

ЛИТЕРАТУРА

1. Холдеева О. А., Трухан Н. Н. // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 5. С. 460—483.
2. Мурашкевич А. Н., Лавицкая А. С. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2007. № 2. С. 5—11.
3. Мурашкевич А. Н., Алисиенок О. А., Лавицкая А. С., Жарский И. М. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2009. № 2. С. 16—19.
4. Пат. РБ № 11712. МПК В01J 21/00. Способ получения композита на основе оксидов титана и кремния // А. Н. Мурашкевич, А. С. Лавицкая. Заявл. 5.10. 2007. Опубл. 22.12. 2008.
5. Мурашкевич А. Н., Лавицкая А. С., Баранникова Т. И., Жарский И. М. // ЖПС. 2008. Т. 75, № 5. С. 724—728.
6. Микушкина Ю. В., Шишмаков А. Б., Мацкевич В. В. и др. // Журн. неорг. химии. 2008. Т. 53, № 10. С. 667—1671.
7. Wallidge G. W., Anderson R., Mountjoy G. et al. // J. Mat. Sci. 2004. Vol. 39. P. 6743—6755.

УДК 666.1: 621.9.025.7.004.8

И. И. КУРИЛО, А. А. ЧЕРНИК,
И. М. ЖАРСКИЙ

НАЧАЛЬНАЯ СТАДИЯ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ
ТРОЙНОГО СПЛАВА Co—Cu—Sn

В настоящее время синтетические алмазные порошки находят применение в различных областях техники, в основном при изготовлении абразивного инструмента и паст. Для обработки твердых сплавов, природных строительных материалов, кварца, полупроводников на предприятиях нашей республики широко используется алмазный инструмент на основе сплавов меди, железа, кобальта.

Высокая стоимость синтетических алмазов, устойчивая потребность промышленности в алмазном сырье обуславливают необходимость разработки высокоэффективных технологий рекуперации алмазов из лома и отходов инструментального производства. Для этих целей наиболее перспективным является использование электрохимических методов, которые позволяют не только рекуперировать алмазы, но и извлекать металлические компоненты в виде катодных осадков и химических соединений, пригодных для дальнейшего использования.

Целью работы явилось исследование кинетики и механизмов начальной стадии анодного окисления в сернокислых растворах тройного сплава Co—Cu—Sn (Co — 87,7 %, Cu — 10,8 %, Sn — 1,5 %). Использование сернокислых электролитов является наиболее целесообразным с точки зрения технологичности и экологической безопасности: в растворах H₂SO₄ процессы анодного окисления сплава Co—Cu—Sn протекают с достаточно высокими скоростями и не сопровождаются образованием экологически опасных побочных продуктов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поляризационные измерения проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с платиновым вспомогательным электродом с использованием потенциостата марки ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8 и двухкоординатным графопостроителем ПДА-1. При снятии стационарных поляризационных кривых электрод выдерживали в ячейке 5 мин до установления стационарного потенциала, а затем, сдвигая потенциал в сторону отрицательных или положительных значений с шагом в 25 мВ, через 1—2 мин фиксировали значение тока. Температурные режимы поддерживались с помощью термостата УТУ-2/77 с точностью $\pm 0,5$ °С. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод при температуре опытов. Все потенциалы, приведенные в работе, относятся к шкале нормального водородного электрода. Составы электролитов и условия проведения исследований приведены в тексте и подрисуночных подписях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хроновольтамперометрические исследования показали, что в 1 М H_2SO_4 процесс активного растворения электроотрицательной составляющей сплава Co—Cu—Sn протекает в области потенциалов 0,040—0,34 В (рис. 1, кривая 1). При потенциале $E = 0,42—0,43$ В достигается ток пассивации. В области потенциалов 0,43—0,64 В происходит процесс формирования пассивной оксидной пленки. Постепенное уменьшение плотности тока от потенциала полной пассивации ($E = 0,64$ 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. После достижения потенциала начала выделения кислорода анодная поляризационная

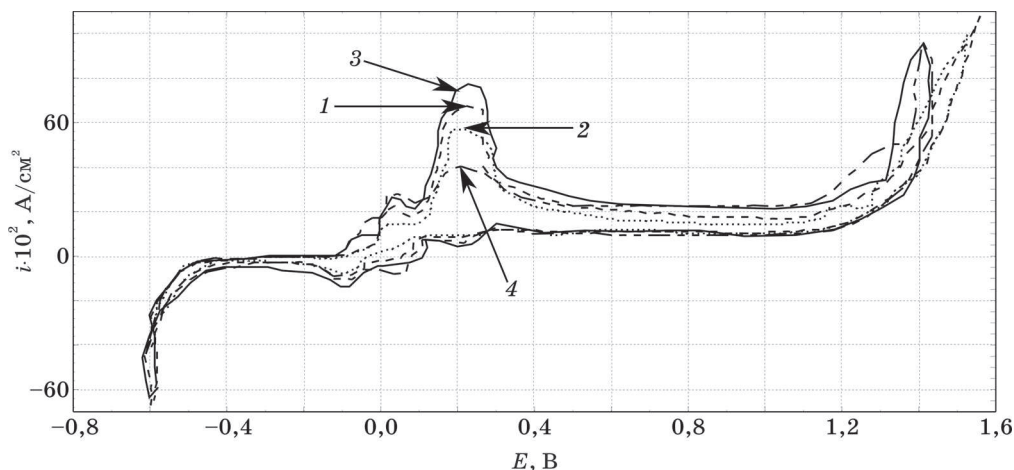


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы сплава Co—Cu—Sn :
1—3 — для образцов с обновленной поверхностью, 4 — для образца, предварительно анодно поляризованного при потенциалах активного анодного растворения.
Состав электролита, моль/дм³: 1, 4 — H_2SO_4 1; 2 — H_2SO_4 1, NaCl 0,007; 3 — H_2SO_4 1, NaCl 0,045.
Температура 20 °С. Скорость развертки 0,01 В/с

кривая имеет логарифмическую зависимость, определяемую перенапряжением процесса выделения кислорода.

Введение хлорид-ионов в 1 М H_2SO_4 сдвигает потенциал полной пассивации в область более положительных значений, повышая токи растворения и токи пассивации (рис. 1, кривая 2). Установлено, что отрицательное влияние Cl^- на скорость процесса ионизации металлов наблюдается при концентрации хлорид-ионов меньше критической ($0,01$ моль/дм³). Это, вероятно, объясняется тем, что анионы хлора обладают большей поверхностной активностью, чем ионы HSO_4^- и SO_4^{2-} , и замещают большее число ионов OH^- , т. е. заметнее снижают их каталитическое действие на процесс растворения [1]. Кроме того, низкие концентрации ионов Cl^- способствуют образованию в сернокислых средах труднорастворимой соли $CuCl$, что подтверждается данными рентгенофазового анализа поверхности образцов. Образование $CuCl$ приводит к солевой пассивации анода. Выше критической концентрации Cl^- проявляется ускоряющее действие анионов на процесс анодного растворения сплава Co—Cu—Sn (рис. 1, кривая 3). Использование более высоких скоростей развертки потенциала в сульфат-хлоридных электролитах позволяет расщепить анодный пик на два, что свидетельствует о стадийном механизме анодного окисления.

Более высокие токи пассивации сплава Co—Cu—Sn при увеличении количества Cl^- в сернокислых растворах могут быть обусловлены вытеснением ионов OH^- хлорид-ионами с поверхности растворяющегося металла [2]. В результате образуются хлориды кобальта, которые обладают значительно большей растворимостью по сравнению с гидроксидами. Кроме того, при значительном содержании в электролите ионов Cl^- наблюдается растворение пассивной пленки соединений $Cu(I)$, что может быть связано с протеканием следующих процессов:



Селективный характер растворения компонентов сплава Co—Cu—Sn подтверждается потенциостатическими исследованиями образцов, предварительно анодно поляризованных при потенциалах активного анодного растворения (рис. 1, кривая 4) и гальваностатическими исследованиями сплава Co—Cu—Sn (рис. 2).

В ходе гальваностатических исследований установлено, что при анодной поляризации при потенциалах, превышающих стационарный, полное удаление электроотрицательного компонента с поверхности образца наблюдается при прохождении через межфазную границу одинакового количества электричества, так называемого «критического заряда». При увеличении плотности

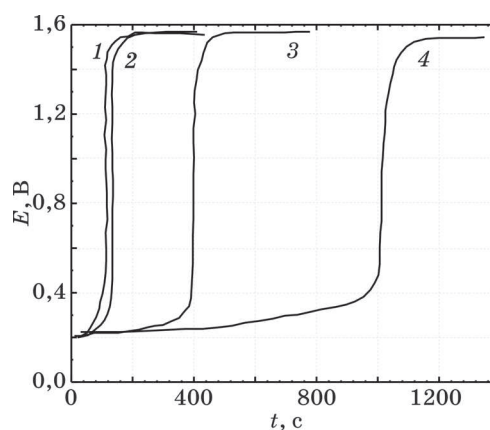


Рис. 2. Хроновольтамперметрические кривые сплава Co—Cu—Sn в 1 М H_2SO_4 .
Плотность тока, А/см²:
1 — 0,15; 2 — 0,10; 3 — 0,05; 4 — 0,02.
Температура 20 °С

тока его величина сохраняется неизменной и составляет 23—25 Кл/см² для Co—Cu—Sn.

Данную закономерность можно объяснить тем, что в процессе селективного растворения кобальта происходит формирование пористой структуры, обогащенной электроположительными компонентами. Это приводит к расширению области активного растворения, снижению анодных токов в области активного растворения кобальта и увеличению токов в области активного анодного растворения электроположительных компонентов сплава (рис. 1). Интенсификация гидродинамического режима не приводит к существенному увеличению скорости растворения электроотрицательной составляющей сплава, так как процесс главным образом контролируется нестационарной объемной диффузией частиц электролита и ионов металла в матрице.

Таким образом, можно предположить, что при увеличении степени развитости поверхности, селективное растворение сплава Co—Cu—Sn постепенно сменяется равномерным с потенциалобразующей реакцией окисления электроположительного компонента. Атомы меди и олова на поверхности растворяющегося сплава имеют повышенную активность, поэтому их растворение происходит при потенциалах, более отрицательных, чем равновесный потенциал чистых металлов.

При низкой поляризации электрода наблюдается осаждение меди в собственную фазу на поверхности растворяющегося сплава (псевдоселективное растворение). Кинетика анодного растворения сплава Co—Cu—Sn при этом контролируется стадией окисления более электроположительных компонентов.

Для изучения механизмов начальной стадии процесса анодного растворения в области бестокового потенциала был проведен анализ квазистационарных поляризационных кривых разряда и ионизации сплава в сернокислых средах (рис. 3, таблица). О процессе селективного растворения металлических составляющих сплава Co—Cu—Sn свидетельствует появление нескольких тафельских участков на анодных стационарных поляризационных кривых в сульфатных и сульфат-хлоридных средах.

Тангенсы углов наклона и значения кажущихся коэффициентов переноса на первом участке поляризационных кривых для сплава Co—Cu—Sn в 1 М H₂SO₄ характерны для гетерогенного процесса, включающего ряд химических стадий

Угловые коэффициенты катодных (b_k) и анодных (b_a) поляризационных кривых сплава Co—Cu—Sn и кажущиеся коэффициенты переноса катодного (α) и анодного (β) процессов

Состав электролита	Значение бестокового потенциала, В	Угловые коэффициенты		Кажущиеся коэффициенты переноса			
		b_k	b_a	α	β	$\alpha + \beta$	β/α
1М H ₂ SO 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
1М H ₂ SO ₄ + + 0,03М Cl ⁻	-0,005	0,017	0,01				
		0,04	0,04	1,5	1,5	3	1

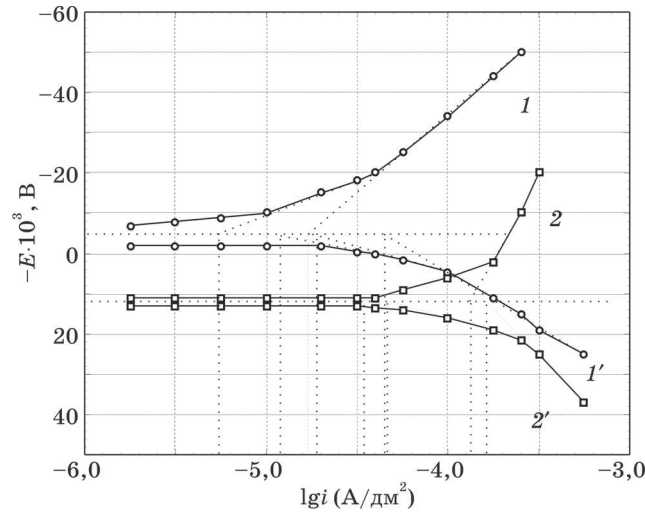
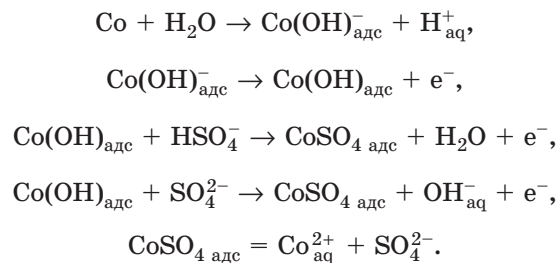
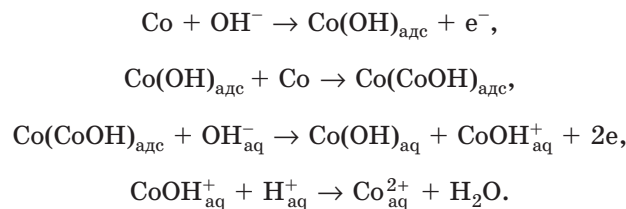


Рис. 3. Поляризационные кривые Co—Cu—Sn
в сернокислом растворе:
1, 2 — катодные; 1', 2' — анодные. Состав электролита,
моль/дм³: 1, 1' — H₂SO₄ 1, NaCl 0,028; 2, 2' — H₂SO₄ 1

с участием анионов [1]. На основании сходства кинетических параметров процессов, рассмотренных в работах [1, 2], процесс ионизации кобальтовой составляющей сплава можно представить следующим образом:

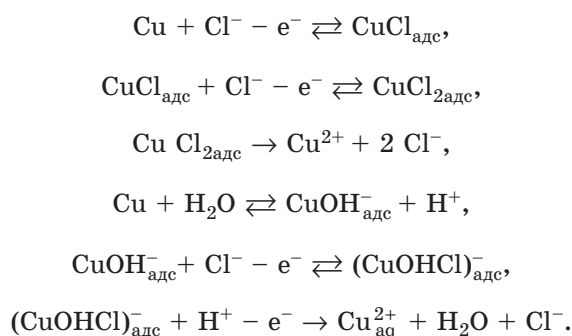


Учитывая предположение о том, что поверхностная концентрация ионов OH⁻ в кислых растворах может быть значительно больше объемной концентрации вследствие диссоциации молекул воды [3], адсорбированных на поверхности металла, процесс анодного растворения кобальта в кислых растворах можно представить следующим образом:



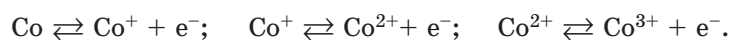
Другие анионы в той или иной степени способны вытеснять ионы OH^- с поверхности растворяющегося металла и тем самым снижать их каталитическое действие. При введении в сернокислый раствор ионов Cl^- углы наклона поляризационных кривых в области стационарного потенциала уменьшаются (рис. 3), что объясняется участием хлорид-ионов в электродных реакциях. Ингибирующее влияние Cl^- на скорость процесса ионизации электроотрицательного компонента сплава наблюдается при концентрации менее критической ($0,01$ моль/дм³). Это свидетельствует о преобладании гидроксидного механизма ионизации кобальта в соответствии с приведенными выше реакциями.

Выше критической концентрации преобладает неактивационный хлоридный механизм. Это приводит к увеличению скорости анодного растворения сплава в соответствии с реакциями [2]:



Кинетические параметры второго участка поляризационных кривых для сплава Co—Cu—Sn в растворе H_2SO_4 характеризуют трехстадийный электродный процесс, о чем свидетельствует значение $(\alpha + \beta)$, равное 3,3. Можно предположить, что в этом случае протекает процесс окисления активных металлов до трехвалентного состояния. При этом замедленной является стадия отщепления первого электрона ($\beta/\alpha = 1/3$).

Третий участок кривых разряда-ионизации для сплава Co—Cu—Sn ($\alpha + \beta = 1$ и $\beta/\alpha = 1$) характеризует либо одностадийную одноэлектронную реакцию, либо, что более вероятно, трехэлектронный процесс с замедленной стадией переноса второго электрона, протекающий по схеме:



В сульфатно-хлоридных растворах ионизация электроотрицательной составляющей сплава Cu—Sn—Co протекает с участием трех электронов ($\alpha + \beta = 3$). Равенство угловых коэффициентов катодных и анодных поляризационных кривых $b_a = b_k = 0,04$ и отношение $\beta/\alpha = 1$ свидетельствуют о том, что замедленной является вторая стадия. Предложенные схемы анодного растворения сплавов на основе металлов группы железа согласуются с данными рентгенофазового анализа поверхности образцов, анодно поляризованных при потенциалах активного растворения. Установлено, что в состав фазовых пассивных пленок входят эвтектоид CuSn, оксиды, гидроксиды, соли кобальта и меди: Co, CoO, Co₃O₄, CoOOH, CoSO₄, Cu₂O, CuO, CuSO₄.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили установить, что на начальной стадии анодного растворения сплава Co—Cu—Sn в сернокислых растворах наблюдается процесс селективного растворения кобальта и накопление на поверхности образца меди и олова.

Процесс ионизации кобальтовой составляющей сплава протекает в области потенциалов 0,040—0,34 В. В области потенциалов, близких к бестоковому, 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 0,01 моль/дм³. При значительном развитии поверхности лимитирующей стадией процесса ионизации кобальтовой составляющей сплава является нестационарная объемная диффузия электролита и ионов металла в пористой матрице из электроположительных компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козин Л. Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов / Л. Ф. Козин. Киев: Наук. думка, 1989. 464 с.
2. Халдеев Г. В. Структурная коррозия металлов / Г. В. Халдеев. Пермь: ПГУ, 1994. 473 с.
3. Улиг Г. Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Г. Г. Улиг, Р. У. Ревин. Ленинград: Химия, 1989. 455 с.

УДК 541.34

Г. А. БРАНИЦКИЙ, Т. А. АЗАРОВА, В. Г. СОКОЛОВ,
Н. Б. БЕЛЯСОВА, Л. И. АНТОНОВСКАЯ,
Т. Н. КАМЕНСКАЯ, С. М. АЗАРОВ, В. Н. МАКАТУН, В. А. ТАРАСЕВИЧ

АНТИМИКРОБНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ С ПЛЕНОЧНЫМИ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИМИ СТРУКТУРАМИ

ВВЕДЕНИЕ

Серебро и некоторые его соединения относятся к числу наиболее эффективных средств защиты человека от бактериального воздействия, и в этой связи понятны причины, по которым они включаются в состав самой различной потребительской продукции [1]. В нашей предыдущей работе [2] показана принципиальная возможность придания микробицидных свойств фильтрующим поверхностям алюмосиликатных материалов (формирование нанодисперсных осадков серебра на пленочном носителе-связке TiO₂), которая может быть реа-