

QUÁ TRÌNH KÍCH HOẠT CỰC BỘ ĐỒNG VÀ HỢP KIM α -ĐỒNG THAU TRONG MÔI TRƯỜNG KIỀM

TRẦN PHƯƠNG DUNG*,
TUTUKINA NINA MIKHAILOVNA**, MARSakov IGOR KIRILLOVICH***

TÓM TẮT

Nghiên cứu những nét đặc trưng của quá trình anot hóa hợp kim α -đồng thau trong môi trường kiềm. Tốc độ của quá trình oxi hóa trên điện cực α -đồng thau cao hơn so với trên điện cực đồng là do sự tăng mạnh của hoạt độ. Trong trường hợp tồn tại lớp oxit mỏng trên bề mặt điện cực, thế kích hoạt cực bộ của điện cực đồng thau trong môi trường kiềm có chứa ion clorua âm hơn so với trường hợp tồn tại lớp oxit dày. Nguyên nhân là do sự giảm pH của dung dịch trong các khe làm cho sản phẩm hòa tan ZnO_2^{2-} từ hợp kim đồng thau chuyển thành dạng oxit khó tan ZnO, oxit này ngăn cản ion clorua tiếp cận đến điện cực.

Từ khóa: đồng, hợp kim đồng thau, kích hoạt cực bộ, phương pháp điện cực đĩa quay có vòng, phương pháp thế - dòng, phương pháp thế - thời.

ABSTRACT

The internal activation process of copper and α -brass in alkaline solutions

The typical features of anodic oxidation of α -brass in alkaline solution is studied. The speed of anodic process of brass is higher than that of copper because of its higher activity. In case there are thin oxide layers on the electrode, the potential of the internal activation of α -brass in alkaline solution containing chlorines - ions is more negative than in the case of thick layers. The reason is the decrease in the pH of pore solution, which makes ZnO_2^{2-} , a soluble oxidation product of zinc and brass, change into slightly soluble oxide ZnO. This oxide prevents chlorines - ions from approaching electrodes.

Keywords: copper, α -brass, localized activation, cyclic voltamperometry, rotating ring-disk electrode, chronopotentiometry.

1. Đặt vấn đề

Anot hóa hợp kim α -đồng thau bắt đầu bởi quá trình hòa tan chọn lọc kẽm [8]. Trên bề mặt của đồng thau sau đó còn lại những nguyên tử đồng, cho nên có thể dự đoán quá trình anot hóa α -đồng thau sẽ tương tự như trường hợp của đồng. Tuy nhiên, do sự tăng mật độ lỗ trống trên lớp bề mặt của đồng thau sau khi các nguyên tử kẽm bị

* ThS, Trường Đại học Sư phạm TPHCM

** TS, Trường Đại học Tổng hợp Voronezh, Liên Bang Nga

*** TSKH, Trường Đại học Tổng hợp Voronezh, Liên Bang Nga

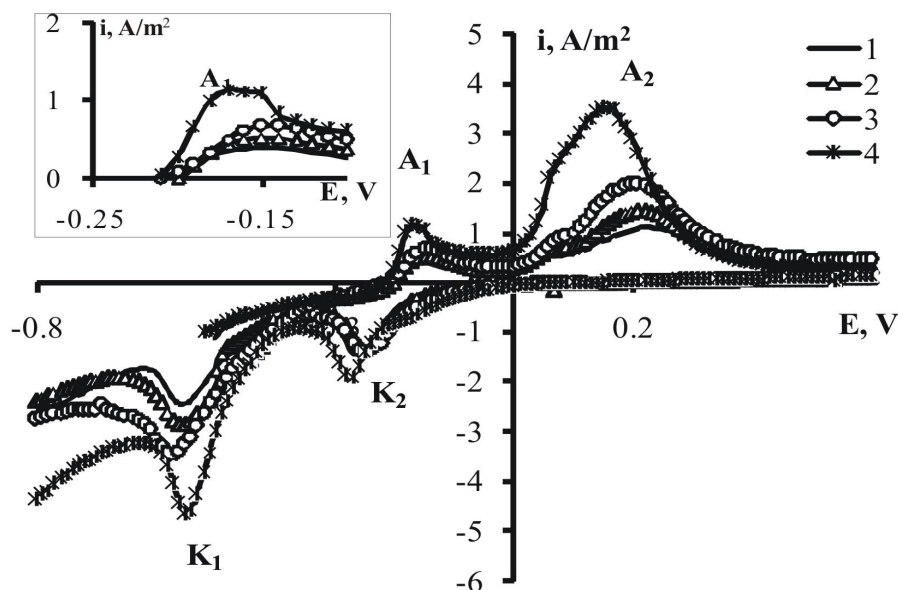
hòa tan, cấu trúc tinh thể của lớp này bị thay đổi, những nguyên tử đồng nằm trên lớp bề mặt đó có năng lượng vượt trội, dẫn đến sự tăng hoạt độ của chúng. Ngoài ra, trên bề mặt điện cực tồn tại lớp kết tủa bao gồm các oxit và hidroxit đồng, pH của lớp dung dịch gần điện cực trong quá trình oxi hóa bị thay đổi làm cho kẽm bị oxi hóa trong môi trường nghiên cứu có thể tạo ra sản phẩm tan cũng như các oxit ít tan. Tất cả những điều này có thể dẫn đến sự thay đổi thành phần pha của các sản phẩm oxi hóa điện cực cũng như động học của quá trình anot hóa đồng thau. Từ những tương quan trên, việc nghiên cứu quá trình hòa tan anot hợp kim α -đồng thau cho phép chúng ta hiểu rõ hơn về cơ chế của quá trình anot hóa đối với các dung dịch rắn và có thể đưa ra các phương pháp để bảo vệ hợp kim khỏi sự ăn mòn. Môi trường thích hợp cho những nghiên cứu này là môi trường kiềm, vì khi đó sự anot hóa đồng và đồng thau sẽ kèm theo quá trình thụ động điện cực, cũng như sự có mặt của ion chất hoạt hóa, ví dụ như ion clorua sẽ dẫn đến quá trình kích hoạt cục bộ [10], [11] và sự xuất hiện các vết châm kim (pitting) trên bề mặt điện cực. [11]

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Trong nghiên cứu này sử dụng điện cực đồng kim loại với độ tinh khiết 99,9% và hợp kim đồng thau α -Cu20Zn (chứa 20% nguyên tử kẽm về khối lượng). Hệ số tỉ lệ giữa dòng điện trên vòng và dòng điện trên đĩa khi sử dụng điện cực đĩa quay có vòng là 0,57. Thế kích hoạt cục bộ được xác định bằng phương pháp thế - dòng và đo thế theo thời gian (chronopotentiometry). Theo phương pháp thứ nhất, thế kích hoạt cục bộ được hiểu là giá trị thế mà khi đó dòng điện bắt đầu tăng đột ngột trên đường cong phân cực. Theo phương pháp thứ hai, giữ cố định dòng điện trên điện cực và theo dõi sự thay đổi của thế điện cực vào thời gian. Khi có sự kích hoạt cục bộ, thế điện cực sẽ dịch chuyển đột ngột theo chiều âm.

3. Kết quả thí nghiệm và thảo luận

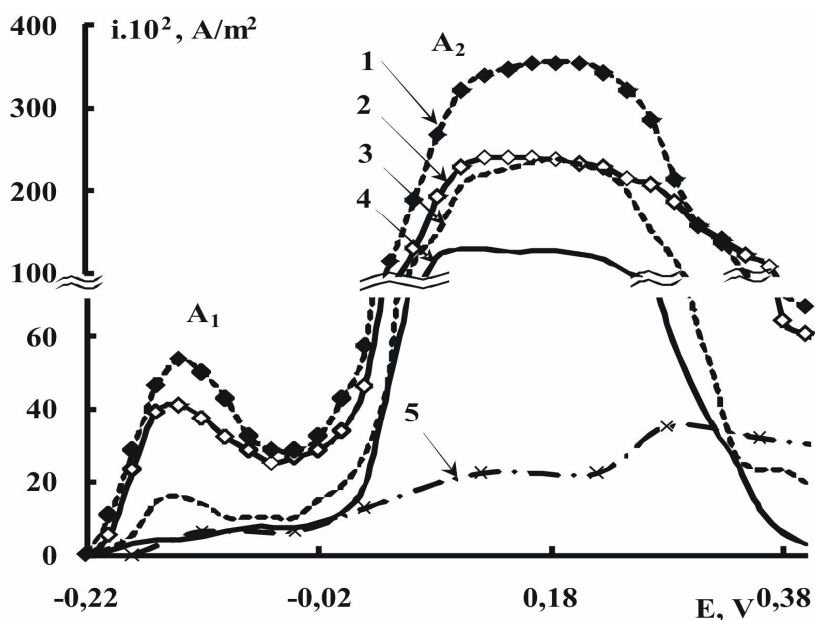
Anot hóa đồng và bạc trong môi trường kiềm được bắt đầu bởi sự hấp phụ ion OH^- tạo thành phức chất bề mặt có dạng $\text{Me}(\text{OH})_{\text{ads}}$ [6], [9]. Khi dung dịch có chứa ion clorua, dòng điện anot tăng trên điện cực bạc [6] cũng như trên điện cực đồng [9]. Trên đồ thị tuần hoàn thế - dòng của kim loại đồng trong dung dịch NaOH 0,1 M + NaCl x M quan sát thấy sự di chuyển pic anot A_1 về chiều âm (hình 1). Trong vùng thế oxi hóa tích cực, dòng anot hóa khi có mặt ion clorua tăng. Ở pic anot thứ hai cũng quan sát thấy hiện tượng tương tự. Các sản phẩm kém tan trong quá trình anot hóa điện cực được xác định trên đường phân cực catot. Kết quả cho thấy khi nồng độ ion clorua tăng, dòng catot cũng tăng nhưng vị trí của các pic catot không thay đổi. Điều này chứng tỏ rằng khi có mặt ion clorua, các sản phẩm oxit và hidroxit ít tan tương tự như trong trường hợp không có ion clorua.



Hình 1. Đồ thị tuần hoàn thế - dòng (0,10 V/min) trên điện cực cố định đồng kim loại trong dung dịch NaOH 0,1 M + NaCl x M, trong đó x = 0,00 (1); x = 0,01 (2); x = 0,10 (3); x = 0,50 (4)

Ngoài các oxit ít tan, khi oxi hóa đồng trong dung dịch kiềm có pH = 13 xuất hiện các sản phẩm tan tốt (Hình 2, đường 3-4). Những sản phẩm tan này có thể được tạo thành từ quá trình hòa tan điện hóa kim loại đồng, cũng như từ sự hòa tan hóa học các oxit đồng. Vì thế, khi tính toán lượng điện của quá trình oxi hóa đĩa đồng, giá trị dòng điện đo được trên vòng than chì cần trừ đi dòng điện hòa tan hóa học của các oxit đồng. Các giá trị này được trình bày ở Bảng 1. Trong dung dịch NaOH 0,1 M, lượng điện của quá trình hòa tan điện hóa đồng trên tổng điện lượng anot hóa đĩa đồng là 17%. Khi cho ion clorua vào môi trường nghiên cứu (0,1 M) dòng điện anot hóa đồng trong vùng pic A₁ tăng. Điện lượng của quá trình tạo oxit Cu₂O và sản phẩm hòa tan cũng tăng, phần trăm sản phẩm hòa tan tăng đáng kể (gấp 1,5 lần). Điều này đưa đến kết luận rằng ion clorua đã xâm nhập vào trong vùng cấu phối trí của các phức hấp phụ tạo ra phức chất hỗn hợp có dạng [Cu(OH)Cl]⁻_{ads}, phức chất này bị hydrat hóa tốt hơn và sau đó tan vào trong thể tích dung dịch.

Dòng điện anot hóa đồng trong dung dịch kiềm và trong dung dịch kiềm có chứa ion clorua tăng dần khi tăng giá trị thế điện cực ở pic A₁ (từ - 0,22V đến -0,04V), nhưng sau đó dòng điện giảm khi đạt đến trạng thái thụ động điện cực (Hình 1). Theo tài liệu [7], có thể giải thích sự thụ động này là do tương tác giữa nguyên tử oxi của nhóm hidroxil với nguyên tử đồng tăng mạnh, điều này làm cho mật độ electron di chuyển sang phía nguyên tử đồng. Từ phức chất Cu(OH)_{ads}, [Cu(OH)Cl]⁻_{ads} tạo ra một dạng phức chất mới kém tan hơn Cu(O-H)_{ads}, [Cu(O-H)Cl]⁻_{ads}, chúng phong tỏa các vị trí tích cực trên điện cực, và do vậy làm cho điện cực đồng trở nên thụ động.



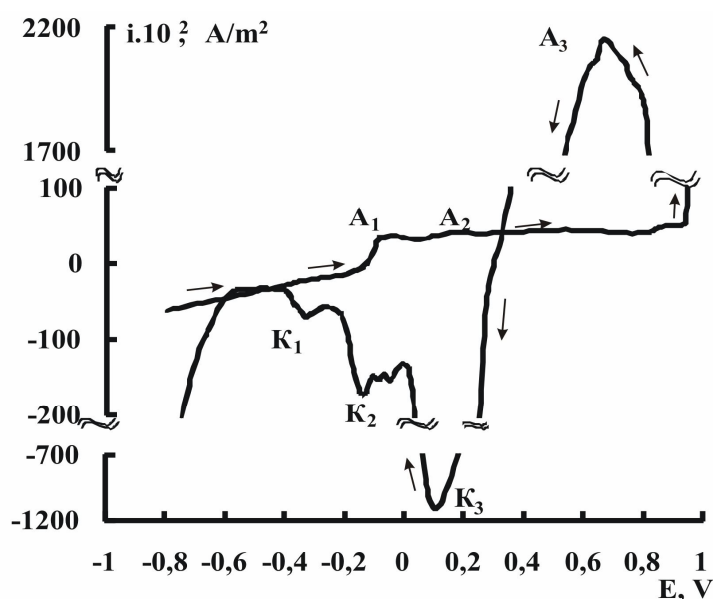
Hình 2. Đường phân cực anot (0,12 V/min) trên điện cực đĩa đồng (1,2), dòng điện tương ứng của quá trình hòa tan điện hóa đồng (3,4), và hòa tan hóa học các oxit được tạo thành trên bề mặt điện cực (5) trong dung dịch muối khí NaOH 0,1 M (2,4,5) và dung dịch NaOH 0,1 M + NaCl 0,1 M (1,3) (theo phương pháp điện cực đĩa quay có vòng, vận tốc quay 15 vòng/giây).

Bảng 1. Điện lượng (mC/cm^2) trong vùng thê của pic A_1 (-0,22 đến -0,04 V), của quá trình oxi hóa tổng cộng điện cực đồng $Q_{\text{tổng}}$, quá trình khử sản phẩm hòa tan hóa học các oxit và hiđroxit $Q_{\text{hóa học}}$ và khử sản phẩm hòa tan điện hóa $Q_{\text{điện hóa}}$ trong dung dịch muối khí NaOH 0,1 M + NaCl x M (theo phương pháp điện cực đĩa quay có vòng, vận tốc quay 15 vòng/s, $E_{\text{vòng}} = -0,78$ V).

x, M	$Q_{\text{tổng}}$	$Q_{\text{hóa học}}$	$Q_{\text{điện hóa}}$
0	2,46	0,36	0,43
0,1	3,07	0,43	0,78

Ở vùng thụ động của pic A_1 , đồng và hợp kim đồng thau đều bị oxi hóa tạo ra oxit Cu_2O cho đến khi xuất hiện pic A_2 , lúc này Cu_2O bị oxi hóa đến CuO , hoặc có thể diễn ra sự oxi hóa trực tiếp đồng tạo ra Cu_2O , và các sản phẩm tan [1]. Nhận thấy rằng, ion clorua ở vùng pic A_2 cũng làm tăng vận tốc anot hóa do tạo thành những phức chất hỗn hợp dễ tan và sự tăng dần tính tan của các hiđroxit và oxit của Cu(II) trong lớp kết tủa.

Ảnh hưởng đáng kể đến động học của quá trình anot hóa đồng diễn ra khi tăng nồng độ ion clorua và tăng dần giá trị thế điện cực trong dung dịch có pH xác định. Lúc này nhóm hidroxil bị đẩy hoàn toàn ra khỏi khối cầu phối trí của phức chất hấp phụ và xảy ra sự kích hoạt điện cực. Trong dung dịch NaOH 0,01 M, chứa NaCl 0,1 M, sự kích hoạt trên điện cực đồng đạt được khi thế có giá trị 0,94 V (Hình 3). Nét đặc trưng của các đồ thị tuần hoàn là khi đảo chiều quét thế sang vùng catot, nhưng dòng anot không giảm mà còn tăng mạnh. Điều này chứng tỏ trạng thái oxi hóa tích cực được bảo toàn và phát triển theo thời gian, ngay cả khi thế điện cực đã chuyển sang chiều âm. Chỉ khi đạt đến giá trị thế 0,20 V, dòng anot chuyển thành catot và trên đồ thị xuất hiện pic catot.



Hình 3. Đồ thị tuần hoàn thế - dòng (0,2 V/min) trên điện cực cố định đồng trong dung dịch NaOH 0,01M + NaCl 0,1M

Ngoài ra, trên nhánh catot của đồ thị tuần hoàn quan sát thấy pic K_1 và K_2 , tương ứng với quá trình khử CuO thành Cu_2O , và Cu_2O thành Cu . Xuất hiện pic K_3 gắn với sự tạo thành muối đồng $CuCl$ ở miền anot. Sự có mặt của muối này trong sản phẩm anot hóa điện cực đã được chứng minh bởi nhiều phương pháp phổ khác nhau. [2], [4]

Kết quả phân tích nhiệt động học cho thấy sự xuất hiện đồng thời của muối CuCl với Cu₂O ở pH = 12 là không thể, bởi vì tích số tan của Cu₂O nhỏ hơn CuCl đến 10⁹ lần. Trong quá trình kích hoạt cục bộ đồng, trên bề mặt điện cực tồn tại oxit Cu₂O và muối CuCl cùng nằm cân bằng với dung dịch chứa CuCl₂⁻. Cân bằng pha giữa oxit Cu₂O và muối CuCl có thể biểu diễn theo phương trình sau:



Phản ứng trên có hằng số cân bằng tương ứng là K_p

$$K_p = \frac{a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{Cl}^-}},$$

$$\lg K_p = -\text{pOH} - \lg a_{\text{Cl}^-} = \text{pH} - \lg a_{\text{Cl}^-} - 14, \quad (3.2)$$

Mặt khác, biến thiên năng lượng hóa học của phản ứng (3.1) liên hệ với hằng số cân bằng như sau:

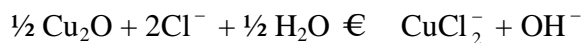
$$\Delta G_{p,T}^0 = -2,3RT \lg K_p$$

$$\Delta G_{p,T}^0 = \mu_{\text{OH}^-}^0 + \mu_{\text{CuCl}}^0 - \left(\frac{1}{2} \mu_{\text{Cu}_2\text{O}}^0 + \mu_{\text{Cl}^-}^0 + \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 \right)$$

Các giá trị hóa thế tiêu chuẩn này được lấy từ sổ tay hóa học [5], kết quả tính toán thu được K_p = 3,24.10⁻⁹. Thay giá trị K_p vừa tìm được vào phương trình (3.2) sẽ thu được sự phụ thuộc của pH cùng tồn tại đồng thời Cu₂O và CuCl vào hoạt độ của ion clorua:

$$\text{pH} = 5,5 + \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (3.3)$$

Như vậy, Cu₂O và CuCl chỉ có thể cùng tồn tại đồng thời tại một giá trị pH xác định phụ thuộc vào nồng độ của ion clorua. Tuy nhiên, sự tồn tại đồng thời của Cu₂O và CuCl còn được xác định bởi cân bằng giữa Cu₂O và CuCl₂⁻:



Cân bằng của quá trình này là:

$$K'_p = \frac{a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{CuCl}_2^-}}{a_{\text{Cl}^-}^2},$$

$$\lg K'_p = \text{pH} - 14 - 2 \lg a_{\text{Cl}^-} + \lg a_{\text{CuCl}_2^-} \quad (3.4)$$

Dựa trên tích số tan của Cu₂O và hằng số bền của phức chất CuCl₂⁻ ta có thể tính được hằng số cân bằng K'_p = 1,5.10⁻¹⁰. Thay nó vào phương trình (3.4) ta được:

$$\text{pH} = 4,2 + 2 \lg a_{\text{Cl}^-} - \lg a_{\text{CuCl}_2^-}$$

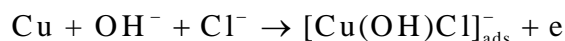
Tổng hợp hai phương trình (3.3) và (3.4) ta thu được phương trình biểu diễn mối liên quan giữa hoạt độ ion clorua với pH tồn tại đồng thời của Cu_2O và CuCl :

$$\text{pH} = 4,85 + 1,5 \lg a_{\text{Cl}^-} - 0,5 \lg a_{\text{CuCl}_2^-} \quad (3.5)$$

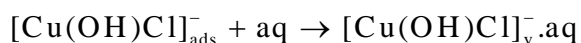
Trong dung dịch nghiên cứu, nồng độ của ion clorua là 0,1 M ($a_{\text{Cl}^-} = 0,778$ M).

Nồng độ của sản phẩm hòa tan đồng ở dạng phức CuCl_2^- trong các khe lúc đầu có giá trị nhỏ, theo thời gian phân cực anot, nồng độ này tăng dần. Giả sử rằng nó có giá trị 1.10^{-6} M. Thế các giá trị nồng độ này vào phương trình (3.5) ta được giá trị $\text{pH} = 6,2$. Điều này có nghĩa chỉ khi pH của dung dịch trong các khe bằng 6,2, lúc đó Cu_2O và CuCl mới có thể tồn tại đồng thời. Việc tìm thấy trong kết tủa trên điện cực cùng lúc hai sản phẩm này cho phép kết luận rằng pH của dung dịch trong các khe có giá trị nhỏ hơn nhiều so với pH trong thể tích dung dịch. Thật vậy, khi phân cực anot, cùng với việc tạo ra các sản phẩm oxit và hiđroxit còn diễn ra sự axit hóa lớp dung dịch gần điện cực. Sự giảm pH của dung dịch trong các khe của lớp kết tủa đã tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình kích hoạt đồng nằm dưới lớp kết tủa này.

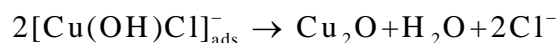
Trên cơ sở các dữ liệu thu được và phân tích tài liệu, có thể đưa ra quy trình anot hóa đồng trong môi trường kiềm chứa ion clorua như sau: trước tiên ion OH^- và Cl^- hấp phụ trên bề mặt điện cực và đồng thời xảy ra quá trình tách electron:



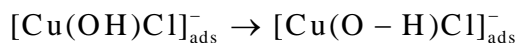
Phức chất hỗn hợp vừa được tạo thành ưa nước hơn nên tan tốt hơn so với phức $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{ads}}$ tạo thành trong dung dịch kiềm. Cho nên sự xuất hiện của ion clorua làm cho sự anot hóa đồng diễn ra dễ dàng hơn.



Không ngoại trừ khả năng ở giai đoạn này đã tạo thành pha oxit đồng Cu_2O do sự tách nước của những phức chất hấp phụ này:

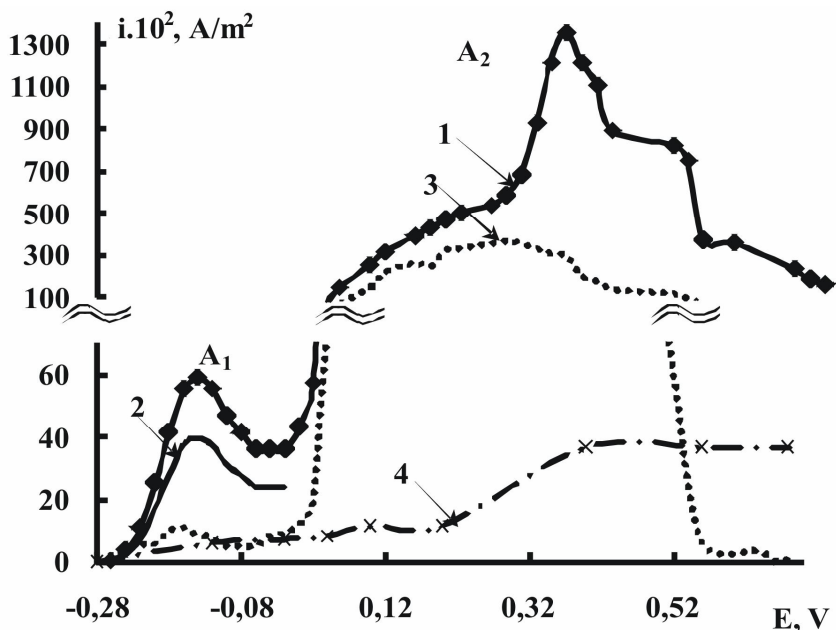


Khi tăng thế anot thì tương tác giữa nguyên tử đồng với nguyên tử oxi trong nhóm OH^- cũng như với ion clorua tăng. Tuy nhiên, tương tác giữa nguyên tử đồng và nguyên tử oxi trong nhóm OH^- đóng vai trò trọng tâm, cho nên theo [7], sẽ dẫn đến sự xuất hiện của phức ít tan hơn:



Những phức chất này đóng kín các vị trí tích cực trên bề mặt điện cực và gây nên hiện tượng thụ động. Nếu tiếp tục tăng thế điện cực theo chiều dương thì ở vùng thế của pic A_2 diễn ra sự oxi hóa Cu và Cu(I) thành Cu(II) và có thể xuất hiện phức hấp

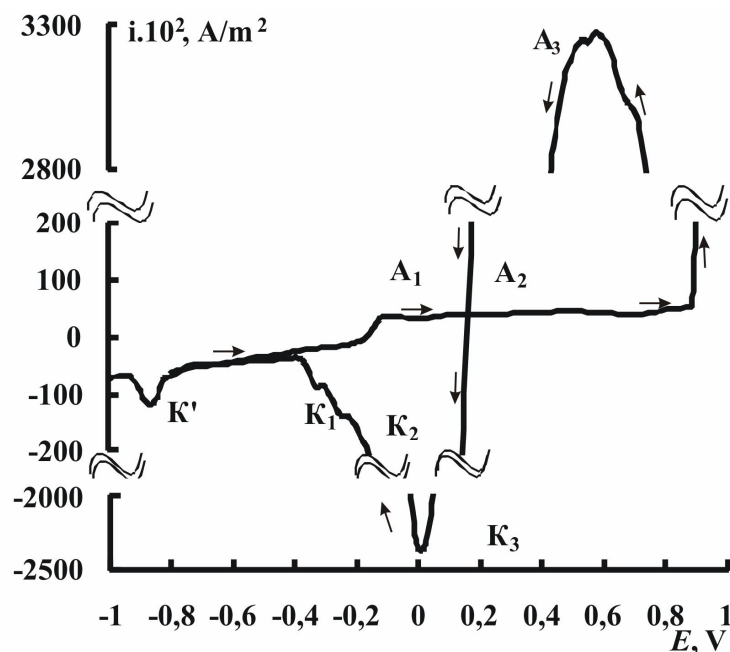
phụ dạng $[\text{Cu}(\text{OH})_2\text{Cl}]_{\text{ads}}^-$, phức này sẽ chuyển thành dạng ít tan hơn $[\text{Cu}(\text{O} - \text{H})_2\text{Cl}]_{\text{ads}}^-$ làm thụ động hóa điện cực. Tăng nồng độ ion clorua đến một giá trị nhất định sẽ dẫn đến sự thay thế hoàn toàn ion OH^- khỏi quả cầu phối trí của phức tạo thành phức tan tốt CuCl_2^- nên làm phá vỡ lớp thụ động. Bởi vì bề mặt điện cực được bao phủ bởi lớp oxit xốp nên sự phá vỡ này không diễn ra trên toàn bộ điện cực và nó có tính cục bộ.



Hình 4. Đường phân cực anot (0,12 V/min) trên điện cực đĩa đồng thau $\alpha\text{-Cu}_{20}\text{Zn}$ (1), dòng điện oxi hóa đồng riêng phần từ hợp kim đồng thau (2), dòng điện hòa tan điện hóa đồng (3) và hòa tan hóa học các oxit được tạo thành trên bề mặt điện cực (5) trong dung dịch muối NaOH 0,1M (theo phương pháp điện cực đĩa quay có vòng, vận tốc quay 15 vòng/giây)

Quá trình oxi hóa hợp kim α - đồng thau ở trạng thái ổn định được xác định bởi giai đoạn anot hóa đồng, bởi vì giai đoạn này diễn ra chậm hơn so với sự oxi hóa kẽm. Cho nên đường phân cực anot của hợp kim này và kim loại đồng sẽ có chung một dạng (Hình 4). Điểm khác biệt ở điện cực đồng thau $\alpha\text{-Cu}_{20}\text{Zn}$ là pic anot lệch về chiều thế âm hơn so với trên điện cực đồng và dòng điện anot tăng cao. Rõ ràng dòng anot trên điện cực đồng thau là tổng của dòng điện oxi hóa đồng và kẽm. Sự oxi hóa hợp kim đồng thau xảy ra ở trạng thái ổn định, cho nên nó phải cân bằng (hoặc cân bằng giả), có nghĩa là đồng và kẽm sẽ oxi hóa tỉ lệ với thành phần hóa học của chúng. Khi đó, tính toán điện lượng của quá trình oxi hóa hợp kim α -đồng thau trong vùng thế của pic A_1 (-0,26 đến -0,02 V) bằng $4,26 \text{ mC/cm}^2$. Trong đó có $1,41 \text{ mC/cm}^2$ ứng với sự oxi hóa kẽm. Lượng điện của quá trình tạo ra sản phẩm tan khi oxi hóa đồng từ hợp kim α -đồng thau trong dung dịch NaOH 0,1M được xác định bằng phương pháp điện cực đĩa quay

có vòng trong vùng thế của pic A_1 là $1,29 \text{ mC/cm}^2$. Nếu trừ đi lượng điện do sự hòa tan hóa học các oxit, điện lượng của quá trình oxi hóa đồng tạo ra sản phẩm tan là $0,93 \text{ mC/cm}^2$, chiếm 33% tổng điện lượng của quá trình oxi hóa riêng phần đồng. Vận tốc oxi hóa riêng phần của đồng từ hợp kim $\alpha\text{-Cu}_{20}\text{Zn}$ tăng 16% so với vận tốc oxi hóa đồng kim loại. Nguyên nhân của hiện tượng này là do hoạt độ của các nguyên tử đồng trên bề mặt của hợp kim tăng lên sau quá trình hòa tan chọn lọc kẽm.



Hình 5. Đồ thị tuần hoàn thế - dòng ($0,2\text{V}/\text{min}$) trên điện cực cố định đồng thau $\alpha\text{-Cu}_{20}\text{Zn}$ trong dung dịch $\text{NaOH } 0,01\text{M} + \text{NaCl } 0,1\text{M}$

Tương tự như trong trường hợp của kim loại đồng, điện cực đồng thau cũng diễn ra sự kích hoạt cục bộ mà kết quả của nó là hình thành các vết châm kim (pitting) trên bề mặt điện cực ứng với nồng độ ion clorua trong dung dịch nghiên cứu và giá trị điện thế anot nhất định (Hình 5). Khi đó pic catot K_3 tăng và nằm trong khoảng thế từ $-0,40 \text{ V}$ đến $0,20 \text{ V}$. Xuất hiện pic catot mới K' ở vùng thế tương đối âm ($-0,86 \text{ V}$). Bởi vì vị trí của pic K_1 và K_2 không thay đổi nên sự tồn tại của pic catot mới này là do trong sản phẩm oxi hóa hợp kim α -đồng thau có chứa sản phẩm ít tan khác, sản phẩm này chỉ có thể được tạo thành từ sự oxi hóa kẽm. Theo tài liệu [3], kẽm bị oxi hóa phải tạo ra sản phẩm tan tốt trong môi trường $\text{pH} = 12$. Tuy nhiên, quá trình oxi hóa kẽm tạo ra sản phẩm tan chỉ diễn ra ở giai đoạn đầu, khi mà dung dịch có thể tự do di chuyển đến bề mặt điện cực. Theo thời gian phân cực anot, điện cực bị bao phủ bởi lớp oxit Cu_2O và CuO , lớp oxit này cản trở chuyển động của dung dịch đến điện cực. Do sự axit hóa dung dịch sau quá trình oxi hóa điện cực, pH của lớp dung dịch trong các lỗ xốp trên bề mặt điện cực giảm mạnh đến giá trị của pH tạo thành ZnO . Theo giản đồ Pourbai, pH tạo thành ZnO từ 6 – 9. Như vậy, sự khác biệt của quá trình anot hóa

đồng thau so với kim loại đồng là sự xuất hiện trong thành phần sản phẩm oxi hóa không chỉ là các oxit đồng và muối CuCl, mà cả sự có mặt của oxit kẽm.

Khi so sánh giá trị thế kích hoạt cục bộ trên điện cực đồng kim loại và đồng thau thu được những kết quả khác nhau theo các phương pháp khác nhau. Đối với hợp kim đồng thau α -Cu₂₀Zn, giá trị thế kích hoạt cục bộ đo được trên giản đồ phân cực anot dương hơn so với trên kim loại đồng khi nồng độ ion clorua trong dung dịch nhỏ hơn 0,1M (Bảng 2). Nhưng khi nồng độ ion clorua lớn hơn 0,1 M thì thế kích hoạt cục bộ trên đồng thau lại có giá trị âm hơn. Xác định thế kích hoạt cục bộ bằng phương pháp quét thế theo thời gian (chronopotentionmeter), thì các giá trị này trên hợp kim đồng thau luôn có giá trị âm hơn so với trên đồng kim loại. Như vậy, ảnh hưởng của kẽm đến sự anot hóa hợp kim đồng thau có tính chất hai mặt. Trước hết quá trình hòa tan chọn lọc kẽm làm tăng nồng độ lỗ trống trên bề mặt điện cực dẫn đến hoạt độ của lớp đồng còn lại trên bề mặt điện cực tăng, nên quá trình kích hoạt cục bộ diễn ra dễ dàng hơn. Mặt khác, do sự axit hóa dung dịch trong các lỗ xốp của lớp oxit trên bề mặt điện cực, sản phẩm oxi hóa kẽm chuyển từ dạng dễ tan sang ít tan, cản trở sự tiếp cận của ion clorua đến điện cực và do vậy làm tăng thế kích hoạt cục bộ khi nồng độ ion clorua không quá cao (<0,1M). Cản trở này sẽ biến mất nếu sử dụng phương pháp xác định thế nhanh hơn, ví dụ như phương pháp quét thế theo thời gian.

Bảng 2. Thế kích hoạt cục bộ (V) của điện cực đồng và đồng thau α -Cu₂₀Zn trong dung dịch NaOH 0,01 M + NaCl x M theo phương pháp thế - dòng và phương pháp thế - thời ($i=0,5 A/m^2$)

x	Cu		α -Cu ₂₀ Zn	
	Thế-dòng	Thế-thời	Thế-dòng	Thế-thời
0,05	0,96 ± 0,02	0,963 ± 0,014	0,98 ± 0,02	0,949 ± 0,026
0,10	0,92 ± 0,02	0,948 ± 0,018	0,96 ± 0,02	0,878 ± 0,013
0,25	0,90 ± 0,02	0,875 ± 0,020	0,88 ± 0,02	0,800 ± 0,050
0,50	0,84 ± 0,02	0,854 ± 0,013	0,74 ± 0,02	0,740 ± 0,040
1,00	0,76 ± 0,02	0,785 ± 0,035	0,44 ± 0,02	0,375 ± 0,040

4. Kết luận

Tốc độ anot hóa đồng trong dung dịch kiềm có chứa ion clorua tăng là do tạo thành phức chất hấp phụ clorua-hidroxit, phức này tan tốt hơn so với phức thuần chất hidroxit. Quá trình kích hoạt cục bộ chỉ diễn ra sau khi đạt đến trạng thái thụ động, khi tiếp tục tăng thế điện cực, tương tác giữa nguyên tử oxi trong nhóm hidroxit với nguyên tử đồng tăng làm tạo thành phức kém tan hơn. Cấu trúc thụ động hấp phụ này

sẽ bị phá hủy và diễn ra sự kích hoạt điện cực khi đạt đến giá trị thế và nồng độ nhất định của ion clorua. Tính chất kích hoạt cục bộ được đặc trưng bởi quá trình oxi hóa trong các lỗ xốp của lớp màng oxit. Dung dịch trong các lỗ xốp này có pH giảm hơn so với trong thể tích dung dịch là do quá trình thủy phân sản phẩm oxi hóa đồng, làm xuất hiện hợp chất CuCl.

Khi anot hóa hợp kim α -đồng thau, vận tốc oxi hóa đồng tăng lên do sự tăng hoạt độ của đồng trên bề mặt điện cực. Điều này làm cho quá trình tạo lớp oxit trên bề mặt điện cực diễn ra nhanh chóng và trạng thái của hợp kim cũng hoàn toàn trùng khớp với trạng thái của kim loại đồng. Sự giảm pH của dung dịch trong các lỗ xốp làm cho kẽm bị oxi hóa tạo ra sản phẩm kém tan ZnO, góp phần cản trở sự trao đổi khuếch tán của dung dịch trong lỗ xốp với dung dịch bên ngoài. Trường hợp tồn tại lớp oxit dày trên bề mặt điện cực, quá trình khuếch tán ion OH^- từ thể tích dung dịch đến điện cực chiếm ưu thế hơn so với quá trình axit hóa nhờ thủy phân, và do vậy thế kích hoạt cục bộ trên đồng thau tăng. Trong trường hợp lớp oxit mỏng, thế kích hoạt cục bộ giảm. Nguyên nhân là do hoạt độ của các nguyên tử đồng trên lớp bề mặt điện cực đồng thau tăng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Tran Phuong Dung, Tutukina N.M., Marshakov I.K. (2010), “Partsiyonnye elektrodnye protsessy pri pikah anodnoy polarizatsionoy krivoy medi v schelochnom rostvore”, *Zhurnal kondensirovannoy sredy i mezhpzhaznoy granitsy*, 12(4), pp.403-410.
2. De Chialvo M.R.G., Salvarezza R.C., Vasquez Moll D., Arvia. A.J. (1985), “Kinetics of passivation and pitting corrosion of polycrystalline copper in borate buffer solutions containing sodium chloride”, *Electrochimica Acta*. 30(11), pp. 1501-1511.
3. Pourbaix M. (1966), *Atlas of Electrochemical Equilibria in aqueous Solution*. Oxford.
4. Sathiyarayanan S., Sahre M., Kautek W. (1999), “In-situ grazing incidence X-ray diffractometry observation of pitting corrosion of copper in chloride solutions”, *Corrosion science*, 41(10), pp. 1899-1909.
5. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие и свойства растворов. С.-Пб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. 998 с.
6. Игнатова Н.Н. (2010), “Анодное оксидирование, пассивация и локальная активация серебра в водных щелочных растворах”: Автореф. ... канд. хим. наук. Воронеж.
7. Кабанов Б.Н. (1966), “*Электрохимия металлов и адсорбция*”, Наука, Москва.
8. Кондрашин В.Ю., Маршаков И.К., (1990), “Обратимые электродные потенциалы и поляризуемость твердых растворов на основе меди”, *Защита металлов*, 26(3), pp. 355.

(Xem tiếp trang 177)

9. Маршаков И.К., Лесных Н.Н., Тутукина Н.М., Волкова Л.Е. (2007), “Анодное растворение меди в щелочных средах. III. Хлоридно-щелочные растворы”, *Ж. конден. среды и меж. Границы*, 9(2), pp.138-141.
10. Рылкина М.В., Андреева Н. П., Кузнецов Ю. И. (1993) “Влияние рН среды на депассивацию меди”, *Защита металлов*, 29(2), pp.207-222.
11. Ушакова Е.Ю., Тутукина Н.М., Маршаков И.К. (1991), “Питтинговая коррозия меди и механизм ее инициирования в карбонатно-бикарбонатных растворах”, *Защита металлов*, 27(6), pp. 934-939.

(Ngày Tòa soạn nhận được bài: 01-8-2013; ngày phản biện đánh giá: 21-8-2013;
ngày chấp nhận đăng: 30-8-2013)