mo—Mo. Ион $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ является типичным для группировок кластерного типа. Исходя из этого, можно считать, что механизм гетерогенного взаимодействия молибдена с ионами раствора при наложении анодного потенциала при повышенных температурах следующий:

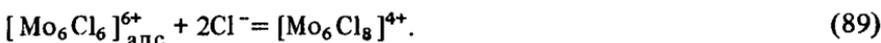
а) быстрое образование адсорбционного комплекса и перегруппировка связей:



б) последовательная потеря каждым атомом молибдена двух электронов в быстрой электродной реакции и образование адсорбционного комплекса $[\text{Mo}_6\text{Cl}_6]^{6+}$

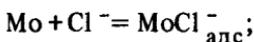


в) медленная диффузия Cl^- -ионов к комплексу $[\text{Mo}_6\text{Cl}_6]^{6+}$ и десорбция по реакции:



При комнатных температурах схема растворения молибдена в трехвалентном состоянии описывается следующими реакциями:

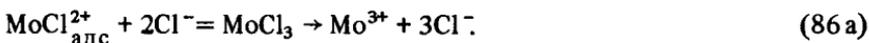
быстрое адсорбционное взаимодействие по реакции (84)



далее, последовательная быстрая потеря трех электронов по реакции



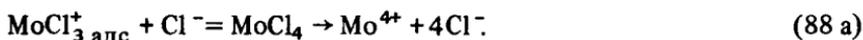
Происходят замедленная диффузия Cl^- -ионов к адсорбционному комплексу $\text{MoCl}_{\text{адс}}^{2+}$ и отвод $\text{MoCl}_{3\text{ж}}$ при активном растворении Mo, а также и замедленное удаление $\text{MoCl}_{3\text{тв}}$ с поверхности электрода при пассивном его растворении:



Перепассивация молибдена в растворе хлорида калия (при комнатных температурах) также характеризуется концентрационной поляризацией. Она обусловлена быстрой потерей еще одного электрона:



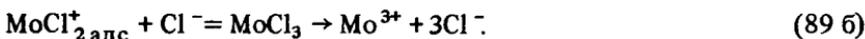
и медленной диффузией Cl^- -иона к адсорбированному комплексу с последующим осуществлением реакции



При повышенных температурах перепассивация обусловлена образованием трехвалентного молибдена. Имеет место быстрая электродная реакция



и замедленная диффузия хлорид-иона к адсорбционному комплексу:

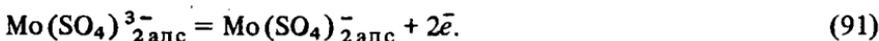
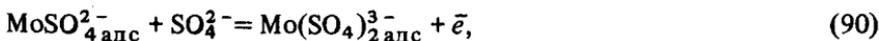


В растворе сульфата калия механизм растворения молибдена в трехвалентном состоянии следующий.

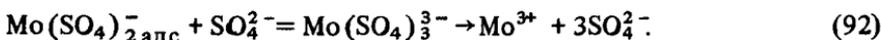
Погружение металла в раствор приводит к быстрому наступлению адсорбционного равновесия с сульфат-ионами:



Далее идет последовательное отщепление трех электронов от адсорбционного комплекса $\text{MoSO}_4^{2-}_{\text{адс}}$. В кинетической области отщепление первого электрона является медленным процессом ($\beta' < 1$), при этом присоединяется один сульфат-ион ($p_{\text{SO}_4^-} = 1$). Процесс описывается следующими реакциями:



Реакция (91) — быстрая; затем в последней стадии при электрохимической поляризации осуществляется быстрое химическое взаимодействие адсорбционного комплекса $\text{Mo}(\text{SO}_4)_2^{-}_{\text{адс}}$ с сульфат-ионом, ведущее к десорбции продукта с электрода, и, в конечном счете, к образованию простых гидратированных трехвалентных ионов молибдена



При концентрационной поляризации стадии, описываемые реакциями (84 а), (90) и (91), протекают быстро, а стадия по реакции (92) становится замедленной. В области активного растворения молибдена при концентрационной поляризации процесс лимитируется диффузионным подводом SO_4^{2-} -иона.

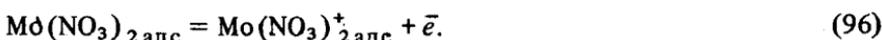
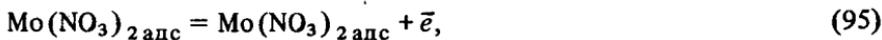
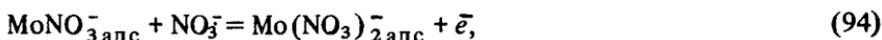
Отвод жидкого нестойкого комплекса $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ в глубь раствора осуществляется относительно быстро. При переходе в пассивное состояние и при пассивном растворении молибдена замедленным является удаление твердой соли $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ с поверхности электрода в глубь раствора.

Растворение молибдена в трехвалентном состоянии в растворе нитрата калия аналогично его растворению в растворе сульфата калия.

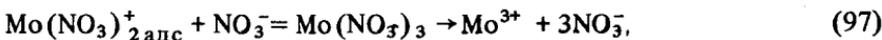
Вначале наблюдается быстрая адсорбция NO_3^- анионов на помещенный в раствор электрод:



Затем три электрона с адсорбционного комплекса последовательно переносятся на электрод. В области электрохимической кинетики потеря первого электрона — реакция (94) — является замедленным процессом ($\beta^1 < 1$), при этом присоединяется один нитрат-ион ($p_{\text{NO}_3^-} = 1$):



Далее имеет место химическая стадия десорбции адсорбционного комплекса с электрода:



которая в конечном итоге приводит к образованию гидратированных ионов Mo^{3+} .

В области электрохимической кинетики реакция (97) является быстрой.

В диффузионной области реакции (93) — (96) протекают быстро, а реакция (97) — замедленно вследствие медленного диффузионно-миграционного транспортирования NO_3^- ионов в зону реакции. Высокая растворимость нитрата молибдена $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3$ и его хорошая диссоциация исключают возможность солевой пассивации в этих растворах.

Схема взаимодействия анионов Cl^- , SO_4^{2-} и NO_3^- с Mo и механизм его электрорастворения существенно не изменяется при частичном или полном гидролизе адсорбционных комплексов молибдена.

Цирконий. Чистый (99,98 %) цирконий не растворяется в соляной кислоте, но осуществимо его анодное растворение в водных растворах хлоридов щелочных металлов.

Электрохимическое поведение циркония в водном растворе хлористого натрия характеризуется рядом особенностей. Главная из них состоит в том, что цирконий в диапазоне потенциалов $+0,15 \div +1,2$ В (н.х.э.) интенсивно растворяется, и растворение его в этой области потенциалов сопровождается малой поляризуемостью $d\varphi_a/dj$. Это имеет большое практическое значение для целей электрохимического формообразования изделий из циркония и его сплавов.

В потенциодинамическом режиме поляризуемость электрода несколь-

ко больше, нежели в потенциостатическом. Однако в обоих случаях она имеет место, и нельзя считать, что циркониевый электрод в области активированного растворения неполяризуемый.

В диапазоне значений потенциалов от стационарного до начала анодной активации $\varphi_{\text{акт}} (-0,4 \div +0,15 \text{ В})$ Zr находится в пассивном состоянии, и анодная поляризация приводит к росту анодных оксидных пленок.

Стационарный потенциал Zr в хлоридном растворе при $\varphi_{\text{ст}} \approx -0,5 \text{ В}$ (н.х.э.) неустойчив, и время его установления при погружении свежеочищенного электрода с $\varphi \approx -1 \text{ В}$ (н.х.э.) весьма велико. Строго говоря, иодидный цирконий в хлоридных растворах корродирует с кислородной деполяризацией: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$. Этими сопряженными реакциями (окислением циркония и восстановлением кислорода) и обусловлен его стационарный потенциал.

Если потенциалы превышают 1,2 – 1,4 В, наблюдается обильное газовыделение на аноде и достигается предельная анодная плотность тока растворения циркония. При этом имеют место периодические явления – осцилляции тока, связанные с пассивационно-активационными процессами.

Повышение температуры до 40°C ведет к повышению плотности тока анодного растворения Zr, а при увеличении температуры свыше 40°C плотность тока растворения (в том числе и предельная) ниже, чем при 30°C. Эта экстремальная зависимость плотности тока (скорости растворения) от температуры обусловлена изменением механизма растворения Zr при 40°C и выше.

При низких значениях анодного потенциала (до $\varphi_{\text{акт}}$) на цирконии адсорбируются своим кислородным концом молекулы воды. Это обусловлено большим химическим сродством Zr к кислороду, чем к хлору ($\Delta G_f^0 \text{ ZrO}_2, 298 = -1039,72 \text{ кДж/моль}$; $\Delta G_f^0 \text{ ZrCl}_4, 298 = -889,27 \text{ кДж/моль}$).

Электрохимическая реакция приводит в этом случае к образованию гидроксидов и оксидов циркония. Анодная оксидная пленка на электроде представляет собой бадделейт (моноклинную модификацию ZrO_2), хотя возможны и оксиды нестехиометрического состава с промежуточной формой окисления, например ZrO .

Рост этих пленок, по-видимому, подчиняется логарифмическому закону роста, установленному для ряда металлов (Дамьянович, 1967). По достижении значения потенциала анодной активации и выше на поверхности циркония начинают адсорбироваться хлор-ионы. И хотя количественные данные по адсорбции Cl-ионов на Zr отсутствуют, можно полагать, что они практически не отличаются от адсорбции SO_4^{2-} -ионов при той же концентрации на поверхности металлического Zr (В.В. Герасимов, П.А. Акользин, 1963). Адсорбция SO_4^{2-} -ионов при концентрации сульфата натрия 0,01-н, измеренная радиохимическим методом, составила $4 \cdot 10^{14}$ ионов/см². С ростом концентрации соли адсорбция

ионов возрастает. Количество адсорбированных ионов возрастает во времени и при смещении потенциала электрода в положительную сторону.

Специфическая адсорбция Cl^- -ионов вызвана следующим. При больших положительных зарядах поверхности металла наблюдается сильная поляризация хлор-ионов вблизи поверхности электрода. Это обуславливает повышение химической активности Cl^- -иона, что, в конечном счете, приводит к тому, что химическое сродство Zr к Cl^- -иону начинает превосходить его сродство к O_2 . Ионы хлора проникают через трещины и поры под оксидную пленку и разрушают ее. В результате на поверхности образуются хорошо растворимые оксихлоридные (в случае потенциодинамического режима) и хлоридные (в потенциостатическом режиме) комплексы циркония с валентностью ниже 4^+ , которые тут же химически окисляются с выделением водорода. При этом имеет место отрицательный дифференц-эффект.

С ростом анодной поляризации скорость выделения водорода возрастает. При десорбции с поверхности электрода и растворении эти вещества подвергаются гидролизу. До 40°C продукты гидролиза представляют собой хорошо растворимые соединения; выше 40°C продукты электролиза — это труднорастворимые соединения, которые могут выпадать на поверхность электрода. Известно, например, что объемный хлорид циркония при $70,5^\circ\text{C}$ гидролизуеться с образованием труднорастворимых продуктов.

Этим обусловлено уменьшение скорости растворения циркония при температуре выше 40°C . Растворение циркония в активированном состоянии происходит в виде питтингов и язв. Со временем и ростом анодного потенциала их размер увеличивается и они сливаются в один большой питтинг. С ростом концентрации хлорид-ионов адсорбция их возрастает и идет более равномерно по поверхности, отслаивание оксидной пленки растворимыми комплексами происходит также более равномерно по всей поверхности, улучшается качество поверхности. Оптимальная чистота поверхности наблюдается при электрохимической обработке в 2,5-м. растворе NaCl .

Активирующее действие Cl^- -ионов возрастает с ростом концентрации хлорида натрия. Потенциал активированного растворения $\varphi_{\text{акт}}$ с ростом концентрации Cl^- -ионов в 10 раз смещается в сторону отрицательных значений на 58 мВ. С ростом температуры $\varphi_{\text{акт}}$ также смещается в катодную область и активирование наступает при меньших потенциалах.

Потенциал активации при данной концентрации хлорид-иона в растворе — величина постоянная; он не зависит от скорости изменения потенциала на аноде.

Исследование температурной зависимости скорости растворения ν_p циркония в активированном состоянии при комнатных температурах показало (рис. 18), что оно протекает в кинетической области и лишь вблизи предельной плотности тока начинает контролироваться массопе-

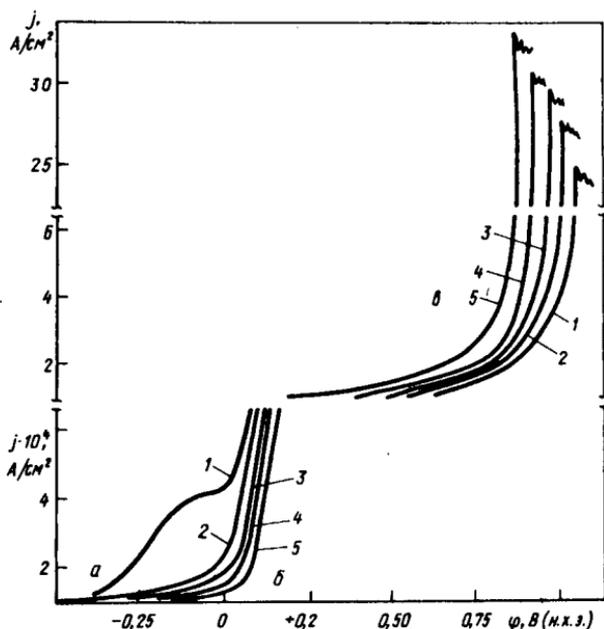


Рис. 18. Потенциодинамические поляризационные кривые циркониевого анода в 0,5-м. растворе NaCl при $n_{\text{эд}} = 2400 \text{ мин}^{-1}$, $v_p = 40 \text{ мВ/с}$ при t , °C:
1 - 16; 2 - 20; 3 - 24; 4 - 28; 5 - 32

реносом веществ. Эффективная энергия активации в диапазоне потенциалов $+0,7 \div 1,1 \text{ В}$ составляет значения от 46 до 72 кДж/г-атом (см. рис. 6, кривая 1), изменяющиеся с ростом анодного потенциала. Зависимость $A_{\text{эф}} = f(\varphi)$ представляет собой кривую с максимумом, что свидетельствует о большой роли адсорбционных процессов при разрушении (ионизации) кристаллической решетки циркония и большой степени заполнения θ поверхности электрода активным веществом. Только при $\varphi_a = 1,3 \text{ В}$ вблизи критической плотности тока в 0,5-м. растворе NaCl $A_{\text{эф}}$ достигает 12 кДж/г-атом, что соответствует энергии активации для диффузионных процессов.

Перемешивание электролита не влияет на скорость растворения Zr ни на восходящей ветви поляризационной кривой, ни по достижении предельной плотности тока. Поляризационные кривые, полученные при разной частоте вращения дискового электрода, совпадают. Если на восходящей ветви поляризационной кривой отсутствие зависимости плотности тока от интенсивности перемешивания объясняется кинетической областью протекания процесса анодного растворения, то отсутствие

зависимости величины предельного тока от перемешивания указывает на протекание диффузионного способа массопереноса в поверхностных адсорбционных пленках, а не в растворе. Последнее подтверждается также линейной зависимостью предельной плотности тока от корня квадратного из скорости изменения анодного потенциала. Активированное растворение циркония в диапазоне потенциалов $0,15 \div 0,7$ В (0,5-м. раствор NaCl) подчиняется условию, описываемому уравнением Тафеля при значении коэффициента $b = 0,15$ В (рис. 19), практическим не зависящего от температуры. Кажущийся коэффициент переноса $\beta' = 0,4$. Это может указывать на то, что лимитирующей стадией электрохимического процесса является потеря одного электрона. Однако для такого утверждения необходимо располагать значениями коэффициента переноса катодного процесса α . Эти данные отсутствуют.

В то же время потенциостатические исследования зависимости выхода металла по току от анодного потенциала и определение эффективной валентности образующихся ионов циркония в области активированного растворения показали следующее. В 0,5-м. растворе NaCl при 20°C растворение циркония идет с повышенным выходом по току. В расчете на Zr^{4+} выход по току достигает значений 135 % при $\varphi_a = 0,25$ В (н.х.э.). С ростом анодного потенциала от 0,25 до 0,28 В выход по току снижается, а при дальнейшем росте анодного потенциала вплоть до 2 В практически от него не зависит. Выход по току в диапазоне потенциалов 0,28 – 2 В составляет около 110%. Учитывая закон Фарадея, считаем, что эффективная валентность циркония $n_{эф} = 3$ при $\varphi_a = 0,25$ В. В диапазоне потенциалов, 0,25 – 0,28 В с ростом анодного потенциала эффективная валентность

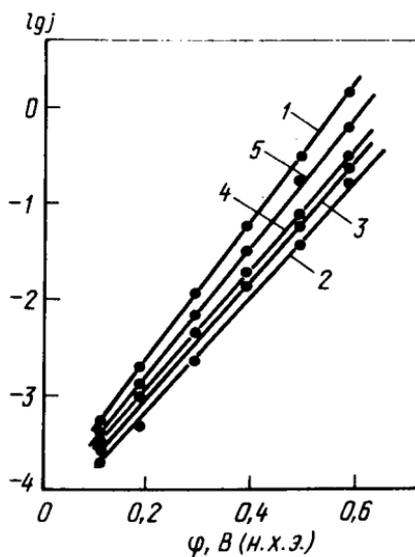


Рис. 19. Анодные поляризационные кривые циркония (иодидного) в 0,5-м. растворе NaCl в полулогарифмических координатах с тафельскими наклонами $b_1 - b_5$ в начальной области активированного растворения при $t, ^\circ\text{C}$: 1 – 36; 2 – 20; 3 – 24; 4 – 28; 5 – 32; $n_{эф} = 2400 \text{ мин}^{-1}$. $b_1 = 0,14$ В; $b_2 = 0,18$ В; $b_3 = 0,17$ В; $b_4 = 0,15$ В; $b_5 = 0,15$ В

0,25 – 0,28 В с ростом анодного потенциала эффективная валентность растет от 3 до 3,8, а при дальнейшем увеличении анодного потенциала от 0,28 до 2 В значение $n_{эф}$ остается постоянным и равным 3,9. Дробные значения и приближение величины эффективной валентности с ростом анодного потенциала к +4 однозначно говорят о стадийном механизме окисления циркония и подтверждают схемы процесса по уравнениям (98), (99), (101), (106), приведенным ниже. Стадийный механизм электроокисления циркония подтверждается и другими экспериментальными данными. Так, при окислении Zr в ацетонитриле методом дискового электрода с кольцом обнаружено присутствие в растворе ионов двухвалентного циркония, а рассчитанные значения эффективной валентности при малых анодных потенциалах $n_{эф} = 1,8$. На основании этих экспериментальных результатов можно констатировать, что в кинетической области наиболее медленным процессом в цепи последовательных одноэлектронных переходов является отщепление четвертого электрона от иона трехвалентного циркония (или его комплекса). Это создает условия для накопления ионов Zr^{3+} в растворе. Практически электрохимическое окисление металлического циркония в области активированного растворения идет до трех- и четырехвалентного состояния. Наряду с этим, трехвалентный цирконий способен химически окисляться до четырехвалентного, восстанавливая водород из воды. Последнее явление наблюдается экспериментально вблизи анода. С ростом анодного потенциала количество выделяющегося водорода возрастает, что указывает на наличие отрицательного дифференц-эффекта при анодном растворении циркония.

Вместе с тем адсорбция Cl^- -ионов при достижении потенциала активации вызывает разрушение ранее образованных пассивных оксидных пленок и ведет к химическому взаимодействию циркония ($\varphi_{рав} = -1,43$ В) с водой, что сопровождается выделением водорода. Повышенный выход циркония по току указывает на присутствие фактора дезинтеграции при анодном растворении металла, особенно при повышенных анодных потенциалах. Поверхность анода после растворения покрыта темно-серой пленкой, под которой образуется черный порошкообразный продукт растворения. Пленка эта плохо сцеплена с поверхностью и механически непрочна. Проникновение хлор-ионов к поверхности циркония через оксидные пленки тем сильнее, чем выше потенциал. Разрушение пленок происходит тем легче и равномернее, чем больше φ_a и концентрация Cl^- -ионов.

Исследование концентрационной зависимости скорости растворения циркония показало, что порядок анодной реакции по Cl^- -ионам в диапазоне потенциалов $+0,5 \div 1,0$ В близок к единице. Поскольку согласно основному уравнению электрохимической кинетики

$$\varphi_a = \text{const} + \frac{2,3RT}{\beta'F} \lg j + \frac{2,3RT}{\beta'F} \lg a_{Cl^-}^p,$$

то порядок реакции p по Cl^- -ионам определяется как $p = -\frac{1}{b} (\partial \varphi / \partial \lg a_{\text{Cl}^-})_j, T$.

Таким образом, в лимитирующей стадии электрохимического процесса в электродной реакции растворения циркония наряду с потерей одного электрона участвует одновременно и один хлор-ион. Схема окисления циркония в активированном состоянии вплоть до предельной плотности тока в потенциодинамическом режиме может быть представлена следующим образом.

Окисленный цирконий в области пассивного растворения (ZrO) адсорбирует ион хлора и быстро окисляется до адсорбционного комплекса ZrOCl по реакции:



Далее адсорбционный комплекс оксихлорида трехвалентного циркония ZrOCl медленно окисляется на электроде до адсорбционного комплекса оксихлорида четырехвалентного циркония ZrOCl_2 .

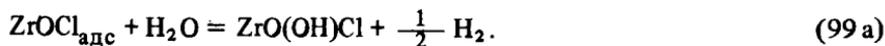


Этот комплекс быстро гидролизуется с получением растворимого продукта



Реакция (99) лимитирует скорость электродного окисления циркония.

Параллельно цирконий в адсорбционном комплексе $\text{ZrOCl}_{\text{адс}}$ химически окисляется до четырехвалентного с восстановлением водорода из воды по реакции



Именно реакцией (99 а) в основном обусловлен отрицательный дифференц-эффект.

В потенциостатическом режиме при потенциале $\varphi_{\text{акт}}$ и выше на поверхности циркония адсорбируется хлор-ион, и цирконий быстро окисляется до поверхностного адсорбционного комплекса монохлорида циркония $\text{ZrCl}_{\text{адс}}$ по реакции



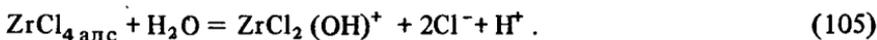
Далее последовательно идет быстрое окисление до промежуточных комплексов дихлорида и трихлорида циркония



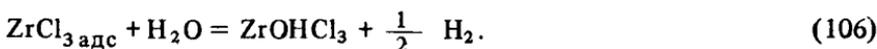
после чего происходит медленный процесс электрохимического окисления трихлорида циркония в тетрахлорид



Это создает условия для накопления в растворе ионов Zr^{3+} , так как адсорбционный поверхностный комплекс $\text{ZrCl}_{3\text{ адс}}$ растворим в воде (с последующим гидролизом). Образующийся конечный продукт электрохимической реакции (тетрахлорид циркония) быстро гидролизуется.



Параллельно с электрохимической реакцией (104) с соизмеримой скоростью идет химическое окисление трихлорида циркония.



Реакция (106) с выделением водорода и обуславливает отрицательный дифференц-эффект.

Различие процессов при потенциодинамическом и потенциостатическом режимах обусловлено различным состоянием поверхности, ее предысторией. Этим объясняется и расхождение состава продуктов реакций.

Водородный показатель анолита, во время электролиза претерпевает скачок в интервале значений pH от 7 до 2,5 (0,5-м. раствор NaCl) и далее не изменяется. Время, на которое приходится скачок, зависит от значения анодного потенциала; с ростом последнего это время сокращается.

Падение pH обусловлено гидролизом поверхностных хлоридных (оксихлоридных) комплексов. При этом гидроксид циркония выпадает в осадок в виде белых хлопьев. Гидролиз происходит мгновенно, а время, на которое приходится скачок, является индикатором образования адсорбционного комплекса — связи ион решетки циркония — анион электролита. Данные исследования показывают, что образование поверхностного адсорбционного комплекса происходит тем раньше, чем больше анодный потенциал превышает потенциал активации циркония.

Если обратиться к анодному поведению Zr при малых анодных потенциалах, то следует указать на ничтожные токи растворения этого металла — плотности тока составляют при этом $10^{-6} - 10^{-5}$ А/см². В диапазоне потенциалов от $\varphi_{\text{ст}}$ до $\varphi_{\text{акт}}$ (-0,4 ÷ +0,1 В) цирконий находится в пассивном состоянии и при анодной поляризации происходят образование и рост оксидных пассивных пленок. Об этом свидетельствует отсут-

Таблица 1. Плотность тока растворения j , 10^5 , А/см², при различных концентрациях хлористого натрия

φ_a , В (н.х.э.)	0,5-м. NaCl	1,0-м. NaCl	2,0-м. NaCl
-0,1	0,4	0,35	0,38
0,0	0,75	0,65	0,7
+0,1	1,0	0,8	1,0

ствие зависимости плотности тока растворения в указанном диапазоне потенциалов от концентрации раствора хлористого натрия. Частный порядок реакции по Cl^- -ионам равен $\rho_{\text{Cl}^-} = 0$. При 24°C и $n_3 = 2400$ об/мин значения плотности тока растворения циркония в пассивном состоянии при различных концентрациях NaCl приведены в табл. 1.

Оксидные пленки, которые образуются в растворах галогенидов (особенно хлоридов), отличаются от оксидных пленок, образующихся в электролитах с иным анионным составом. Анодные оксидные пленки на цирконии такие же, как и на других вентильных металлах.

Основные количественные характеристики анодного процесса могут быть рассчитаны на основании эмпирического уравнения Гюнтершульце—Бетца

$$j_+ = A_+ \exp(B_+ E),$$

где j_+ — плотность тока ионного переноса; E — напряженность электрического поля в оксидной пленке, определяемая уравнением Пуассона

$\frac{\partial E}{\partial l} = \frac{4\pi}{\epsilon} \rho$ (l — расстояние; ϵ — диэлектрическая постоянная, ρ — плотность объемного заряда); A_+ , B_+ — эмпирические константы.

Для аморфных оксидов циркония авторы дают следующие значения констант: $A_+ = 10^{-11}$ А/см²; $B_+ = 3,4 \cdot 10^{-6}$ см/В.

Анодная пленка, полученная в азотной кислоте, имеет кубическую структуру ZrO_2 толщиной не более 200 нм. Эти пленки пористы, имеют дефекты в виде трещин, которые и являются причиной появления токов утечки. Наличие пор и трещин проявляется в ненормально большой частотной зависимости емкости оксидного циркониевого электрода и в повышенном значении тангенса угла диэлектрических потерь.

Оксидная пленка циркония на значительном расстоянии от границы металла является полупроводником n -типа, а близ границы оксид—электролит — полупроводником p -типа. Метка из оксида хрома, нанесенная перед испытанием на поверхность циркония, остается на поверхности раздела оксидная пленка—электролит. Это свидетельствует о том, что пленка растет на поверхности раздела металл—оксидная пленка, а ионы кислорода (OH^- -ионы) диффундируют через пленку к границе роста.

Полагают, что первый атомный слой имеет тетрагональную модификацию ZrO_2 , а при увеличении толщины пленки до 10 атомных слоев наблюдается моноклинная модификация ZrO_2 . При таких толщинах слоя пленки текстурированы и повторяют текстуру металла-основы. Они имеют черный цвет, присущий моноклинной модификации диоксида циркония. При большей толщине цвет пленки бело-серый, т.е. моноклинный черный диоксид циркония превращается в нетекстурированный белый. Появление черной окраски связано с наличием в пленке анионных дефектов. Все пленки обладают низким сопротивлением.

С повышением температуры в 0,5-м. растворе NaCl плотность тока электрорастворения уменьшается, а потенциал активации $\varphi_{\text{акт}}$ смещается в область положительных величин.

Температура раствора, °С	16	20	24	28	32
$\varphi_{\text{акт}}$, В (н.х.э.)	-0,05	+0,05	+0,1	+0,16	+0,2

Данные о влиянии температуры на скорость электроокисления циркония в области пассивного растворения приведены в табл. 2.

На основании данных табл. 2 можно сделать вывод, что с повышением температуры плотность пленок возрастает, их сопротивление увеличивается, а скорость растворения циркония снижается.

Электрохимическое окисление циркония контролируется в области пассивного растворения диффузией и миграцией ионов обоих знаков: ионов кислорода (OH^- -ионов) и ионов металла (через пленки по направлению к металлу и от металла в направлении оксида). Эффективная энергия активации анодного процесса, определенная температурно-кинетическим методом, отрицательна (вследствие снижения плотности тока с ростом температуры) и составляет $A_{\text{эф}} = -20$ кДж/г-атом. Она не зависит от анодного потенциала. Абсолютная численная величина $A_{\text{эф}}$ и ее независимость от энергии электрического поля, отсутствие влияния интенсивности перемешивания на плотность тока растворения в рассматриваемом диапазоне потенциалов однозначно указывают на

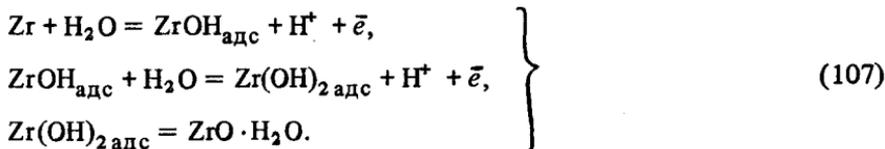
Таблица 2. Зависимость плотности тока j_a растворения Zr от величины анодного потенциала φ_a в области пассивного состояния и температуры t раствора NaCl (0,5-м.). Скорость возрастания потенциала 40 мВ/с, $n_{\text{эд}} = 2400 \text{ мин}^{-1}$

φ_a , В (н.х.э.)	$j_a \cdot 10^5$, А/см ² , при t , °С				
	16	20	24	28	32
-0,1	2,90	0,79	0,40	—	—
0	3,18	1,59	0,95	0,64	0,32
+0,1	6,70	5,41	2,40	1,59	0,79

лимитирование процесса растворения явлениями переноса через пленку к границе оксидная пленка – металл.

Механизм окисления Zr до ZrO_2 в диапазоне потенциалов от $\varphi_{ст}$ до $\varphi_{акт}$ может быть описан следующей схемой.

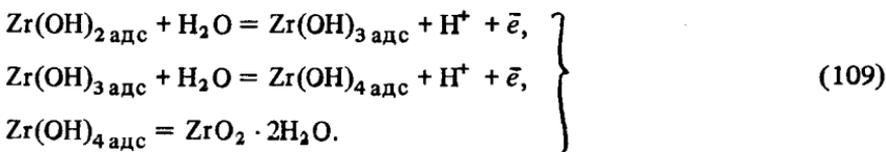
В деаэрированном растворе на цирконии адсорбированная вода подвергается диссоциации (диссоциативная адсорбция) с последовательным переносом электронов на электрод



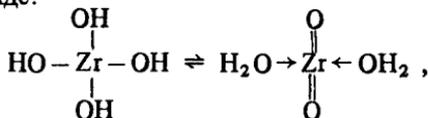
Последовательный переход по реакциям (107) энергетически выгоднее, чем образование монооксида в одну стадию



К тому же реакции (107) приводят к образованию гидратированного монооксида циркония, который более вероятен в водных растворах, чем негидратированный. При дальнейшей поляризации идет окисление $Zr(OH)_2$ до водного (гидратированного) диоксида циркония:



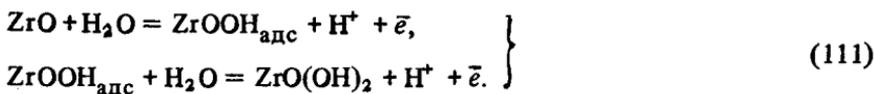
Последнюю стадию реакции (109) можно представить в следующем виде:



т.е. классический гидроксид превращается в водный диоксид циркония с химически адсорбированной водой вследствие неустойчивых ковалентных связей.

Из термодинамических соображений образование $Zr(OH)_4$ при электрохимическом окислении более вероятно, чем ZrO_2 по реакции (110) или $ZrO(OH)_2$ по реакции (111).





Действительно, $\Delta G_f^0, \text{ZrO}_2, 298 = -1001$ кДж/моль; $\Delta G_f^0, \text{ZrO}(\text{OH})_2, 298 = -1300$ кДж/моль, а $\Delta G_f^0, \text{Zr}(\text{OH})_4, 298 = -1510$ кДж/моль.

С точки зрения скорости переноса зарядов реакции (107) – (109) соизмеримы – они быстры. Если скорость наложения потенциала в потенциодинамическом режиме такова, что наступает активированное состояние (адсорбция Cl^- -ионов) при потенциале $\varphi_{\text{акт}}$, то адсорбция происходит на поверхности монооксида циркония ZrO , образующегося по реакции (107).

В хлоридных растворах оксидные пленки неустойчивы, по свойствам отличаются от кристаллических оксидов и гидроксидов. Они могут быть легко удалены с поверхности циркония при соответствующих потенциалах, что подтверждается анодной активацией поверхности Zr , приводящей к интенсивному растворению металла.

В аэрированных хлоридных растворах в диапазоне потенциалов от $\varphi_{\text{ст}}$ до $\varphi_{\text{акт}}$ возможна адсорбция кислорода на Zr . Это приводит первоначально к образованию монооксида циркония, а затем к окислению его до диоксида с последующей гидратацией.

Надо отметить, что образующиеся в области активного растворения Zr вышерассмотренные адсорбционные комплексы $\text{ZrCl}_{2\text{адс}}$, подвергаясь гидролизу, приводят к образованию хлороксида циркония. Гидролиз адсорбционного дихлорида циркония идет вне зависимости от того, существует ли ион циркония ZrO^{2+} (как считали раньше) или он отсутствует (как считают последние 10–15 лет).

Наиболее интересно и практически полезно с точки зрения процессов электрохимического формообразования активированное растворение циркония при потенциалах более положительных, чем $\varphi_{\text{акт}}$. При этом можно достичь плотностей тока порядка 30 А/см^2 и, следовательно, высоких скоростей растворения.

Железо. Анодное поведение железа в растворах электролитов изучено наиболее полно вследствие большого практического использования этого металла.

Согласно схемам Хойслера и Бокриса в реакции анодного растворения железа участвуют OH^- -ионы. Но это участие различно. По механизму Хойслера частный порядок реакции по OH^- -ионам равен двум и предполагается образование сложного адсорбированного комплекса $\text{Fe}(\text{FeOH})_{\text{адс}}$, активность которого зависит от потенциала анода. Когда же система релаксирует (при быстром изменении потенциала) и достигаются стационарные условия, то имеет место первый порядок реакции

по OH^- -ионам. Промежуточному комплексу $\text{FeOH}_{\text{адс}}$ приписывается роль катализатора.

По механизму Бокриса при растворении железа образуется промежуточный адсорбционный комплекс $\text{FeOH}_{\text{адс}}$ и порядок реакции по OH^- -ионам всегда равен единице ($\rho_{\text{OH}^-} = 1$).

Лоренц и Эйхорн показали, что различия в механизмах растворения железа обусловлены структурой железа. В случае, если железо сильно деформировано и имеются существенные искажения кристаллической решетки, а также высокая плотность распределения дислокаций главным образом по границам субзерен, реализуется механизм Хойслера. Большая плотность распределения дислокаций способствует быстрому и легкому образованию $\text{Fe}(\text{FeOH})_{\text{адс}}$. При нагреве же до $750 - 900^\circ\text{C}$ в вакууме, когда плотность дислокаций в металлах и, следовательно, число активных центров резко падают, комплексы $\text{Fe}(\text{FeOH})_{\text{адс}}$ практически не образуются, и реализуется механизм Бокриса.

Предложенные механизмы растворения железа основаны на результатах изучения электрохимического растворения железа в кислых растворах, в которых концентрация OH^- -ионов весьма мала. В то же время концентрация ионов водорода вблизи анода должна быть повышенной. В этом — слабая сторона рассматриваемых схем электрохимического растворения железа. В некоторых случаях делается допущение, что происходит диссоциативная адсорбция воды на поверхности железа с генерацией OH^- -ионов.

Более правильной, чем другие, является кинетическая схема, предложенная Г. М. Флорианович, Л. А. Соколовой и Я. М. Колотыркиным, изучавшими анодное растворение железа в растворах $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Согласно этой схеме на поверхности железа происходит адсорбция молекул воды, а не OH^- -ионов, и с ростом кислотности раствора она должна снижаться, а вероятность образования $\text{FeOH}_{\text{адс}}^-$ уменьшаться. Показано, что в щелочном растворе кислотность воды, адсорбированной на активном железе, растет с ростом анодного потенциала. Она может достигать значений, эквивалентных снижению pH на поверхности электрода на две единицы по сравнению с pH раствора.

Из этого можно заключить, что в щелочном растворе имеет место диссоциативная адсорбция воды на железе и, следовательно, вполне возможно образование поверхностного соединения FeOH^- .

Авторы предположили также, что и в кислых растворах ($\text{pH} > 2$) на никеле происходит диссоциация адсорбированных молекул воды. Иначе говоря, адсорбция воды на переходном металле сопровождается частичным переносом заряда неподеленной электронной пары на металл и, как следствие, ослаблением связи одного из протонов адсорбированной воды, а возможно, и его отщеплением.

Тем не менее, экспериментально установлено, что в кислых растворах скорость растворения железа растет с ростом pH [$\partial \lg i / \partial \text{pH}$] $_{\varphi_a} = 1$;

$(\partial \lg i / \partial \lg a_{H^+})_{\varphi_a} = -1$]. В то же время найдено, что частный порядок реакции по суммарной активности сульфат-ионов ($a_n = a_{SO_4^{2-}} + a_{HSO_4^-}$) равен 1. Таким образом, в электродной реакции растворения железа принимают непосредственное участие анионы SO_4^{2-} и HSO_4^- . Порядок реакции по общей активности анионов также оказался равен единице:

$$\left[\frac{\partial \lg i_a}{\partial (pH + \lg a_n)} \right]_{\varphi_a} = 1.$$

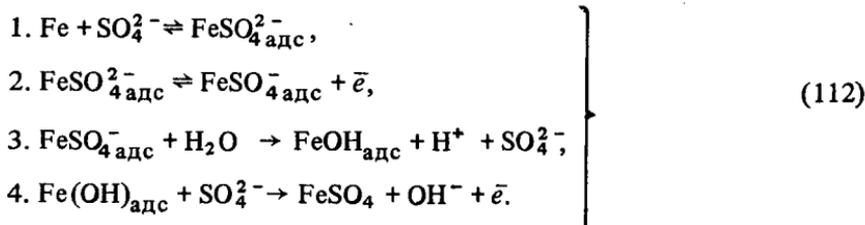
$$pH + \lg a_n = -\lg \frac{K_B}{a_{OH^-}} + \lg a_n = \lg a_{OH^-} + \lg a_n - \lg K_B = \lg a_{OH^-} a_n /$$

/ const,

где K_B — ионное произведение воды.

Авторы считают, что в растворении железа принимают участие анионы сульфата и гидроксида "на равных", они — "взаимозаменяемы".

По-видимому, для растворения железа в нейтральных и кислых растворах более вероятна следующая схема (на примере раствора $Na_2SO_4 + H_2SO_4$):



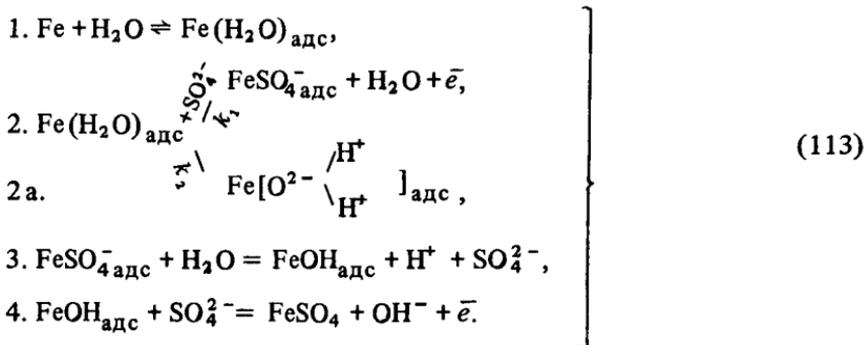
На поверхности железа обратимо адсорбируются преимущественно анионы, а не молекулы воды, см. стадию 1 схемы (112). В результате этой адсорбции образуются поверхностные (двумерные) адсорбционные комплексы $FeSO_4^-_{адс}$ (на один атом железа — один анион). Затем быстро переносится первый электрон с комплекса $FeSO_4^-_{адс}$ на металл (стадия 2). Новый комплекс железа $FeSO_4^-_{адс}$ подвергается медленному гидролизу (стадия 3), в результате которого образуется $FeOH^-_{адс}$. Именно в этой медленной химической стадии проявляется влияние H^+ -ионов на скорость растворения железа ($p_{H^+} = -1$, или $p_{OH^-} = 1$), замедляя процесс образования комплекса $FeOH^-_{адс}$. Далее наступает медленная, соизмеримая со стадией 3, электрохимическая стадия 4 переноса второго электрона с комплекса $FeOH^-_{адс}$ на электрод при одновременном взаимодействии с анионом ($p_{SO_4^{2-}} = 1$). В итоге образуется соль железа. Таким образом, процесс потери двух электронов — стадийный и разделен во времени. Стадии 3 и 4 — медленные и определяют скорость процесса в

целом. Таков механизм растворения железа в кинетической области зоны активного растворения.

При высоких анодных потенциалах перенос заряда в стадии 4 становится быстрым, но скорость реакции по-прежнему определяется стадиями 3 и 4 из-за медленного транспортирования молекул воды и ионов SO_4^{2-} в зону реакции (диффузионный контроль в зоне активного растворения).

При потенциалах, соответствующих переходу железа в пассивное состояние и растворению его в пассивном состоянии, наблюдается сильное упрочнение связи адсорбент (поверхность металла) – адсорбат (анион). Это ведет к повышению стойкости адсорбционного комплекса, к его десольватации и к снижению реакционной способности; вызывает пассивацию железа, обусловленную прочностью адсорбционного комплекса $\text{FeSO}_4^-_{\text{адс}}$ и замедленностью реакции в стадии 3.

Поскольку не исключена возможность адсорбции молекул воды на железе, то правомерна и другая более общая кинетическая схема анодного поведения железа, объясняющая его активное растворение и переход в пассивное состояние:



Здесь k_1 , k_2 – константы скорости первой и второй параллельных реакций.

Согласно схеме (113) существует ряд последовательно-параллельных реакций с химическими и электрохимическими стадиями. Первоначально, в стадии 1, на железе обратимо адсорбируются молекулы воды с образованием гидрокомплекса железа $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})$. Затем при малых анодных потенциалах протекают две параллельные реакции – стадия 2 и 2а. Электрохимическая стадия 2 с участием аниона и переносом первого электрона при активном растворении железа протекает быстро и ее константа скорости k_1 значительно превышает константу скорости k_2 стадии 2а, т.е. хемосорбция кислорода воды на железе ($k_1 \gg k_2$). Следовательно, суммарная константа скорости параллельной реакции будет определяться константой скорости k_1 . Далее происходит медленный гидролиз адсорбционного комплекса $\text{FeSO}_4^-_{\text{адс}}$ ($p_{\text{H}^+} = -1$ или $p_{\text{OH}^-} = 1$),

т.е. стадия 3 и соизмеримая с ней стадия 4 – медленный процесс переноса с комплекса $\text{FeOH}_{\text{адс}}^2$ на электрод второго электрона и взаимодействие с анионом SO_4^{2-} ($p_{\text{SO}_4} = 1$), приводящие к образованию соли. Таков механизм растворения железа в кинетической области зоны его активного растворения.

По мере роста потенциала анода (диффузионная область зоны активного растворения железа) с одной стороны, стадии 2 и 2а становятся соизмеримы (по-прежнему $k_1 > k_2$), а с другой – перенос электрона в стадии 4 становится быстрым, и процесс начинает лимитироваться молекулярным массопереносом (стадия 3) и ионным массопереносом (стадия 4).

При потенциалах перехода в пассивное состояние (высокие анодные потенциалы) константа скорости k_2 стадии 2а становится гораздо больше константы скорости k_1 стадии 2. Это ведет к прочному удержанию адсорбированного кислорода воды поверхностью железа (к его хемосорбции) и, как следствие, к торможению анодного растворения железа.

Ионы водорода в адсорбционном комплексе $\text{Fe}[\text{O}^{2-} - \text{H}^+_{\text{адс}}]_{\text{адс}}$ не обязательно остаются у поверхности металла; они могут переходить в раствор, взаимодействуя с анионами (на электроде образуется адсорбционный комплекс $\text{FeO}^{2-}_{\text{адс}}$). Наступает пассивное состояние железа.

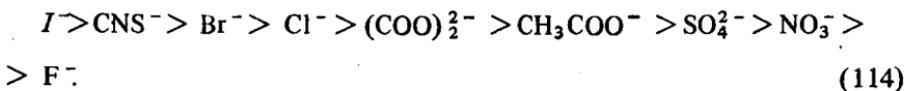
В зависимости от конкретных условий электролиза наличие адсорбционного комплекса может привести и к возникновению фазового оксида железа. Обычно это всегда наблюдается при длительном растворении в пассивном состоянии.

Перепассивация железа связана с дальнейшим взаимодействием анионов с оксидом железа (или адсорбционным комплексом) и переносом третьего электрона на электрод, что приводит к образованию солей трехвалентного железа.

Различные анионы обладают различной адсорбционной способностью и их специфическая адсорбция должна влиять на кинетику процесса растворения.

Специфическая адсорбция обусловлена силами "зеркального изображения", и полагают, что в случае железа она вызвана образованием электронных связей атомов металла с анионами электролита.

По представлениям Бокриса высокая адсорбционная способность присуща анионам с низким числом первичной гидратации. Помимо гидратации следует учитывать и поляризуемость анионов. В порядке уменьшения поляризуемости анионы располагаются в ряд:



Хемосорбция на поверхности железа в этом ряду падает, уменьшается также поверхностная активность при адсорбции из водных растворов

по отношению к железу в ряду (114). Представляется, что ряд (114) должен изменяться в зависимости от условий электролиза. Так, Швабе утверждает, что с ростом анодного потенциала поляризуемость ионов NO_3^- становится больше поляризуемости Cl^- -ионов и тем самым ионы NO_3^- сильнее адсорбируются на железе.

Экспериментальные данные об анодном поведении широко используемой в промышленности коррозионностойкой конструкционной стали аустенитного класса 08X18H10T свидетельствуют о том, что стационарный потенциал и скорость ее растворения существенно зависят от анионного состава электролита. Стационарный потенциал этой стали в хлоридном и хлоратном растворах одной концентрации различается более чем на 0,25 В. В растворе хлорида он более отрицателен, чем в хлорате. При растворении этой стали в хлоридном, нитратном и хлоратном электролитах отсутствуют ветви с отрицательным наклоном поляризационных кривых. Наименьшая поляризуемость $d\varphi_a/dj$ стали наблюдается в нитратном растворе: при $\varphi_a \geq 3$ В скорость растворения в нем становится наивысшей. При анодных потенциалах до 3 В наибольшая скорость растворения при одной и той же концентрации наблюдается в хлоридном растворе. Исследование влияния концентрации электролита на скорость растворения стали 08X18H10T показало, что в растворах хлорида натрия плотность тока растворения в диапазоне концентраций 0,35 – 4,25-м. монотонно растет с увеличением концентрации электролита.

В растворах нитрата натрия (0,6 – 7,85-м.) и хлората натрия (0,6 – 6,25-м.) скорость растворения стали с ростом концентрации соли сначала растет, а затем начинает падать. Максимум скорости растворения стали в растворе нитрата приходится на 5-м. раствор, а в растворе хлората на 4-м.

Это является веским экспериментальным подтверждением непосредственного участия анионов в процессе анодного растворения металлов и сплавов. Действительно, в водных растворах солей, как и в других электролитах, наряду с диссоциацией происходят и процессы ассоциации. Ассоциация ведет к образованию ионных пар и уменьшению содержания свободных ионов в растворе. С ростом концентрации электролита степень ассоциации β_a возрастает по-разному в зависимости от природы электролитов.

Исследования, проведенные с целью определения степени ассоциации методом электропроводности, показали, что степень ассоциации в растворе нитрата натрия с ростом концентрации электролита растет намного быстрее, чем в растворе хлорида натрия.

В итоге концентрация ионов хлорида в указанном диапазоне возрастает с ростом концентрации соли, в то время как в растворе нитрата эта зависимость проходит через максимум (табл. 3). Максимум концент-

Таблица 3. Взаимосвязь концентрации и активности анионов с концентрацией соответствующих солей

Концентрация соли, моль/1 кг H ₂ O	Степень ассоциации $\beta_a, 298, \%$	Концентрация анионов $m_a = m(1 - \beta_a)$, моль/1 кг H ₂ O	Среднеионный коэффициент активности, γ_{\pm}	Активность анионов $a_a = m(1 - \beta_a) \gamma_{\pm}$, моль/1 кг H ₂ O
<i>Электролит NaCl</i>				
0,35	1,0	0,346	0,850	0,294
0,90	3,0	0,873	0,660	0,576
1,90	8,4	1,740	0,670	1,166
3,00	20,0	2,400	0,714	1,714
4,25	35,0	2,760	0,800	2,210
<i>Электролит NaNO₃</i>				
0,60	6,0	0,564	0,600	0,338
1,30	13,6	1,123	0,500	0,561
2,10	23,0	1,617	0,477	0,771
5,00	52,0	2,400	0,386	0,926
7,85	82,0	1,413	0,290	0,410
<i>Электролит NaClO₃</i>				
0,60	2,0	0,588	0,630	0,370
1,05	4,0	1,008	0,605	0,610
2,35	11,0	2,091	0,550	1,150
4,00	31,0	2,760	0,500	1,380
6,25	58,0	2,625	0,465	1,220

рации ионов NO₃⁻ приходится на концентрацию NaNO₃, соответствующую 5-м. раствору.

Если даже предположить, что степень ассоциации в хлоратных растворах также зависит от концентрации, как и в хлоридных, и незначительна, то и тогда будет иметь место максимум концентрации ClO₃⁻иона, который приходится на 4-м. раствор NaClO₃.

Таким образом, зависимость концентрации анионов от концентрации электролита одностипна (симбатна) зависимости плотности тока растворения от концентрации соли.

Эффект ассоциации тесно связан со структурой раствора. Он усиливается, когда катион или анион имеет меньше, чем две гидратные сферы. Для раствора NaCl эта область концентраций выше, чем 1-м.; для NaNO₃ ~ 0,4-м. (II-ая точка Мищенко). С ростом концентрации соли исчезает вторая гидратная сфера, и у катиона и аниона остается меньше, чем по одной гидратной сфере (I-ая точка Мищенко), т.е. наступает "граница полной сольватации" (К.П. Мищенко, А.М. Сухотин). При этом первая гидративная сфера продолжает сохраняться у катионов, в то время как анионы дегидратируются. Это соответствует концентрациям растворов

NaCl и NaNO₃, составляющих примерно 3,0 и 2,1-м. При концентрациях "границы полной сольватации" в общей массе раствора уже нет "свободной воды", и молекулы воды не могут адсорбироваться на электроде.

Активность воды a_{H_2O} в концентрированных растворах, близких к насыщенным, меньше единицы и составляет в хлоридных нитратных растворах соответственно 0,75 и 0,73.

Адсорбционная способность дегидратированных анионов выше, чем гидратированных. При этом обгоняется образование адсорбционного комплекса "металл-анион" и прочность его связи возрастает.

Итак, с ростом концентрации анионов в растворе при постоянном значении pH скорость растворения стали 08X18H10T линейно возрастает. Частный порядок реакции по анионам, определенный двумя независимыми методами, $p = (\partial \lg j / \partial \lg a_-)_{\varphi_a, T}$ и $p = -(\partial \varphi_a / \partial \lg a_-)_{j, T} \cdot \frac{1}{b}$ во всех исследованных электролитах (хлоридных, нитратных, хлоратных) равен или близок к единице.

Исследования анодного поведения стали 08X18H10T в растворах NaCl+HCl при постоянной ионной силе как функции pH раствора показали следующее. В диапазоне pH = 1 - 5 и при $T = \text{const}$ скорость растворения стали практически не зависит от pH, а в очень кислых растворах (pH < 0) плотность тока сильно возрастает. Повышение плотности тока в очень кислых растворах связано, по-видимому, с резким возрастанием электропроводности раствора, обусловленным прототропным механизмом проводимости.

Итак, при постоянной активности хлорид-ионов скорость реакции растворения стали постоянна.

Таким образом, на примере анодного растворения стали 08X18H10T видна основная роль анионов в процессе выхода ионов металла из кристаллической решетки в раствор. Влияние a_{H^+} , а следовательно, и a_{OH^-} на процесс анодного растворения в стационарном режиме в этом случае отсутствует.

Напротив, инструментальная сталь ХВГ в растворах NaCl+HCl ведет себя "закономерно": с ростом pH от 1 до 5 при постоянной ионной силе раствора скорость растворения монотонно повышается. Частный порядок реакции по OH⁻-ионам равен единице ($p_{OH^-} = 1$; $p_{H^+} = -1$). Частный порядок реакции по Cl⁻-ионам при постоянном pH также равен единице.

В случае анодного растворения стали ХВГ хлорид-ионы и гидроксид-ионы равномерно участвуют в процессе разрушения кристаллической решетки сплава. Их адсорбционная способность на этой стали, по-видимому, одинакова и образование хлоридных и гидроксидных поверхностных комплексов происходит одинаково легко.

Повышение температуры ведет к увеличению скорости растворения стали 08X18H10T во всех исследованных электролитах. Эффективная энергия активации анодного растворения в нитратном растворе в 2,5

раза выше, чем в хлоридном и хлоратном при тех же анодных потенциалах и достигает 35 кДж/моль. Ионизация в нитратном растворе по сравнению с хлоридным и хлоратным существенно затруднена. В растворе NaNO_3 растворение идет равномерно по всей поверхности, в хлоридном же растворе — в виде мелкодисперсных питтингов. При малых значениях потенциала $\varphi_a \leq 2-3$ В (н.х.э.) величина $A_{\text{эф}}$ во всех электролитах зависит от $\Delta\varphi_a$, при больших потенциалах ($\varphi_a > 3$ В) $A_{\text{эф}}$ — постоянная величина. Это указывает на то, что растворение аустенитной стали в исследуемых электролитах в области $\varphi_a \leq 2-3$ В протекает по мере роста анодного потенциала сначала в кинетической области, а затем — в переходной. При анодных потенциалах выше 3 В процесс осуществляется в области концентрационной поляризации.

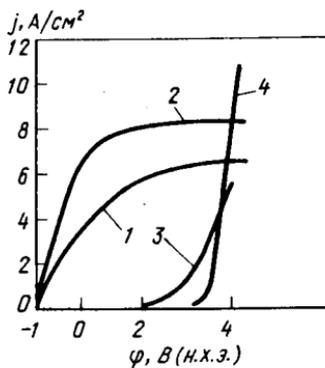
В кинетической области при 20°C значение коэффициента b уравнения Тафеля высоко и колеблется от 0,24 до 0,64 В в зависимости от природы электролита и его концентрации. Оно наименьшее в хлоридных растворах и наибольшее — в хлоратных. Этот коэффициент резко снижается с ростом температуры в нитратных (более чем в 2 раза) и хлоридных (в 1,5 раза) растворах и практически не меняется в хлоратных.

Тафелевская константа a сильно зависит от природы раствора. В растворе хлорида она наименьшая ($a_{\text{NaCl 4-м.}, 20^\circ} = 1,13$ В), а в растворе хлората — наибольшая ($a_{\text{NaClO}_3, 4-м.}, 20^\circ} = 2,5$ В). Постоянная a снижается с ростом концентрации (особенно сильно в растворе хлорида натрия) и температуры.

Пример со сталью 08X18H10T демонстрирует тот факт, что многокомпонентной системе с сильно различающимся анодным поведением отдельных ее компонентов (например, Cr и Ni) присущ сложный характер зависимости кинетических параметров от условий электролиза.

Бериллий. Бериллий относят к числу металлов, на поверхности которых, как на алюминии, титане, цирконии, образуется защитная оксидная пленка. В этом отношении бериллий уникален среди щелочно-земельных металлов. Из-за повышенной хрупкости бериллия при традиционной механической обработке заготовок образуются трещины, поэтому электрохимическое формообразование является предпочтительным. Электрохимическое растворение бериллия в растворах хлоридов и бромидов происходит с большой скоростью при незначительных отклонениях потенциала от стационарного в анодную область, так как агрессивные анионы этих растворов, адсорбируясь на поверхности металла, образуют хорошо растворимые адсорбционные поверхностные комплексы. В растворах нитратов натрия и особенно аммония активация наступает при значительно более положительных потенциалах, но точность обработки в этих растворах значительно выше. В 1,5 н. растворе NH_4NO_3 при $\varphi_a = 3,2$ В поляризуемость бериллия равна нулю. Потенциостатическую электрохимическую обработку бериллия и его сплавов необходимо вести именно при потенциалах $3,2 \div 3,5$ В (рис. 20). Растворение бе-

Рис. 26. Потенциодинамические поляризационные кривые Ве в растворах:
 1 — 2,5-м. NaCl; 2 — 1,3-м. KBr; 3 — 3,5-м. NaNO₃;
 4 — 1,8-м. NH₄NO₃. $v_p = 40$ мВ/с, $t = 20^\circ\text{C}$,
 $n_{\text{э.д.}} = 3000 \text{ мин}^{-1}$



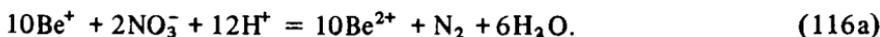
рилия в растворах нейтральных солей характеризуется отрицательным дифференц-эффектом и сопровождается выделением водорода, а в растворах нитратов — и азота. Это указывает на стадийный механизм ионизации бериллия, сопровождающийся последовательным переносом двух электронов, причем в кинетической области потеря второго электрона является медленным процессом:



Ион Be^+ в хлоридных растворах способен к восстановлению водорода из воды:



В нитратных растворах при $\text{pH} < 7$ может происходить восстановление NO_3^- -иона ионом Be^+ до азота:



Эффективная валентность при растворении бериллия $n_{\text{эф}} = 1,2$ и с ростом анодного потенциала возрастает до $n_{\text{эф}} = 2,0$. Это однозначно указывает на последовательный стадийный механизм окисления бериллия. На существование иона Be^+ (в растворах NaCl 60 % бериллия ионизируется до Be^+) указывает частое появление черного осадка в анолите, который представляет собой порошок смеси оксида бериллия и чистого бериллия. Выпадение порошка бериллия — результат реакции диспропорционирования ионов одновалентного бериллия:



Высокая локализация анодного растворения бериллия в кислородсодержащих электролитах (нитратах) усиливается добавками гликолей. Так, добавка 10 % триэтиленгликоля к 15 %-ному водному раствору NaNO_3 ведет к сильному сглаживанию микронеровностей растворяющейся поверхности бериллия. Повышение плотности тока способствует уменьшению высоты этих микронеровностей.

На бериллии при его анодном растворении рентгенографическими и термографическими исследованиями установлено наличие пленок из BeO и $\text{Be}(\text{OH})_2$. Это результат гидролиза солевых поверхностных пленок, состоящих из металла и аниона электролита, в котором протекает анодное растворение. Эти пленки являются полупроводниками n -типа. Сопротивление их колеблется в пределах $(2 \div 5) \cdot 10^7 \text{ Ом/см}^2$. Пленки аморфны при использовании постоянного тока; диаметр пор составляет менее 50 нм. При поляризации Be импульсными токами пленки — кристаллические (BeO), а их пористость существенно меньше. Диаметр пор при этом составляет 10 — 15 нм.

Анодное растворение любого металла проходит стадию образования поверхностных пленок на металле как в активной и пассивной областях, так и в области перепассивации. Природа этих пленок различна и зависит от свойств металла, раствора и электрического режима растворения.

В области активного растворения имеют место два механизма разрушения кристаллической решетки.

1. Если пленка имеет высокое сопротивление, то ее утолщение будет приводить к увеличению выделяющегося на границе "пленка — раствор" джоулева тепла, что спровоцирует увеличение скорости растворения пленки. Стационарное состояние достигается при равенстве скоростей ее образования и растворения.

2. Если пленка имеет низкое сопротивление, то выделяющееся джоулево тепло будет незначительным. В этом случае каждый из энергетических барьеров при последовательном переходе катиона из металлической решетки в пленку, движении по пленке и из пленки в раствор будет ниже, чем барьер для процесса непосредственного перехода катиона из металлической решетки в раствор. В области пассивного растворения металла образующаяся пленка на его поверхности нерастворима. В этом случае ионы будут двигаться через полупроводниковую пленку, всегда имеющую дефекты. Благодаря вакансиям в ионной решетке пленки происходит миграция ионов: как анионов электролита, так и ионов металла кристаллической решетки (p -проводимость). Наряду с этим наблюдается и диффузия ионов и молекул растворителя.

В случае барьерной анодной пленки диффузионный перенос ионов является определяющим, и пленки характеризуются электронной проводимостью (n -проводимость).

Титан. Высокая химическая активность титана приводит к тому, что он легко пассивируется в различных средах, поэтому анодное пове-

дение титана и его сплавов существенно зависит от процессов роста и разрушения поверхностных фазовых пленок.

Присутствие хлоридов в кислых растворах при анодном растворении титана оказывает депассивирующее воздействие. Скорость растворения титана может увеличиваться и в случае, когда в электролите присутствуют реагенты, эффективно растворяющие оксид на поверхности титана, например, плавиковая кислота. Пассивное состояние титана связывают с образованием оксидной пленки, состав которой при высоких потенциалах близок к TiO_2 , хотя в зависимости от условий образования пассивная пленка на поверхности титана и его сплавов может состоять из оксидов TiO , $TiO \cdot 1,5H_2O$, Ti_2O_3 , TiO_2 , образующих многослойную структуру, в которой степень окисленности титана возрастает от внутреннего слоя к внешнему.

Нарушение пассивного состояния титанового анода сопровождается уменьшением потенциала растворения при гальванодинамической поляризации или резким возрастанием тока при потенциодинамической поляризации. Это явление связывают с пробоем оксидной пленки в местах, где ее диэлектрические свойства ослаблены, и развитием образовавшегося питтинга вширь и вглубь. Соответствующий пробоем потенциал называют потенциалом пробоя. Этот потенциал существенно зависит от анионного состава электролита. Для технически чистого титана потенциал пробоя смещается в сторону положительных значений в ряду: Vg^- , Cl^- , ClO_4^- , NO_3^- , ClO_3^- . Электрохимическое окисление титана носит стадийный характер. Эффективная валентность растворения титана в водных перхлоратных электролитах составляет $n_{эф} = 2,2$, что может быть использовано для повышения производительности процесса анодного растворения титана в перхлоратных растворах.

Применение смешанных хлорид-нитратных и хлорид-перхлоратных растворов при электрорастворении титана приводит к повышению производительности процесса за счет синергического эффекта (Б. П. Саушкин, 1986). Последний заключается в том, что скорость растворения титана и его сплавов в хлорид-перхлоратных и хлорид-нитратных электролитах при определенном соотношении концентраций анионов выше, чем в растворах отдельных солей. Это объясняется тем, что в растворах кислородсодержащих солей имеет место химическое доокисление вблизи анода низковалентных промежуточных комплексов титана анионами электролита.

Если при растворении титана в растворе присутствуют ионы молибдата, вольфрамата, бихромата, то они могут доокислять низковалентные ионы титана, сами восстанавливаться и включаться в структуру поверхностного слоя, т.е. происходит легирование поверхностной пленки "из раствора".

Наряду с этим установлено, что выход по току при возрастании его плотности в процессе анодного растворения титановых сплавов в хлорид-

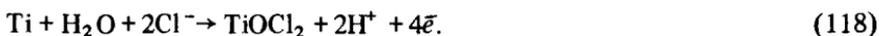
перхлоратных электролитах возрастает. Объясняется это тем, что при низких плотностях тока потенциалопределяющими ионами являются хлор-ионы, а при высоких — перхлорат-ионы. В практическом плане анодное растворение титана в хлорид-перхлоратных растворах сопровождается большой локализацией, направленностью и имеет малую рассеивающую способность. Этим обусловлена высокая точность электрохимической обработки изделий из титана и его сплавов.

Еще к большему ускорению процесса анодного растворения титана приводит использование неводных и водно-органических растворителей.

Удельный съем титана в спиртовом растворе (96 % C_2H_5OH) перхлората натрия в 2,5 раза выше, чем в водных растворах галидных солей и в 1,3 ÷ 1,4 раза выше, чем в водном хлорид-перхлоратном растворе оптимального состава. При этом эффективная валентность окисления титана составляет $n_{эф} = 1,4$.

Увеличение количества воды в электролите приводит к прогрессивному снижению удельной скорости съема, вплоть до значений, характерных для водных растворов. Добавление хлор-ионов в водно-спиртовой раствор перхлората натрия также снижает удельный съем металла. Последнее связано с адсорбционным вытеснением растворителя с поверхности электрода хлорид-ионами и подтверждает участие молекул растворителя, в частности воды, в анодной реакции растворения титана.

Анализ многочисленных исследований кинетики анодного растворения титана в водных хлоридных растворах дает основание считать итоговим следующий механизм:



Поверхностный оксихлорид титана подвергается полному гидролизу



с последующей возможной дегидратацией гидроксида титана и образованием диоксида титана:



Обобщая изложенное, можно смело утверждать следующее. Анодное растворение металлов в водных щелочных и в водных растворах нейтральных (средних) солей характеризуется непосредственным участием в электродной реакции, соответственно, гидроксид-ионов и анионов солей и сопровождается предшествующей адсорбцией этих анионов на электроде с образованием поверхностных соединений вследствие адсорбционного взаимодействия с металлической поверхностью. Однако устойчивость этих адсорбционных соединений на поверхности непереходных и переходных металлов различна. Она обусловлена в значительной

мере электронным строением металлов. Хемосорбционное взаимодействие у металлов с незавершенными *d*-подуровнями с анионами электролита много больше, чем у *S*-элементов, и, по-видимому, связано в первом случае с образованием донорно-акцепторной связи (В.М. Григорьев, В.В. Экилик, 1978).

При адсорбции анионов на поверхности переходных металлов анионы электролита выступают как доноры, а металлические ионы решетки — как акцепторы электронов.

Характер адсорбционных поверхностных комплексов и прочность связи их с электродом наряду с природой металла зависят от природы электролита и анионов. Перенос заряда на электрод обычно осуществляется с отрицательно заряженных анионных комплексов металла. Степень адсорбции молекул воды на электроде определяется наряду с гидрофильностью металла и концентрацией раствора электролита.

Если прочность связи металл — анион в поверхностных комплексах достигает прочности связи в соответствующих индивидуальных соединениях, то поверхностный комплекс может переходить в раствор.

Влияние pH на скорость растворения металлов проявляется, по-видимому, непосредственно через гидролиз поверхностных адсорбционных комплексов как соединений, составленных слабым основанием и сильной кислотой.

Анодное растворение металлов в растворах нейтральных солей так же, как и в щелочах, многостадийный гетерогенный процесс, состоящий из ряда последовательно-параллельных электрохимических и химических реакций. Последняя стадия этого процесса, независимо от природы металла и комплекса, всегда связана с гетерогенной химической реакцией между слаборастворимым адсорбционным комплексом металла и анионом электролита, приводящей к образованию хорошо растворимых ионных соединений. При относительно высоких анодных потенциалах последняя стадия становится лимитирующей из-за малой скорости доставки анионов в зону реакции или отвода растворимых продуктов реакции в глубь раствора.

Иногда замедленный ионный массоперенос в пленках, покрывающих растворяющийся анод, начинает сдерживать анодное растворение металла или сплава. При этом в потенциостатическом режиме наблюдается линейная зависимость между предельной плотностью тока и корнем квадратным из скорости наложения потенциала. Увеличение скорости перемешивания всегда влияет на плотность тока растворения в пассивном состоянии, обычно увеличивая его. Это свидетельствует о том, что пленки, от которых зависит пассивация, всегда содержат в своем составе анионы, входящие в состав раствора. Растворимость их зависит от скорости потока, чего нельзя сказать о чисто оксидных пленках. В пассивном состоянии металла гидроксиды дегидратируются и превращаются в оксиды металлов.

Применение интенсивной вынужденной конвекции в ряде случаев предотвращает солевую пассивацию металлических анодов.

Диффузионно-миграционные ограничения сопровождаются процессами анодного растворения металлов в широком диапазоне анодных потенциалов и лишь при малых анодных потенциалах процесс осуществляется в кинетической и смешанной областях.

Использование метода, создающего интенсивную вынужденную конвекцию (метода жидкой манжетки), позволяет существенно расширить область потенциалов, в которой действуют законы электрохимической кинетики, и установить тонкий механизм анодного растворения металлов. В условиях высокоразвитой турбулентности ($Re = 4 \cdot 10^5$) предельная плотность тока пропорциональна линейной скорости потока. При линейной скорости потока до 50 м/с можно интенсифицировать процессы анодного растворения металлов, протекающие в диффузионной области и ускорить их в 15–20 раз, если массообмен совершается в жидкой фазе.

Вопросы для самопроверки

1. Каков механизм растворения металлов в водных растворах электролитов?
2. Как определяется лимитирующая стадия многостадийного процесса?
3. В чем суть полиповерхностного механизма окисления тугоплавких металлов?
4. Как определить механизм растворения металла с помощью метода жидкой манжетки?
5. Какова причина пассивации металлов? Как различные факторы влияют на процесс пассивации?
6. Какова размерность константы скорости растворения, если это реакция первого порядка?
7. Как критический ток растворения в диффузионной области связан со скоростью вращения жидкой манжетки?
8. До какой степени окисления растворяется молибден в растворах нейтральных солей?
9. Как изменяется эффективная валентность циркония при его анодном растворении в растворах хлоридов с ростом анодного потенциала?
10. Что называется солевой пассивацией металла?

Глава III. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛА НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СКОРОСТЬ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ

§ 1. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОРАСТВОРЕНИЯ НЕКОТОРЫХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ

Анодное растворение твердого металла происходит неравномерно. Это обусловлено, главным образом, энергетической неоднородностью поверхности твердого тела. Атомы металла, находящиеся на концевых ступеньках неполных рядов неукомплектованных поверхностных плоскостей решетки, менее прочно связаны с металлической решеткой. Они плотнее окружены молекулами растворителя и адсорбирующимися на них анионами, способствующими ионизации металла. Таких участков "излома" или "выступов" на кристаллической грани гораздо меньше, чем нормально упакованных узлов, но зато энергия активации растворения у них гораздо ниже.

Поверхность поликристаллического металла имеет сложный микрорельеф. Он образован кристаллическими гранями — плоскостями различных кристаллографических индексов, пересекающимися друг с другом. Прочность связи атомов металла на гранях, ребрах и в вершинах телесных узлов различна. Она уменьшается, равно как и энергия активации, в указанном ряду.

Однако структура грани металла влияет на скорость растворения и анодное растворение этого металла. Энергия связи атомов на гранях разных кристаллографических индексов различна. Вследствие этого, даже в идеальном кристалле, скорость растворения граней различных кристаллографических индексов одного металла должна быть разной.

На анизотропии скорости коррозии кристаллографических граней разного индекса основан метод избирательного травления, используемый для выявления точек выхода дислокаций. Так, например, значения плотности тока коррозии граней α -фазы кобальта в 1 н. растворе H_2SO_4 с ориентациями (1010), (1120) и (0001) относятся как 20:4:1. Различие в скоростях коррозии граней Zn (0001) и Zn (1120) еще больше, так как анизотропия здесь существеннее: отношения c/a для цинка и кобальта составляют 1,86 и 1,63 соответственно. Если же сравнивать кристаллические решетки разных сингоний одного металла, то различие становится более значимым. Скорость коррозии α -фазы кобальта в 1 н. растворе H_2SO_4 примерно в 40 раз выше, чем β -фазы.

При изучении анодного растворения монокристаллических электродов были отмечены заметные различия в скоростях растворения отдель-

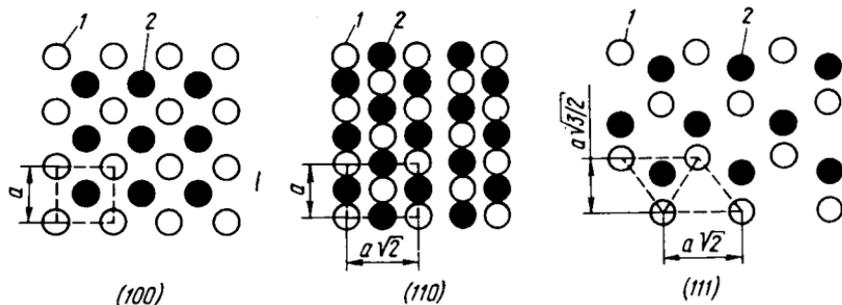


Рис. 21. Строение плоскостей куба (100), ромбододекаэдра (110) и октаэдра (111) объемноцентрированной кубической решетки:
 1 – наружный слой атомов; 2 – второй слой, лежащий глубже

ных кристаллографических граней меди, серебра, никеля, кобальта, железа и других металлов.

Главной причиной, обуславливающей различную скорость растворения граней различных кристаллографических ориентаций, является разная плотность упаковки атомов в этих гранях или, что то же самое, различная ретикулярная плотность граней ρ . Чем она выше, тем меньше ее свободная удельная поверхностная энергия σ . И, наоборот, наиболее рыхлая грань обладает наибольшей удельной поверхностной энергией.

Смолуховский и Странский при расчете удельной поверхностной энергии грани σ учитывают геометрические параметры: длины связи с соседями первого, второго и третьего порядка и число этих соседей.

Так, в о.ц.к. решетке, которая присуща таким тугоплавким редким металлам, как молибден, вольфрам и ванадий, имеются три основные грани: (100), (110) и (111). Грань ромбододекаэдра (110) является наиболее плотноупакованной (рис. 21). Ретикулярная плотность плоскостей куба – (100), ромбододекаэдра (110) и октаэдра (111) растет в ряду: $\rho(111) < \rho(100) < \rho(110)$. Если плотность упаковки грани (110) принять за единицу (абсолютная величина составляет $1,4 \cdot 10^{15}$ атомов/см²), то у грани (100) она равна 0,71, а у грани (111) составляет 0,41.

На наиболее плотноупакованной плоскости (110) у каждого атома шесть ближайших соседей первого порядка с наименьшим расстоянием $0,87a$, где a – постоянная кристаллической решетки ($a_w = 0,316$ нм; $a_{Mo} = 0,314$ нм; $a_v = 0,316$ нм). Удельная поверхностная энергия грани (110) применительно к вольфраму составляет $\sigma = 5,5 \cdot 10^{-10}$ Дж/см². Наиболее рыхлая грань о.ц.к. решетки – (111) – имеет четыре ближайших соседа первого порядка с наименьшим расстоянием между ними

1,41 а и удельной поверхностной энергией применительно к вольфраму $\sigma = 6,69 \cdot 10^{-4}$ Дж/см².

Таким образом, при прочих равных условиях, чем меньше число ближайших соседей у атома и больше расстояние между атомами (длина связи), тем выше удельная поверхностная энергия.

Значения удельной поверхностной энергии граней коррелируют со значениями работы выхода электрона ω^e . Для о.ц.к. решетки экспериментально определенные значения работы выхода для различных граней монокристаллов составили ряд: $\omega^e(111) < \omega^e(100) < \omega^e(110)$..

Следовательно, чем меньше удельная поверхностная энергия грани, тем выше для нее работа выхода электрона.

Удельная поверхностная энергия грани определяется работой отрыва цепочки атомов, расположенных на этой грани, с учетом энергии связей ψ_1, ψ_2, ψ_3 и т.д. с числом атомов n_1, n_2, n_3 первых, вторых, третьих и т.д. ближайших соседей, находящихся на расстояниях r_1, r_2, r_3 и т.д.

Измерение σ крайне затруднено, а расчет до численных величин невозможен, так как в общем случае нам неизвестны ψ_1, ψ_2, ψ_3 и т.д.

Вследствие этого удобно пользоваться величиной относительной удельной поверхностной энергии грани σ' , которая однозначно связана с σ .

Действительно, с достаточной точностью для расчета σ можно ограничиться лишь величинами ψ_1, n_1 и r_1 , так как энергия связи убывает пропорционально шестой степени расстояния. Расстояние до первых ближайших соседей r_1 легко связать с постоянной кристаллической решетки a . Следуя теории Странского, умножением σ на отношение a^2/ψ_1 , представляющее некоторую константу для данного кристалла, легко рассчитать $\sigma' = \sigma \cdot (a^2/\psi_1)$.

Значения σ' , характеризующие относительную поверхностную энергию некоторых основных плоскостей о.ц.к. решетки, приведены в табл. 4.

Изменения σ' для различных кристаллографических граней симбатны с изменениями σ для тех же граней: $\sigma'(111) > \sigma'(100) > \sigma'(110)$ и коррелируют с экспериментально измеренными значениями σ . Параметр σ' дает полную информацию с поверхностной энергии различных кристаллографических граней монокристаллов.

Таблица 4. Значения σ' для о.ц.к. решетки ($\alpha = 27/64 = 0,42$;
 $\beta = 27/512 = 0,053$)

h, k, l	σ'
(110)	$\sqrt{2}(1 + \alpha + 3\beta) \approx 2,23$
(100)	$2 + \alpha + 4\beta \approx 2,63$
(111)	$(1 + \alpha + 2\beta)\sqrt{3} \approx 2,65$

Приведенные рассуждения справедливы для монокристаллов с кристаллической решеткой любой сингонии.

Анизотропия свойств граней различной ориентации одного металла проявляются как в термодинамических характеристиках, так и кинетических.

В этом смысле не может быть равновесия между разными гранями одного монокристалла, как не может быть равновесия между раствором и его растворителем. Всегда наблюдаются различия в значениях стационарных потенциалов граней разных индексов одного металла в одном и том же растворе электролита при одинаковых экспериментальных условиях.

Так, например, стационарные потенциалы для граней трех основных ориентаций вольфрама (о.ц.к. решетка) в 0,25-м. растворе КОН при 20°C в момент погружения в раствор различаются на 170 мВ и составляют ряд $\varphi(111) < \varphi(100) < \varphi(110)$. Плоскость куба меди (г.ц.к. решетка) в растворе из медного купороса и серной кислоты имеет более положительный потенциал, чем плоскость октаэдра.

Таким образом, во всех случаях стационарный потенциал наиболее рыхлой грани, т.е. грани с наименьшей ретикулярной плотностью, имеет более отрицательные значения, чем стационарный потенциал грани, характеризующейся большей ретикулярной плотностью, в том же растворе. Это отмечено в тех случаях, когда металл при взаимодействии с раствором дает легкорастворимые продукты. Если же продукты растворения малорастворимы, то наблюдается обратная картина — ряд обращается.

Значительная анизотропия потенциалов нулевого заряда граней была установлена для монокристаллов золота, серебра, меди, цинка, висмута. Так, различия между значениями потенциалов нулевого заряда (ПНЗ) граней монокристаллов цинка (плотная гексагональная упаковка — г.п.у.) составляет $\sim 0,1$ В. Во всех случаях с уменьшением ретикулярной плотности граней наблюдается сдвиг ПНЗ в отрицательную область, что совпадает с результатами расчета работы выхода электрона для отдельных кристаллографических граней указанных монокристаллов. Результаты измерений работы выхода с граней различных кристаллографических индексов тугоплавких металлов полностью подтвердили теоретические расчеты (табл. 5). Более плотноупакованной грани свойственна и большая работа выхода электрона. Потенциалы нулевого заряда φ_N (точнее, нулевые точки металла) связаны с работой выхода ω^e

$$\varphi_N = \omega^e/F - 4,7, \quad (121)$$

где F — число Фарадея.

Для граней W (110) и W (111) разница ПНЗ составляет 0,9 В; при этом ПНЗ имеет даже разные знаки.

Опыты подтверждают, что различие в значениях ПНЗ граней разных

Таблица 5. Анизотропия работы выхода некоторых тугоплавких металлов с различных кристаллографических плоскостей, эВ

Металл	Индекс грани							
	(110)	(112)	(100)	(111)	(116)	(0001)	(10 $\bar{1}$ 0)	(11 $\bar{2}$ 4)
	О. ц. к. решетка							
Тантал	4,80	—	4,15	4,00	—	—	—	—
Ниобий	4,80	4,47	4,00	3,88	—	—	—	—
Ванадий	5,00	—	4,46	4,19	3,95	—	—	—
Молибден	5,00	4,55	4,40	4,10	—	—	—	—
Вольфрам	5,27	—	—	4,37	—	—	—	—
	Г. ц. к. решетка							
Никель	4,84	—	5,2	5,56	—	—	—	—
Иридий	4,85	—	5,5	—	—	—	—	—
	Г. п. у. решетка							
Рутений	—	—	—	—	—	5,4	5,14	4,52

индексов ведет к анизотропии адсорбционных свойств разных кристаллографических граней и, в первую очередь, свободной энергии адсорбции ионов электролита и молекул воды. Обычно грань, имеющая минимальную ретикулярную плотность, характеризуется максимальной адсорбционной способностью.

Однако в зависимости от того, что используют в качестве адсорбата и какова растворимость вновь образованных поверхностных адсорбционных комплексов, скорость растворения (в том числе и анодного растворения) грани с наименьшей ретикулярной плотностью может быть либо самой большой, либо самой малой. Так, например, грань Мо (111) в водных растворах КОН в отличие от грани W (111) характеризуется наиболее положительным стационарным потенциалом среды

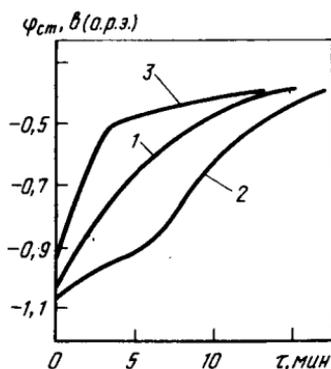


Рис. 22. Влияние кристаллографической ориентации молибдена на скорость установления стационарного потенциала в 0,25-м. КОН при 20°C:

1 — Мо (100); 2 — Мо (110); 3 — Мо (111)

граней Mo (100), Mo (111) и Mo (110) (рис. 22). Это вызвано тем, что на поверхности молибдена адсорбируются как ионы гидроксида, так и молекулы воды. Однако конкурирующая адсорбция гидроксид-ионов и молекул воды ведет к преимущественной адсорбции последних. Это связано с бóльшей гидрофильностью поверхности молибдена, чем вольфрама. Адсорбционные малорастворимые гидрокомплексы молибдена более прочно связаны с плоскостью Mo (111) и в большей степени ее пассивируют, т.е. облагораживают.

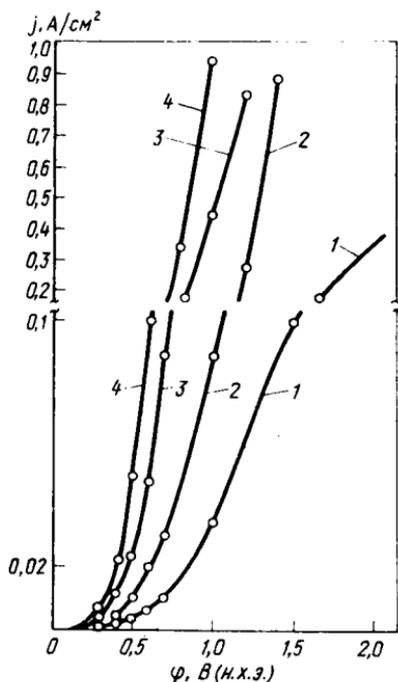
Часто полагают, что грани с наибольшей относительной удельной поверхностной энергией сильнее всего адсорбируют чужеродные частицы. Однако это верно лишь в том случае, если адсорбированные частицы имеют сечение, примерно равное сечению атомов металла. Если же размеры адсорбированных частиц велики, но связь определяется числом ближайших соседей, то адсорбированный слой будет связан более прочно на гранях с большей ретикулярной плотностью, т.е. с меньшей относительной поверхностной энергией, так как в этом случае адсорбированная частица войдет в контакт с большим числом атомов металла.

Поскольку необходимым условием анодного растворения любого металла является предварительная адсорбция анионов или молекул растворителя на поверхности этого металла, которые вступают в адсорбционные

взаимодействия с катионами решетки, то становится понятным факт различной скорости растворения различно ориентированных граней одного металла.

При изучении анодного растворения монокристаллических металлов были отмечены заметные различия в скоростях растворения отдельных кристаллографических граней Ag, Ni, Co, Fe, Cu и других металлов. В большинстве случаев для граней с меньшей ретикулярной плотностью были характерны более высокие значения скорости анодного растворения. Однако это наблюдается не всегда.

Рис. 23. Влияние кристаллографической ориентации на плотность тока j циркония в 0,5-м. растворе NaCl при $v = 40$ мВ/с, $n_{э,д} = 2400 \text{ мин}^{-1}$, $t = 24^\circ\text{C}$: 1 – поликристалл; 2 – грань (0001); 3 – грань (10 $\bar{1}$ 0); 4 – грань (11 $\bar{2}$ 0)



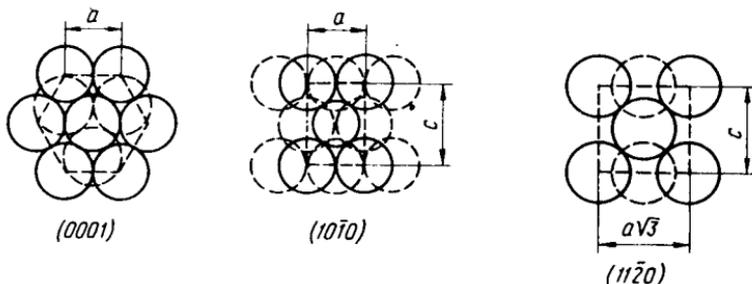


Рис. 24. Строение плоскости базиса (0001), призмы первого типа (1010), призмы второго типа (1120) гексагональной плотноупакованной решетки. Сплошные окружности – наружный слой атомов; пунктир – второй слой, лежащий глубже

Приведем некоторые экспериментальные данные по кинетике анодного растворения монокристаллов тугоплавких металлов. Растворение грани W (111) в щелочи в диапазоне концентраций $0,03 \div 1$ моль/кг H_2O и температур $20 - 60^\circ$ в зоне активного растворения металла происходит с большей скоростью, чем граней W (100) и W (110): $i_{(111)} > i_{(100)} > i_{(110)}$. Это справедливо как в кинетической, так и в диффузионной области. Так, при $\varphi_a = -0,2$ В (о.р.э.) скорость растворения грани W (111) в 0,25-м. растворе КОН в пять раз больше, чем грани W (110). То же наблюдается и при растворении циркония в хлоридных растворах (рис. 23). Наибольшая скорость растворения присуща грани Zr (1120), а наименьшая – Zr (0001). Следует учесть, что ретикулярная плотность этой решетки составляет ряд: $\rho(0001) > \rho(1010) > \rho(1120)$ (рис. 24). Однако для граней Mo (100) и Mo (110), так же как и для граней V (100) и V (110), при растворении Mo и V в щелочи наблюдается инверсия ряда. Скорость растворения грани (110) в одних и тех же условиях больше скорости растворения грани (100), хотя ретикулярная плотность грани (110) больше, чем грани (100). Для молибдена это вызвано большей дефектностью грани Mo (110) по сравнению с гранью Mo (100). Плотность дислокаций на грани Mo (110) составляет $6,3 \times 10^4$ см⁻², а на грани Mo (100) – только $5,0 \cdot 10^4$ см⁻². Для грани V (100) при $20^\circ C$ в 0,15-м. КОН константа скорости растворения при $\Delta\varphi_a = 0,8$ В составляет $1,9 \cdot 10^{-3}$ см/с, а для плоскости V (110) в тех же условиях $2,9 \cdot 10^{-3}$ см/с. Надо также учесть, что в о.ц.к. решетке плоскость (100) является сингулярной поверхностью, зеркально отражающей свет. Особенность сингулярных поверхностей состоит в том, что они являются совершенно гладкими в атомарном масштабе и не имеют ступенек. Вследствие этого сингулярная поверхность в отличие от вичинальной и несингулярной¹ наиболее устойчива к растворению.

¹ Вичинальная и несингулярная представляют собой не идеально плоские поверхности, на которые накладываются ступени (террасы).

Таблица 6. Значения константы a , B , уравнения Тафеля при анодном растворении монокристаллов Mo , W и V в 0,25-м. растворе КОН при 20°C

Индекс грани h, k, l	W	Mo	V
111	1,24	1,19	1,07
100	1,32	1,30	1,15
110	1,36	1,22	1,28

В кинетической области анодного растворения различные грани монокристаллов W , Mo , V имеют различные кинетические параметры. Особенно различаются значения константы a уравнения Тафеля (табл. 6).

Плотности тока обмена на разных гранях одного металла различаются почти на порядок и наименьшим перенапряжением характеризуется грань (111).

Эффективные значения энергии активации анодного растворения различных граней монокристалла неодинаковы. Грань (110) у Mo и V характеризуется меньшей энергией активации (на ~ 8 кДж/г-атом), чем грань (100). Это вызвано большей дефектностью грани (110) по сравнению с базисной. Известно, что энергия активации реакции ионизации атомов, расположенных на недостроенных концевых ступеньках, на ступеньках сдвига и ступеньках дислокаций меньше, чем энергия активации растворения атомов из совершенной решетки. Так, по данным Вермильи энергии активации процесса ионизации атомов меди со ступеньки дислокации, из места пересечения дислокации с поверхностью металла и из идеальной кристаллической решетки находятся в соотношении 1 : 3 : 5. Таким образом, наиболее дефектная грань имеет наименьшую энергию активации анодного растворения. Кинетические параметры растворения монокристаллов некоторых тугоплавких металлов приведены в табл. 7.

Обычно наблюдаются тривиальные закономерности: чем меньше энергия активации, тем больше скорость растворения. Однако грань W (111), обладая наибольшей скоростью растворения, характеризуется и самой большой энергией активации (рис. 25). Повышенная $A_{эф}$ у грани W (111) обусловлена, по-видимому, повышенной электронной плотностью у ядер атомов этой грани. Подобная ситуация — максимальная скорость при максимальной энергии активации — возможна лишь в том случае, если предэкспоненциальный множитель B уравнения Аррениуса $j = B \exp(-A/RT)$ превосходит экспоненциальный. Иначе говоря, наблюдается компенсационный эффект. Большое значение множителя B обусловлено существенным вкладом энтропии активации переходного состояния при электрорастворении плоскости W (111). Последнее связано, по-видимому, с большой разрыхленностью активированного комплекса на грани с наименьшей ретикулярной плотностью.

Таблица 7. Некоторые характеристики граней различных индексов редких металлов и их кинетические параметры анодного растворения W, Mo, V в 0,2-м. растворе КОН при 293 К, $\rho_{\text{эд}} = 2400 \text{ мин}^{-1}$ и Zr в 0,5-м. растворе NaCl при 297 К, $\rho_{\text{эд}} = 2400 \text{ мин}^{-1}$

Металл и индекс грани	$\omega\phi$, кДж/моль	$\rho \cdot 10^{-15}$, ат/см ²	$\varphi_{\text{Н}}, \text{В}$ (н.в.э.)	a, В	b, В	β	A _{эф} , кДж/моль	$\varphi_{\text{Cl}}, \text{В}$
W(100)*1	472,8	1,00	+0,2	1,32	0,15	0,39	30*3	-0,68
W(110)*1	501,7	1,42	+0,6	1,36	0,14	0,40	23*3	-0,60
W(111)*1	424,5	0,58	-0,3	1,24	0,14	0,41	33,5*3	-0,77
Mo(100)*2	424,5	1,01	-0,3	1,30	0,25	0,23	46*3	-1,02
Mo(110)*2	472,8	1,43	+0,2	1,22	0,23	0,25	21*3	-1,05
Mo(111)*2	395,6	0,585	-0,6	1,19	0,27	0,21	16,8*3	-0,98
V(100)	385,9	1,08	-0,7	1,15	0,24	0,23	54,5*4	-0,65
V(110)	424,5	1,53	-0,3	1,28	0,27	0,20	50,0*4	-0,55
Zr(0001)	434,2	1,11	-0,2	0,82	0,21	0,28	42*5	-0,70
Zr(1010)	376,3	0,61	-0,8	0,76	0,25	0,23	33,5*5	-0,77
Zr(1120)	347,3	0,35	-1,1	0,70	0,27	0,22	30*5	-0,85

*1 Поверхностная энергия (σ , Дж/см²) для различных граней вольфрамов соответственно равна (100) - $6,43 \cdot 10^{-4}$; (110) - $5,51 \cdot 10^{-4}$; (111) - $6,69 \cdot 10^{-4}$.

*2 Плотность дислокаций для граней молибдена (100), (110), (111) соответственно равна $5 \cdot 10^4$; $6,3 \cdot 10^4$; $7,7 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$.

*4 При $\Delta\varphi_a = 0,4 \text{ В}$.

*5 При $\Delta\varphi_a = 0,2 \text{ В}$.

*6 При $\Delta\varphi_a = 0,85 \text{ В}$.

*7 Данные для W, Mo и V приведены относительно о.р.э., для Zr - относительно н.х.э.

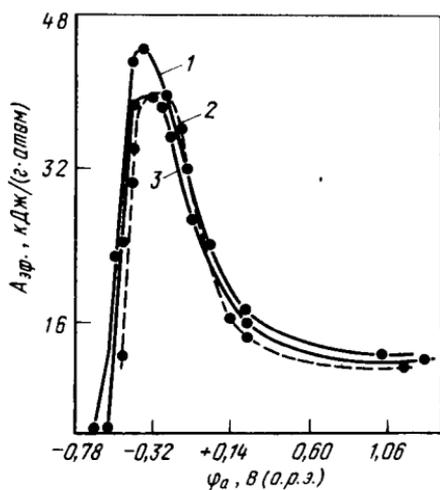


Рис. 25. Зависимость эффективной энергии активации $A_{эф}$ электрорастворения W от анодного потенциала φ_a для граней различных кристаллографических ориентаций в 0,25-м. КОН при $n_{э,д} = 2850 \text{ мин}^{-1}$:
 1 – $W(111)$; 2 – $W(110)$; 3 – $W(100)$

С ростом анодного потенциала электрорастворение металлов лимитируется процессами массопереноса. Обычно медленными становятся процессы массопереноса в твердых поверхностных слоях – пленках, так как ограничения массопередачи в жидкой фазе удается снять или существенно уменьшить, применяя соответствующие гидродинамические режимы.

Поверхностные диффузионно-миграционные процессы зависят от структуры поверхности. Иными словами, структура грани монокристалла влияет на поверхностную диффузию и миграцию, за счет которых осуществляется массоперенос. Однако такое влияние значительно меньше, чем в кинетической области.

На более рыхлых гранях скорость анодного процесса, лимитируемого массопереносом, выше, чем на гранях с большей ретикулярной плотностью. Между скоростью процесса и ретикулярной плотностью наблюдается антибатная зависимость. Эффекты эти составляют лишь несколько десятков процентов. Потенциал начала пассивации (Mo, V) зависит от ориентации кристаллографических граней и для о.ц.к. решетки составляет ряд: $\varphi_n(110) > \varphi_n(100) > \varphi_n(111)$, что согласуется с потенциалом адсорбции пассивирующих ионов. Плотность тока пассивного растворения мало зависит от индекса грани, но потенциал питтингообразования (потенциал перепассивации φ_d , см, рис. 1), т.е. протяженность пассивного участка поляризационной кривой, зависит от индекса грани. Наиболее плотноупакованной грани соответствует наибольший потенциал питтингообразования. Такие же результаты наблюдаются и для кристаллических решеток других сингоний. Например, Швабе отмечает это для металлов г.ц.к. решетки (растворение монокристаллов никеля в

нитратно-хлоридных растворах). Это имеет большое практическое значение, так как грань с наибольшей плотностью атомов обладает наименьшей склонностью к питтинговой коррозии.

§ 2. ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ МЕТАЛЛА НА ЕГО АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ. РОЛЬ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Итак, в энергетическом отношении поверхность чистого металла всегда неоднородна, что экспериментально доказывается методом экзoeлектронной эмиссии.

Анодное растворение металла (как и химическое) происходит неравномерно, преимущественно на активных участках поверхности с меньшей энергией активации растворения (Хор, 1968). Пластическая деформация увеличивает плотность активных участков на поверхности и приводит, таким образом, к увеличению скорости его анодного растворения. Иными словами, механические воздействия ведут к нарушению кристаллической решетки металла и к увеличению ее несовершенств. Общеизвестно, что коррозионная стойкость у деформированных металлов снижается. Экспериментально установлено преимущественное растворение металла в местах выхода дислокаций на поверхность, по границам зерен и блоков мозаики. Деформация ведет к росту плотности дислокаций. Атомы примесей собираются в виде "атмосферы" (Коттрел, 1975) вокруг дислокаций, существенно увеличивая скорость коррозии металла.

Считают, что у деформированного металла более низкая работа выхода электрона (Г. В. Акимов, 1947). Классическими работами по растворению железа в водных растворах серной кислоты доказано (Лоренц, Эйхорн, 1968), что механизм анодного растворения металла зависит от структуры и плотности дефектов кристаллической решетки металла.

Рост скорости растворения металла при пластической деформации может быть объяснен также следующим. Увеличивая плотность дислокаций, пластическая деформация ведет к увеличению адсорбции молекул растворителя и анионов на поверхности металла. В результате возрастает число адсорбционных поверхностных комплексов атом металла — анион в единицу времени, а следовательно, и скорость разрушения кристаллической решетки металла.

Однако вследствие несовершенств кристаллического строения типа дислокаций к усилению локального растворения металла в местах пересечения дислокаций с поверхностью металла (окрестности выхода краевых дислокаций) ведут и упругая деформация металла (при напряжениях сдвига), и пластическая. Это так называемые очаги локального плавления, т. е. места преимущественного растворения металла:

Повышение скорости растворения деформированного металла связывают с накоплением в нем потенциальной энергии, проявляющейся в виде остаточных напряжений (С. И. Губкин, 1947). Относительно причин влияния остаточных напряжений на коррозионное поведение металла существуют две точки зрения:

1) снижение термодинамической устойчивости металла; 2) нарушение защитных свойств оксидных пленок вследствие их растрескивания.

О термодинамическом состоянии металла можно судить по величине его равновесного электродного потенциала, сдвиг которого в сторону более отрицательных значений указывает на повышение термодинамической неустойчивости и на увеличение склонности металла к растворению.

Так, холоднокатаная медь со степенью деформации 80 % получает приращение потенциальной энергии $\sim 0,03 - 0,05$ кДж/г, а холоднокатаная коррозионностойкая хромо-никелевая сталь типа 18-8 — порядка 5–10 Дж/г. Согласно расчетам, это соответствует смещению равновесного потенциала в отрицательную сторону для меди на 0,01, а для стали — на 1,2–2,5 мВ. Такие малые величины смещения равновесного электродного потенциала позволяют утверждать, что экспериментально наблюдаемое разблагораживание металла и ускорение коррозионного процесса после его деформирования лишь в малой степени определяются изменением термодинамической устойчивости металла, а главным образом, на него влияет разрушение защитных оксидных пленок.

Указанные термодинамические расчеты сделаны при допущении равномерного распределения напряжений в металле. Известно, что процесс пластической деформации поликристаллических металлов вследствие беспорядочной ориентировки кристаллографических направлений кристаллов и анизотропии их свойств неоднороден и сопровождается локализацией пластической деформации в определенных очагах течения. Это явление приводит к неодинаковому распределению остаточных микро- и субмикроструктурных изменений в различных слоях металла.

Рентгенографические исследования показывают, что энергия искривления кристаллической решетки при пластической деформации металла распределяется по объему очень неравномерно: около 99 % остаточной энергии деформации сосредоточивается в тонких слоях возле плоскостей сдвига, охватывающих лишь 2–3 % общего числа атомов. Здесь искривление решетки чрезвычайно велико и энергия деформации достигает 20–40 кДж/моль. Это превращает зону металла возле дислокаций и плоскостей сдвига в наиболее активные места при взаимодействии металла с внешней средой.

Электродный потенциал отожженного железа Армко после деформации растяжением в области выхода плоскостей скольжения на поверхность зерна на 20 мВ отрицательнее, чем потенциал области этого же зерна, свободной от линий скольжения.

Таким образом, влияние пластической деформации на коррозионные

процессы заключается не в усилении общей коррозии, а в значительном увеличении электрохимической неоднородности металла, приводящей к локальному его растворению.

При обработке металлов давлением наряду с изменением размеров зерен и их формы происходит поворот кристаллографических осей отдельных зерен в пространстве. С развитием пластической деформации направления кристаллографических осей отдельных зерен сближаются. В результате кристаллографические оси получают преимущественную ориентировку в каком-то одном направлении, которую называют текстурой.

Текстура металла также значительно влияет на его химическую активность вследствие различной конфигурации связей поверхностных атомов на разных кристаллографических гранях. Чем выше степень деформации, тем совершеннее текстура. Особенно интенсивная ориентировка происходит в направлении прокатки, что обуславливает резкое увеличение скорости процесса растворения.

Увеличение скорости процесса электрорастворения пластически деформированного металла связано также с проявлением механохимического эффекта (Э.М. Гутман, 1967), заключающегося в том, что скорость анодного растворения металла в кинетической области возрастает в $\exp(V\Delta P/RT)$ раз, химический потенциал металла возрастает на $V\Delta P$ (Дж) независимо от знака пластической деформации, а равновесный потенциал электрода соответственно уменьшается (сдвигается в катодную область) на $V\Delta P/zF$ (В). Здесь V — мольный объем металла; ΔP — избыток давления деформации, испытываемого металлом; остальные обозначения — прежние.

Исследование влияния степени деформации на стационарный потенциал и скорость анодного растворения ряда металлов в растворах кислот показало следующее. С ростом степени деформации до $\epsilon = 20\%$ стационарный потенциал металла смещается в катодную область на величину, определяемую уравнением

$$\Delta\varphi = (RT/zF) \ln \rho' / \rho, \quad (122)$$

где ρ' — плотность дислокаций в поверхностном слое деформированного металла; ρ — плотность дислокаций в поверхностном слое отожженного металла.

Плотность тока растворения с ростом степени деформации возрастает (рис. 26). Скорость растворения холоднокатаного железа Армко растет прямо пропорционально степени деформации (рис. 27, кривая 3). Скорость растворения никеля и сталей растет до $\epsilon = 50\%$, при этом с ростом степени деформации темп нарастания скорости растворения снижается (рис. 27, кривые 1, 2, 4).

На рис. 28 показано влияние степени деформации на плотность дисло-

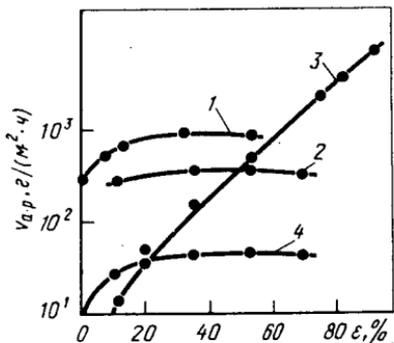
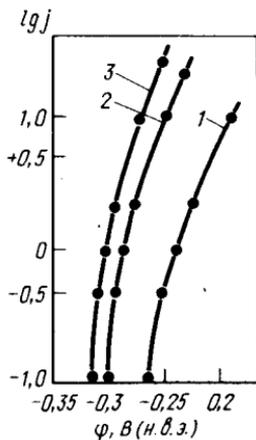


Рис. 26. Анодные потенциостатические поляризационные кривые стали 08кп в 0,1-н. H_2SO_4 при $t = 25^\circ C$ и разной степени деформации ϵ , %:
1 - 0; 2 - 22; 3 - 52

Рис. 27. Влияние степени деформации ϵ на скорость анодного растворения $\nu_{a.p}$ металла в потенциостатических условиях:

1 - никель, $\Delta\varphi_a = 0,02$ В, 1-н НСl, $100^\circ C$; 2 - хромистая сталь, $\Delta\varphi_a = 0,2$ В, 1-н. H_2SO_4 , $25^\circ C$; 3 - железо Армко, $\Delta\varphi_a = 0,1$ В, 1-н. H_2SO_4 , $25^\circ C$; 4 - сталь X8CrMoTi17, $\Delta\varphi_a = 0,23$ В, 1-н. H_2SO_4 , $25^\circ C$

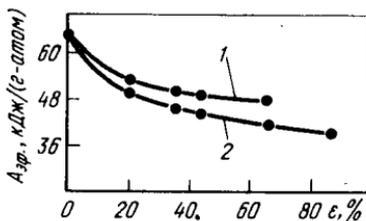
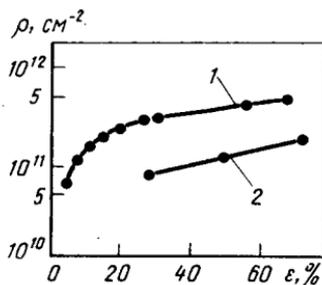


Рис. 28. Влияние степени деформации ϵ на плотность дислокаций ρ в металле:
1 - железо Армко; 2 - медь

Рис. 29. Влияние степени деформации ϵ и режимов прокатки на эффективную энергию активации $A_{эф}$ электрорастворения железа Армко в 1-н. H_2SO_4 при $\varphi_a = -0,175$ В (н.в.э.)

1 - прокатка в один проход; 2 - дробная прокатка

каций в металле. Ход зависимости плотность дислокаций — степень деформации аналогичен зависимости скорость растворения — степень деформации.

Энергия активации анодного растворения деформированных металлов ниже, чем недеформированных. При этом с ростом степени деформации при прочих равных условиях $A_{эф}$ уменьшается (рис. 29). Уменьшение $A_{эф}$ с ростом ϵ при дробной прокатке происходит в большей мере, чем при прокатке за один проход (Л. И. Гурский, В. А. Зеленин, 1982).

Деформированный металл легче переходит в пассивное состояние, чем отожженный. Иначе говоря, потенциал начала пассивации у деформированных металлов более отрицателен, чем у отожженных, а плотность тока устойчивой пассивации у деформированных металлов значительно меньше, чем у отожженных.

Было показано, что плотность тока пассивации $i_{пас}$ и потенциал начала пассивации $\varphi_{пас}$ увеличиваются обратно пропорционально количеству дефектов. Это можно объяснить тем, что пассивные участки возникают в первую очередь на дефектах кристаллической решетки поверхностного слоя металла, как наиболее активных адсорбционных центрах поверхности. Интенсификация процессов адсорбции ионов электролита и молекул растворителя на поверхности деформированного металла приводит к двум конкурирующим явлениям: ускорению перехода металла в раствор и постепенному образованию пассивирующего слоя. При этом считается, что на поверхности отожженного металла пассивирующие пленки образуются в основном по границам зерен, а на деформированном — по всей поверхности (Л. Н. Ягопильская, 1970).

Если деформация металла вызывает ускорение его анодного растворения, то термические воздействия (отжиг металла), напротив, как правило, уменьшают скорость растворения металла. Это и понятно. Термический диффузионный отжиг приводит к восстановлению нарушений в кристаллической решетке, которые произошли вследствие механической деформации. Однако полной релаксации при термическом отжиге обычно не происходит. Кроме того, и термообработка может привести к нарушению структуры металла.

Изменения структуры материала, вызванные термической обработкой, существенно влияют на удельный съем металла (потеря массы металла на единицу количества электричества) и на скорость растворения. Установлено заметное влияние режима термической обработки углеродистых сталей (У-8, ХВГ) на величину удельного съема. Удельный съем повышается с ростом содержания ферритного зерна и при переходе от крупнопластинчатого перлита к зернистому. Возрастание скорости анодного растворения закаленных сталей по сравнению со скоростью растворения отожженных сталей объясняется уменьшением содержания цементита (Fe_3C) с плохой анодной растворимостью.

Вообще, как правило, уменьшение зерна (блоков мозаики) ведет к росту удельного съема, что объясняется увеличением протяженности границ зерен и, следовательно, увеличением активных центров растворения.

§ 3. ЧАСТНЫЕ СЛУЧАИ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВОВ

Если имеется сплав двух металлов А – В, и при этом А – более электроотрицательный компонент, то при анодной поляризации часто происходит неравномерное растворение сплава. Преимущественно обычно растворяется компонент А, независимо от природы сплава: твердый ли это раствор, интерметаллические соединения или смеси разных фаз (И. К. Маршаков, 1986).

Лишь в исключительных случаях имеет место равномерное анодное растворение, когда концентрация компонента в растворе пропорциональна его содержанию в сплаве.

Для количественной характеристики избирательного растворения используют коэффициент избирательного растворения компонента сплава

$$z_i = (C_i/C_j)_p / (C_i/C_j)_{\text{спл}}, \quad (123)$$

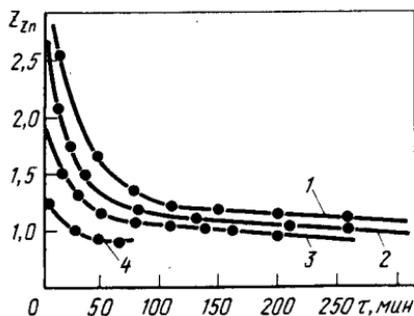
где C_i – концентрация избирательного растворяющегося i -компонента; C_j – концентрация j -компонента, переход которого в раствор пропорционален его содержанию в сплаве; индексы "р" и "спл" – соответственно – "раствор" и "сплав".

Коэффициент z_i показывает, во сколько раз соотношение избирательного и равномерно растворяющихся компонентов в растворе больше их соотношения в сплаве. Если в раствор переходит преимущественно i -компонент, коэффициент $z_i > 1$, если растворение равномерное, то $z_i = 1$; если же преимущественно растворяется j -компонент, то $z_i < 1$.

Преимущественное анодное растворение компонента А с поверхности сплава А – В и его диффузия из объема сплава приводят к появлению зоны, обедненной компонентом А, и к обогащению поверхностных слоев сплава металлом В. Потенциал сплава в этом случае будет определяться более электроположительным металлом и смещаться в анодную область. Далее, при продолжительном растворении наряду с компонентом А начинает растворяться и компонент В – идет равномерное растворение сплава (рис. 30). Чем выше плотность анодного тока, тем быстрее наступает равномерное растворение сплава.

Расчеты показывают, что диффузия электроотрицательного компонента из объема сплава к поверхности подчиняется второму закону Фика для нестационарной диффузии и описывается параболическим законом. Толщина зоны, обедненной компонентом А, все время растет, а на поверхности сплава его концентрация равна нулю.

Рис. 30. Зависимость коэффициента обесцинкования Z_{Zn} от времени τ при анодном растворении олово-цинкового сплава с различными плотностями тока, A/cm^2 :
 1 — $5 \cdot 10^{-4}$; 2 — $7 \cdot 10^{-4}$; 3 — $1 \cdot 10^{-3}$; 4 — $2 \cdot 10^{-3}$



Полученные соотношения, применимые к сплавам Cu — Au, Ag — Au, Zn — Sn, позволяют на основе линейной зависимости парциальной плотности тока растворения электроотрицательного компонента от величины $1/\sqrt{\tau}$ (τ — время) рассчитать значения коэффициентов диффузии компонента А при разных анодных потенциалах. Как правило, коэффициент диффузии электроотрицательного компонента с ростом анодного потенциала линейно растет.

Расчет коэффициента диффузии электроотрицательного компонента наиболее корректен, если на сплаве поддерживается катодный потенциал, предотвращающий окисление электроположительного компонента В. Тогда общий ток равен парциальному току растворения электроотрицательного компонента. Механизм диффузии электроотрицательного компонента в этом случае вакансионный, и концентрация вакансий будет определять значение коэффициента диффузии в поверхностном слое сплава.

При определенных потенциалах концентрация вакансий становится столь высокой, что наблюдается их конденсация с образованием пор и трещин. Кроме того, быстрое растворение электроотрицательного компонента затрудняет перестройку атомов электроположительного компонента в поверхностном слое, что вызывает механические напряжения и в конечном счете может также привести к растрескиванию поверхностного слоя.

Рассмотрим случай анодного растворения бинарного сплава А — В при постоянной плотности тока J_a . При высокой скорости анодного окисления электроотрицательного компонента А общая скорость растворения лимитируется в стационарных условиях диффузией этого компонента через обедненную зону. Так как скорость анодного окисления компонента А велика, на поверхности сплава присутствуют только атомы электроположительного компонента В, растворение которых и будет определять общую скорость растворения сплава. Общая скорость анодного процесса равна сумме парциальных скоростей растворения компонентов А и В: $j_a = j_A + j_B$. Закономерности растворения компонен-

та В, находящегося на поверхности сплава, должны быть практически такими же, как и индивидуального компонента. Пусть анодная поляризационная кривая для чистого компонента В описывается уравнением Тафеля (кинетическая область растворения):

$$\varphi = a_B + b_B \lg j_B. \quad (124)$$

Если пренебречь изменением активности атомов компонентов при образовании сплавов, то значения a_B для чистого компонента и компонента В в сплаве различаются мало. Следовательно, уравнение (124) описывает и парциальную анодную поляризационную кривую для компонента В.

Выразим коэффициент избирательного растворения А при анодном растворении бинарного сплава в соответствии с уравнением (123).

$$z_A = j_A n_B C_B^{o6} / j_B n_A C_A^{o6}, \quad (125)$$

где n_A, n_B – валентности ионов компонентов А, В; C_A^{o6}, C_B^{o6} – концентрации в сплаве; j_A, j_B – парциальные скорости растворения компонентов А и В.

Так как в условиях равномерного растворения $z_A = 1$, то из уравнения (125) следует

$$j_A = K j_B, \quad (126)$$

где $K = n_A C_A^{o6} / n_B C_B^{o6}$.

Учитывая условия (126), из уравнения (124) получим

$$\left. \begin{aligned} \varphi &= a_B + b_B \lg j_A - b_B \lg K, \\ \varphi &= a_B + b_B \lg (j_A - j_B) - b_B \lg K. \end{aligned} \right\} \quad (127)$$

Следовательно, в рассматриваемом случае независимо от значения равновесного потенциала и кинетических параметров процесса анодного растворения компонента А анодная поляризационная кривая для сплава и парциальная анодная поляризационная кривая для компонента А должны лежать в области потенциала анодного растворения электроположительного компонента В, а ее наклон в полулогарифмических координатах должен совпадать с наклоном кривой для чистого компонента В.

При растворении сплавов в условиях, близких к равновесным, когда процесс растворения связан только с концентрационной поляризацией и не осложнен процессами новообразований на поверхности растворяющегося сплава или какими-либо другими кинетическими ограничениями, будет наблюдаться рассматриваемая ниже ситуация.

Если при анодном растворении металла образуются ионы, диффузия которых в глубь раствора является лимитирующей стадией анодного

процесса, то величина потенциала аноднорастворяющегося металла будет определяться поверхностной концентрацией ионов по уравнению Нернста. Если концентрация потенциалопределяющих ионов металла в объеме раствора равна нулю, то диффузионный перенос этих ионов из приэлектродного слоя в объем раствора при стационарных гидродинамических условиях будет пропорционален их концентрации у поверхности электрода, а концентрация при анодном растворении определится законом Фарадея (она будет пропорциональна силе тока). Поэтому анодную поляризационную кривую можно описать уравнением:

$$\varphi_a = \text{const} + (RT/nF) \lg j_a, \quad (128)$$

где n — количество электронов, участвующих в реакции на аноде; j_a — плотность анодного тока.

Если при растворении сплава электроположительный компонент В ионизируется до одно-, двух- или трехвалентных ионов ($n = 1, 2, 3$), которые и определяют потенциал сплава, то значения коэффициентов в координатах $\varphi_a - \lg j_a$ при $T = 298$ К должны быть соответственно 59, 29 и 19 мВ. Такими же должны быть значения b для сплава и парциальной анодной кривой для компонента А.

Экспериментальное подтверждение этих теоретических положений было получено при изучении анодного поведения α -латуни Cu_{30}Zn , сплавов $\text{Sn}_{0,1}\text{Zn}$ и $\text{In}_{0,1}\text{Zn}$ в условиях равномерного растворения в деаэрированных хлоридных растворах (И. К. Маршаков). Поляризационные кривые были получены в гальваностатическом режиме. Парциальные токи растворения компонентов определяли из радиометрических данных. Расчет парциальной и общей плотности тока выполняли по площади видимой поверхности электрода. Медь и цинк метили γ -изотопами ^{64}Cu и ^{65}Zn , полученными в результате облучения на ядерном реакторе. В сплавы систем $\text{Sn} - \text{Zn}$ и $\text{In} - \text{Zn}$ изотоп ^{65}Zn вводили в процессе плавки.

Из рис. 31 видно, что анодные поляризационные кривые для латуни

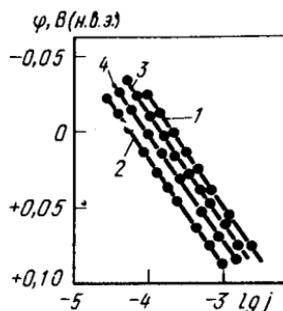


Рис. 31. Стационарные анодные поляризационные кривые для сплава Cu_{30}Zn (1) и чистой меди (2) и парциальные анодные поляризационные кривые для меди (3) и цинка (4) в 1-н. $\text{NaCl} + 0,01$ -н. HCl

и чистой меди, а также парциальные анодные кривые для меди и цинка характеризуются константой $b = 60$ мВ при растворении этих металлов и сплавов в растворах хлоридов, так как медь дает одновалентные ионы меди, а цинк — двухвалентные. Эти результаты показывают, что анодное растворение сплава в данном случае определяется кинетикой растворения медной составляющей — электроположительного металла.

Однако для сплавов In—Zn и Sn—Zn, где цинк является электроотрицательным компонентом, а продуктами анодного растворения Sn и In являются Sn^{2+} и In^{3+} , эта закономерность не соблюдается.

Таким образом, экспериментальные результаты даже для простейших систем показывают, что растворение компонентов из сплава не всегда может быть описано поляризационной кривой, характерной для чистого металла, т.е. при растворении сплавов принцип независимости протекания параллельных электрохимических реакций не соблюдается.

Из рис. 31 видно, что парциальная анодная поляризационная кривая для меди, растворяемой из сплава с цинком в равновесных условиях, расположена в более отрицательной области потенциалов, чем анодная поляризационная кривая для чистой меди. Однако из общих термодинамических условий следует, что парциальный равновесный потенциал компонентов сплава должен бы смещаться в сторону положительных потенциалов. В самом деле, для i -компонента сплава относительная парциальная молярная свободная энергия (G_i^M) при $T = \text{const}$ при мольной доле его в сплаве X_i (если сплав идеальный) определяется выражением:

$$G_i^M = \bar{G}_i - G_i^0 = RT \ln X_i = -nF\varphi_i^M, \quad (129)$$

где \bar{G}_i — парциальная молярная свободная энергия Гиббса i -компонента; G_i^0 — молярная свободная энергия Гиббса этого компонента; φ_i^M — относительный парциальный электродный потенциал i -компонента.

Отсюда для стандартных условий

$$\varphi_i^M = \bar{\varphi}_i - \varphi_i^0 = - (RT/nF) \ln X_i, \quad (130)$$

где φ_i — равновесный стандартный парциальный электродный потенциал i -компонента в сплаве в условиях равновесия между компонентом в сплаве и ионами этого компонента в растворе электролита; φ_i^0 — равновесный стандартный потенциал чистого i -компонента.

Так как $X_i < 1$, то всегда $\varphi_i^M > 0$, т.е. сплавообразование приводит к сдвигу потенциала в положительную область потенциалов $\bar{\varphi}_i > \varphi_i^0$. Такое противоречие можно объяснить тем, что избирательное растворение электроотрицательного компонента (цинка) в начальный период и непрерывная диффузия этого компонента через обогащенный медью поверхностный слой в стационарных условиях приводят атомы электроположительного компонента (меди) в возбужденное состояние.

Иными словами, атомы электроположительного компонента, находящиеся на поверхности сплава и определяющие величину равновесного электродного потенциала, характеризуются повышенной энергией. Известно, что активность индивидуального металла в твердом состоянии равна единице, а активность компонента сплава всегда меньше единицы. Активность же электроположительного компонента на поверхности растворяющегося сплава будет больше единицы, т.е. повышение активности атомов В на поверхности сплава столь велико, что она выше активности не только компонента в объеме сплава, но и чистого компонента (на рис. 31, кривая 3 расположена выше кривой 2).

Активность электроположительного компонента на поверхности сплава можно оценить, исходя из предположения, что условия анодного растворения близки к равновесным.

На медном электроде потенциалопределяющей является реакция



где $\text{Cu}_{\text{адс}}^0$ — адсорбированный атом меди на поверхности электрода из чистой меди.

На поверхности латуни, где концентрация цинка равна нулю, имеет место электрохимическая реакция



где $\text{Cu}_{\text{адс}}(\text{л})$ — адсорбированный атом меди на поверхности растворяющейся латуни.

Уравнение Нернста применительно к реакции (131) имеет вид

$$\varphi_{\text{Cu}^+/\text{Cu}_{\text{адс}}^0} = \varphi^0 + (RT/F) \ln(a_{\text{Cu}^+}/a_{\text{Cu}_{\text{адс}}^0}). \quad (131\text{а})$$

Так как $a_{\text{Cu}_{\text{адс}}^0} = 1$, то

$$\varphi_{\text{Cu}^+/\text{Cu}_{\text{адс}}^0} = \varphi^0 + (RT/F) \ln a_{\text{Cu}^+}. \quad (131\text{б})$$

Потенциал латунного электрода, обусловленный равновесной реакцией (132), будет определяться уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{Cu}^+/\text{Cu}_{\text{адс}}(\text{л})} = \varphi^0 + (RT/F) \ln(a_{\text{Cu}^+}/a_{\text{Cu}_{\text{адс}}(\text{л})}), \quad (132\text{а})$$

где $a_{\text{Cu}_{\text{адс}}(\text{л})} > 1$.

При единичной плотности тока по меди анодные поляризационные кривые на медном и латунном электродах дают значения электродных потенциалов при практически одинаковой активности ионов меди в

приэлектродном слое электролита, если концентрация фонового электролита достаточно велика. Тогда активность атомов меди на поверхности растворяющейся латуни будет определяться так:

$$(RT/F) \ln a_{\text{Cu}_{\text{адс}}(\text{л})} = \varphi_{\text{Cu}^+/\text{Cu}_{\text{адс}}^0} - \varphi_{\text{Cu}^+/\text{Cu}_{\text{адс}}(\text{л})} \quad (133)$$

Активность меди на поверхности латунных сплавов увеличивается с повышением содержания цинка в сплаве. Так, на поверхности β -латуни (Cu_{44}Zn ; 44 % (ат.) Zn) активность атомов меди достигает 3,5. Поверхностные слои, обогащенные электроположительным компонентом, достаточно тонкие и имеют эффективную толщину порядка нескольких микрометров. Толщина слоя уменьшается с ростом общей скорости растворения сплава и с уменьшением коэффициента диффузии электроотрицательного компонента А.

Нужно особо отметить следующее. Равновесный потенциал электроположительного компонента на поверхности растворяющегося сплава за счет повышенной концентрации вакансий и несоответствия кристаллических решеток сплава и собственной фазы электроположительного компонента более отрицателен, чем равновесный потенциал электроположительного компонента в собственной фазе.

Заключая эту главу, отметим следующее.

Структура поверхности и структура объемной кристаллической решетки металла в значительной мере определяют закономерности анодного растворения металла. Наличие поверхностных дефектов и дефектов кристаллической решетки (вакансий, дислокаций, химических примесей и др.) приводит к ускорению анодного растворения всех металлов.

Равновесный термодинамический потенциал разных граней одного металла имеет одно общее для них значение, определяемое уравнением Нернста. Стационарные же потенциалы разных граней одного и того же металла различны. Их значения зависят, главным образом, от растворимости пленок из продуктов гетерогенных реакций, покрывающих поверхность металла и образующихся в результате взаимодействия металл — раствор без наложения внешнего электрического поля. Растворимость пленок на разных гранях монокристалла металла различна.

Имеет место анизотропия скорости анодного растворения различных кристаллографических граней с малыми индексами в зоне активного растворения металлов. Наибольшей скоростью растворения характеризуется грань с наименьшей ретикулярной плотностью и большей относительной поверхностной энергией. Самое большое различие в скоростях (в несколько раз) анодного растворения наблюдается в области, где процесс лимитируется кинетическими ограничениями. На наименее плотноупакованной грани отмечены наибольший ток обмена и наименьшее перенапряжение при данной плотности тока. Обычно "рыхлой" грани

присуща наименьшая эффективная энергия активации растворения, хотя в некоторых случаях может наблюдаться и обратная зависимость. В последних случаях возникает компенсационный эффект. Грань с наименьшей ретикулярной плотностью характеризуется наибольшей адсорбционной способностью анионов и молекул воды, ответственных за выход иона из кристаллической решетки в раствор.

Различие в строении граней мало проявляется при пассивном растворении металлов, если массоперенос происходит в жидкой фазе. Если же процесс растворения контролируется переносом в пленках, то различие в скорости растворения разных граней вызвано неоднородностью диффузии в разных кристаллографических направлениях.

Грани с наименьшей ретикулярной плотностью свойственна наиболее отрицательная величина потенциала нулевого заряда. Потенциалы нулевого заряда граней, характеризующихся экстремальными ретикулярными плотностями, могут даже иметь противоположные знаки.

Механические и термические воздействия влияют на структуру металла. Любая деформация металла, особенно пластическая, ускоряет процесс анодного растворения металла и повышает производительность съема по сравнению с недеформированным.

В ряде случаев при анодном растворении сплавов наблюдается селективное растворение их компонентов.

Вопросы для самопроверки

1. В каком соотношении находятся энергии σ' различных граней о.ц.к. решетки, если ретикулярные плотности граней основных индексов составляют ряд $\rho(111) < \rho(100) < \rho(110)$?
2. В каком соотношении находятся значения работы выхода электрона ω^e и потенциалов нулевого заряда φ_N граней о.ц.к. решетки, указанных в пункте 1?
3. В каком соотношении находятся времена установления стационарных потенциалов для граней о.ц.к. решетки?
4. Что оказывает большее влияние на скорость анодного растворения грани: дефект ее упаковки или ретикулярная плотность?
5. Что такое компенсационный эффект?
6. Как влияет деформация металла на скорость его анодного растворения?
7. Каков механизм разблагораживания металла при деформации?
8. Равномерна ли энергия искривления кристаллической решетки при деформации?
9. Как влияет термический отжиг на скорость анодного растворения металла?
10. Как влияет деформация на переход металла в пассивное состояние?
11. Как растворяются бинарные сплавы Ag — Au?

Глава IV. КАЧЕСТВО ПОВЕРХНОСТИ ПРИ АНОДНОЙ ОБРАБОТКЕ МЕТАЛЛОВ

§ 1. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МЕТАЛЛА НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ

Качество поверхности определяется как микрогеометрией поверхности, так и физико-механическими параметрами поверхностного слоя — структурой, микротвердостью и др. В этой главе рассмотрено влияние различных факторов на формирование микрогеометрии и морфологии поверхности.

Микрогеометрия поверхности определяется ее шероховатостью.

Количественной характеристикой шероховатости является либо среднее арифметическое отклонение профиля — величина R_a в микрометрах; либо высота неровностей R_z в микрометрах.

Величина R_a — среднее значение расстояний ($y_1, y_2 \dots y_n$) точек измеренного профиля до его средней линии (рис. 32) определяется выражением:

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y| dx, \quad (134)$$

где l — базовая длина.

Приближенно

$$R_a = \frac{\sum_{i=1}^n |y_i|}{n}. \quad (134a)$$

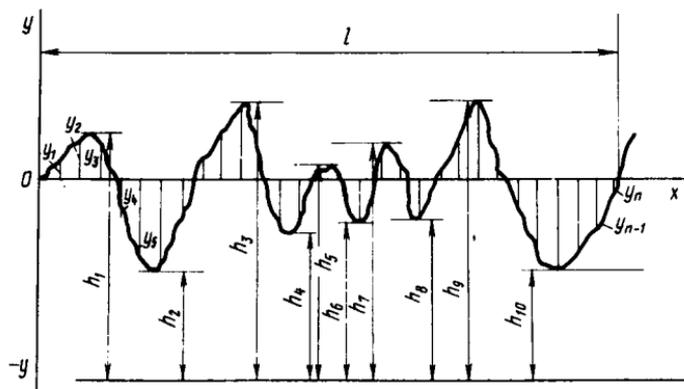


Рис. 32. Профилограмма поверхностных неровностей для определения R_a и R_z

Высота неровностей R_z есть среднее расстояние между находящимися в пределах базовой длины пятью высшими точками выступов h_H и пятью низшими точками впадин h_r , измеренное от линии, параллельной средней линии:

$$R_z = \frac{(h_1 + h_3 + \dots + h_9) - (h_2 + h_4 + \dots + h_{10})}{5} \quad (135)$$

Ниже описан механизм формирования микропрофиля, а следовательно, и шероховатости при анодном растворении металла. У поверхности анода в пределах диффузионного слоя образуется плотный слой продуктов реакции, характеризуемый повышенным электрическим сопротивлением по отношению к остальному электролиту. Вследствие естественной шероховатости микропрофиль ее отличается от линейного и представляет собой сложную зигзагообразную кривую. Толщина диффузионного слоя электролита во впадинах $\delta_{вп}$ будет больше, чем на выступах $\delta_{выст}$. Плотность тока анодного растворения на впадинах будет существенно меньше, чем на выступах. На дне впадины плотность тока будет тем меньше, чем больше ее глубина, и определяется омическим сопротивлением. Наряду с этим, при одной и той же глубине впадины H плотность тока на дне впадины будет зависеть и от расстояния между двумя соседними выступами l , т.е. от угла α (рис. 33). При уменьшении угла α происходит перекрытие впадины диффузионным слоем $\delta_{вп}$ и сильное возрастание диффузионных ограничений процесса на дне впадины. С увеличением угла α эти ограничения уменьшаются. Средняя высота H между экстремальными точками микропрофиля поверхности зависит от исходной шероховатости поверхности анода. Изделия, подвергаемые электрохимической обработке после токарной операции и чистового фрезерования, характеризуются шероховатостью 5–6 класса и имеют $H \approx 12$ мкм. При такой механической обработке плотности тока на выступе и впадине в хлоридном растворе различаются примерно в пять раз, а в нитратном около 8 раз и более. С ростом потенциала анода это различие возрастает. Иногда оно оценивается коэффициентом $K_j = j_{вп}/j_{выст}$. Чем меньше K_j , тем больше различаются локальные плотности тока на впадине $j_{вп}$ и выступе $j_{выст}$. Применение пассивирующих электролитов (нитратов), уменьшение концентрации электролита и повышение анодного потен-

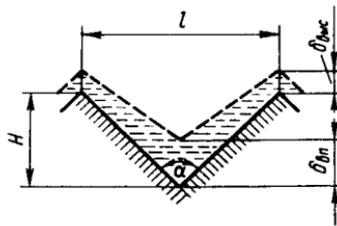


Рис. 33. Характер начальной геометрии микропрофиля (фрагмент). $\alpha = 2 \arctg l/2H$. $\delta_{вп}$, $\delta_{выст}$ — соответственно глубина впадины и выступа

циала снижают коэффициент K_j . В то же время повышенные плотности тока на выступах по сравнению с впадинами приводят к большей скорости растворения выступов и, значит, к выравниванию профиля поверхности. Следовательно, коэффициент K_j позволяет оценивать выравнивающее свойство процесса анодного растворения. Уменьшение K_j ведет к сглаживанию поверхности. Начальная геометрия микропрофиля влияет на скорость выравнивания профиля. Наибольшая скорость выравнивания наблюдается при малых углах α .

Таким образом, исходная форма границы диффузионного слоя влияет на формирование микропрофиля, образующегося на поверхности в результате электрохимической обработки.

Формирование микрогеометрии поверхности в процессе анодного растворения металла определяется, главным образом, химическим и фазовым составом, а также структурой металла; кроме того, шероховатость получаемой поверхности зависит от состава и концентрации электролита, его температуры, электрического режима обработки металла.

Исследования анодного растворения монокристаллов редких тугоплавких металлов показали, что грани различной кристаллографической ориентации, выведенные на границу раздела фаз металл – электролит, декристаллизуются по-разному. При прочих равных условиях наблюдается анизотропия чистоты поверхности у граней различных индексов. Так, например, при анодном растворении ориентированных монокристаллов молибдена с гранями малых индексов в щелочи наибольшая шероховатость отмечена на плоскости (100), а наименьшая на плоскости (110).

Т а б л и ц а 8. Микрошероховатость поверхности R_a монокристаллов молибдена при анодном растворении дисковых электродов в 0,25-м. КОН при различных потенциалах φ_a ; $t = 20^\circ\text{C}$; $n_{\text{э.д}} = 700 \text{ мин}^{-1}$

Область растворения металла	φ_a , В (н.х.э.)	R_a , мкм	Класс чистоты
	<i>Грань (100)</i>		
Активная	0,25	0,78	7
Режим электрополировки	1,5	0,69	7
Пассивная	3,0	0,97	7
	<i>Грань (110)</i>		
Активная	0,25	0,15	11
Режим электрополировки	1,5	0,10	11
Пассивная	3,0	0,38	8
	<i>Грань (111)</i>		
Активная	0,25	0,15	11
Режим электрополировки	1,5	0,13	11
Пассивная	3,0	0,54	8

4.4. АБСОЛЮТНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НЕЛИНЕЙНЫХ СИСТЕМ

Абсолютная устойчивость — это устойчивость системы, нелинейная часть которой определяется не конкретной характеристикой, а лишь ее принадлежностью к заданному классу.

Изложим критерий абсолютной устойчивости румынского ученого В. М. Попова.

Если в системе управления имеется лишь одна однозначная нелинейность $\mu = F(u)$, то, объединив вместе все остальные (линейные) уравнения, можно представить структуру этой системы так, как это показано на рисунке 4.7, а, где линейная часть $W(i\omega)$ определяется из выражения (2.65) при $s = i\omega$ и $m < n$.

Пусть нелинейность $\mu = F(u)$ имеет любое очертание, не выходящее при любом u за пределы сектора, образованного осью абсцисс и прямой $\mu = Ku$ (рис. 4.7, б), т. е.

$$0 < F(u) < Ku, \quad (4.25)$$

где $K = \operatorname{tg} \theta$.

Пусть характеристическое уравнение линейной части рассматриваемой системы имеет все корни с отрицательными вещественными частями или же, кроме них, имеется еще не более двух нулевых корней.

Приведем без доказательства формулировку критерия абсолютной устойчивости В. М. Попова: для установления устойчивости нелинейной системы достаточно подобрать такое конечное действительное число q_n , при котором при всех $\omega \geq 0$

$$\operatorname{Re}(1 + i\omega q_n)W(i\omega) + \frac{1}{K} > 0. \quad (4.26)$$

В случае одного нулевого корня в характеристическом уравнении линейной части системы требуется еще, чтобы

$$\operatorname{Re} W(i\omega) \rightarrow -\infty \text{ при } \omega \rightarrow 0,$$

а при двух нулевых корнях

$$\operatorname{Re} W(i\omega) \rightarrow -\infty \text{ при } \omega \rightarrow 0, \\ \operatorname{Im} W(i\omega) < 0 \text{ при малых } \omega.$$

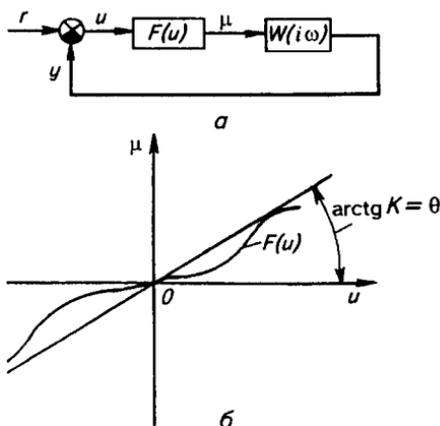


Рис. 4.7. Структурная схема (а) нелинейной системы управления ($r = \mu_3 - \lambda_3$) и характеристика ее нелинейной части (б)

трополировки поверхность всех граней имеет максимальный коэффициент отражения света и минимальную макрошероховатость. Для грани $Mo(100)$ даже в этом режиме электрорастворения сохраняется текстура поверхности с осью в плоскости (100) ; эта текстура и проявляется при механической полировке рассматриваемой плоскости. На нисходящем участке потенциостатической кривой $j-\varphi$ на поверхности образцов образуется черная сползающая пленка, обуславливающая отрицательную поляризуемость ($d\varphi/dj < 0$), причем характер поверхности разный для граней различных индексов.

Установленная закономерность влияния кристаллографической ориентации на качество поверхности является общей для монокристаллов всех тугоплавких металлов.

Поскольку растворение металла начинается в местах расположения дефектов кристаллической решетки — вакансий и дислокаций, можно было ожидать, что микрошероховатость будет коррелировать с плотностью дислокаций на гранях монокристалла.

Однако плотность дислокаций на плоскости $Mo(100)$ наименьшая, а измеренная микрошероховатость наибольшая. Нет корреляции и между микрошероховатостью и ретикулярной плотностью грани. Однако было найдено, что диффузионная подвижность трития на плоскости $Mo(100)$ максимальна по сравнению с плоскостями $Mo(111)$ и $Mo(110)$. Так, при $150^\circ C$ микрокоэффициент диффузии трития на поверхности $Mo(100)$ втрое больше, чем на поверхности $Mo(110)$. По-видимому, так же различаются коэффициенты диффузии поверхностных гидроксокомплексов молибдена на этих гранях, что и обуславливает формирование микрошероховатости этих плоскостей при растворении гидроксокомплексов в щелочном электролите.

Поверхность грани $Mo(100)$ монокристалла молибдена волнистая, каплевидная в отличие от плоских поверхностей $Mo(110)$ и $Mo(111)$.

Следовательно, микрорельеф поверхности монокристаллов в значительной степени обусловлен кинетическими, а не термодинамическими характеристиками процесса.

Очень часто растворение монокристаллической поверхности происходит по спиралевидным ступеням. Элементарные ступени — моноатомны. Моноатомная ступень часто возникает на краю незавершенного атомного слоя кристаллической поверхности. Центром зарождения ступени при растворении может стать и ребро кристалла. Франк показал, что причиной возникновения ступени может быть также и дислокация, если при выходе на поверхность она имеет винтовую компоненту. Экспериментальные доказательства существования моноатомных ступеней были получены при изучении роста кристаллов и эмиссионного поля вольфрамового острья. В равновесном состоянии ступень содержит большое число изломов. Исследования равновесной структуры ступени показали, что на каждые 10 атомов приходится примерно один излом. Именно в

этих изломах преимущественно адсорбируются анионы раствора и молекулы растворителя. В этих местах осуществляется наиболее прочная связь адсорбат — адсорбент.

Предполагается, что растворение совершенной грани монокристалла происходит вследствие образования двумерных углублений в моноатомной ступени в местах изломов. Реальный монокристалл не имеет совершенной решетки; она содержит значительное число дефектов в форме дислокаций. Ступень закручивается в спираль вокруг точки выхода дислокаций. Единичная винтовая дислокация генерирует последовательные витки ступеней. Если ступень связана с парой дислокаций, одна из которой левая, а другая правая, то при условии, что расстояние между дислокациями больше диаметра критического зародыша, результатом действия такой пары будут ступени в виде замкнутых петель. В обоих случаях на поверхности возникают пирамиды, причем концентрация ступеней, образующих эти пирамиды, велика и практически не зависит от количества дислокаций.

Показано также, что энергия деформации решетки вблизи дислокации достаточна для образования ямок травления, образование которых связывают с образованием элементарных ямок глубиной в один параметр решетки преимущественно в местах выходов дислокаций и с перемещением моноатомных ступеней вдоль поверхности. Относительной скоростью этих двух процессов определяется форма ямок. Адсорбирующиеся анионы понижают энергию дислокаций, препятствуют движению ступеней, и ямки становятся более заметными.

Однако если высота ступени составляет 0,1 — 1,0 мкм, то возникновение спиралей можно объяснить на основе представлений о слоистом (ступенчатом) растворении, и нет необходимости привлекать для объяснения возникновения этих спиралей винтовые дислокации.

Слоистые структуры развиваются всякий раз, когда растворение происходит преимущественно отрывом атомов на краях слоев. При скоплении большого числа таких слоев, характеризуемых одинаковым направлением их фронтов, наблюдается тенденция к группировке сотен индивидуальных атомных ступеней и созданию одной, большей ступени или уступа. Уступы, образовавшиеся таким образом, располагаются через правильные интервалы. Следует ожидать, что большие ступени образуют в первом приближении концентрические круги. Однако на ранних стадиях развития ступени вполне возможна "ошибка", в результате чего образуются одиночные или многозаходные спирали.

§ 2. КАЧЕСТВО ПОВЕРХНОСТИ ПРИ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ

Качество поверхности растворяющегося металла тесно связано с механизмом процесса анодного растворения. Последний в значительной мере обусловлен анодным потенциалом.

Поверхность чистых металлов химически однородна, если отвлечься от примесей, располагающихся по границам зерен металла.

Качество поверхности растворенного поликристаллического металла, прежде всего, определяется энергетическим состоянием этой поверхности. Энергетическое состояние поверхности металла всегда неоднородно.

На реальной металлической поликристаллической поверхности основными дефектами (помимо тех, которые обусловлены точками выхода дислокаций) являются следы выхода границ зерен. Поверхностная энергия этих границ составляет примерно четверть поверхностной энергии твердой фазы на границе с собственным паром. Методом автоионной микроскопии установлено, что границы между зернами являются слоем смещенных атомов, ширина которого имеет порядок 2–3 межатомных расстояния. Кроме границ зерен, в металлических кристаллах имеется большое количество внутренних несовершенств или дефектов, которым присущи свойства поверхности и соответствующая энергия. К их числу относятся границы двойников, дефекты упаковки кристаллической решетки (вакансии).

Природа твердой поверхности зависит от ее предыстории. На различных микроучастках поверхности металла, погруженного в раствор, устанавливаются электродные потенциалы разной величины, которые могут привести к появлению локальных токов. В процессе анодного растворения металла стремление электродной поверхности выравнять значения анодного потенциала между микроучастками ведет к перераспределению плотности тока. При этом различия в скоростях растворения на микроучастках обусловлены образованием неровностей на поверхности. Размеры неровностей зависят от размеров микроучастков — зерен, скорости растворения и локального электрического сопротивления между ними. Именно этим объясняется формирование микрорельефа поверхности растворяющегося чистого поликристаллического металла и его микрошероховатости. Обычно с уменьшением зернистости металла уменьшаются и размеры неровностей.

Улучшение качества поверхности с уменьшением размеров зерен можно объяснить тем, что увеличивается протяженность границ зерен, а следовательно, доля поверхности, приходящаяся на активные участки. Различия в высотах микронеровностей на единицу площади при данном режиме анодного растворения резко сокращаются, а сама высота — уменьшается.

Большое значение для формирования микрогеометрии поверхности

при анодном растворении имеет текстура металла. Качество поверхности зависит от степени совершенства текстуры в поверхностных слоях обрабатываемого металла. Чем выше степень совершенства ориентации осей текстуры зерен, тем ближе поведение поликристаллического электрода к поведению монокристалла.

Предварительная механическая и термическая обработка существенно влияет на микроструктуру поверхности электрода: текстуру, размер зерен и площади их границ, наличие различного рода дефектов и их концентрацию в кристаллической решетке. Так, например, линейная деформация зерен при растяжении проволоки железа Армко в приповерхностном слое составляет 2,5 %, а в объеме только 0,84 %. Это соответственно изменяет энергетическую неоднородность поверхности и при анодном растворении ведет к изменению ее шероховатости.

Небольшие деформации (до 20 %) обычно способствуют улучшению качества поверхности. Уменьшение шероховатости в этом случае объясняется влиянием полученных структурных искажений: раздроблением фрагментов и блоков, увеличением угла их разориентировки, и тем самым, увеличением числа активных центров растворения. При более высоких деформациях часть полученных зародышевых микротрещин остается после снятия нагрузки и при последующем анодном растворении они становятся центрами интенсивного растворения, что ухудшает качество поверхности.

Электрохимическая гетерогенность и характер ее локализации в значительной мере определяются средой, в которой находится металл. На этот процесс исключительно большое влияние оказывают концентрационные изменения на границе металл — раствор.

Исследования качества поверхности при анодном растворении индивидуальных металлов показали следующее. Формирование микрогеометрии зависит от того, в какой области происходит процесс растворения (область активного растворения, пассивное состояние, область перепассивации, переходные области), и, следовательно, определяется значением анодного потенциала. Микрорельеф поверхности при анодном растворении зависит также от состава и концентрации раствора электролита. Меньшее влияние на профиль поверхности оказывают температура и скорость потока электролита.

Параллельные систематические исследования микрошероховатости и морфологии поверхности как функции анодного потенциала на примере анодного растворения чистого молибдена в различных электролитах показали следующее.

В области активного растворения микрогеометрия поверхности наиболее неоднородна. Высота микронеровностей профиля при анодных потенциалах, незначительно отклоняющихся в положительную область от стационарного в 2-м. растворе КОН при 20°C, максимальная и достигает $R_z = 12$ мкм, что соответствует 5 классу чистоты поверхности

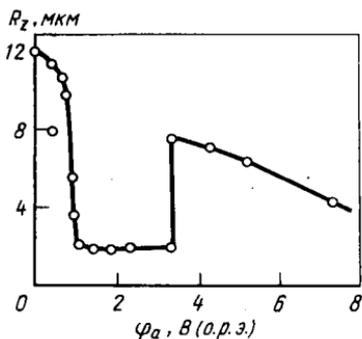


Рис. 35. Зависимость высоты микронеровностей профиля Mo от анодного потенциала при электрорастворении образцов в 2-м. растворе KOH ($t = 20^{\circ}\text{C}$, скорость потока электролита $v_3 = 4,75 \text{ м/с}$)

(рис. 35). Растворение идет не по всей поверхности, а с множества мелких, сравнительно равномерно расположенных на ней точек, на участках, обладающих повышенной свободной энергией, т.е. на границах зерен, ребрах, телесных углах, ступенях плоскостей с наименьшей ретикулярной плотностью и на других активных центрах. Происходит так называемое структурное травление, обусловленное различной скоростью растворения отдельных зерен разных кристаллографических ориентаций. Ярко выражено растравление по границам зерен (рис. 36, а). В области активного растворения с ростом анодного потенциала значение R_z снижается очень мало, хотя электротравление начинает протекать более равномерно по всей поверхности, возникает множество мелких кратеров (начинают растворяться не только границы зерен, но и сами мелкие зерна). Выявляется структура металла (рис. 36, б). В области перехода металла в пассивное состояние наблюдается резкое снижение R_z (с 10 до 2 мкм) при малейшем увеличении φ_a . В области пассивного растворения шероховатость поверхности наименьшая, соответствующая 8 классу чистоты (2-м. KOH, 20°C), и не зависит от потенциала. Сглаживание поверхности здесь объясняется следующим. Черная фазовая пленка, через которую осуществляется выход ионов металла из кристаллической решетки в раствор и которая сопровождает растворение молибдена и в активной области, при потенциалах перехода металла в область пассивного растворения и растворения в пассивном состоянии упрочняется, уплотняется. Пленка не повторяет микрогеометрии поверхности электрода и на границе раздела фаз пленка — электролит плоская. При этих условиях активными участками растворения становятся микровыступы поверхности, на которых слой пленки тоньше и, соответственно, плотность анодного тока выше по сравнению с остальной частью поверхности. Происходит сглаживание микровыступов, главным образом, по диффузионному механизму, и скорость изменения формы микропрофиля превышает скорость растворения металла анода. Несмотря на высокую чистоту поверхности в области пассивного растворения металлов имеют место

критерием сравнения систем служит вероятность $P(A_*)$ некоторого события A_* . Оптимальная система призвана обеспечить минимум (или максимум) вероятности этого события. В качестве события A_* часто выбирают попадание ошибки системы в заданные допуски.

Наиболее употребительным и простым критерием оптимальности системы по точности является средний квадрат скалярной ошибки:

$$\sigma_j^2 = M[\varepsilon_j(t)] = D_j + M_j; \quad j = \overline{1, m}, \quad (5.5)$$

где $\varepsilon_j(t)$, D_j и M_j — соответственно ошибка, ее дисперсия и математическое ожидание (в астатической системе $M_j = 0$).

Критерий (5.5) учитывает как чисто случайную составляющую ошибки (через ее дисперсию D_j), так и систематическую (среднюю) составляющую ошибки (через ее математическое ожидание M_j). Положительный корень из среднего квадрата ошибки системы, т. е. σ_j , — более удобная оценка, поскольку ее размерность совпадает с размерностью выходной переменной y_j .

Но не только в простоте причина широкого использования этого критерия: оптимальная по минимуму σ_j система часто является оптимальной и по минимуму вероятности выхода ошибки ε_j из заданных допусков. В частности, это имеет место, когда ошибка системы ε_j — центрированная величина с симметричным одномерным законом распределения, определяемым двумя вероятностными моментами. Соответствующим широко распространенным примером может служить нормальный закон распределения.

Для многомерной стационарной линейной системы справедливы выражения

$$M_j = \sum_{k=1}^n \tilde{f}_{jk}(0) M[\lambda_k(t)]; \quad j = \overline{1, m}, \quad (5.6)$$

$$D_j = \frac{1}{2\pi} \sum_{k=1}^n \sum_{h=1}^n \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{f}_{jk}(i\omega) \tilde{f}_{jh}(-i\omega) G_{hk}(\omega) d\omega; \quad j = \overline{1, m}, \quad (5.7)$$

где $\tilde{f}_{jk}(i\omega)$ — частотная характеристика системы по отношению к k -му входу и j -му выходу; $G_{hk}(\omega)$ — взаимная спектральная плотность для пары входных сигналов $\lambda_h(t)$ и $\lambda_k(t)$.

Следовательно, ввиду выражений (5.5)...(5.7) величины σ_j , M_j и D_j ($j = \overline{1, m}$) зависят от частотных характеристик системы, отражающих ее фильтрующие свойства. Однако требование оптимума фильтрующих свойств может вступать в противоречие с требованиями обеспечения интенсивности затухания свободного движения и устойчивости системы. Другими словами, синтезированная лишь по минимуму критерия (5.5) система может оказаться недостаточно

возникновение точечно-игольчатых питтингов и развитие их с ростом потенциала. Это связано с тем, что полученная пассивирующая пленка на аноде неоднородна и имеет поры даже в области потенциалов пассивного растворения. Поэтому создается возможность проникновения анионов к поверхности металла и, тем самым, в этих местах наблюдается интенсивное растворение металла по его дефектам. На растравленных границах образуются питтинги. С ростом потенциала создаются условия для образования питтингов и на самих зернах. Наблюдаются увеличение количества питтингов на поверхности и уменьшение их размеров. Это хорошо видно на микрофотографиях поверхности молибдена, представленных на рис. 36, в, г. После анодного растворения в 2-м. растворе КОН ($t = 20^{\circ}\text{C}$) при φ_a , равных 2,5 и 3,0 В, количество питтингов составляет 25140 и 54800 соответственно на 1 мм^2 поверхности, а их диаметр равен 2,04 и 0,5 – 0,3 мкм. Поскольку питтинги малы, они не влияют на измеряемую величину R_z . При потенциалах выше $\varphi_a = 3,5$ В пленка разрушается, теряя сцепление с поверхностью, и хотя поверхность обладает зеркальным блеском, шероховатость ее резко увеличивается (до $R_z = 8$ мкм). Это вызвано тем, что процесс растворения переходит в область перепассивации. На поверхности, свободной от пленки, наблюдается растворение металла по стенкам питтингов; диаметр кратеров увеличивается (рис. 36, д), и это сказывается на росте R_z . При росте анодного потенциала до $\varphi_a = 7,5$ В значение R_z снижается до 4,4 мкм. Последнее обусловлено причинами последующего растворения стенок питтингов без изменения их глубины. Дно питтинга не растворяется и остается неизменным. Макрогеометрия поверхности при этих условиях грубая. Появляются следы "струйности" (рис. 36, е).

На шероховатость поверхности существенно влияет концентрация электролита. В общем, шероховатость поверхности с уменьшением концентрации анионов раствора снижается; качество поверхности улучшается: увеличивается ее гладкость, отсутствуют следы струйности и другие дефекты, появляющиеся вследствие электрохимической обработки.

С ростом анодного потенциала при растворении в 0,5-м. растворе КОН шероховатость поверхности уменьшается, а при переходе из области активного растворения в пассивную – резко (скачком) падает. При φ_a , равных 1,5 и 4,0 В, значения R_z составили соответственно 1,5 и $< 1,0$ мкм. Морфологические исследования поверхности показали аналогичное сглаживание микрорельефа с ростом анодного потенциала в зоне активного растворения, перехода в пассивное состояние и растворения в пассивном состоянии ($\varphi_a \leq 4,0$ В). Монотонное снижение шероховатости с ростом анодного потенциала (рис. 37) позволяет заключить, что в слабых растворах щелочи при высоких анодных потенциалах ($\varphi_a > 4,0$ В) качество обработки не ухудшается, как в концентрированных растворах. Это обусловлено отсутствием зоны транспассивного раст-

Однако, несмотря на удобства аналитического использования, обобщенные критерии $\sigma_{\text{об}}^2$, \tilde{Q} и другие, подобным образом сформулированные, малоприменимы для практического использования ввиду неявного допущения: недостаток в одном частном показателе всегда может быть скомпенсирован за счет другого. Помимо этого проблема выбора соответствующих весовых коэффициентов осложняется тем, что они зависят от значений входящих в целевую функцию частных показателей и ограничений на допустимые пределы этих показателей.

Многокритериальное управление сельскохозяйственными и другими технологическими процессами должно базироваться на технологически и экономически обоснованных критериях. Важнейшая экономическая цель управления рассматриваемыми процессами — достижение минимума материальных, энергетических и других потерь, обусловленных отклонениями хода того или иного процесса от оптимального. В этом заключается основная особенность управления энергоемкими тепловыми объектами, уборочными машинами и другими объектами производства.

Действительно, при автоматизации тех или иных технологических процессов часто встречаются случаи, когда между управляемой величиной $y(t)$ и каким-либо свободным технико-экономическим показателем $\mathcal{E}(t)$, среднее значение которого надо поддерживать максимальным или минимальным, существует четко выраженная экстремальная зависимость. В частности, такая зависимость имеет место между КПД котла и коэффициентом избытка поступающего в топку воздуха, потерями зерна и высотой среза жатки комбайна, экономической эффективностью тепличных, животноводческих, птицеводческих комплексов и технологическими параметрами микроклимата в них.

Разлагая экстремальную зависимость $\mathcal{E} - \mathcal{E}_3 = f_3(\epsilon)$ в ряд Маклорена по степеням $\epsilon \equiv -(y - y_3)$ для средних за время эксплуатации $T_{\text{эк}}$ экономических потерь $\Delta \mathcal{E}_T$, получим

$$\Delta \mathcal{E}_T = \frac{1}{T_{\text{эк}}} \int_0^{T_{\text{эк}}} (\mathcal{E} - \mathcal{E}_3) dt = f_3(0) + \frac{f_3'(0)}{1! T_{\text{эк}}} \int_0^{T_{\text{эк}}} \epsilon(t) dt + \frac{f_3''(0)}{2! T_{\text{эк}}^2} \int_0^{T_{\text{эк}}} \epsilon^2(t) dt + \dots,$$

где \mathcal{E}_3 — экстремальное значение \mathcal{E} , соответствующее нулевому отклонению управляемой величины y от заданной y_3 , т. е. ошибке $\epsilon = 0$.

Ввиду экстремальной зависимости $\mathcal{E} - \mathcal{E}_3 = f_3(\epsilon)$ производная $f_3'(0) = 0$. В силу равновероятности отклонения величины y от заданной в ту и другую стороны средние по времени значения нечетных степеней ϵ практически равны нулю. Вследствие малых отклонений управляемой величины от заданной средними по времени значениями высших степеней ϵ можно пренебречь. Следовательно, с учетом очевидного равенства $f_3(0) = \mathcal{E}_3 - \mathcal{E}_3 = 0$ справедливо выражение

потока электролита при электрохимической обработке должна быть оптимальной, так как применение повышенных скоростей потока всегда грозит опасностью появления "струйности" на поверхности металла — следов движения жидкости относительно поверхности металла.

Качество поверхности после анодного растворения сильно зависит от анионного состава электролита, силы и типа связи анион — ион металла в решетке в переходном поверхностном адсорбционном комплексе.

Если в растворе нитрата калия достигается значение R_z поверхности молибдена, незначительно превышающее R_z в растворе едкого калия, то в растворах хлорида и сульфата калия R_z возрастает в пять раз. С ростом потенциала во всех электролитах наблюдается тенденция к снижению шероховатости поверхности и ее сглаживанию, хотя масштаб этого снижения и характер зависимости $R_z - \varphi_a$ различны и связаны с природой аниона. От анионного состава зависит и морфология поверхности. Хотя характер травления и анодного растворения с ростом потенциала анода в растворах нейтральных солей остается таким же, как и в щелочных растворах, однако глубина растравливания как по границам зерен, так и структурное травление в солевых растворах больше. В этих растворах чаще проявляется питтинговый характер анодного растворения с образованием крупных кратеров, язвин и даже вырывов металла с поверхности. Особенно сильно это проявляется в растворах сульфата и хлорида калия. Во всех случаях поверхность молибдена после анодного растворения в растворах нейтральных солей матовая, чистота ее по сравнению с обработкой в щелочных растворах ухудшается. В растворах нейтральных солей состав пассивирующих пленок, приводящих к более равномерному съему металла, солевой и они бесцветны, что говорит в пользу механизма растворения молибдена в нейтральных солях (см. гл. II, разд. 3).

Качество поверхности с изменением концентрации электролита определяется также природой металла. Так, при растворении Zr в растворах хлоридов R_z уменьшается с ростом концентрации Cl-ионов. Рост температуры всегда ведет к ухудшению качества поверхности.

§ 3. КАЧЕСТВО ПОВЕРХНОСТИ ПРИ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ СПЛАВОВ

Особенности формирования поверхности и ее шероховатости при анодном растворении сплавов, в том числе и сталей, связаны с микрогетерогенностью этих систем и неомогенностью структуры поверхности и, следовательно, с неоднородностью химических или электрохимических свойств отдельных участков поверхности. Это, как правило, многофазные системы: основа их — твердые растворы.

Структура инструментальных сталей У-8 и ХВГ представлена почти чистой перлит-эвтектикой, состоящей из феррита (α -твердого раствора) и цементита (Fe_3C). В конструкционной, высоколегированной аустенит-

ной стали 08X18N10T присутствуют и избыточные фазы, в основном карбиды железа, хрома и титана; могут быть и интерметаллидные фазы (σ -фазы и δ -феррит).

Карбиды обычно присутствуют в больших количествах, чем другие соединения. Титан в коррозионностойких сталях находится в виде карбида TiC и частично может присутствовать в виде карбонитрида TiCN. Частицы последнего равномерно распределены по структуре стали 08X18N10T в виде тонких пластинок, размер их от 1 до 5 мкм. Главное назначение титана — стабилизировать сталь против межкристаллитной коррозии за счет карбида титана. Скорость растворения титановой стали возрастает вблизи мест концентрации TiC. Избирательное растворение титана как бы катализирует растворение этой стали.

Хром с углеродом образует карбиды Cr_7C_3 и $Cr_{23}C_6$.

Железо может входить в карбиды, образуя совместные железо-хромовые карбиды $(CrFe)_{23}C_6$.

Карбиды хрома выделяются по границам зерен твердого раствора. Вблизи зон, обедненных хромом, происходит избирательное растворение хромоникелевых сталей. С помощью электронномикроскопических исследований таких сталей установлено, что растворяются узкие участки матрицы, примыкающие к карбидным частичкам. Последние же разрушению практически не подвергаются. Все это наблюдается при коррозионных процессах в отсутствие внешнего поляризующего тока.

Налагая определенный анодный потенциал на поверхность сплава, мы принудительно вызываем перераспределение плотности тока между микроучастками, представляющими различные фазы. Вызванные этим различия скорости растворения на микроучастках обуславливают образование микронеровностей на электродной поверхности. Высота микронеровностей зависит не только от размера зерен и предварительной механической и термической обработки, но и от анодного потенциала поверхности и анионного состава электролита. Так, например, при анодном растворении крупнозернистой коррозионностойкой стали 08X18N10T в нитрате натрия наблюдается преимущественное растворение избыточных карбидных фаз — карбида хрома и карбида титана. Это приводит к возникновению на поверхности частых мелких углублений. Наблюдаемая морфология — следствие равномерного распределения избыточных фаз в виде мелких образований, располагающихся как по границам зерен, так и в их массе. Напротив, при анодном растворении этой стали в растворе хлорида при малых потенциалах скорость растворения избыточных фаз меньше скорости растворения основы металла. Если карбиды хрома образуют межзеренную границу, то после анодного растворения граница имеет выпуклый рельеф. При высоких потенциалах карбиды хрома в галлоидсодержащих средах по-прежнему сохраняют пассивное состояние; увеличивается скорость растворения зон твердого раствора, обедненных хромом и прилегающих к

карбидным образованиям. Здесь и наблюдаются выпадение карбидных фаз и образование кратеров. Вообще, для хромистых сталей (например, мартенситная сталь 4X13) с возможностью образования карбидов хрома при их анодном растворении в растворах хлоридов характерно выпадение пластинок карбидов хрома на поверхности электрода вследствие меньшей скорости их растворения по сравнению с основной сплавом. Поток раствора электролита они смываются с поверхности в объеме раствора, т.е. происходит процесс дезинтеграции компонентов сплава.

Рост анодного потенциала способствует более равномерному растворению сплава и переходу от селективного (если он обнаруживается) к равномерному.

При электрорастворении качественных углеродистых сталей таких, например, как сталь У-8, сохраняется тот же механизм растворения. Установлено, что пограничная прослойка феррита всегда обогащена углеродом и может даже трансформироваться в аустенит — твердый раствор углерода в γ -модификации железа, постоянная решетки которого колеблется по содержанию углерода от 0,85 до 1,7 %. В результате этого граница зерен феррита становится катодом, а сердцевина пограничных участков зерна — анодом. Благодаря этому при электрорастворении "анода" образуются впадины, а границы зерен феррита становятся выпуклыми. При этом наблюдается бугристость поверхности.

Следует указать, что устойчивость стали 08X18H10T к локальной активации в водных растворах хлористого натрия весьма незначительна. Растворение идет с образованием питтингов. Так, например, в 1-м. растворе NaCl при 20°C и $\varphi_a = 5$ В (н.х.э.) глубина питтингов составляет 10–20 мкм, диаметр их ~ 12 мкм, плотность около 400 на 1 см². Отношение глубины растравления по границам зерен к высоте неровностей $\sim 2,5$.

Большинство сталей, имеющих однородную фазовую структуру (таких, как ХВГ, 50-РА, ОХНЗМ и др.), растворяются с питтингообразованием, что в значительной степени определяет величину микрошероховатости их поверхности.

Анализ качества поверхности различных сталей после обработки показал следующее. Обычно растворение сталей всех марок при электрохимической обработке происходит с образованием питтингов, размер и характер которых в первую очередь определяются потенциалом анода, а во вторую — природой аниона. Растворение в диапазоне потенциалов активной области растворения характеризуется мелкодисперсной питтинговой поверхностью. По мере роста потенциала эти питтинги разрастаются в диаметре, несколько углубляются и сливаются, число их на единицу поверхности уменьшается, поверхность принимает кратерообразный характер и наблюдается "волнистость" (область транспассивного растворения). В области пассивного растворения плотность питтингов

наименьшая, и расположены они в местах образования пор в пассивирующей пленке.

С ростом анодного потенциала качество поверхности, как правило, улучшается. При использовании раствора хлорида глубина питтингов так же, как и их плотность, максимальная, а в растворах нитратов минимальная. Известно ингибирующее действие нитрат-ионов на питтинговую коррозию железа, углеродистой и коррозионностойкой сталей. Во всех случаях увеличение концентрации электролита ведет к снижению качества поверхности. Нужно отметить, что характер микрорельефа поверхности при анодном растворении коррелирует с явлениями переноса заряда и вещества в питтинге. Физические свойства электролита и количественная оценка электрохимического растворения в питтинге в настоящее время систематически изучаются (Ю. А. Попов, Ю. В. Алексеев, 1978).

Формирование микрогеометрии поверхности завершается в течение некоторого времени и требует протекания определенного количества электричества. В зависимости от величины потенциала на аноде это время различно. В дальнейшем наступает стационарный режим, при котором установившаяся шероховатость не зависит от времени обработки.

Чистота поверхности сплавов после анодного растворения характеризуется обычно 7–9 классом, хотя в отдельных случаях она может достигать 11 класса.

Закономерности, описывающие влияние параметров электрохимической обработки и относящиеся к растворению монокристаллов и индивидуальных металлов, справедливы также при анодном растворении многокомпонентных и многофазных систем — сплавов.

Потенциостатический режим. Измерение средней высоты микронеровностей на поверхности разных сплавов после анодного растворения при различных анодных потенциалах показало следующее.

С ростом анодного потенциала шероховатость поверхности, как правило, снижается (рис. 39). В интервале потенциалов, характеризую-

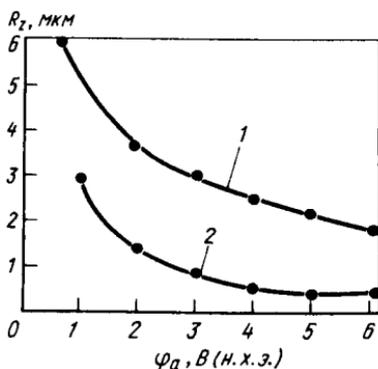


Рис. 39. Влияние анодного потенциала на среднюю высоту микронеровностей R_z стали 08Х18Н10Т при обработке в растворах:

1 — 2,06-м. NaCl; 2 — 4,32-м. NaNO₃.
Потенциостатический режим, $t = 20^\circ\text{C}$,
 $\nu_3 = 3,2$ м/с

мом пассивацией поверхности электрода, значения R_z наименьшие, а качество поверхности наилучшее. Для каждого металла при данных условиях существует некоторое минимальное время формирования шероховатости поверхности τ_{\min} , после которого значение R_z остается неизменным во времени. Это время τ_{\min} зависит от применяемого электролита, обрабатываемого сплава и режимов обработки, но не превышает 30 с. При прочих равных условиях, чем выше исходная высота микронеровностей заготовок, тем больше τ_{\min} . При этом исходная чистота поверхности не влияет на шероховатость после анодного растворения. С ростом анодного потенциала τ_{\min} снижается.

Как уже было отмечено выше, состав и структура обрабатываемого сплава, предшествующая механическая и термическая обработка сказываются на формировании шероховатости поверхности. Навязывание одного потенциала разным составляющим фазам сплава в потенциостатическом режиме ведет к разной их поляризации (возникает различное перенапряжение растворения) и, как следствие, формирует микрошероховатость большую, чем в случае чистых металлов. Электрохимическая гомогенность сплава обуславливает наилучшее качество поверхности. С уменьшением зернистости материала размеры неровностей уменьшаются.

Природа раствора также сказывается на микрошероховатости поверхности и ее морфологии. В нитратном растворе абсолютные величины R_z при обработке, например стали 08X18H10T, в 2–4 раза ниже, чем в хлоридном (см. рис. 39). Растравливание поверхности в хлоридном растворе из-за агрессивности хлор-иона в 2–2,5 раза больше, чем в нитратном. Глубина растравливания с ростом анодного потенциала снижается (в среднем на 15 % с ростом потенциала на 1 В).

Поверхностный слой после анодного растворения не имеет того металлического блеска, который присущ механически обработанному металлу. Поверхность бывает, как правило, матовая, покрытая пленками различных оттенков. Воздушно-окисленный слой металла гораздо тоньше электролитически окисленной поверхности.

Шероховатость поверхности сплава и его морфология во многом определяются условиями проведения процесса анодного растворения: температурой электролита, его концентрацией, скоростью течения жидкости.

Повышение температуры и концентрации ухудшает чистоту поверхности; увеличение скорости потока до определенной величины благоприятно сказывается на качестве поверхности, а при дальнейшем росте — она ухудшается.

Однако главным, решающим фактором формирования микропрофиля поверхности сплава при анодном растворении является электрохимическая (физико-химическая) гетерогенность растворяющейся поверхности.

Улучшение качества поверхности с ростом анодного потенциала связано со следующим. Растворение металла происходит путем образования питтингов. По мере увеличения анодного потенциала поверхность становится энергетически более однородной. Многочисленные питтинги расширяются по поверхности и сливаются в один большой питтинг. С другой стороны, высокие потенциалы ведут к выпадению на поверхности солевых (основных) пленок, покрывающих всю поверхность металла. Равномерное конвективно-диффузионное удаление их ведет к сглаживанию поверхности.

Физико-химическая гетерогенность сплава проявляется гораздо в меньшей степени при использовании импульсного режима электро-растворения.

Импульсно-потенциостатический режим. Использование импульсного режима обработки существенно улучшает качество поверхности обрабатываемого сплава: резко уменьшается глубина растравливания металла по границам зерен, возрастает радиус округления.

Отношение глубины растравливания металла к высоте неровностей составляет в импульсном режиме единицу вместо двух-трех при использовании постоянного тока. При определенных параметрах импульсного наложения потенциала можно достичь отсутствия впадин, что благоприятно сказывается на усталостной прочности деталей машин. Применение импульсной подачи анодного потенциала существенно уменьшает абсолютную величину высоты микронеровностей, создает однородный микрорельеф (рис. 40). Здесь так же, как и при рассмотренных выше данных, имеется в виду приобретенный микрорельеф, так как исходная шероховатость образцов перед анодным растворением доводилась до $R_a \leq 0,2$ мкм. Так, электрообработка стали 08X18H10T с амплитудой плотности тока $j = 25$ А/см² в 1-м. растворе NaCl импульсами тока дли-



Рис. 40. Профилоскопические диаграммы поверхностей стали 08X18H10T после анодного растворения в 2,06-м. растворе NaCl при $\varphi_a = 3$ В (н.х.э.) в потенциостатическом (1) и импульсно-потенциостатическом (2) режимах. Частота импульсов $\nu = 5$ Гц, скважность $S = 2$, $t = 20^\circ\text{C}$, $\nu_3 = 3,4$ м/с

тельностью $\tau = 3$ мс и скважностью $S = 3,5$ приводит к 7 классу чистоты с микрошероховатостью $R_a = 0,5$ мкм. Поверхность образцов после обработки представляет ровное блестящее поле, на котором располагаются отдельно разбросанные питтинги. Увеличение концентрации электролита при растворении в импульсном режиме практически не сказывается на высоте микронеровностей.

Характер микронеровностей для каждого исследуемого материала различен. Как показывают профилограммы, при анодном растворении в растворе хлоридов характерны для стали 50РА наличие впадин, для стали 4Х13 — выступы, а на поверхности стали 08Х18Н10Т — как выступы, так и впадины.

Влияние параметров импульсного режима на качество поверхности таково. С увеличением длительности импульса от 1 до 10 мс при скважности 2 и плотности тока 20 А/см^2 высота микронеровностей стали 08Х18Н10Т при растворении ее в 1,5-м. NaCl при 20°C и $v_{\text{эл}} = 5 \text{ м/с}$ уменьшается от 6 до 0,5 мкм. При дальнейшем росте длительности импульса до 50 мс шероховатость остается неизменной. С увеличением скважности импульсного тока до $S = 3,5$ шероховатость поверхности уменьшается. Дальнейшее увеличение скважности не влияет на шероховатость. При оптимальной скважности в течение паузы система анод — электролит возвращается в исходное состояние. На формирование шероховатости поверхности при анодном растворении влияют депассивационные процессы (если они имеют место, как, например, в растворах хлорида натрия), происходящие в паузах между импульсами потенциала. Анодное растворение металла проходит через стадию образования поверхностных пленок различной природы. В определенных условиях эти пленки могут приводить к пассивации поверхности анода. Параметры импульсного потенциала способны воздействовать на пассивационно-депассивационные процессы и регулировать их. Если длительность паузы такова, что выступ микрорельефа депассивируется полностью, а впадина лишь частично, оставаясь в целом пассивной, то R_a имеет наименьшее значение, и чистота поверхности будет наилучшей. При больших паузах успевает депассивироваться как выступ, так и впадина, и R_a возрастает. Следовательно, в случае депассивационных явлений в паузах потенциала зависимость R_a от скважности экстремальна и минимум R_a , по данным ряда исследователей, приходится на скважность $S = 2$. В условиях полной депассивации выступов и неполной депассивации впадин с ростом длительности импульса (при $\tau_{\text{имп}} > 25$ мс) шероховатость поверхности снижается. При полной депассивации и выступа, и впадины с ростом длительности импульса шероховатость растет. Так можно объяснить противоречивое влияние параметров импульсного электролиза на шероховатость сплавов в растворах хлорида натрия.

Изучение влияния параметров импульсной обработки в нитратных растворах на качество поверхности показало следующее.

Рост амплитуды импульсного потенциала приводит к улучшению качества поверхности: R_z монотонно убывает, достигая 0,2 мкм; растравливание по границам зерен уменьшается. Так, например, при растворении стали 08X18H10T в 4,32-м. растворе NaNO_3 при $\varphi_a = 4,0$ В с применением импульсной технологии растравливание не происходит: имеет место послойный съем металла, хотя отдельные питтинги наблюдаются даже при сравнительно высокой чистоте поверхности (рис. 41). Увеличение частоты следования импульсов при постоянной скважности за счет уменьшения длительности импульса несколько понижает шероховатость. Увеличение скважности также ведет к снижению микрошероховатости. Короткие импульсы при больших скважностях в нитратных растворах улучшают качество поверхности вследствие усиления массобмена и создания условий, благоприятствующих выравниванию микропрофиля поверхности.

Качество поверхности существенно улучшается при использовании вибрирующего катода с колебаниями, направленными нормально к поверхности анода. Эффект выравнивания микрорельефа анода при вибрации усиливается, если импульс потенциала анода подается при максимальном сближении электродов и синхронизирован по частоте с колебаниями катода. Известно, что ультразвуковые колебания ($\nu = 20$ кГц, $a = 5 - 20$ мкм) способствуют быстрому удалению анодных пленок. Можно полагать, что механические колебания с частотами примерно на три порядка меньше, но резонирующие с электрочастотами также будут способствовать депассивации поверхности анода. При этом на выступах

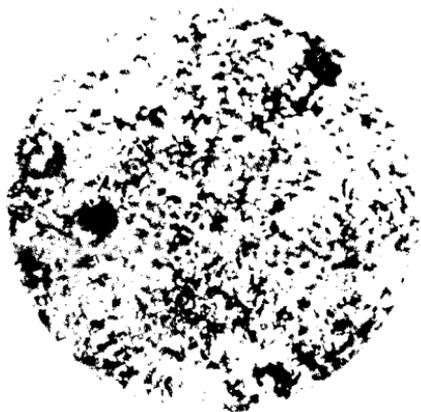


Рис. 41. Микрофотография ($\times 400$) поверхности образца стали 08X18H10T после анодного растворения в 4,32-м. растворе NaNO_3 при $\varphi_a = 4$ В (н.х.э.) в потенциостатическом (а) и импульсно-потенциостатическом (б) режимах. $\nu = 5$ Гц, $S = 2$, $t = 20^\circ\text{C}$, $\nu_3 = 3,2$ м/с

рельефа депассивация будет осуществляться в большей степени, чем на впадинах, что и является причиной выравнивания микропрофиля. Это возможно не только в диффузионной области анодного растворения, но и в кинетической. В последнем случае скорость растворения "гребешков" станет больше вследствие большей энергии, которую под действием механических колебаний получают аноды на выступах кристаллической решетки по сравнению с атомами впадин. Применение вибрирующего катода повышает чистоту поверхности при анодном растворении на 1—2 класса.

Качеством поверхности определяются и механические свойства металлов. В связи с этим надо подчеркнуть значение физико-механических параметров поверхностного слоя после анодного растворения металла.

Усталостная прочность и долговечность изделий из коррозионно-стойкой стали незначительно увеличиваются с повышением снимаемого припуска в процессе анодного растворения и достигают максимальных значений по сравнению со шлифованными образцами при снятии припуска 0,5 мм. В отсутствие растравленного слоя предел выносливости повышается при этом на $2 \cdot 10^7$ Н/м². При обработке шлифованием высокопрочных сталей типа 30ХГСНА, ВНС-5 и др. на их поверхности образуются шлифовочные прижоги и риски. Их ликвидация при анодном растворении повышает долговечность и предел усталости в 1,5—2,0 раза. При анодном растворении низколегированных и конструкционных сталей типа 40ХНМА, 1282Н4А и др. за счет удаления наклепанного слоя примерно на 10—20 % снижается усталостная прочность деталей по сравнению с механически обработанными. Если же после анодного растворения применять гидродробеструйное упрочнение поверхности деталей, создающее поверхностный наклеп и напряжение сжатия, то предел усталости повышается до $6 \cdot 10^8$ вместо $5,2 \cdot 10^8$ Н/м² (после механической обработки резанием).

Стали в процессе анодного растворения в большинстве случаев не наводороживаются. Если и происходит незначительное повышение содержания водорода, то при вылеживании деталей водород из поверхностных слоев практически весь диффундирует в окружающую атмосферу.

Анодное растворение алюминиевых сплавов ведет к снижению усталостной прочности в среднем до 20 %, даже при высоком классе чистоты поверхности после обработки. Главной причиной снижения усталостной прочности является наводороживание после анодной обработки. Выдержка деталей после растворения в горячей воде при 60—70°C в течение 20 мин или сошлифование припуска величиной 0,1 мм восстанавливает усталостную прочность до величины, которая присуща деталям после механической обработки лезвийным инструментом.

Для тугоплавких металлов, таких как молибден и вольфрам, после анодного растворения эксплуатационные свойства повышаются. Обработка указанных металлов традиционными механическими способами

ведет к образованию микротрещин и прижогов. Анодная обработка свободна от этих дефектов и повышает усталостную прочность молибдена, вольфрама и ванадия на 15 %.

Особенность поведения титана и циркония при анодной обработке состоит в образовании устойчивых гидридов этих металлов в поверхностном слое. Это, естественно, несколько снижает временное сопротивление и предел текучести. Однако последующая шлифовка припуска величиной в 0,15 мм, вакуумный отжиг и виброгалтовка восстанавливают усталостную прочность деталей из титановых и циркониевых сплавов, повышают долговечность и выносливость деталей.

Итак, качество поверхности после электрохимической обработки в значительной мере определяет прочностные и коррозионные свойства изделий. Качество поверхностного слоя (шероховатость) определяется комплексом параметров. Главными из них являются химический и фазовый составы металла или сплава, а также их структура (проявляющаяся в кристаллографических параметрах решетки). Именно они определяют электрохимическую гомогенность или гетерогенность материала. В первом случае создаются предпосылки для высокого класса чистоты поверхности, во втором — пониженное качество поверхности. Управлять качеством поверхности при электрохимической обработке данного металла или сплава можно, подбирая электролит и электрический режим обработки. Природа электролита (его анионный состав) и его концентрация оказывают большое влияние на формирование микрорельефа поверхности в связи с образованием поверхностных адсорбционных комплексов (пленок с различной растворимостью и полупроводниковой проводимостью разного типа), приводящих к разной степени пассивации поверхности. Важным фактором, определяющим микрогеометрию поверхности, является ее анодный потенциал. Локальное распределение градиента анодного потенциала между отдельными микроучастками с разным поляризационным сопротивлением приводит к различию скоростей растворения (а значит, и плотностей тока), от которых зависит шероховатость поверхности. Проведение процесса анодного растворения в потенциостатическом режиме способствует выравниванию микронеровностей. Однако коренного улучшения качества поверхности можно достичь только при использовании импульсного наложения электрического потенциала на анод. Применение импульсного электролиза, периодически релаксирующего систему в состояние, близкое к исходному, позволяет в различной мере (в зависимости от обрабатываемого материала, природы и концентрации электролита и частотных характеристик импульсного изменения потенциала: длительности импульса, скважности, амплитуды потенциала) снизить высоту микронеровностей и достичь наилучшего качества поверхности.

1. Каков механизм формирования микрогеометрии при анодном растворении металла?
2. В чем состоит энергетическая неоднородность металлической поверхности?
3. Почему качество поверхности улучшается с уменьшением размеров зерен?
4. Как влияет анодный потенциал на высоту микронеровностей поверхности металла?
5. Как влияет анодный потенциал на морфологию поверхности?
6. Как влияет на качество поверхности анионный состав электролита?
7. Что такое питтинговый характер растворения?
8. При каких условиях качество поверхности наилучшее и как этого достичь?
9. Как влияют параметры импульсного электролиза на качество поверхности?
10. В чем заключается механо-химический эффект?

Глава V. ВОПРОСЫ ЛОКАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССА АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ И ТОЧНОСТИ АНОДНОЙ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ

§ 1. КРИТЕРИЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ

Обычно анодное растворение металлов характеризуется 100 %-ным выходом по току. Отклонения от 100 % в меньшую сторону связаны с протеканием каких-то побочных электрохимических процессов, а в большую сторону — со стадийностью процесса анодного растворения и дезинтеграцией фаз. Последнее обусловлено неравномерным растворением структурных составляющих (особенно в сплавах) и механическим выпадением их с поверхности металла в раствор.

В некоторых случаях определение анодного выхода по току затруднено вследствие ряда причин: 1) неоднозначности величины электрохимического эквивалента металла из-за неопределенной степени его окисления; 2) условности величины электрохимического эквивалента \mathcal{E} , так как при этом допустимы равномерность и независимость растворения отдельных компонентов, а ионный состав при переходе металла в раствор принимают равным атомному составу сплава.

Поэтому целесообразнее применять другой параметр: удельный съем металла γ [г/Кл], характеризующий убыль массы металла на еди-

ницу протекшего количества электричества. Выход по току η пропорционален удельному съему и связан с ним уравнением

$$\eta = (\gamma/\varepsilon) \cdot 100. \quad (136)$$

В ряде процессов, например при электрохимическом формообразовании деталей машин и приборов, требуется локально направленное анодное растворение металла. Иными словами, в этих процессах требуется высокая локализация процесса анодного растворения, обеспечивающая повышенную точность формообразования.

Локализирующая способность является антиподом рассеивающей способности, которая обеспечивает равномерность растворения. Критерием высокой локализирующей способности является выполнение двух условий: поляризуемость металла $d\varphi_a/dj$ должна стремиться к нулю и удельный съем металла с ростом анодного потенциала должен расти, т.е. должны соблюдаться следующие соотношения:

$$\left. \begin{array}{l} d\varphi_a/dj \rightarrow 0. \\ d\gamma/d\varphi_a > 0. \end{array} \right\} \quad (137)$$

Поляризуемость металла легко найти по анодной поляризационной кривой $j=f(\varphi_a)$. Второе соотношение из зависимости удельного съема металла от анодного потенциала $\gamma=f(\varphi_a)$.

Анодное поведение одного и того же металла в различных электролитах существенно различается. Так, например, для стали ХВГ стационарный потенциал в растворе хлорида натрия на 1 В отрицательнее, чем в растворе нитрата натрия (рис. 42). В хлоридных растворах незначительное отклонение потенциала в анодную область ведет к росту тока анодного растворения.

Поляризационные кривые $j=f(\varphi_a)$ в нитратных растворах имеют S-образную форму; в этих растворах резкое возрастание скорости

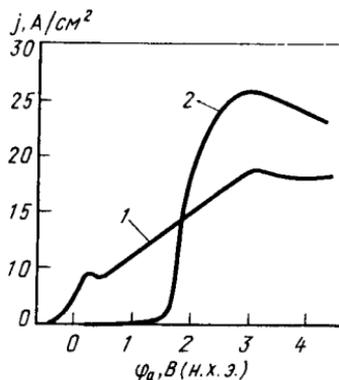


Рис. 42. Анодные потенциостатические поляризационные кривые стали ХВГ при анодном растворении в водных растворах 1-м.

$t = 20^\circ\text{C}$, $v_3 = 3 \text{ м/с}$:

1 — NaCl; 2 — NaNO₃

растворения начинается при потенциалах на $\sim 1,5$ В положительнее стационарного. При достижении этих потенциалов, резко активирующих поверхность металла, растворение сопровождается ничтожной поляризуемостью $d\varphi_a/dj$. Малая поляризуемость металла имеет место на очень коротком участке анодных потенциалов. При более высоких потенциалах ток растворения приближается к предельному (при данной концентрации, температуре и скорости потока) и далее практически не зависит от потенциала. Предельный ток при анодном растворении металла в режиме высоких потенциалов обусловлен диффузионно-миграционными ограничениями. Специальными исследованиями по точности формообразования установлено, что в диапазоне потенциалов, соответствующем наименьшей поляризуемости ($d\varphi/dj \rightarrow 0$), наблюдаются наибольшая локализация процесса анодного растворения и наименьшая погрешность формы изделия. Таким образом, поляризуемость металла служит критерием локализации процесса электрохимической обработки металлов.

В растворах хлористого натрия, напротив, агрессивные Cl^- -ионы взаимодействуют с решеткой металла уже при стационарном потенциале. Это энергичное взаимодействие при значениях φ_a , близких к стационарному потенциалу, настолько ослабляет связь поверхностных атомов металла с решеткой, что скорость перехода атомных слоев в раствор сильно возрастает. При этом интенсивное растворение поверхностных слоев непрерывно поддерживает поверхность металла чистой в состоянии, аналогичном "свежезачищенному" под слоем раствора. Действительно, поверхность металла после анодного растворения в растворе хлоридов — блестящая, в то время как в нитратных растворах — матовая, со следами новообразований. В растворе хлорида натрия поляризуемость на всем протяжении анодных потенциалов составляет значительную положительную или отрицательную величину, но нигде не стремится к нулю, как в нитратных растворах (см. рис. 42). Вследствие этого рассеивающая способность в хлоридных растворах во всем диапазоне анодных потенциалов высокая, локализирующая же способность — низкая, и точность формообразования гораздо меньше, чем в нитратных растворах.

Для большинства аноднорастворяющихся металлов в различных электролитах у зависимости $\gamma = f(\varphi_a)$ имеется восходящий участок: удельный съем металла с ростом анодного потенциала возрастает. Этот характерный диапазон анодных потенциалов различен для разных металлов и электролитов, но он всегда имеет место. В этом диапазоне потенциалов происходит интенсивное разрушение кристаллической решетки металла, названное явлением анодно-анионной активации. При проведении процесса в потенциостатическом режиме максимальная производительность анодного растворения обеспечивается в том случае, если анодный потенциал, задаваемый детали-заготовке, находится в указанном диапазоне потенциалов. Интенсификацию промышленной электрообработки следует вести по пути использования этих потенциалов. В ряде

случаев во всем диапазоне потенциалов наблюдается рост удельного съема с повышением анодного потенциала.

Ниже приведены экспериментальные данные о влиянии анодного потенциала на удельный съем некоторых металлов и сплавов в различных условиях.

Удельный съем при растворении большинства исследованных сталей в растворах нитрата натрия в диапазоне потенциалов 1,8 – 3 В с ростом потенциала анода возрастает: $d\gamma/d\varphi_a > 0$; $d^2\gamma/d\varphi_a^2 < 0$. При потенциалах свыше 3 В $d\gamma/d\varphi_a \approx 0$ и съем металла практически не меняется с увеличением анодного потенциала.

В растворе хлората натрия имеет место такая же зависимость, хотя $(d\gamma/d\varphi_a)_{\text{NaClO}_3} < (d\gamma/d\varphi_a)_{\text{NaNO}_3}$.

В растворах хлористого натрия удельный съем практически не зависит от анодного потенциала (рис. 43). В растворах хлорида натрия удельный съем наибольший и особенно он превосходит съем в растворах нитратов и хлоратов при малых анодных потенциалах.

Главная причина описанных явлений состоит в различной адсорбционной способности анионов на металлах и ее изменении в зависимости от анодного потенциала. Большая хемосорбция и поляризуемость Cl^- -ионов на металлах групп железа по сравнению с NO_3^- и ClO_3^- -ионами при малых анодных потенциалах ведет к облегченному образованию адсорбционных легкорастворимых поверхностных комплексов, что, в конечном итоге, обеспечивает больший удельный съем металла в растворах хлоридов. При небольших анодных потенциалах в растворах нитратов и, особенно, хлоратов низкий удельный съем металла обусловлен образованием оксидов (гидроксидов) металла и выделением молекулярного кислорода за счет разряда молекул воды. По мере роста анодного потенциала, как показывают результаты скоростной киносъемки, количество молекулярного кислорода, выделяющегося на аноде, резко уменьшается. Это обусловлено тем, что с ростом анодного потенциала адсорбционная способность NO_3^- и ClO_3^- -ионов сильно возрастает. При этом поляризуемость NO_3^- -ионов превышает поляризуемость Cl^- -ионов. Все это приводит к

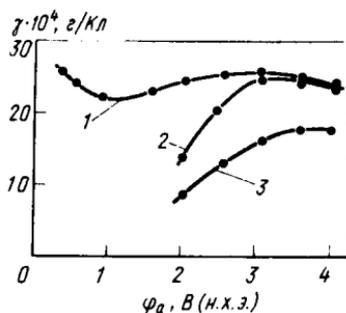


Рис. 43. Зависимость удельного съема γ стали 08Х18Н10Т от анодного потенциала в различных электролитах ($t = 20^\circ\text{C}$, $v_3 = 3,2$ м/с; МЭЗ = 0,5 мм):
1 – 2,93-м. NaCl; 2 – 4,23-м. NaNO₃; 3 – 2,26-м. NaClO₃.

образованию легкорастворимых адсорбционных поверхностных комплексов металла с NO_3^- - и ClO_3^- -анионами.

Таким образом, с ростом потенциала активирующее действие нитрат- и хлорат-ионов, а следовательно и съем металла, с ростом потенциала в растворах нитратов и хлоратов растут. По мере того, как выход металла по току в нитратном растворе достигает 100 % ($\varphi_a \geq 3 \text{ В}$), значение η стабилизируется так же, как и удельный съем металла, и уже больше не меняется с ростом анодного потенциала.

Повышение температуры существенно увеличивает удельный съем металла: если она возрастает с 10 до 50°C, то обрабатываемость металлов во всех электролитах, как правило, повышается в среднем на 30–40 %. Это является экспериментальным подтверждением осуществления механизма анодного растворения металлов и сплавов в водных растворах нейтральных солей, описанного в гл. II. Проявление этого механизма указывает на то, что образующиеся продукты анодной реакции представляют собой соли (средние и основные) растворяемого металла: комплексы металл–анион. Растворимость этих адсорбционных комплексов (солей) с повышением температуры возрастает, что и ведет при таком условии к увеличению съема металла.

В случае идеальной растворимости (С) последняя с ростом температуры растет в соответствии с уравнением Шредера:

$$d \ln C / dT = \Delta H_{\text{раст}} / RT^2,$$

где $\Delta H_{\text{раст}}$ — теплота растворения соли.

Наряду с этим вследствие увеличения коэффициента диффузии с повышением температуры интенсифицируются процессы массопередачи. В случае адсорбции кислорода и его соединений, ведущих к образованию оксидных пленок, повышение температуры может снижать удельный съем из-за уплотнения этих пленок. Так, например, удельный съем циркония в диапазоне потенциалов от стационарного до потенциала активации с ростом температуры снижается. Увеличение скорости потока электролита в определенных пределах ведет к некоторому возрастанию удельного съема металла, так как это ускоряет вывод продуктов анодного процесса из зоны реакции. При этом вследствие диффузионно-миграционных ограничений, сопровождающих процесс анодного растворения с требуемыми скоростями, ускорение транспортирования реагентов в зону и продуктов из зоны реакции способствует повышению производительности процесса анодной обработки.

Следует особо отметить, что часто функции $j(\varphi_a)$ и $\gamma(\varphi_a)$ симбатны. Поэтому для всех металлов, обнаруживающих участки с падающей характеристикой $j(\varphi_a)$ в этом диапазоне потенциалов¹, наблюдается паде-

¹ Например, молибден при анодном растворении в хлоридных и сульфатных растворах.

ние удельного съема металла с ростом анодного потенциала. Этим обусловлен низкий съем металла при его растворении в пассивном состоянии в процессе электрохимической обработки. При проведении процесса анодного растворения с целью высокоскоростного съема металла при регулируемом анодном потенциале следует избегать диапазона потенциалов с падающей характеристикой $\gamma(\varphi_a)$. Именно в этом диапазоне будут низкая локализация процесса и, как следствие, низкая точность формообразования.

Локализирующая способность электролита, а следовательно, и точность обработки могут быть существенно повышены, если использовать импульсный нестационарный электролиз. За счет изменения параметров прямоугольных импульсов потенциала (длительности импульса, длительности паузы, скважности) можно изменить ход поляризационных кривых, а следовательно, и поляризуемость металла. При этом становятся различными также вид зависимости удельного съема от анодного потенциала для стационарного и импульсного электролиза. Так, например, при анодном растворении жаропрочного никелевого сплава ЖС-26 в 2-м. растворе NaNO_3 при переходе от стационарного потенциостатического электрического режима к импульсному поляризуемость сплава уменьшается (рис. 44), и это уменьшение тем существеннее, чем короче длительность импульса $\tau_{\text{имп}}$ и больше скважность S . Для этого сплава при длительности импульса $\tau_{\text{имп}} = 5$ мс и скважности $S = 3$ поляризуемость становится равной нулю $d\varphi_a/dj = 0$. Сплав в этих условиях растворяется с наибольшей локализацией и наивысшей точностью формообразования.

Нужно отметить также следующее. При импульсном электролизе растворение зачастую происходит только в области активного растворения без области пассивации. В диапазоне потенциалов, при котором в условиях стационарного электролиза металл переходит в пассивное состояние или в нем пребывает, при импульсном электролизе происходит активное его растворение.

Применение импульсных токов позволяет увеличить удельный съем металла с ростом анодного потенциала или, по крайней мере, обеспечить его неизменность при высоких потенциалах, во всей области, где использование постоянного тока ведет к снижению удельного съема с ростом потенциала. Так, например, если при растворении молибдена в 2-м. растворе КОН в области потенциалов 0,75 – 1 В относительно оксидно-ртутного электрода сравнения при стационарном электролизе наблюдается падение γ с ростом φ_a , что указывает на переход Мо в пассивное состояние, то при импульсном электролизе в этом интервале потенциалов значение γ с изменением φ_a сохраняется прежним и максимальным (рис. 45).

Опытами было показано, что запассивированный постоянным током металл при обработке в области потенциалов пассивного растворения

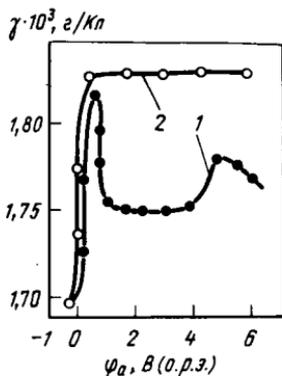
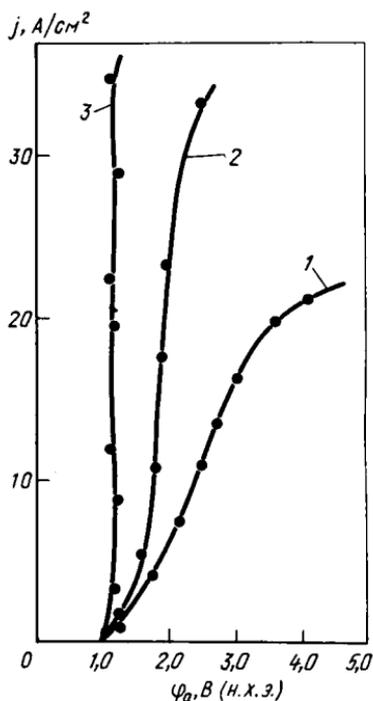


Рис. 44. Анодные потенциостатические поляризационные кривые жаропрочного сплава ЖС-26 в 2-м. NaNO_3 при 20°C :

1 – стационарный режим; средняя (эффективная) плотность тока импульсно-потенциостатического режима; 2 – $\tau_{\text{имп}} = 10$ мс, $\tau_{\text{пауз}} = 10$ мс, $S = 2$; 3 – $\tau_{\text{имп}} = 5$ мс, $\tau_{\text{пауз}} = 10$ мс, $S = 3$

Рис. 45. Зависимость удельного сьема γ молибдена от потенциала φ_a при постоянном (1) и импульсном (2) режиме в 2-м. растворе KOH при 25°C ($\nu = 20$ Гц, $S = 2$, $\nu_3 = 1,75$ м/с)

активируется (депассивируется) при обработке при тех же анодных потенциалах в импульсно-потенциостатическом режиме. Удельный сьем при этом резко возрастает.

Отсутствие пассивного участка при импульсном растворении объясняется значительным ослаблением адсорбции и ускорением процесса десорбции пассивирующих агентов при импульсно-потенциостатическом режиме. Экспериментальным подтверждением этому служит превращение экстремальной зависимости $A_{\text{эФ}} = f(\varphi_a)$ при стационарном электролизе стали 08X18H10T в растворе хлоридов в монотонную при импульсном режиме. Об этом же свидетельствует гораздо меньшее значение

коэффициента b уравнения Тафеля в импульсном режиме по сравнению со стационарным режимом при одних и тех же условиях обработки в кинетической области растворения. Это свидетельствует об отсутствии новообразований при растворении металла в импульсном режиме. При диффузионном контроле, где главным образом и происходит процесс анодного растворения металлов, импульсный режим ускоряет процессы массопереноса в паузах между импульсами и препятствует созданию условий для пассивации металла.

§ 2. ИМПУЛЬСНЫЙ РЕЖИМ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ

Концентрационные изменения, обуславливающие торможение процесса анодного растворения, тем быстрее устраняются, чем короче импульс. Именно эти изменения приводят к концентрационной поляризации при диффузионных ограничениях.

Рассмотрим этот вопрос подробнее и покажем, что в случае концентрационной поляризации при анодном растворении металла плотность тока падает пропорционально корню квадратному из времени.

В самом деле, если процесс растворения металла лимитируется диффузией (что, как отмечено ранее, наблюдается в подавляющем большинстве случаев), нужно использовать уравнение нестационарной линейной диффузии, описываемое II законом Фика:

$$\partial C / \partial \tau = D(\partial^2 C / \partial x^2), \quad (138)$$

или с учетом прямой и обратной реакции на электроде

$$\left. \begin{aligned} \partial C_0(x, \tau) / \partial \tau &= D_0 \partial^2 C_0(x, \tau) / \partial x^2, \\ \partial C_R(x, \tau) / \partial \tau &= D_R \partial^2 C_R(x, \tau) / \partial x^2, \end{aligned} \right\} \quad (138 \text{ a})$$

где C , C_0 , C_R — концентрация, концентрация окисленной и восстановленной форм вещества соответственно.

Ниже приведено решение уравнения (138 a) при следующих начальных и граничных условиях:

$$\begin{aligned} \text{при } \tau = 0 \quad C_0(x, 0) &= C_0^0, \\ C_R(x, 0) &= C_R^0; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{при } \tau > 0 \text{ и } x = \infty \quad C_0(\infty, \tau) &= C_0^0, \\ C_R(\infty, \tau) &= C_R^0, \end{aligned}$$

совмещенное с основным уравнением электрохимической кинетики

$$j = \vec{j} - \overleftarrow{j} = zF(k_1 C_0 - k_2 C_R), \quad (139)$$

приводит к следующему уравнению

$$j = zF(C_0^0 k_1 - C_R^0 k_2) \xi(Q\sqrt{\tau}), \quad (140)$$

$$\text{где } Q = \frac{k_1}{\sqrt{D_0}} + \frac{k_2}{\sqrt{D_R}}.$$

Если время изменения потенциала достаточно мало (прямоугольный импульс потенциала в несколько десятков микросекунд), то $Q\sqrt{\tau} \ll 1$ и

$$\xi(Q\sqrt{\tau}) = \exp(Q^2\tau) \operatorname{erf} C(Q\sqrt{\tau}). \quad (141)$$

В этом случае $\exp(Q^2\tau) \approx 1$ (так как величина $Q^2\tau$ будет второго порядка малости), а $\operatorname{erf} C(Q\sqrt{\tau}) = 1 - \operatorname{erf}(Q\sqrt{\tau})$, где $\operatorname{erf}(Q\sqrt{\tau})$ — интеграл функции ошибок:

$$\operatorname{erf}(Q\sqrt{\tau}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{Q\sqrt{\tau}} \exp(-Z^2) dZ. \quad (142)$$

Функция $\operatorname{erf}(Q\sqrt{\tau})$ зависит только от $Q\sqrt{\tau}$ и не зависит от Z , которая является лишь вспомогательной переменной. Таким образом,

$$\operatorname{erf} C(Q\sqrt{\tau}) = 1 - \operatorname{erf}(Q\sqrt{\tau}) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{Q\sqrt{\tau}} \exp(-Z^2) dZ; \quad (143)$$

$\exp(-Z^2) \approx 1$, поэтому

$$\operatorname{erf} C(Q\sqrt{\tau}) \approx 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} Q\sqrt{\tau}. \quad (144)$$

Окончательно:

$$\xi(Q\sqrt{\tau}) = 1 - (2Q\sqrt{\tau}/\sqrt{\pi}). \quad (145)$$

Тогда, подставляя это значение $\xi(Q\sqrt{\tau})$ в уравнение (140), получим:

$$j = zF(C_0^0 k_1 - C_R^0 k_2) \left(1 - \frac{2Q\sqrt{\tau}}{\sqrt{\pi}}\right). \quad (146)$$

При постоянной температуре уравнение (146) в координатах $j - \sqrt{\tau}$ представляет уравнение прямой:

$$j = a - b\sqrt{\tau}. \quad (147)$$

В уравнении (147) $a = C_0^0 k_1 - C_R^0 k_2$; $b = \frac{2Q}{\sqrt{\pi}} (C_0^0 k_1 - C_R^0 k_2)$;

k_1 , k_2 – формальные константы скорости прямой и обратной реакций; индексы "о" и "R" относятся к окисленной и восстановленной формам соответственно.

Из уравнения (147) следует, что при очень малых временах падение плотности тока пропорционально корню квадратному из времени. Условия уравнения (147) могут быть выполнены при микросекундных длительностях потенциалов.

Если применять прямоугольные импульсы потенциала длительностью в несколько десятков и сотен миллисекунд, то соотношение (141) не будет выполняться и уравнение (147) будет несправедливым.

Для указанных длительностей импульса потенциала между диффузионной плотностью и временем будет соблюдаться иное соотношение

$$j = zFC^0 \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (147 \text{ а})$$

Здесь C^0 – исходная концентрация диффундирующего вещества.

В отличие от сверхкоротких импульсов потенциала при коротких импульсах потенциала линейное падение тока происходит пропорционально $1/\sqrt{t}$.

Действительно, уравнение (147 а) представляет собой равнобокую гиперболу: $j\sqrt{t} = \text{const}$ в координатах $j \sim 1/\sqrt{t}$.

Согласно уравнению (147 а) при миллисекундных длительностях анодного потенциала наибольшее падение тока происходит в начале импульса и незначительное в конце.

При анодном растворении металлов в импульсном режиме целесообразно применение ультракоротких импульсов потенциала, так как в этом случае снижение плотности тока во времени будет минимальным.

Рассмотренные закономерности справедливы лишь в том случае, когда подвод исходных веществ или отвод продуктов реакции осуществляется только диффузией, а миграция и конвекция отсутствуют.

Хроноамперометрические исследования, проведенные на образцах разных металлов и сплавов в импульсно-потенциостатическом режиме в широко варьируемых условиях (температура, скорость потока электролита, его концентрация), показали следующие.

Плотность тока при наложении прямоугольного импульса потенциала миллисекундной длительности падает во времени неодинаково. Падение тем существеннее, чем меньше длительность импульса. Так, например, в 4-м. растворе NaNO_3 для конструкционной коррозионностойкой стали 08X18H10T при длительности импульса в 50 мс ($\nu = 10$ Гц) снижение плотности тока в конце импульса (j_{min}) составляет 42,5 % исходного значения (j_{max}), а при увеличении длительности импульса до 200 мс ($\nu = 2,5$ Гц) плотность тока еще уменьшается всего только на 13 % (рис. 46).

В то же время в пакете импульсов с ростом их порядкового номера

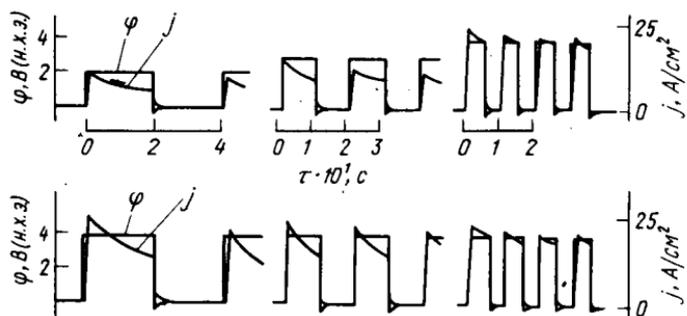


Рис. 46. Влияние амплитуды и частоты импульсного потенциала (а) и частоты его следования (б) на изменение плотности тока во времени в пакете импульсов при электрорастворении стали 08Х18Н10Т в 4,32-м. растворе NaNO_3 при $t = 20^\circ\text{C}$ и $v_3 = 3,2 \text{ м/с}$

различие в значениях j_{\max} и j_{\min} уменьшается за счет большего снижения j_{\max} в сравнении с j_{\min} . Однако в серии импульсов к определенному времени значения j_{\max} и j_{\min} стабилизируются. При этом, чем выше частота следования импульсов, тем быстрее наступает стабилизация по току. Квазистационарное значение этих величин перед n -ым импульсом определяется либо стабилизацией во времени начальной концентрации продуктов реакций вблизи анодной поверхности (в случае замедленности отвода продуктов реакции), либо стабилизацией поверхностной концентрации реагирующих веществ — анионов (в случае замедленности подвода исходных веществ к реакционной зоне).

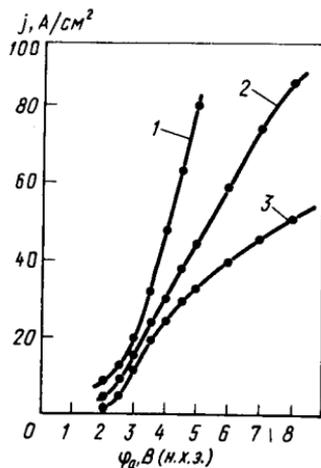
Увеличение скважности при постоянной частоте способствует симбатному возрастанию j_{\max} и j_{\min} в пакете импульсов и приближению их значений к j_{\max} и j_{\min} первого импульса.

Однако в тех случаях, когда в паузах происходит окисление поверхности кислородом, растворенным в электролите (сталь У-8), рост скважности при постоянной длительности импульса ведет к снижению тока.

Рост скважности при постоянной частоте импульсов содействует релаксации системы к первоначальному состоянию. Во время паузы между импульсами выравнивается концентрация веществ в объеме раствора и вблизи поверхности электрода. Концентрационные и другие изменения, вызванные электролизом, полностью снимаются при скважности $S = 4 - 6$. При этих значениях скважности параметры тока j_{\max} и j_{\min} остаются неизменными от импульса к импульсу в пакете импульсов.

Наряду с этим, при гальваностатических импульсах тока длительностью $\tau = 30 \text{ мс}$ потенциал анода (сталь 4Х13, 50РА в 1,5-м. растворе

Рис. 47. Зависимость стационарной максимальной (1) и минимальной (2) плотности тока в импульсно-потенциостатическом и потенциостатическом (3) режиме от анодного потенциала при электрорастворении стали 08X18H10T в 30 %-ном водном растворе NaNO_3 ($\nu = 3,85$ Гц, $S = 8,66$, $\nu_3 = 4$ м/с, $t = 20^\circ\text{C}$)



NaCl) начинает возрастать тем раньше и в большей мере, чем меньше скважность. При скважности $S \geq 4$ потенциал анода не изменяется во времени.

Рассматривая зависимость мгновенной плотности тока на определенный момент времени от анодного потенциала, можно отметить, что даже значения j_{\min} при различных потенциалах в импульсном режиме обычно выше значений плотностей тока на тот же момент времени при соответствующих потенциалах в потенциостатических условиях стационарного электролиза (рис. 47).

Таким образом, анодная плотность тока, а следовательно, и скорость растворения металла в импульсном режиме в большинстве случаев выше, чем при использовании постоянного тока (рис. 48). Количествен-

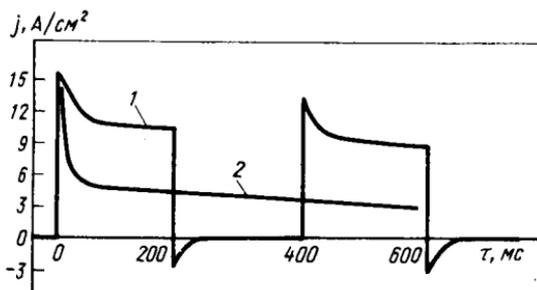


Рис. 48. Хроноамперограмма при электрорастворении стали ХВГ в 3-м. растворе NaCl при импульсной (1) и постоянной (2) подаче потенциала $\phi_a = 3,5$ В ($\nu_3 = 6$ м/с, $t = 20^\circ\text{C}$, $\nu = 2,5$ Гц, $S = 2$)

ное увеличение зависит как от параметров импульсного тока (частоты, скважности и др.), так и от природы металла и электролита.

Как правило, скорость обработки в импульсном режиме, равная скорости обработки постоянным током, достигается при меньших анодных потенциалах, что снижает энергоемкость процесса в импульсном режиме в среднем на 15 – 20 %.

В импульсном режиме изменение температуры и pH вблизи поверхности электрода по сравнению с их значениями в объеме раствора гораздо меньше, чем при использовании постоянного тока.

Поскольку для высокопроизводительного анодного растворения приходится применять в импульсно-потенциостатическом режиме анодные потенциалы $\varphi_a \geq 2$ В, то это, как было отмечено выше, свидетельствует о диффузионных ограничениях анодного процесса. Это подтверждается температурными коэффициентами экстремальных плотностей тока в импульсе и пакете импульсов, которые близки друг к другу и составляют $\gamma = 1,2$, а также отсутствием зависимости $A_{эф}$ от $\Delta\varphi_a$. Поэтому для интенсификации процесса анодного растворения можно использовать технологические приемы, ускоряющие процесс массопереноса. Повышение скорости потока электролита ($v_3 > 7$ м/с) ведет к ухудшению качества поверхности деталей машин. Следовательно, надо искать другие пути увеличения массопереноса. Перспективным оказался метод вибрации одного из электродов в направлении второго – нормальные колебания (Б.И. Морозов, 1974). Такие колебания одного из электродов (чаще всего катода) улучшают массообмен за счет конвективно-диффузионных процессов и снижают концентрационную поляризацию. Движение электролита вдоль оси плоско-параллельного канала, между катодом и анодом, даже в случае ламинарного течения создает поток массы раствора на поверхность растворяющегося анода. Этот поток, индуцированный интенсивным массопереносом, приводит к возникновению перпендикулярной составляющей гидродинамической скорости (В.С. Крылов, 1972). Последнее ведет к значительному снижению прианодной концентрации продуктов реакции, лимитирующей скорость анодного растворения металла. При количественном решении задачи распределения концентраций ввели граничное условие, связанное с изменением концентраций за счет механического импульса, перпендикулярного поверхности анода, вызванного генерацией катионов металла при его растворении. Механические колебания катода существенно усиливают эти импульсы, ускоряют массообмен и, в конечном счете, увеличивают скорость анодного растворения металла.

Колебания катода способствуют созданию идентичных гидродинамических условий во всех точках обрабатываемой сложнопрофилированной поверхности и надежной эвакуации продуктов реакции из зоны обработки. Особенно эффективным оказался случай синхронизации частоты механических колебаний катода с частотой следования прямо-

угольных электрических импульсов потенциала, когда этот импульс подается на анод в момент максимального сближения электродов. При максимальном удалении электродов следует пауза потенциала и осуществляются промывка межэлектродного промежутка, а также удаление продуктов анодного растворения и газообразного водорода, получаемого при катодной реакции. Здесь реализуется прерывистая гидродинамика процесса и при минимальном сближении электродов прокачка электролита отсутствует.

Установлено влияние частоты и амплитуды механических колебаний электрода на скорость и, особенно, на качество поверхности деталей и точность их изготовления. Оптимальные значения частоты и амплитуды колебаний для каждого материала (или группы металлов) имеют свои определенные величины. Сам факт включения вибрации довольно значительно увеличивает скорость процесса. Относительное же влияние частоты вибрации катода невелико. Так, например, обработка инструментальных сталей (У-8, 4Х13) при вибрации катода с частотой 28 Гц приводит к росту плотности тока анодного растворения по сравнению с неподвижным катодом в среднем на 25 %. Последующий рост частоты вибрации катода с шагом 8 Гц (36, 44, 52 Гц) повышает плотность тока только на 3–5 %. Увеличение амплитуды колебаний катода при данной частоте также ведет к монотонному росту скорости растворения. Повышение амплитуды колебаний на 0,15 мм (от 0 до 0,5 мм) увеличивает плотность тока в среднем на 4–5 %.

Повышенный съем металла в пульсирующем режиме при прочих равных условиях объясняется, по-видимому, значительным уменьшением энергии связи ионов в кристаллической решетке и облегчением образования связи металл – анион, приводящей к возникновению поверхностного адсорбционного комплекса. Таким образом, импульсный ток облегчает выход иона металла из кристаллической решетки, т.е. снижает работу выхода иона.

Удельный съем металла при вибрации катода также возрастает, так как гидравлические удары о поверхность анода способствуют механическому удалению из сплава дезынтегрированных фаз под действием электрорастворения основной матрицы. Вибрирующий катод передает колебания (пульсации), направленные по нормали к аноду, жидкости. Импульс этой силы будет пропорционален амплитуде колебания катода. Наибольший удельный съем осуществляется в том случае, когда частота механических колебаний синхронизирована с электрической частотой следования анодного потенциала, и подача этого импульсного потенциала происходит в момент максимального сближения катода и анода (минимального расстояния между ними). Эта ситуация обеспечивает не только наиболее благоприятные условия удаления с поверхности находящихся там веществ, но и способствует разрушению кристаллической решетки. Дело в том, что, входя в резонанс, механические и электрические частоты

ты ослабляют связи ионов в решетке металла, хотя частоты собственных колебаний ионов в решетке (фононные колебания) и резонансная частота различаются на 10–11 порядков. При синхронизированных частотах электрических и механических колебаний катода удельный съем в среднем возрастает на 50 % против неподвижного катода.

Импульсное наложение потенциала резко повышает точность формообразования. Примечательно, что использование импульсного потенциала амплитудой в $\varphi_a = 4,5$ В и частотой $\nu = 5$ Гц при обработке стали 08Х18Н10Т в 2,06-м. растворе хлористого натрия снижает погрешность формы на порядок ($\Delta = 0,015$ мм). С уменьшением длительности импульса $\tau_{\text{имп}}$ точность обработки возрастает. Увеличение скважности также ведет к повышению точности. Применение импульсного наложения потенциала прямоугольной формы длительностью несколько миллисекунд и скважностью не менее 3–4 сводит погрешность формы (и размера) к нулю и дает максимальную точность обработки. Так, обработка стали ст. 50 в 2,5-м. нитратном электролите прямоугольными импульсами потенциала амплитудой $\varphi_a = 4$ В, длительностью $\tau_{\text{имп}} = 0,002$ с, скважностью $S = 8$ с частотой вибрации заготовки $\nu = 37,5$ Гц и амплитудой вибрации $a_B = 0,15$ мм привела к точности обработки (повторяемости размеров), равной 0,01 мм.

Обычно источники питания бывают универсальными. Они обеспечивают как импульсный режим, так и режим постоянного тока. Основное требование к источнику импульсов потенциала – генерирование строго прямоугольных импульсов, устраняющих какую-либо трапецеидальность, с крутым передним и задним фронтом импульса. Источники питания должны характеризоваться высоким быстродействием включения и выключения. Обычно технологическое напряжение получается в управляемых источниках с тиристорным управлением по первичной или вторичной стороне. Для этого исключают сглаживающий дроссель и приводят источник питания в режим прерывистых токов.

Иногда используют схемы получения импульсного технологического напряжения на базе автономных инверторов.

Обычно используют импульсы потенциала длительностью $\tau_{\text{имп}} = 1 - 2$ мс и скважностью $S = 2 - 10$.

Итак, для высокопроизводительного анодного растворения, обеспечивающего высокую локализацию процесса и повышенную точность обработки, необходимо использовать импульсный электролиз. Оптимальный режим обработки зависит от вида обрабатываемого сплава и состава электролита, однако в меньшей степени, чем при стационарном электролизе. Обычно применение импульсного потенциостатического режима обработки обеспечивает требуемую точность и высокое качество поверхности при достаточной производительности процесса. Как правило, эффект тем выше, чем меньше длительность импульса потенциала и больше скважность.

§ 3. ВОПРОСЫ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПРИ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ МЕТАЛЛОВ И ЗАЩИТА ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

В процессе анодной обработки металлов образуется довольно большое количество шлама. Масса шлама, представляющего собой основные соли, оксиды и гидроксиды металлов, входящих в состав обрабатываемого материала, превышает массу металла растворенного анода: для сплавов на основе железа и хромоникелевых это превышение составляет соответственно в 1,5 и 2—2,5 раза. Учитывая все возрастающий объем технологических процессов обработки деталей в машиностроении, основанных на электрохимических методах, необходимо проведение комплекса мероприятий, которые, с одной стороны, позволили бы использовать шлам в смежных областях техники, а с другой — провести рекуперацию дорогостоящего шлама на основе редких металлов и регенерировать эти металлы.

Утилизация шлама и обезвреживание стоков после анодной обработки дают толчок к созданию безотходных и малоотходных технологий и защите окружающей среды.

Утилизация шлама возможна: 1) при пиро- и гидрометаллургической переработке для извлечения Zr, Ti, W, V, Mo, Re, Ni и др.; 2) использовании шлама без переработки при изготовлении катализаторов; 3) в производстве строительных материалов.

Шлам после электрохимической обработки циркония и его сплавов (оксихлорид циркония) добавляют к шихте, поступающей на электролиз расплавов для получения чистого циркония. Реже шлам идет в шихту при металлотермическом способе восстановления циркония.

Точно такой же переработке подвергают шлам после электрохимической обработки титана и его сплавов, осуществляемой электролизом расплавов и металлотермическим способом. Шлам из титановых сплавов может использоваться после соответствующей переработки как сырье для получения лаков, красок, пигментов, электрокорунда. Введение определенного количества оксида титана в виде титанового шлама в шихту стекла на основе доменного шлака позволяет получить облицовочный строительный материал.

Шлам после электрохимической обработки деталей из сплавов на основе никеля может быть применен в пирометаллургической переработке как присадка в процессе производства никелевого штейна в кислородных конвертерах и дуговых печах с целью получения новых сплавов. При гидрометаллургической переработке выщелачивают шлам, в результате чего W, Mo, Re и V переходят в раствор, а оставшиеся в нерастворимом остатке Ni и Co идут на пирометаллургическую переработку.

По-видимому, самой целесообразной и наиболее эффективной областью является использование шламов для приготовления катализа-

торов и адсорбентов в производстве аммиака, очистке природных газов от серы, в нефтехимической промышленности.

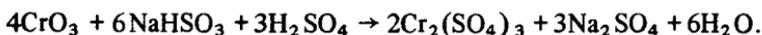
Шламы после электрохимической обработки деталей из титановых и жаропрочных сплавов (на никелевой основе) можно применять как сырье для катализаторов взамен алюмокобальтомолибденовых. Практически единственной операцией, предшествующей таблетированию катализаторов, является отмывка шлама от остатков электролита. Соотношение количеств получающегося катализатора и используемого шлама (в пересчете на сухое вещество) составляет примерно 1 : 1. Технология приготовления катализаторов оказалась несложной, допускающей колебания параметров технологического режима в широких пределах, что не влияет на качество конечного продукта.

При остром дефиците в промышленности W, Mo, Ni, Co и Cr отходы машиностроительных отраслей промышленности можно использовать как основное сырье в химической промышленности.

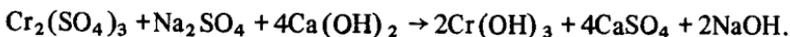
При электрохимической обработке коррозионностойких сталей хром переходит в раствор электролита в виде высокотоксичного Cr^{6+} . Обезвреживание стоков электролита будет заключаться в переводе Cr^{6+} в безвредный Cr^{3+} .

Затраты на очистку сточных и промывных вод довольно высоки. До недавнего времени для этой цели использовали преимущественно реагентный метод очистки.

Реагентная очистка хромсодержащих сточных вод протекает в две стадии: восстановление соединений Cr^{6+} до Cr^{3+} в кислой среде и превращение его и сопутствующих металлов в малорастворимые гидроксиды, которые выпадают в осадок. В качестве реагента-восстановителя применяют гидросульфит или сульфит, газы, содержащие диоксид серы, а также сульфат железа. Так, восстановление Cr^{6+} сульфитами протекает по реакции:



Трехвалентный хром превращают с помощью известкового молока в гидроксид хрома:



К недостаткам реагентного метода следует отнести повышение содержания очищенной воды, что препятствует ее повторному использованию в производстве.

В настоящее время большое распространение получают физико-химические методы очистки сточных вод, благодаря которым в производство возвращают не только очищенную воду, но и ценные металлы.

Для очистки сточных вод с общим солесодержанием до 2–3 г/л рекомендуют применять в основном метод ионного обмена, который

характеризуется универсальностью и позволяет удалять тяжелые металлы в виде катионов и анионов.

Другим перспективным методом очистки вод является метод обратного осмоса. Современные высокоселективные обратно-осмотические мембраны делают метод весьма эффективным и экономичным.

Для очистки сточных вод гальванических производств используют также процессы электрокоагуляции. При этом применяют электролизеры с анодами из низкоуглеродистых сталей, которые растворяются в процессе электрокоагуляции. Наряду с этим существуют и физические методы регенерации металлов из сточных вод (выпаривание, вымораживание и др.). В электрохимических производствах должны также соблюдаться требования к параметрам воздушной среды.

Вопросы для самопроверки

1. Каковы условия для максимальной локализации анодного растворения металлов и сплавов?
2. Как можно уменьшить поляризуемость металла при его анодном растворении?
3. Как ликвидировать нисходящую ветвь функциональной зависимости $\gamma = f(\varphi_a)$?
4. Как влияет длительность импульса и скважность на поляризуемость в импульсно-циклическом режиме?
5. Как можно реактивировать запассивированный металл?
6. Укажите вид зависимости плотности тока от времени (при данном потенциале) при анодном растворении металла, лимитируемом диффузией. В каких координатах эта зависимость линейна?
7. Где плотность тока выше — в потенциостатическом или импульсно-потенциостатическом режиме? Почему?
8. Как влияет вибрация электрода на производительность анодного растворения при диффузионном контроле? Когда эффект вибрации максимален?
9. При каких условиях точность обработки максимальна? Какова она?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Антропов Л. И.* Теоретическая электрохимия. — М.: Высшая школа, 1984. — С. 519.
- Атанасянц А. Г.* Электрохимическое изготовление деталей атомных реакторов. — М.: Энергоатомиздат, 1987. — С. 176.
- Атанасянц А. Г.* Электрохимическое изготовление деталей машин // Итоги науки. Электрохимия. — Т. 22. — М.: ВИНТИ, 1985. — С. 204 — 226.
- Байрачный Б. И., Андриющенко Ф. К.* Электрохимия вентиляльных металлов. — Харьков: Выща школа, 1985. — С. 143.
- Васько А. Т., Ковач С. К.* Электрохимия тугоплавких металлов. — Киев: Техніка, 1983. — С. 160.
- Горбачев С. В.* Влияние температуры на скорость электролиза // Труды совещания по электрохимии. — М.: АН СССР, 1953. — С. 243 — 248.
- Горбачев С. В., Атанасянц А. Г., Сенаторов Ю. Н., Балицкий В. Н.* Электрохимическая ячейка с вращающимся электролитом // ЖФХ, 1975. — Т. 49. Вып. № 2. — С. 562 — 563.
- Дамаскин Б. Б., Петрий О. А.* Введение в электрохимическую кинетику. — М.: Высшая школа, 1983. — С. 400.
- Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М.* Аномальные явления при растворении металлов // Итоги науки. Электрохимия. — Т. 7. — М.: ВИНТИ, 1971. — С. 5 — 65.
- Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю.* Вращающийся дисковый электрод. — М.: Наука. — 1972. — С. 344.
- Скорчеллетти В. В.* Теоретические основы коррозии металлов. — Л.: Химия, 1973. — С. 263.
- Феттер К.* Электрохимическая кинетика. — М.: Химия, 1967. — С. 856.
- Физикохимия сплавов редких металлов / Под ред. Е. М. Савицкого.* — М.: Наука, 1981. — С. 261.
- Фрумкин А. Н.* Потенциалы нулевого заряда. — М.: Наука, 1982. — С. 259.
- Юнг Л.* Анодные окисные пленки. — Л.: Энергия, 1967. — С. 232.
- Damjanovic A., Ward A. T.* The Mechanisms of Growth of Thin Anodic Oxide Films // Electrochemistry — Butterworths. 1976. — p. 103 — 185. — Physical Chemistry. Ser. 2, v. 6.
- Mc Georgh J. A.* Principles of Electrochemical Machining. — London: Chapman and Hall. 1974. — 220 p.

Учебное издание

Анатолий Георгиевич Атанасянц

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Редактор издательства М. Р. Лановская
Художественный редактор А. А. Якубенко
Технические редакторы Е. К. Астафьева, О. Б. Маркова
Корректор И. Д. Король

ИБ № 3751

Подписано в печать 21.12.88

Т – 20788

Формат бумаги 60 × 90 1/16

Бумага офсетная № 2

Печать офсетная

Усл. печ. л. 9,50

Усл. кр.-отт. 9,75

Уч.-изд. л. 9,99

Тираж 2600 экз.

Заказ 4559

Цена 35 к.

Изд. № 1989

Набрано в издательстве "Металлургия"
на НПО оператором И. В. Витте

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство "Металлургия", 119857, ГСП, Москва, Г-34,
2-й Обыденский пер., д. 14

Московская типография № 9 НПО "Всесоюзная книжная палата"
при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
109033, Москва, Волочаевская ул. 40

ИЗДАТЕЛЬСТВО "МЕТАЛЛУРГИЯ" ПРЕДЛАГАЕТ НОВЫЕ КНИГИ:

АКОЛЬЗИН А.П. Противокоррозионная защита стали пленкообразователями. — М.: Металлургия, 1989 (II кв.): — 14 л. — ISBN 5-229-00273-5: 75 к. (№ 77)

Рассмотрены вопросы оптимальной организации противокоррозионной защиты стали в водных средах ингибиторами пленкообразующего действия. Описаны особенности механизма пленкообразующего действия и технология защиты стали пленкообразующими аминами, комплексонами, фосфатами, гидразином, силикатом натрия, гидроксидом кальция. Изложены эффективные методы контроля коррозионного поведения сталей, а также методы исследования структуры и состава защитных пленок, состава коррозионных сред.

КУЗУБ В.С. Анодная защита металлов от коррозии. — М.: Металлургия 1989 (IV кв.). — 6 л. — (Защита металлов от коррозии). — ISBN 5-229-00320-0 : 35 к. (№ 78)

Изложены теоретические и инженерные основы метода анодной защиты металлов от коррозии. Рассмотрено коррозионо-электрохимическое поведение углеродистой и коррозионностойких сталей, титана в различных электропроводных средах. Описано аппаратное оформление метода: катоды, электроды сравнения, средства регулирования и контроля потенциала. Приводится новый вариант защиты: анодная с дополнительным катодным протектором. Приведены примеры применения анодной защиты, показаны эффективность и экономичность метода.

ПОВЕТКИН В.В., КОВЕНСКИЙ И.М. Структура электролитических покрытий. — М.: Металлургия, 1988 (IV кв.). — 10 л. — ISBN 5-229-00350-2 : 2 р. (№ 72)

Изложены основные закономерности структурообразования электролитических покрытий. Рассмотрены причины возникновения пористости, дефектов кристаллической решетки, внутренних напряжений, химической и структурной неоднородности, метастабильных и аморфных фаз. Проанализировано влияние условий электролиза и последующей термической обработки на структуру важнейших промышленных гальванопокрытий.

Книги издательства "Металлургия" можно приобрести во всех магазинах, распространяющих научно-техническую литературу.