

УДК 541.124.138:74'47

АНОМАЛЬНОЕ РАСТВОРЕНИЕ НИКЕЛЯ ПРИ АНОДНОМ ОКИСЛЕНИИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ФАЗ NiZn И NiZn₃¹

© 2000 г. И. Д. Зарцын, Е. Е. Зотова, И. В. Протасова, И. К. Маршаков

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 25.01.99 г.

Предложена физико-химическая модель сопряжения парциальных реакций восстановления водорода и ионизации никеля через общую промежуточную стадию – поверхностную диссоциацию воды. Модель описывает анодное и аномальное растворение никеля из собственной фазы и интерметаллидов NiZn и NiZn₃. Показано, что ускорение этих процессов на интерметаллидах является результатом повышенной концентрации дефектов и адсорбированного водорода в поверхностных слоях электрода.

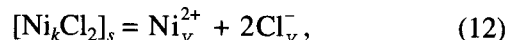
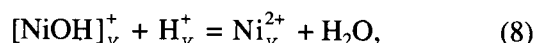
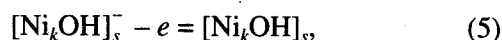
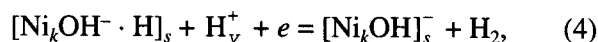
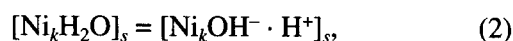
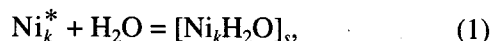
Аномальное растворение никеля из собственной фазы при катодной поляризации, как и аномальное растворение никеля из интерметаллидов NiZn и NiZn₃, наблюдалось неоднократно [1–4]. Однако механизм этого явления нельзя считать полностью доказанным. Нами предлагается новый подход к объяснению аномального растворения металлов, основанный на предположении о химическом сопряжении парциальных реакций ионизации металла и восстановления ионов водорода через общие промежуточные частицы, адсорбированные на поверхности электрода.

РАСТВОРЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ СОБСТВЕННОЙ ФАЗЫ

Согласно существующим представлениям скорость ионизации металлов подгруппы железа пропорциональна концентрации активных центров на поверхности электрода, причем основной вклад вносят активные центры одного типа [5, 6]. Будем считать, что окисляются только атомы никеля, расположенные в активных центрах Ni_k^{*}. Обозначим число активных центров на поверхности никеля, выраженное в молях и отнесенное к единице площади поверхности, как N⁰.

Процесс ионизации никеля многостадийный, и важную роль в нем играют поверхностные соединения, образующиеся при взаимодействии металла с водой или анионами электролита [5, 7]. При этом различные частицы могут конкурировать между собой за свободные места на поверхности электрода. С учетом сказанного, представим растворение никелевого электрода с водородной де-

поляризацией в кислом деаэрированном хлоридном растворе схемой:



где (1) – адсорбция молекулы воды на активном центре; (2) – диссоциация поверхностных молекул воды, причем H⁺ остаются адсорбированными на активном поверхностном центре; (3) – восстановление ионов водорода с образованием ад-атомов; (4) – электрохимическая десорбция водорода; (5) и (6) – окисление поверхностных атомов никеля, образующих комплекс с OH⁻; (7) и (12) – десорбция продуктов окисления с поверхности электрода; (8) – распад в растворе [NiOH]_v⁺; (9) – адсорбция Cl⁻; (10) и (11) – окисление атомов никеля, образующих комплекс с Cl⁻. Таким образом, реакция поверхностной диссоциации воды

¹ Доклад, сделанный на III Международном конгрессе “Защита-98”.

приводит к образованию частицы $[\text{Ni}_k\text{OH}]_s^-$, участвующей как в процессе ионизации никеля, так и в процессе выделения водорода. Обозначим состояния активных центров: $\text{Ni}_k^* - 0$, $[\text{Ni}_k\text{H}_2\text{O}]_s - 1$, $[\text{Ni}_k\text{OH} \cdot \text{H}^+]_s - 2$, $[\text{Ni}_k\text{OH} \cdot \text{H}]_s - 3$, $[\text{Ni}_k\text{OH}]_s^- - 4$, $[\text{Ni}_k\text{OH}]_s - 5$, $[\text{Ni}_k\text{OH}]_s^+ - 6$, $[\text{Ni}_k\text{Cl}]_s^- - 7$, $[\text{Ni}_k\text{Cl}_2]_s^- - 8$, $[\text{Ni}_k\text{Cl}_2]_s - 9$.

Вышеприведенную последовательность стадий можно наглядно представить в виде кинетической диаграммы (рисунок) [8, 9]. Точками на диаграмме изображены состояния активных центров, линиями – переходы между ними. Следует особо отметить, что в этой схеме не учтены реакции восстановления H^+ по механизму Фольмера, протекающие только с участием частиц, расположенных на внешней плоскости Гельмгольца, и в частности, восстановление водорода с участием H^+ -ионов, расположенных на внешней обкладке двойного слоя.

Предположим, что адсорбированные частицы не взаимодействуют между собой и энергия адсорбции не зависит от доли занятой поверхности. Обозначим степень заполнения поверхности через $\theta_i = N_i/N_i^0$, где N_i – число активных центров в состоянии i . При этом все стадии описываются кинетическими уравнениями первого порядка относительно θ_i . Когда электрод поддерживается при постоянном потенциале, изменение во времени величин θ_i выражается системой уравнений:

$$\frac{d\theta_i}{dt} = \sum_j k_{ji}\theta_j - \theta_i \sum_j k_{ij}$$

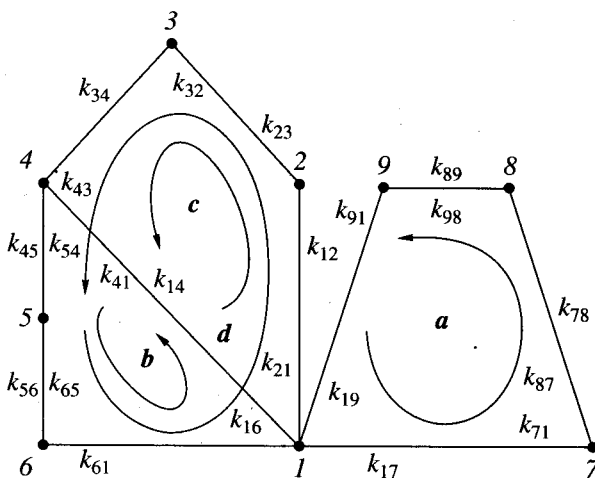
где k_{ij} – константы скорости перехода поверхности из состояния i в j . Эти константы не зависят от θ_i , но могут быть функциями потенциала электрода и приповерхностных концентраций. Изменениями в строении двойного электрического слоя при поляризации электрода пренебрежем. Допустив, что система находится в стационарном состоянии, мы сможем решить систему уравнений

$$\frac{d\theta_i}{dt} = 0$$

и получить θ_i как функции k_{ij} , после чего останется найти скорости элементарных стадий:

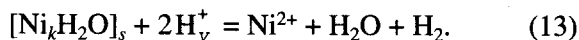
$$v_{ij} = N^0(k_{ij}\theta_i - k_{ji}\theta_j).$$

При решении приведенной системы уравнений мы использовали метод диаграмм [8, 9]. Каждому циклу на кинетической диаграмме (рисунок) соответствует определенная последовательность стадий, описывающая один из возможных меха-



Кинетическая диаграмма растворения никелевого электрода с водородной деполаризацией в кислом деаэрированном хлоридном растворе.

низмов протекания электродной реакции. Вклад каждого механизма в общую скорость процесса выражается циклическим потоком J_i . В изучаемой системе можно выделить четыре цикла (рисунок). Циклу a соответствует ионизация никеля с участием Cl^- , циклу b – ионизация никеля с участием OH^- , циклу c – восстановление ионов водорода на никеле по механизму электрохимической рекомбинации, циклу d – ионизация никеля, сопряженная с процессом восстановления водорода общей поверхностной стадией (2). В рамках последнего механизма ионизация никеля и восстановление ионов водорода связаны в потенциостатических условиях стехиометрическим уравнением:



Отметим, что число электронов, затраченных на образование $[\text{Ni}_k\text{OH}]_s^-$ в катодном процессе, равно числу электронов, отданных при ионизации этой частицы. Поэтому в уравнение (13) не входят электроны проводимости.

В обычных коррозионных средах реакциями восстановления никеля и ионизации молекулярного водорода можно пренебречь. Стадии (4), (6) и (11) также считаются медленными [6], тогда уравнения для циклических потоков примут вид:

$$J_a = \frac{k_{17}k_{78}k_{89}k_{91}\Sigma_a}{\Sigma}, \quad J_b = \frac{k_{14}k_{45}k_{56}k_{61}\Sigma_b}{\Sigma},$$

$$J_c = \frac{k_{12}k_{23}k_{34}k_{41}\Sigma_c}{\Sigma}, \quad J_d = \frac{k_{12}k_{23}k_{34}k_{45}k_{56}k_{61}\Sigma_d}{\Sigma},$$

где $\Sigma_a = k_{54}k_{41}k_{61}k_{32}k_{21}$; $\Sigma_b = k_{71}k_{87}k_{91}k_{32}k_{21}$, $\Sigma_c = k_{71}k_{87}k_{91}k_{54}k_{61}$; $\Sigma_d = k_{71}k_{87}k_{91}$. Величина Σ является

общим нормирующим множителем и зависит от набора поверхностных частиц, участвующих в конкурентной адсорбции. Скорость любой стадии можно представить как линейную комбинацию циклических потоков [9]. Скорость ионизации никеля равна сумме скоростей стадий (8) и (12):

$$i_{\text{Ni}}^a = i_{\text{Ni}}^{\text{OH}^-} + i_{\text{Ni}}^{\text{Cl}^-}$$

Расчет по методу кинетических диаграмм показывает, что

$$\begin{aligned} i_{\text{Ni}}^{\text{OH}^-} &= 2F(J_b + J_d), \\ i_{\text{Ni}}^{\text{Cl}^-} &= 2FJ_a. \end{aligned} \quad (14)$$

Известно, что ионизация никеля с участием Cl^- протекает на два порядка быстрее, чем с участием OH^- , то есть $J_b \ll J_d$ [6], поэтому величиной J_b в выражении (14) можно пренебречь и

$$i_{\text{Ni}}^a = 2F(J_a + J_d).$$

В области потенциала свободной коррозии поверхность никеля скорее всего заполнена частицами $[\text{Ni}_k\text{H}_2\text{O}]_s$, $[\text{Ni}_k\text{Cl}]_s^-$ и $[\text{Ni}_k\text{OH}]_s^-$. Тогда $\Sigma = k_{61}k_{54}k_{32}k_{21}k_{91}k_{87}(k_{17}k_{41} + k_{71}k_{41} + k_{71}k_{14})$, и выражения для циклических потоков принимают вид:

$$J_a = \frac{K_a C_{\text{Cl}^-} C_{\text{H}^+} \exp\left(\frac{(1+\alpha)FE}{RT}\right)}{k_{71}^0 k_{41}^0 C_{\text{Cl}^-} C_{\text{H}^+} + k_{71}^0 k_{41}^0 C_{\text{H}^+} + k_{71} k_{14}}$$

$$J_b = \frac{K_b \exp\left(\frac{(1+\alpha)FE}{RT}\right)}{k_{17}^0 k_{41}^0 C_{\text{H}^+} C_{\text{Cl}^-} + k_{71}^0 k_{41}^0 C_{\text{H}^+} + k_{71} k_{14}}$$

$$J_c = \frac{K_c C_{\text{H}^+} \exp\left(\frac{-(1+\beta)FE}{RT}\right)}{k_{17}^0 k_{41}^0 C_{\text{H}^+} C_{\text{Cl}^-} + k_{71}^0 k_{41}^0 C_{\text{H}^+} + k_{71} k_{14}}$$

$$J_d = \frac{K_d C_{\text{H}^+}}{k_{17}^0 k_{41}^0 C_{\text{H}^+} C_{\text{Cl}^-} + k_{71}^0 k_{41}^0 C_{\text{H}^+} + k_{71} k_{14}}$$

где k_{ij}^0 – измеряемые константы скоростей соответствующих стадий, K_{ij}^0 – их комбинации; $K_a = N^0 k_{89}^0 k_{41}^0 k_{17}^0$, $K_b = N^0 K_{45}^0 k_{14}^0 k_{56}^0 k_{71}^0$, $K_c = N^0 K_{12}^0 K_{23}^0 k_{34}^0 k_{41}^0 k_{71}^0$, $K_d = N^0 K_{12}^0 K_{23}^0 K_{54}^0 k_{34}^0 k_{56}^0 k_{71}^0$. Так как величина J_a возрастает с ростом потенциала, а J_d от потенциала не зависит, то при значительной анодной поляризации величиной J_d можно

пренебречь, и уравнение анодной поляризационной кривой принимает вид:

$$i_{\text{Ni}}^a \approx \frac{2FC_{\text{Cl}^-} C_{\text{H}^+} \exp\left(\frac{(1+\alpha)FE}{RT}\right)}{k_{17}^0 k_{41}^0 C_{\text{Cl}^-} C_{\text{H}^+} + k_{71}^0 k_{41}^0 C_{\text{H}^+} + k_{71} k_{14}}$$

В полулогарифмических координатах наклон этой зависимости равен 0.04 В. Порядок реакции ионизации никеля по Cl^- и H^+ дробный и меньше единицы. При катодной поляризации потоки J_a и J_d , зависящие от электродного потенциала, резко уменьшаются, и скорость ионизации никеля определяется только потоком J_c :

$$i_{\text{Ni}}^a \approx \frac{2FK_c C_{\text{H}^+}}{k_{17}^0 k_{41}^0 C_{\text{H}^+} C_{\text{Cl}^-} + k_{71}^0 k_{41}^0 C_{\text{H}^+} + k_{71} k_{14}} \quad (15)$$

Из уравнения следует, что скорость ионизации никеля в этом случае не зависит от электродного потенциала и возрастает с увеличением концентрации ионов водорода. Порядок реакции растворения никеля по ионам водорода нецелочисленный и меньше единицы. Последнее действительно наблюдалось экспериментально в [1, 3, 4].

Выражение (15) описывает растворение никеля в соответствии со стехиометрическим уравнением (13). Следовательно, предложенная модель позволяет объяснить так называемое аномальное растворение никеля при катодной поляризации химическим сопряжением электродных реакций восстановления водорода и ионизации никеля через общую стадию поверхностной диссоциации воды.

В случае значительной поляризации электрода может измениться соотношение поверхностных концентраций участников реакции. Если предположить, что в этом случае на поверхности преобладают частицы $[\text{Ni}_k\text{Cl}]_s^-$ и $[\text{Ni}_k\text{Cl}_2]_s^-$, то скорость ионизации никеля при анодной поляризации

$$i_{\text{Ni}}^a \approx \frac{2FC_{\text{Cl}^-} N^0 k_{78}^0 k_{89}^0 \exp\left(\frac{FE}{RT}\right)}{C_{\text{Cl}^-} k_{78}^0 \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right) + k_{87}^0 \exp\left(\frac{-\beta FE}{RT}\right)} \quad (16)$$

и $\Sigma = k_{41}k_{54}k_{32}k_{21}k_{61}k_{17}k_{91}(k_{78} + k_{87})$. Из этого уравнения видно, что зависимость анодного потенциала в полулогарифмических координатах является линейной и наклон поляризационной кривой меняется от 0.04 В при

$$k_{78}^0 \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right) \ll k_{87}^0 \exp\left(\frac{-\beta FE}{RT}\right)$$

до 0.12 В при

$$k_{78}^0 \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right) \gg k_{87}^0 \exp\left(\frac{-\beta FE}{RT}\right).$$

Как было показано в [3, 4], при $E \gg RT/F$ экспериментальная анодная кривая никеля в кислом хлоридном растворе линейна в полулогарифмических координатах и имеет наклон 0.1 В. Следовательно, реализуется промежуточный случай между рассматриваемыми приближениями.

Суммарная скорость восстановления водорода i_{H^+} с учетом его восстановления на внешней обкладке двойного слоя $i_{H^+}^e$ определяется соотношением

$$i_{H^+} = -F(J_c + J_d) + i_{H^+}^e.$$

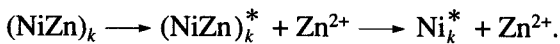
Экспериментальная катодная кривая никелевого электрода в кислом хлоридном растворе имеет наклон, близкий к 0.09 ± 0.01 В [3, 4]. Такой наклон может быть получен при условии:

$$J_c, J_d \ll i_{H^+}^e; \quad i_{H^+} = i_{H^+}^e.$$

Скорость восстановления водорода вследствие химического сопряжения (цикл с) равна скорости ионизации никеля при катодной поляризации и не зависит от потенциала. Согласно [1, 2, 4] скорость этого процесса имеет порядок 10^{-6} А/см². Следовательно, при растворении собственной фазы никеля химическое сопряжение дает незначительный вклад в скорость восстановления водорода при катодной поляризации.

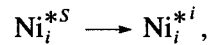
РАСТВОРЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОЙ ФАЗЫ NiZn

Согласно [3, 4] интерметаллид NiZn склонен к селективному анодному растворению цинка, что создает высокую концентрацию структурных дефектов в поверхностном слое:



Естественно предположить, что эти дефекты могут выступать в качестве неравновесных активных центров на поверхности электрода. Атомы никеля на неравновесных активных центрах выступают в качестве общих промежуточных частиц, осуществляющих химическое сопряжение процессов селективного растворения цинка и ионизации никеля. Тип неравновесных поверхностных центров, свободная энергия адсорбции и константы скорости поверхностных реакций с их участием могут быть иными, чем на поверхности собственной фазы никеля. Не рассматривая подробно природу неравновесных поверхностных центров, примем число различных типов центров

равным n , а их общее число $N^* > N^0$. Каждый тип центров характеризуется числом ближайших соседей, свободной энергией взаимодействия с компонентами электролита и кинетическими константами скорости реакций с их участием. Предположим, что последовательность стадий электродных реакций не меняется при переходе от одного типа поверхностных центров к другому и на активных центрах любого типа осуществляется превращение согласно стадиям (1)–(12). Любой поверхностный центр может находиться в одном из ранее описанных состояний. В качестве приближения, упрощающего вывод кинетических уравнений, будем считать, что взаимные переходы между состояниями 1–9 возможны лишь в пределах одного типа активных центров. Однако взаимные переходы между активными центрами возможны вследствие поверхностной перегруппировки атомов никеля. Для упрощения математического описания примем, что все активные центры могут возникать из одного общего состояния s , не уточняя его природы. Тогда последовательность стадий (1)–(12) нужно дополнить стадией



где индекс i может иметь значения от 1 до n . Следовательно,

$$\theta_j^i = N_j^i / N^*, \quad \sum_{ij} \theta_j^i = 1,$$

где индекс i принимает значения от 1 до n , а j – от 0 до 9. Предположим, что число активных центров на поверхности сплава определяется степенью ее отклонения от состояния равновесия

$$N^* = f(C_{Zn}^0 - C_{Zn}),$$

где C_{Zn}^0 – концентрация цинка в объеме сплава, C_{Zn} – концентрация цинка на поверхности сплава при анодном растворении. В стационарных условиях на поверхности NiZn C_{Zn} равна нулю [3]. Приняв, что на NiZn при $E \gg RT/F$ в кислом хлоридном растворе, как и в случае чистого никеля, ионизацией никеля при участии гидроксид-ионов можно пренебречь, получим:

$$i_{Ni}^a = 2F \sum_{i=1}^n (J_a^i + J_d^i),$$

где J_a^i и J_d^i – циклические потоки, соответствующие циклам a и d (рисунок), но включающие стадии с участием активного центра типа i .

Если допустить, что при анодной поляризации на поверхности NiZn все типы центров находятся в состояниях 7 и 8, то будем иметь соотношение,

представляющее собой обобщенную форму уравнения (16) и учитывающее участие всех типов активных центров:

$$i_{Ni}^a = \frac{2FN^* \sum_{i=1}^n K_a^i K_{a1}^i \exp\left(\frac{FE}{RT}\right)}{\sum_{k=1}^n k^{sk} k_{17}^k K_{a1}^k \left(k_{78}^{0k} C_{Cl^-} \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right) + k_{78}^{0k} \exp\left(\frac{-\beta FE}{RT}\right) \right)},$$

где

$$K_{a1}^i = \prod_{j=1}^{j=n-1} i k^{si} k_{71}^{0j} k_{87}^{0j} \exp\left(\frac{-(n-1)\beta FE}{RT}\right),$$

$$K_a^i = k^{si} k_{17}^{0i} k_{78}^{0i} k_{89}^{0i} C_{Cl^-}^2.$$

Величины k_{kl}^{0i} имеют тот же смысл, что и k_{kl}^0 , но относятся к i -му поверхностному центру. В произведение $\prod_{j=1}^{j=n-1} i$ не включены константы k_{kl}^i , относящиеся к i -му поверхностному центру. Величина $k^{sk} k_{17}^k K_{a1}^k$ пропорциональна степени заполнения поверхности неравновесными активными центрами типа k . В случае, когда для центров какого-либо одного типа $k^{sk} k_{17}^k K_{a1}^k \gg k^{si} k_{17}^i K_{a1}^i$, где индекс i относится ко всем остальным типам активных центров, кроме k ,

$$i_{Ni}^a \approx \frac{2FN^* C_{Cl^-} k_{78}^{0k} k_{89}^{0k} \exp\left(\frac{FE}{RT}\right)}{C_{Cl^-} k_{78}^{0k} \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right) + k_{87}^{0k} \exp\left(\frac{-\beta FE}{RT}\right)}.$$

Данное уравнение по форме совпадает с уравнением (16), но относится к неравновесным активным центрам k -го типа. Очевидно, что в полулогарифмических координатах анодный ток сплава описывается той же зависимостью от потенциала электрода и концентрации хлорид-ионов, что и ток чистого никеля.

Примем, что вблизи потенциала свободной коррозии NiZn все типы активных центров растворения Ni находятся, вследствие химического сопряжения с восстановлением ионов водорода, в состояниях 1, 4 и 7. При этом получим:

$$i_{Ni}^a \approx \frac{2FN^* \sum_i K_a^i K_{d1}^i C_{H^+}}{\sum_{k=1}^n K_{d1}^k (k_{71}^{0k} k_{41}^{0k} C_{H^+} + k_{71}^{0k} k_{14}^{0k} + k_{41}^{0k} k_{17}^{0k} C_{H^+})}, \quad (17)$$

где

$$K_{d1} = k^{si} K_{01}^{0i} K_{02}^{0i} K_{23}^{0i} K_{45}^{0i} k_{34}^{0i} k_{56}^{0i},$$

$$K_{d1}^k = \prod_{j=1}^{j=n-1} k^{sj} k_{71}^j k_{41}^j.$$

Экспериментальные катодные поляризационные кривые, характеризующие выделение водорода на NiZn и на собственной фазе никеля, практически совпадают [4]. Следовательно, можно полагать, что скорость катодной реакции $i_{H^+}^e$ с участием ионов водорода, адсорбированных на внешней плоскости Гельмгольца, не изменяется при переходе от равновесной поверхности к неравновесной. Таким образом,

$$i_{H^+}^e = 2F \sum_i J_d^i + i_{H^+}^e.$$

При анодной поляризации, когда ионизация никеля с участием Cl^- протекает на два порядка быстрее, чем с участием OH^- , т.е. $\sum_i J_a^i \gg \sum_i J_d^i$, можно принять:

$$i_{Ni}^a = 2F \sum_i J_a^i. \quad (18)$$

Так как концентрация цинка на поверхности NiZn равна нулю, кинетика растворения фазы в целом определяется кинетикой ионизации никеля. В то же время скорость ионизации никеля из сплава и из собственной фазы описывается одинаковой зависимостью от потенциала и состава раствора. Таким образом, анодные кривые NiZn и индивидуального никеля в полулогарифмических координатах должны быть параллельны, что полностью соответствует экспериментальным данным [4]. При этом кривая ионизации никеля из NiZn смещена в сторону больших токов, поскольку концентрация активных центров на поверхности NiZn выше, чем на поверхности никеля, т.е. $N^* \gg N^0$, иначе говоря, на поверхности NiZn концентрация центров с малым числом соседей намного больше, чем на поверхности чистого никеля, т.е. $\sum_i k_{78}^{0i} k_{89}^{0i} \gg k_{78}^0 k_{89}^0$. Такие центры характеризуются большей энергией адсорбции компонентов электролита и более высокими видимыми константами скорости реакций с их участием. Этим же можно объяснить и более высо-

кую скорость аномального растворения никеля из фазы NiZn, чем из собственной фазы.

РАСТВОРЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОЙ ФАЗЫ NiZn₃

Растворение NiZn₃ сопровождается фазовым превращением в поверхностном слое, приводящим к образованию металлического никеля пористой структуры (скелетный никель) [3], поэтому результаты кинетических измерений невозможно отнести к истинной площади электрода, а предлагаемая модель позволяет описать экспериментальные факты только на уровне тенденций.

Механизм электродных реакций с участием никеля остается неизменным, но протекают они на поверхности мелкокристаллического свежесформованного никеля. Поэтому кривая скорости потенциостатической ионизации никеля из NiZn₃ (как функции потенциала) параллельна кривой его ионизации из собственной фазы, но более чем на порядок сдвинута в сторону высоких скоростей [3]. Как и при растворении NiZn, причиной этого может быть повышение концентрации структурных дефектов и констант скорости реакций с их участием. Все сказанное относится и к аномальному растворению никеля при катодной поляризации.

Отдельно следует обсудить ярко выраженное влияние pH электролита на скорость аномального растворения никеля из NiZn₃ [3]. В растворе с концентрацией соляной кислоты 0.05 моль/л она практически совпадает со скоростью аномального растворения никеля из собственной фазы, но при концентрации 1 моль/л она возрастает в сотни раз [3]. В рамках предложенной модели это можно объяснить тем, что концентрация цинка на поверхности интерметаллида NiZn₃ не падает до нуля, и его растворением определяются скорость образования и уровень дефектности мелкокристаллического никеля. В результате, как и скорость ионизации цинка, скорости образования активных центров различного типа становятся функциями концентрации ионов водорода. Резкого ускорения саморастворения NiZn₃ с повышением кислотности раствора можно ожидать благодаря ускорению на свежесформованной фазе никеля стадий (4) и (5). Следовательно, можно предполагать, что механизм восстановления водорода представлен циклом *d*, и скорость его определяется уравнением (17). При саморастворении NiZn₃ источником электронов, участвующих в стадии (4), может быть селективная ионизация цинка, в результате которой образуется мелкокристаллическая фаза никеля с высокой концентрацией адсорбированного водорода (состояние 3).

Конечно, такое предположение требует дополнительного экспериментального подтверждения.

Следует отметить, что предложенная модель объясняет высокую активность скелетного никеля, полученного выщелачиванием сплавов никеля с цинком, по отношению к реакции выделения водорода в щелочном растворе [6, 10]. В растворе с высоким pH ионизация никеля невозможна вследствие его пассивации, а соответственно, нереален и механизм, основанный на цикле *d*. Однако при высокой концентрации адсорбированного водорода возможен механизм Гейровского, представленный циклом *c* и описываемый уравнением

$$i_{H^+} \approx \frac{K_d C_{H_2O} \exp\left(-\frac{(1-\beta)FE}{RT}\right)}{k_{17}^0 k_{41}^0 C_{H_2O} C_{Cl^-} + k_{71}^0 k_{41}^0 C_{H^+} + k_{71} k_{14}}$$

В щелочном растворе донорами ионов водорода являются молекулы воды, концентрация которой и заменяет в этом уравнении концентрацию ионов водорода.

Таким образом, при селективном растворении цинка из NiZn₃ насыщение поверхности адсорбированным водородом приводит в кислых средах к химическому сопряжению растворения никеля с выделением водорода, а в щелочных – к высокой скорости выделения водорода по механизму Гейровского.

ВЫВОДЫ

1. Предложена физико-химическая модель, описывающая кинетику растворения никеля в кислом хлоридном растворе. Аномальное растворение никеля при катодной поляризации представлено как результат химического сопряжения ионизации никеля с восстановлением водорода.

2. Предложенная модель объясняет повышенную скорость анодного и аномального растворения никеля из NiZn и NiZn₃ высокой концентрацией поверхностных активных центров, генерируемых селективным растворением цинка из интерметаллида. Химическое сопряжение ионизации никеля с восстановлением водорода в кислых средах облегчает саморастворение фаз с выделением водорода, а в щелочных – выделение водорода по механизму Гейровского.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. // Защита металлов. 1982. Т. 20. № 1. С. 14.

2. *Флорианович Г.М.* // Дис. ... д-ра хим. наук. М., 1984. 455 с.
3. *Протасова И.В., Зарцын И.Д., Маршаков И.К.* // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 3. С. 252.
4. *Зарцын И.Д., Протасова И.В., Шугуров А.Е., Маршаков И.К.* // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 5. С. 486.
5. *Saraby-Reintjes A.* // Electrochim. Acta. 1985. V. 30. № 3. P. 387.
6. *Lorenz W.J., Heusler E.K.* // Chemical Industries. V. 28. Corrosion Mechanism. N.Y., 1987. P. 1.
7. *Кеплен С.Р., Эссиг Э.* Биоэнергетика и линейная термодинамика необратимых процессов (стационарное состояние) // Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 384 с.
8. *Hill T.L.* Cooperativity theory in biochemistry: Steady state and equilibrium Systems. Springer-Verlag, 1985. 468 p.
9. *Пшеничников А.Г., Казаринов В.Е., Наумов И.П.* // Электрохимия. 1991. Т. 27. № 12. С. 1555.