

Введение Электрохимический экспресс-анализ сплавов различной природы и назначения является перспективным направлением развития и совершенствования системы аналитического обеспечения научных и производственных задач. Выбор условий проведения процесса, т.е. состава электролита, режима поляризации и конструкции электрохимической ячейки позволяют разрабатывать методики качественной идентификации и количественного определения сплавов меди [1], золота [2], кремния [3], марганца [4], хрома [5], углерода [6]. Развитие методов электрохимического экспресс-анализа (ЭЭА) выдвигает задачи исследования процессов, лежащих в его основе. Во многих методиках ЭЭА используются процессы, протекающие при анодной и катодной поляризации с образованием твердофазных продуктов. В настоящей работе рассматривается возможность формирования единого подхода к этим процессам. Экспериментальная часть

Анализируемые зависимости получали методом импульсной хронопотенциометрии в датчике прижимной конструкции [7] с помощью микропроцессорного импульсного гальваностата. Метод анодной импульсной хронопотенциометрии заключается в анализе зависимости потенциала от времени при поляризации электрода импульсами тока равномерно возрастающей амплитуды. Получаемая зависимость потенциала от времени представляет собой совокупность постоянноточковых хронопотенциограмм и кривых спада потенциала после отключения тока. Эти зависимости имеют стационарные участки медленного изменения потенциала, которые являются оценками мгновенного потенциала под током и мгновенного равновесного потенциала. Разность этих величин представляет собой оценку мгновенной поляризации. Если проводить обработку получаемых числовых массивов в дифференциальной форме, исключающей систематические ошибки, приближение измеряемых равновесного потенциала и поляризации будет приближаться к истинным значениям. При этом возможно разделение вкладов изменения равновесного потенциала, возникающего при протекании электродной реакции и поляризации процесса. Для оценки равновесного потенциала нами использовалось значение потенциала в момент окончания паузы, $E_{г1}$, называемое в дальнейшем – мгновенный бестоковый потенциал (МБП). Зависимость МБП – количество электричества (номер импульса) является весьма информативной характеристикой изучаемого процесса, которую можно использовать и в количественном анализе. В работе использовали эталонные образцы железо-марганцевых, железо-молибденовых и железо-углеродных сплавов. Для исследований железо-марганцевых сплавов использовали электролит на основе 3М гидроксида натрия, концентрация добавок составляла 0,02 М. Для железо-молибденовых, - 5 М гидроксид натрия, добавки на уровне 0,02 М. Для железоуглеродных сплавов 0,2 М гидроксид натрия с 0,01 М боргидридом натрия. Анализ зависимостей МБП – количество электричества для процессов с образованием твердофазных продуктов [8]

показывает, что многие параметры анализируемых зависимостей существенно коррелируют с первичными свойствами металлов и сплавов, - энергией связи металла, оцениваемую по энтальпии сублимации; наибольший параметр элементарной ячейки; ионным потенциалом как основной составляющей энергии сольватации; константами кислотности соответствующих кислотно-основных пар, выражающие роль вторичных реакций в процессах анодного окисления. Эти корреляционные связи, а также особенности строения твердофазных продуктов электрохимического окисления позволяют предположить единый механизм анодных и катодных процессов с образованием твердофазных соединений, основанный на модели интеркаляционного процесса. Согласно этой модели электродный процесс состоит из следующих стадий: Образование ионного остова, т. е. кристаллической решетки металла с пониженной для анодного процесса и повышенной для катодного электронной плотностью свободных электронов. Эту стадию позволяет выделить значительно большая подвижность электронных носителей по сравнению с ионными. Внедрение в ионную решетку молекул воды, ионов электролита и молекул имеющих в растворе органических соединений с образованием первичной гидрато-оксидной структуры. Взаимодействие внедренных частиц с ионами металла в узлах ионной решетки, рассматриваемое как твердофазные квазихимические реакции, результатом которых для анодных процессов может быть: полная сольватация узла и переход его в раствор (активное анодное растворение); образование и рост пассивирующей гидроксидной или солевой пленки; трансформация пленки в оксидную. Для катодных процессов интеркаляция приводит к образованию соединений переменного состава (например, процессы наводороживания). Процессы анодного внедрения и последующие квазихимические реакции определяют количественные особенности поведения хронопотенциограмм. Обобщенная математическая модель зависимости МБП от количества электричества (количества импульсов) основывается на уравнении Арманда для интеркаляционного электрода: $(1) \quad V(x) = V_0 + \frac{D}{m} \ln x$ где $V(x)$ – функция, описывающая взаимодействия интеркалированных частиц, D – количество вакантных для внедрения позиций. Для анодного окисления это уравнение должно быть модифицировано: $(2) \quad V(x) = V_0 + \frac{D}{m} \ln x$ и может рассматриваться как обобщенное уравнение бестоковой части импульсной хронопотенциограммы. В таком варианте функция взаимодействия интеркалированных частиц аппроксимируется степенной функцией, знак степени которой (m) показывает преобладающий вид взаимодействий, - положительный – отталкивание между интеркалированными частицами, отрицательный – деформация структуры основы. Учитывая, что в процессах интеркаляции в ионный остов может меняться количество вакантных для внедрения позиций и применяя снова степенную аппроксимацию для соответствующей зависимости, после деления числителя и знаменателя подлогарифмического выражения на I , получаем приведенную форму. Если для

анодной интеркаляции не меняется количество позиций для внедрения, $n \leq 0$, $P \leq 0$; в пределе при малом P и n , стремящемся к -1 , получаем уравнение Нернста для электрода 1 рода. При $n \geq 0$ и $P \geq 0$ количество вакансий увеличивается быстрее, чем происходит их заполнение. Параметр C является обычным предлогарифмическим множителем $0,059/z$. В рассматриваемых процессах можно выделить две подсистемы металла, подвергающегося анодной поляризации: поверхность, включающую несколько атомных монослоев и прилегающий к ней объем металла, в котором распространяется процесс за время его протекания. Поверхность является открытой системой, в которую входят потоки компонентов электролита и вакансий из объема, из нее выходят потоки интеркалированных частиц, диффундирующих далее в объем. В поверхностном слое происходят процессы взаимодействия внедренных частиц друг с другом и компонентами ионного остова (вакансиями и узлами), которые можно представить схемой квазихимических реакций. Размеры поверхностного слоя позволяют считать его реактором идеального смешения, в связи с чем математическая модель поверхностного слоя представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений, следующих из выражений закона действия масс для каждой квазихимической реакции с учетом потоков гидроксид-ионов из объема электрода и электролита. Выходной функцией модели будет зависимость потенциала от времени, состоящая из равновесного потенциала и поляризации как функции концентраций частиц, определяющих анодный процесс. Схему взаимодействий в рассматриваемом процессе можно представить как: (1) (2) (3) (4) (5) где реакция (1) выражает переход иона металла из узла ионной решетки (M_c) в междуузлие (M_i) и соответствующую обратную реакцию. Уравнение (2) соответствует процессу образования ассоциата гидроксид-иона с узлом ионной решетки (M_cOH_c). Уравнение (3) выражает переход гидроксид-иона из междуузлия (OH_i) в вакансию ионной решетки (OH_c). В результате этого процесса становится возможным переход комплексного иона в раствор. Перенос протона, приводящий к образованию оксидной пленки, выражается уравнением (5). Потенциал электрода может при этом определяться: процессом внедрения гидроксид-ионов в ионную решетку, что приводит к форме уравнения для МБП: (6) процессом переноса протона (7) процессом перехода в раствор в виде комплексных ионов (8) Потенциалоопределяющие процессы (6) и (7) по смыслу должны следовать друг за другом. Нернстовская зависимость (8) реализуется, по видимому при условии достаточно большой константы скорости перехода комплексных ионов в раствор и существенно больших токов обмена этой редокс-пары. Рис. 1 – Расчетные зависимости МБП, полученные при соотношении констант связывания компонентами 50. Приведенные зависимости получены при разном соотношении вакансий обоих компонентов: 1 – 1/9; 2 – 2/8; 3 – 3/7; 4 – 4/6; 5 – 5/5; 6 – 6/4; 7 – 7/3; 8 – 8/2 В случае многокомпонентного сплава система реакций (1)-(5) должна

быть дополнена аналогичными реакциями для остальных компонентов сплава с соответствующими константами скорости. Исследование решений системы кинетических уравнений для схемы реакций (1)-(5) показывает, что вид получаемой зависимости МБП определяется в основном соотношением величин констант связывания гидроксид-ионов компонентами сплава. Если этот параметр для компонента, заполняющегося первым, больше, чем для второго, на хронопотенциограмме появляется участок медленного изменения потенциала, соответствующий связыванию гидроксид-ионов более электроотрицательным компонентом (рис. 1). Таким образом, для получения хронопотенциограмм сплавов с отчетливо выраженной связью их формы с составом в электролите необходимо присутствие анионной или молекулярной формы, селективно связывающейся с более электроотрицательным компонентом. По смыслу рассматриваемой проблемы константа квазихимической реакции связывания будет коррелировать с обобщенными кислотно-основными свойствами катиона металла и внедряемой частицы. Согласно теории ЖМКО [9] с катионам металлов, являющимся жесткими кислотами (Ti^{4+} , MoO_3^{+} , Fe^{3+}), координируются жесткие основания (амины, сульфат-, нитрат-, перхлорат-анионы). Промежуточные по силе кислоты (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) координируются с промежуточными основаниями (нитрит, анилин, пиридин). Следует, однако, отметить, что существуют определенные трудности в идентификации ионов в образующейся на начальных этапах окисления ионной решетке. Рис. 2 – Зависимости МБП для марганцевых сплавов с содержанием марганца: 1 – 1,41%, 2 – 8,7%, 3 – 14,21% Количественной оценкой жесткости катионов металлов-кислот по отношению к анионам-основаниям может служить величина разности потенциала ионизации металла с энергией высшей занятой молекулярной орбитали аниона. Последнюю величину рассчитывали полуэмпирическим методом Хартри-Фока, реализованном в программе HyperChem. Результаты расчетов (табл. 1) показывают, что в ряду рассмотренных анионов и молекул наибольшим соответствием титану обладает водород, что согласуется с хорошо известными для титана свойствами наводороживания. Марганцу и молибдену в наибольшей степени соответствует фенол, для углерода при анодной поляризации железоуглеродных сплавов наибольшим соответствием будет обладать нитрит-ион. Для катодной поляризации (табл. 2) углерод обладает наибольшим сродством с боргидрид-ионом. Рис. 3 – МБП железомолибденовых сплавов с содержанием молибдена (%): 1 – 14, 2 – 28, 3 – 7, 4 – 100 Для проверки полученных прогнозов были получены анодные импульсные хронопотенциограммы марганцевых и молибденовых сплавов, а также сплавов железо-углерод. В присутствии в электролите фенола МБП марганца располагается в области потенциалов, соответствующей начальному окислению марганца до гидроксида, а затем до оксида и гидроксиоксида (рис. 2). В этом случае, вероятно, имеет место образование смешанных гидроксиоксидов

железа-марганца. На анодных зависимостях МБП имеется тенденция к увеличению длины первого участка задержки потенциала с увеличением содержания марганца. Рис. 4 – МБП железоуглеродных сплавов с содержанием углерода (%): 1 – 0,11; 2 – 0,18; 3 – 0,34; 4 – 0,48. Обработка зависимостей МБП марганца в соответствие с уравнением (2) методами нелинейной регрессии дает значения параметра P уравнения, которые, будучи положительными, линейно зависят от содержания марганца. Это означает, что в анодном процессе количество вакансий быстро растет и коррелирует с содержанием марганца. Апробация других добавок в электролит (этанол, хлорид-ионы) показывает, что именно фенол обеспечивает закономерное изменение формы хронопотенциограмм с содержанием марганца.

Таблица 1 - Разность энергии ВЗМО и второго потенциала ионизации для некоторых металлов и анионов

Металл	марганец	углерод	молибден	Анион	Потенциал ионизации	Энергия ВЗМО
15,64	11,26	16,16	перхлорат	-14,55	1,09	-3,29
1,61	мочевина	-13,23	2,41	-1,97	2,93	
фенол	-14,91	0,73	-3,65	1,25	нитрит	-11,37
4,27	-0,11	4,79	гидроксид	-14,8	0,84	-3,54
1,36	сульфат	-14,74	0,9	-3,48	1,42	глицин
-12,82	2,82	-1,56	3,34	борат	-14,69	0,95
-3,43	1,47	метиламин	-13,23	2,41	-1,97	2,93

Аналогичные закономерности наблюдаются для хронопотенциограмм молибденсодержащих сплавов в электролите, содержащем фенол. На зависимостях МБП (рис. 3) наблюдается два участка задержки потенциала, первая из которых соответствует окислению молибдена до оксида молибдена (IV). Длина этого участка увеличивается с увеличением содержания молибдена.

Таблица 2 – Разность потенциала ионизации и энергии ВЗМО для внедряемых молекул и ионов и частицы С

Внедряемая частица	Энергия ВЗМО	Разность энергии ВЗМО с потенциалом ионизации
C- Li+	5,39	-6,01
9,84	-1,56	11,41
0,01	14,01	2,61
11,1	-0,3	12,12
0,72	13,6	2,2

В случае электролита с боргидрид-ионами наблюдается закономерное изменение длины участка задержки потенциала с увеличением содержания углерода в железоуглеродных сплавах (рис. 4).

Выводы - интеркаляционная модель анодных и катодных процессов с образованием твердофазных процессов имеет определенные перспективы для прогнозирования и анализа их протекания; - выбор добавок, в присутствии которых формируются составочувствительные анодные и катодные хронопотенциограммы, целесообразно проводить по критерию минимальной разности энергии ВЗМО молекулы или иона добавки и потенциала ионизации определяемого металла.