

УДК 666.1:621.9.025.7.004.8

И. И. КУРИЛО, И. М. ЖАРСКИЙ

УСТОЙЧИВОСТЬ ПРОДУКТОВ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА
Co–Cu–Sn В КИСЛЫХ СРЕДАХ

Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 11.09.2007)

Проблемы защиты окружающей среды и рационального использования имеющихся в республике сырьевых ресурсов выдвигают на первый план задачу разработки высокоэффективных технологий переработки металлосодержащих технологических отходов. Применение для этих целей электрохимических методов позволяет не только утилизировать отходы, но извлекать цветные металлы в пригодном для повторного использования виде. В работе исследованы процессы анодного растворения в сульфатных и сульфатно-хлоридных кислых растворах сплава Co–Cu–Sn (Co – 87,7%, Cu – 10,8%, Sn – 1,5%), который широко используется в промышленности для изготовления алмазно-абразивного и режущего инструмента, изучено влияние состава электролита на устойчивость различных валентных форм продуктов анодного растворения.

Хроновольтамперометрические исследования процесса анодного растворения сплава в 1 М H_2SO_4 показали (рис. 1), что процесс активного растворения кобальтовой матрицы с образованием Co^{2+} наблюдается в области потенциалов 0,040–0,34 В. При потенциале $E = 0,42–0,43$ В скорость активного анодного процесса становится равной скорости процесса образования защитной пленки и достигается ток пассивации $i = 35–36$ А/дм². Значительная разность между потенциа-

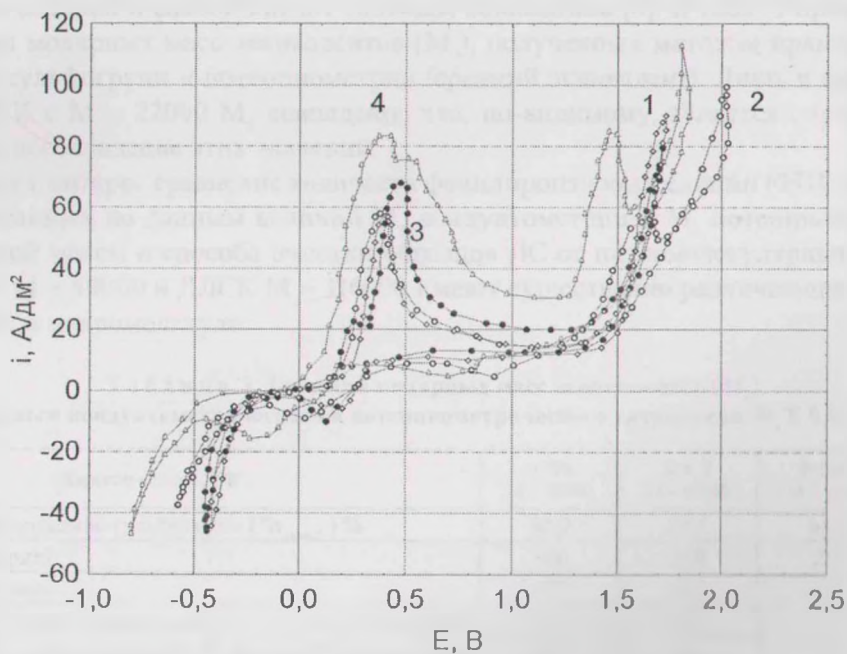


Рис. 1. Циклические хроновольтамперограммы сплава Co–Cu–Sn в 1 М H_2SO_4 с добавкой Cl^- , моль/л: 1 – 0,007; 2, 4 – 0,045; 3 – 0,150. Температура 20 °С. Скорость развертки, В/с: 1–3 – 0,01; 4 – 0,10

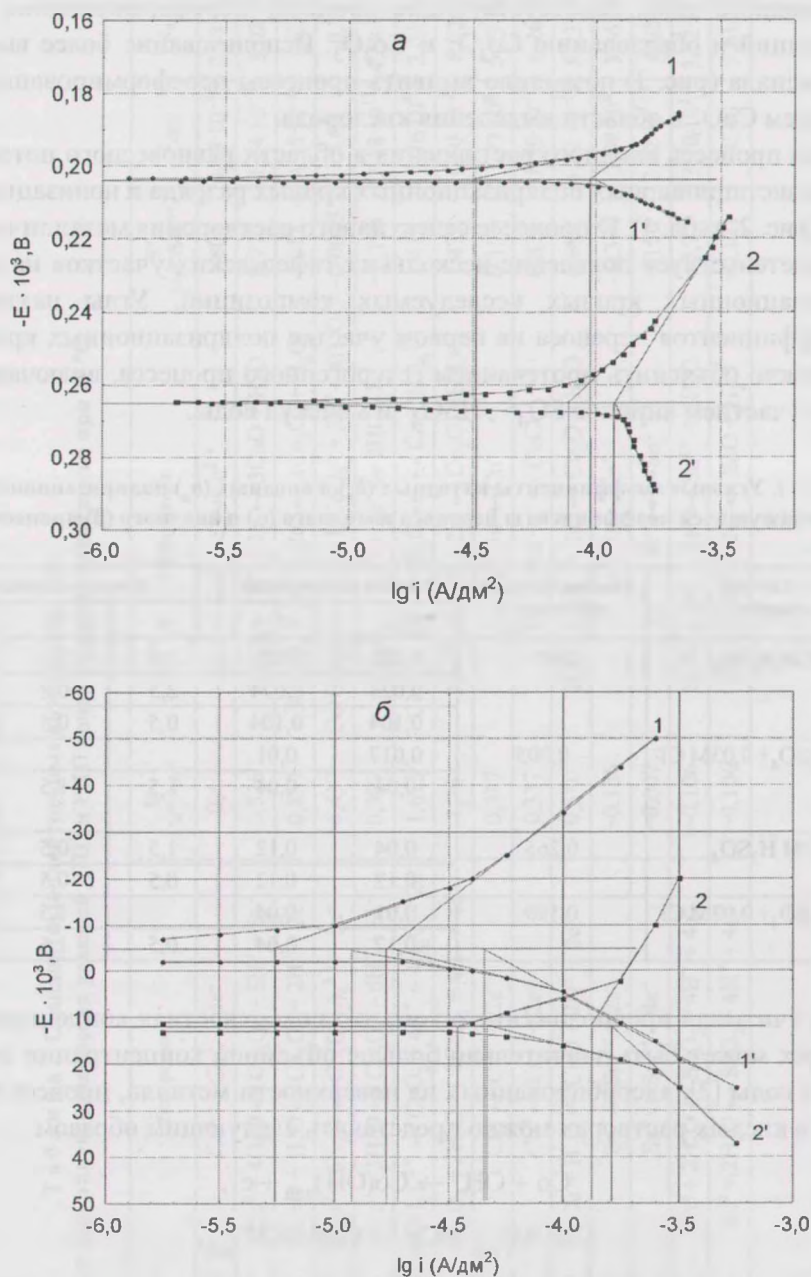


Рис. 2. Квазистационарные поляризационные сплавов Cu-Sn (а) и Co-Cu-Sn (б) в сернокислом растворе. 1, 2 – катодные кривые; 1', 2' – анодные кривые. Состав электролита, моль/л: 1, 1' – H₂SO₄ 1, Cl⁻ 0,028; 2, 2' – H₂SO₄ 1

лом термодинамической возможности возникновения оксидной защитной пленки ($E = 0,34$ В) и потенциалом начала видимой пассивации ($E = 0,42-0,43$ В) свидетельствует о достаточно большом перенапряжении процесса образования защитной пленки и значительной скорости ее химического растворения. В области потенциалов $0,43-0,64$ В происходит процесс формирования защитной пленки. Некоторое уменьшение плотности тока от Фладе-потенциала ($E = 0,64$ В) до потенциала начала выделения кислорода ($E = 1,28-1,32$ В) вызвано большей скоростью роста толщины барьерной пленки по сравнению со скоростью процесса ионизации кобальта. Данные рентгенофазового анализа показали, что в состав фазовых пассивных пленок входят эвтектид CuSn, оксиды, гидроксиды, соли кобальта и меди: Co, CoO, Co₃O₄, CoOOH, CoSO₄, Cu₂O, CuO, CuSO₄.

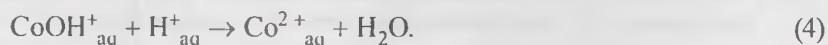
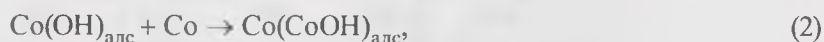
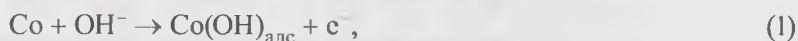
В сульфат-хлоридных средах (рис. 1) в пассивной области при потенциалах 1,1–1,2 В наблюдаются пики анодного тока, соответствующие процессу переформирования оксидных шпильных композиций и образованию Co_3O_4 и Co_2O_3 . Использование более высоких скоростей развертки потенциала (рис. 1) позволило выявить процессы переформирования оксидных пленок с образованием CoO_2 в области выделения кислорода.

Для изучения процесса анодного растворения в области равновесного потенциала был проведен анализ квазистационарных поляризационных кривых разряда и ионизации сплава в сернокислых средах (рис. 2, табл. 1). О процессе селективного растворения металлических составляющих сплава свидетельствует появление нескольких тафелевских участков на анодных стационарных поляризационных кривых исследуемых композиций. Углы наклона и значения кажущихся коэффициентов переноса на первом участке поляризационных кривых в сернокислом растворе можно объяснить протеканием гетерогенного процесса, включающего ряд химических стадий с участием анионов SO_4^{2-} , HSO_4^- и молекул воды.

Т а б л и ц а 1. Угловые коэффициенты катодных (b_k) и анодных (b_a) поляризационных кривых и кажущиеся коэффициенты переноса катодного (α) и анодного (β) процессов

Сплав	Состав электролита	Значение бесточного потенциала, В	Угловые коэффициенты		Кажущиеся коэффициенты переноса			
			b_k	b_a	α	β	$\alpha + \beta$	β/α
Co-Cu-Sn	1M H_2SO_4	0,011	0,023	0,023	2,5	2,5	5	1
			0,023	0,074	2,5	0,8	3,3	0,33
			0,104	0,104	0,5	0,5	1	1
	1M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,03\text{M Cl}^-$	– 0,005	0,017	0,01				
			0,04	0,04	1,5	1,5	3	1
Cu-Sn	1M H_2SO_4	0,265	0,04	0,12	1,5	0,5	2	0,33
			0,12	0,12	0,5	0,5	1	1
	1M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,03\text{M Cl}^-$	0,199	0,01	0,04		1,5		
			0,12	0,04	0,5	1,5	2	3

Кроме того, учитывая предположение о том, что поверхностная концентрация ионов OH^- в кислых растворах может быть значительно больше объемной концентрации вследствие диссоциации молекул воды [2], адсорбированных на поверхности металла, процесс анодного растворения кобальта в кислых растворах можно представить следующим образом:



Другие анионы в той или иной степени способны вытеснять ионы OH^- с поверхности растворяющегося металла и тем самым снижать их каталитическое действие. При низких pH, где концентрация ионов OH^- и доля занятой ими поверхности незначительны, отрицательное влияние хлорид-ионов на скорость процесса ионизации металла матрицы наблюдается при концентрации хлорид-ионов меньше критической (0,006–0,012 моль/л). Выше критической концентрации наблюдается увеличение скорости анодного растворения, что объясняется участием ионов хлора в электродных реакциях. Кинетические параметры второго участка поляризационных кривых в сернокислом растворе характеризуют трехстадийный электродный процесс с замедленной стадией отщепления первого электрона и соответствующего окислению кобальта до трехвалентного состояния. Третий участок кривых разряда-ионизации для сплава характеризует одностадийную одноэлектронную реакцию, соответствующую процессу окисления Co^{2+} до Co^{3+} .

Т а б л и ц а 2. Стандартные электродные потенциалы (В) полуреакции и константы равновесия реакций ДПП и РПП ионов низшей валентности при 25 °С

Полуреакция	E^0 Ме ⁺ /Ме ⁰	Полуреакция	E^0 Ме ⁺ /Ме ⁰	Полуреакция	E^0 Ме ⁺ /Ме ⁰	К _{ДПП}	К _{РПП}
$\text{Co}^0 \leftrightarrow \text{Co}^{2+} + 2e^-$	-0,277	$\text{Co}^0 \leftrightarrow \text{Co}^{3+} + 3e^-$	0,4	$\text{Co}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$	1,808	$4,58 \cdot 10^{-16}$	$2,18 \cdot 10^{-15}$
$\text{Co}^0 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CoO} + 2\text{H}^+ + 2e^-$	0,166	$3\text{Co}^0 + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 8e^-$	0,526	$\text{Co}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 3\text{CoO} + \text{H}_2\text{O}$	0,777	$1,24 \cdot 10^{-7}$	$8,02 \cdot 10^6$
$3\text{CoO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	0,777	$2\text{CoO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Co}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	0,857	$3\text{Co}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	1,018	$4,35 \cdot 10^{-2}$	22,99
$\text{Co}^0 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCoO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2e^-$	0,659	$\text{Co}^0 + 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Co}(\text{OH})_6^{3+} + 3e^-$	0,437	$\text{Co}(\text{OH})_6^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{HCoO}_2^- + 3\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,0065	4,63	0,22
$\text{Co}^0 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCoO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2e^-$	0,659	$2\text{Co}^0 + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Co}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^-$	0,397	$\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \leftrightarrow 2\text{HCoO}_2^-$	-0,128	$2,18 \cdot 10^{13}$	$4,58 \cdot 10^{-14}$
$\text{Co}(\text{OH})_6^{2+} \leftrightarrow \text{Co}(\text{OH})_6^{3+} + e^-$	1,81	$\text{Co}(\text{OH})_6^{2+} \leftrightarrow \text{CoO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	1,613	$\text{CoO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} + e^- \leftrightarrow \text{Co}(\text{OH})_6^{3+}$	1,416	$4,76 \cdot 10^6$	$2,09 \cdot 10^{-7}$
$2\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{Co}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	1,018	$\text{Co}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{CoO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	1,36	$2\text{CoO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,477	$1,60 \cdot 10^{-8}$	$6,02 \cdot 10^{-7}$
$\text{Cu}^0 \leftrightarrow \text{Cu}^+ + e^-$	0,521	$\text{Cu}^0 \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$	0,337	$\text{Cu}^{2+} + e^- \leftrightarrow \text{Cu}^+$	0,153	$1,73 \cdot 10^6$	$5,79 \cdot 10^{-8}$
$\text{Cu}^0 + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{CuCl} + e^-$	0,137	$\text{Cu}^0 \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$	0,337	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e^- \leftrightarrow \text{CuCl}$	0,538	$1,59 \cdot 10^{-7}$	$6,26 \cdot 10^6$
$2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-0,358	$\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2e^-$	0,570	$2\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	0,699	$1,22 \cdot 10^{-18}$	$8,23 \cdot 10^{17}$
$\text{Sn}^0 \leftrightarrow \text{Sn}^+ + e^-$	0,110	$\text{Sn}^0 \leftrightarrow \text{Sn}^{2+} + 2e^-$	-0,136	$\text{Sn}^{2+} + e^- \leftrightarrow \text{Sn}^+$	-0,390	$2,98 \cdot 10^8$	$3,36 \cdot 10^{-9}$
$\text{Sn}^0 \leftrightarrow \text{Sn}^{2+} + 2e^-$	-0,136	$\text{Sn}^0 \leftrightarrow \text{Sn}^{4+} + 4e^-$	-0,007	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Sn}^{2+}$	0,150	$2,02 \cdot 10^{-10}$	$4,95 \cdot 10^9$
$\text{Sn}^0 \leftrightarrow \text{Sn}^{2+} + 2e^-$	-0,136	$\text{Sn}^0 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	-0,106	$\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \leftrightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,77	$3,10 \cdot 10^{11}$	$3,22 \cdot 10^{-12}$
$\text{Sn}^0 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SnO} + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-0,091	$\text{Sn}^0 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	-0,106	$\text{SnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{SnO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,121	10,40	$9,61 \cdot 10^{-2}$

Анодные поляризационные кривые сплава Cu–Sn в сернокислых растворах линейны в широком интервале плотностей тока и в координатах $E - \lg i_a$ имеют тафелевский наклон 0,12 В. Экстраполяция линейных анодных и катодных участков на равновесный потенциал приводит к двум различающимся по величине токам обмена: $i_{o1} = 50$ мкА/см², $i_{o2} = 158$ мкА/см². Сумма коэффициентов переноса (табл. 1) характеризует двухстадийный электродный процесс. Отношение $\beta/\alpha = 1/3$ характерно для процессов с лимитирующей стадией отщепления первого электрона [1]. Следовательно, можно предположить, что на этом участке протескает двухстадийный процесс окисления олова и меди с первой замедленной стадией. Отношение коэффициентов переноса для вторых участков поляризационных кривых $\beta/\alpha = 1$, что отвечает признаку одностадийного, а поскольку $b_k = b_a = 0,12$ В, то и одноэлектронного простого процесса, протекающего по необратимым реакциям окисления металлов до одновалентных ионов или окисления одновалентных ионов до двухвалентного состояния. Расчет коэффициентов переноса катодного и анодного процесса для второго участка показал, что $\alpha + \beta = 2$, что характеризует двухстадийный двухэлектродный процесс окисления меди и олова с замедленной стадией отщепления второго электрона.

Образующиеся в процессе анодного растворения ионы Co^{3+} ввиду высоких окислительных свойств очень неустойчивы. Для равновесной системы $\text{Co} - \text{Co}^{2+} - \text{Co}^{3+}$ равновесие практически нацело смещено в сторону образования Co(II) (табл. 2). Термодинамическая константа равновесия реакции репропорционирования (РПП) рассчитанная на основе значений стандартных потенциалов, соответствующих электрохимических полуреакций [3], составляет: $K_{\text{РПП}} = 2,18 \cdot 10^{35}$. Расчет активных концентраций ионов низшей валентности показал, что при $a(\text{Co}^{2+}) = 1,0$ и $0,1$ М активность Co^{3+} составляет $2,14 \cdot 10^{-18}$ и $6,77 \cdot 10^{-20}$ М соответственно.

Из соединений Co(III) наибольшей устойчивостью в этих средах обладают аквакомплексы $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ ($K_{\text{РПП}} = 0,22$). Образующиеся на поверхности электрода в процессе растворения кобальтсодержащих композиций оксиды Co_3O_4 , Co_2O_3 , CoO_2 также неустойчивы и постепенно репропорционируют, а также восстанавливаются ионами Cu^+ , Sn^{2+} и выделяющимся водородом до Co(II) .

Образующиеся при стадийном окислении меди ионы Cu^+ в сернокислых растворах легко вступают в реакции диспропорционирования (ДПП). Величина рассчитанной термодинамической константы равновесия этой реакции $K_{\text{ДПП}}$ составляет $1,73 \cdot 10^6$. Повышение концентрации фонового электролита в системе $\text{Cu}^0 - \text{Cu}^+ - \text{Cu}^{2+}$ приводит к значительному сдвигу положения равновесия реакции ДПП в сторону образования ионов Cu^+ , что связано с уменьшением активности воды и явлением гидратации. При изменении концентрации серной кислоты с 0,05 до 2,04 моль/л концентрация Cu^+ изменяется незначительно (с $2,01 \cdot 10^{-3}$ до $1,95 \cdot 10^{-3}$ моль/л при 55 °С). С увеличением температуры ввиду экзотермичности реакции ДПП равновесие сдвигается в сторону образования одновалентных ионов меди. Высокие значения констант РПП в системах $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{O} - \text{CuO}$ и $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{O} - \text{Cu}^{2+}$ свидетельствуют о том, что в процессе анодного растворения бронзы на поверхности электрода формируется малорастворимый оксид Cu(I) , что подтверждается данными рентгенофазового анализа.

Значения констант реакций ДПП ($K_{\text{ДПП}} = 2,02 \cdot 10^{10}$) и РПП ($K_{\text{РПП}} = 4,95 \cdot 10^9$) для системы $\text{Sn}^0 - \text{Sn}^{2+} - \text{Sn}^{4+}$ свидетельствуют о том, что равновесие смещено в сторону образования Sn(II) . Однако с увеличением содержания ионов Cu^{2+} в растворе, ввиду их высокой окислительной способности, равновесие будет смещаться в сторону образования соединений Sn^{4+} . О стабильности в этих растворах SnO_2 свидетельствуют высокие значения констант реакций ДПП для равновесной системы $\text{Sn} - \text{Sn}^{+2} - \text{SnO}_2$ ($K_{\text{ДПП}} = 3,1 \cdot 10^{21}$).

Образующиеся при электрохимическом растворении сплава соли Co(II) , Sn(II) и Sn(IV) гидролизуются, образуя основные малорастворимые соли и SnO_2 , частично выпадающие в шлам. Подщелачивание в прикатодной области значительно интенсифицирует процессы гидролиза и приводит к образованию ультрадисперсной взвеси гидроксидов, что приводит к значительной пассивации анода и включению этих частиц в катодный осадок.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что на начальной стадии анодного растворения сплава в сернокислых растворах наблюдается процесс селективного рас-

творения электроотрицательной составляющей (Co) и накопление электроположительного компонента (Cu, Sn) на поверхности образца. Процесс ионизации электроотрицательной составляющей сплава протекает в области потенциалов 0,040–0,34 В. В области потенциалов, близких к равновесному, электрохимическое окисление кобальта протекает в три стадии при участии трех электронов с замедленной стадией отщепления первого электрона и включает ряд предшествующих химических стадий с участием анионов. При смещении потенциала в положительную область протекает одностадийный одноэлектронный процесс, соответствующий, вероятно, окислению ионов промежуточной валентности. Существенное увеличение скорости процесса наблюдается при введении в сернокислый электролит ионов-депассиваторов более 0,006–0,012 моль/л. При значительном развитии поверхности лимитирующей стадией процесса ионизации металлов является нестационарная объемная диффузия электролита и ионов металла в пористой матрице. Анодное растворение бронзы протекает в области потенциалов 0,28–0,40 В равномерно по двум механизмам: двухстадийно при участии двух электронов с лимитирующей стадией отщепления первого электрона; и в одну стадию при участии одного электрона с образованием ионов промежуточной валентности. Расчет значений констант реакций РПП и ДПП для равновесных систем на основе кобальта позволил установить, что наиболее устойчивыми формами являются Co^{2+} и $[\text{Co}(\text{OH})_2]^{3+}$; равновесие в системах $\text{Cu}-\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ и $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$ смещено в сторону образования Cu^+ и Cu_2O , а в системах $\text{Sn}-\text{Sn}^{+2}-\text{SnO}_2$ и $\text{Sn}-\text{SnO}-\text{SnO}_2$ – в сторону образования SnO_2 , что подтверждается данными химического и рентгенофазового анализа. Подщелачивание в прикатодной области значительно увеличивает степень гидролиза солей и приводит к образованию в объеме раствора коллоидных осадков основных солей и β -оловянной кислоты.

Литература

1. К о з и н Л. Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. Киев: Наукова думка, 1989.
2. Т о м а ш о в Н. Д., Ч е р н о в а Г. П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1986.
3. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия, 1981.

KURILO I. I., ZHARSKY I. M.

STABILITY OF THE Co–Cu–Sn ALLOYS' ANODE OXIDATION PRODUCTS IN ACID SOLUTIONS

Summary

Kinetic peculiarities and mechanisms for electrochemical oxidation processes of Co–Cu–Sn alloys in sulfate and sulfate-chloride acid solutions have been studied. It has been found that alloys dissolve selectively; limiting stages of the oxidation process have been determined. The effect of electrolyte composition on stability of various valence forms of anode dissolution product has been studied. Equilibrium constants of disproportionation and reproporation reactions for equilibrium systems containing the alloy's metals have been calculated.