

УДК:

Э.А. Карфидов, Н.А. Казаковцева,
Е.В. Никитина, Л.М. Бабушкина.
(ИВТЭ УРО РАН, г. Екатеринбург)
(УрФУ им. Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург)

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДНЫХ СПЛАВОВ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

В данной работе было исследовано высокотемпературное электрохимическое растворение медных сплавов различного состава в гальваностатическом и потенциостатическом режимах в солевых электролитах для изучения влияния режимов растворения и состава электролитов на конечную морфологию поверхности медного сплава.

В качестве электролитов были выбраны расплавы хлоридов щелочных металлов – 54.4CsCl-15.3KCl-45.3LiCl мас. % и 50LiCl-50KCl мас. %, а также расплав карбонатов – 40Li₂CO₃-30Na₂CO₃-30K₂CO₃ мол. %. Смеси солей готовили сплавлением расчетных количеств солей марки "х. ч", предварительно переплавленных на воздухе, а затем подвергнутых трехкратной зонной плавке в токе сухого очищенного аргона. Затем проводили сушку солей при температуре 200 °С в атмосфере аргона.

Для проведения экспериментов использовали медно-цинковый Л63 (63:37 мас. %), медно-никелевый (30:70 мас. %) и медно-алюминиевый (50:50 мас. %) сплавы.

Эксперимент проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке в атмосфере аргона высокой чистоты. В качестве рабочего электрода использовали подготовленный образец исследуемого сплава, вспомогательный электрод – высокочистая медь, электрод сравнения – хлорсеребряный (в расплаве хлоридов) и кислородный (в расплаве карбонатов). Поверхность образцов после оксидирования исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа «GEOL SM-5900 LV».

Исследования проводились в гальваностатическом и в потенциостатическом режимах в температурном диапазоне 623–923 К для подбора оптимальной плотности тока или приложенного потенциала.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа показывают, что на формирование морфологии поверхности значительное влияние оказывает природа и количество второго компонента сплава, а также выбор высокотемпературного электролита.

Для сплава Л63 в хлоридных расплавах с увеличением содержания электроотрицательного компонента развитость поверхности уменьшается (рис.1). В расплаве карбонатов щелочных металлов медно-цинковый сплав проявляет способность к пассивации, что приводит к получению образцов с менее развитой поверхностью.

Содержание никеля в сплаве также приводит к формированию более развитой поверхности в хлоридном расплаве. Однако в карбонатном расплаве на медно-никелевом наблюдается пассивация поверхности за счет образования оксида никеля и вторичных соединений на его основе.

Образцы из медно-алюминиевого сплава пассивируются уже при малых перенапряжениях, и в гальваностатическом режиме, где приложенные плотности тока значительно выше, морфология поверхности почти не изменяется. В карбонатном расплаве подобной пассивности не наблюдается, что приводит к формированию развитого поверхностного слоя.

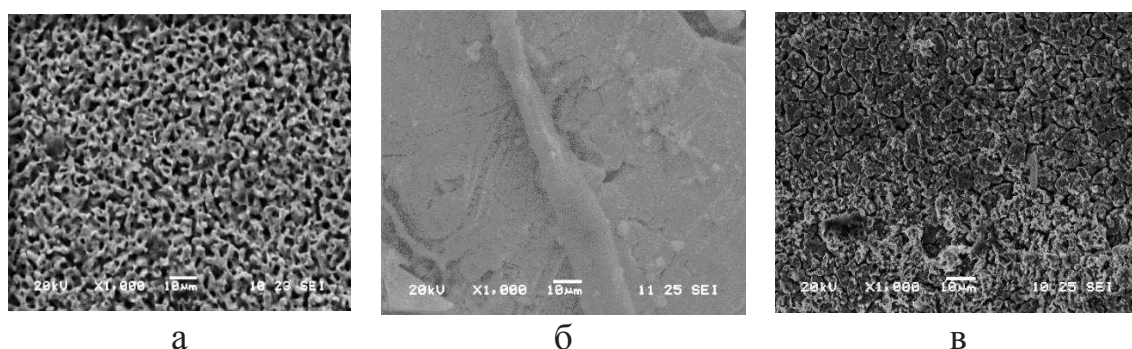


Рис.1. Микрофотография поверхности образцов медных сплавов после анодного селективного растворения в расплаве CsCl–KCl–LiCl; а) Cu63Zn37; б); Cu50-Al50 в) Cu30-Ni70

В потенциостатическом режиме растворения эксперименты проводили в течение 4 ч. Значения геометрической плотности тока, возникающего в ходе процесса анодного растворения в потенциостатическом режиме, имели величины на порядок ниже исследуемых в гальваностатических режимах ($5 - 15 \text{ A/m}^2$). В связи с низкой скоростью протекания процесса поверхность развивается крайне медленно, однако формируемая структура поверхности имеет значительно меньший размер пор, чем в гальваностатическом режиме (Рис. 2). Кроме того, селективность процесса при потенциостатическом режиме была значительно выше. Так же было установлено, что с увеличением заданного потенциала размер пор увеличивается, селективность процесса снижается.

Было рассмотрено влияние температуры на конечную морфологию образцов после анодного селективного растворения. По данным микроскопии видно, что при повышении температуры пористость уменьшается, размер пор увеличивается. В экспериментах с рабочей температурой 700°C у образцов отсутствовала канало-связочная структура.

Селективное растворение в гальваностатическом режиме проводилось при нескольких плотностях тока – 110, 220, 330, 960 и 1440 А/м^2 . Установлено, что при плотностях тока, превышающих 220 А/м^2 размер пор почти не изменяется. При 1440 А/м^2 – образец приобретает развитую структуру. В табл. 1 представлен средний диаметр пор и рассчитанная пористость при различных задаваемых плотностях тока.

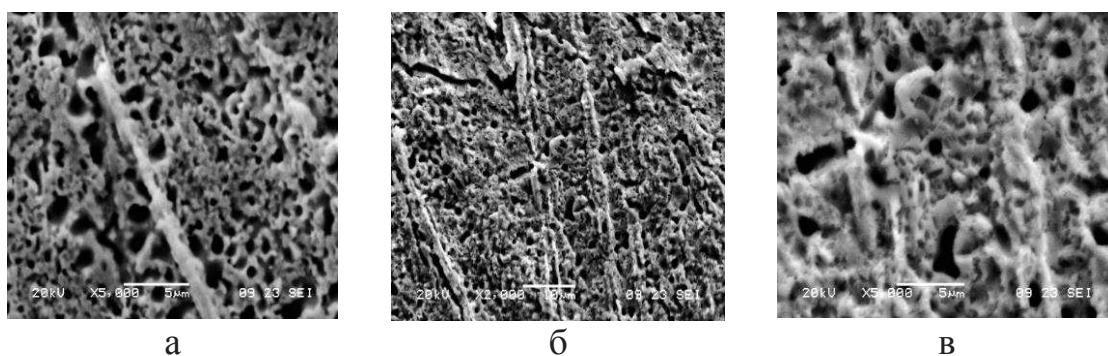


Рис.2. Поверхность образцов из латуни Л63 после селективного растворения в расплаве хлоридов в потенциостатическом режиме при приложенном потенциале а) $+0.1$; б) $+0.2$; в) $+0.5$ В относительно потенциала коррозии.

Таблица 1– Зависимость диаметра пор и пористости образцов латуни Л63 от начальной плотности тока после анодного селективного растворения при 500°C .

i , А/м^2	Диаметр пор, мкм	Пористость, %	Коэффициент селективности
110	2.4	25.2	0.81
220	1.1	29.5	0.76
330	1.9	26.6	0.59
960	1.8	25.8	0.53
1440	2.0	26.5	0.47

Значение пористости имеет обратно пропорциональную зависимость от селективности – для начальных плотностей тока свыше 220 А/м^2 . Это обусловлено отсутствием сквозной пористости из-за малой селективности растворения цинка из сплава.

Было установлено, что лучшие итоговые образцы с наименьшим размером пор получаются при селективном растворении медно-цинкового сплава при температуре 623K в расплаве CsCl-KCl-LiCl в потенциостатическом режиме при приложенном потенциале +0.1 В.

Расплавы карбонатов щелочных металлов в качестве солевой среды показали неудовлетворительные результаты, поскольку они способствуют образованию оксидных пленок на поверхности образцов, которые затрудняют выход более электроотрицательного компонента сплава.

С уменьшением температуры и уменьшением содержания электроотрицательного компонента развитость поверхностного слоя, количество мезопор увеличивается.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 17-03-00715 А.