

УДК 541.138:669.691

И. И. Курило, доцент (БГТУ); А. А. Черник, доцент (БГТУ); И. М. Жарский, профессор (БГТУ)

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ ТРОЙНОГО СПЛАВА Co-Cu-Sn**

Изучены кинетические особенности электрохимического окисления сплава Co-Cu-Sn в кислых электролитах. Определены области потенциалов активного анодного окисления и пассивации сплава. Рассчитаны значения энергии активации и сделан вывод о природе лимитирующей стадии. Установлено, что в начальный период протекает процесс селективного анодного растворения. Равномерное растворение сплава наблюдается после прохождения через межфазную границу 23–25 Кл/см<sup>2</sup>. Процесс псевдоселективного анодного растворения сплава Co-Cu-Sn протекает при низких потенциалах и увеличении степени развития поверхности.

Kinetics of electrochemical oxidation of the alloy Co-Cu-Sn in acidic electrolytes is studied. Areas of potentials of active anodic oxidation and passivation of the alloy determined. The values of activation energy calculated and the conclusion about the nature of the limiting stage. Found that at the initial stage there is a process of selective anodic dissolution. The uniform dissolution of the alloy occurs after passing through the interphase boundary of 23–25 Kl/cm<sup>2</sup>. Pseudoselective anodic dissolution of the alloy Co-Cu-Sn occurs at low potentials and a more developed surface.

**Введение.** Наиболее перспективным для переработки изношенного и бракованного алмазно-абразивного инструмента на основе металлических связок является применение электрохимических методов, которые, в отличие от широко используемых в настоящее время химических и термических методов, позволяют параллельно с процессом рекуперации сверхтвердых материалов извлекать металлы связок в виде катодных осадков или соединений, пригодных для повторного использования. Электрохимические методы также обеспечивают рециркуляцию важнейших материалов и экологическую безопасность процесса переработки отходов инструментального производства.

Для разработки электрохимических технологий извлечения металлов и сверхтвердых материалов из отработанного и бракованного абразивного и режущего инструмента необходимо комплексное исследование кинетических особенностей и механизмов электродных процессов, протекающих при электрохимическом растворении полиметаллических композиций.

**Основная часть.** Объектом исследований явился тройной сплав Co-Cu-Sn (Co – 87,7%, Cu – 10,8%, Sn – 1,5%), который широко используется в промышленности для изготовления алмазно-абразивного и режущего инструмента.

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. В качестве рабочего использовали платиновый электрод площадью 1,0 см<sup>2</sup>. Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ. Все потенциалы, приведенные в работе, пересчитаны в шкалу нормального

водородного электрода. Температуру поддерживали с использованием термостата марки U2<sup>C</sup> с точностью ±0,1°C. Исследования проводили в растворах неорганических кислот (HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Выбор кислых электролитов обусловлен тем, что их использование позволяет проводить процессы анодного растворения с высокими скоростями, затормаживать пассивационные процессы на поверхности образца, избегать образования малорастворимых соединений в объеме электролита. Составы электролитов приведены по тексту и в подри-суночных подписях.

Хроновольтамперометрические исследования, проведенные для сплава Co-Cu-Sn, показали, что в азотнокислых растворах процесс активного анодного растворения наблюдается в области потенциалов 0,10–0,46 В (рис. 1). Полное формирование защитной оксидной пленки заканчивается при потенциале полной пассивации, равном 1,02 В. В пассивной области при потенциалах 1,1–1,2 В наблюдаются пики анодного тока, соответствующие, по-видимому, процессу переформирования оксидных композиций.

При использовании высококонцентрированных растворов азотной кислоты скорость растворения сплава несколько уменьшается. Это можно объяснить тем, что в азотной кислоте катодным деполяризатором является азотистая кислота [1], которая в достаточном количестве может образовываться как при катодном восстановлении азотной кислоты, так и в результате протекания начальной быстрой реакции взаимодействия кобальтовой матрицы с HNO<sub>3</sub>. С накоплением HNO<sub>2</sub> возрастает анодная плотность тока, достигая критического значения, при которой поверхность образца становится пассивной. Вместе с тем увеличение концентрации азотной кислоты приводит к более интенсивному катодному восстановлению нит-

рат-анионов с образованием молекул аммиака и участию адсорбированных молекул аммиака в лимитирующей стадии процесса анодного растворения медной составляющей металлической матрицы [2]:

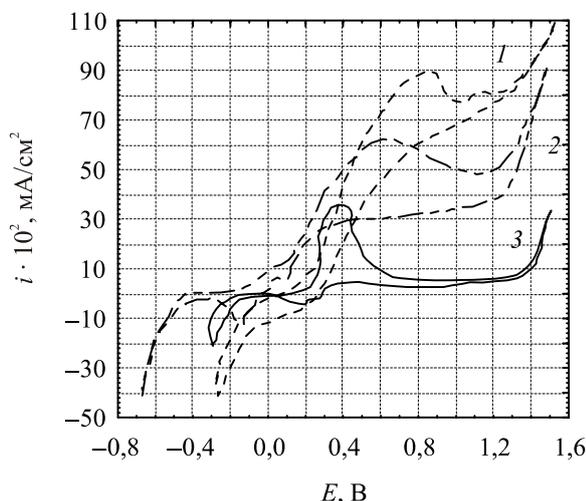


Рис. 1. Циклические хроновольтамперограммы сплава Co-Cu-Sn в растворах кислот.

Состав электролита, моль/л:

1 – HNO<sub>3</sub>; 2 – HCl; 3 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Скорость развертки 0,02 В/с. Температура 20°C

Однако, несмотря на высокие скорости растворения сплава, в азотнокислых электролитах наблюдается образование крайне нежелательных экологически опасных побочных продуктов – оксидов азота, а также затруднено катодное выделение металлов. Таким образом, эти электролиты непригодны для промышленной реализации процесса переработки металлосодержащих отходов на основе сплава Co-Cu-Sn.

При анодном растворении исследуемых композиций в соляной кислоте (рис. 1, 2) практически не наблюдается области пассивации, что объясняется сильным депассивирующим действием хлорид-ионов.

С точки зрения пленочной теории пассивности [3] хлорид-ионы проникают в оксидную пленку через поры и дефекты легче, чем другие ионы. При этом они могут коллоидально диспергировать оксидную пленку и увеличить ее проницаемость. С другой стороны, согласно адсорбционной теории [3], конкурируя с растворенным кислородом и ионами OH<sup>-</sup>, анионы Cl<sup>-</sup> адсорбируются на поверхности металлической матрицы, значительно повышая при этом ток пассивации и сдвигая потенциал полной пассивации в область положительных значений до потенциала начала выделения кислорода (1,23–1,26 В). Кроме того, в этих электролитах

отсутствует солевая пассивация поверхности сплава Co-Cu-Sn, вызванная образованием CuCl. Это объясняется значительной концентрацией Cl<sup>-</sup> в растворе, низким содержанием меди в сплаве, а также тем, что анодное растворение меди происходит с образованием комплексов CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> или CuCl<sub>3</sub><sup>2-</sup>. В катодной области процесс осаждения металлов связки в этом электролите протекает при потенциалах, отрицательнее –0,13 В.

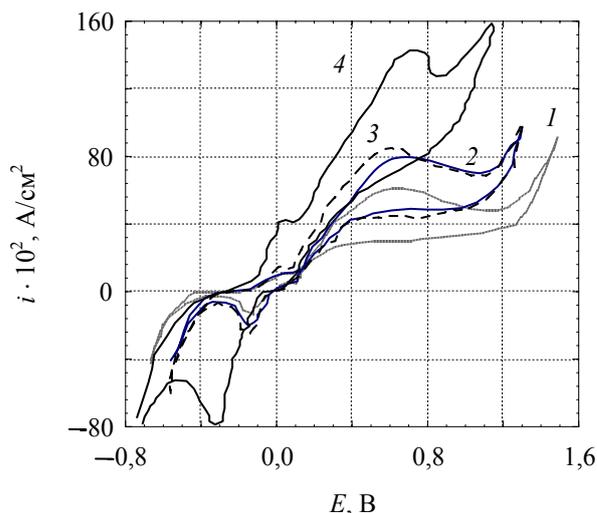


Рис. 2. Циклические хроновольтамперограммы сплава Co-Cu-Sn в 1 М HCl. Температура, °С:

1 – 18; 2 – 35; 3 – 45; 4 – 60.

Скорость развертки 0,02 В/с

Хроновольтамперометрическое исследование процесса анодного растворения сплава Co-Cu-Sn в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> показало (рис. 1), что процесс активного растворения кобальтовой матрицы наблюдается в области потенциалов 0,04–0,34 В. При потенциале E = 0,42–0,43 В достигается ток пассивации. В области потенциалов 0,43–0,64 В происходит процесс формирования защитной 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 кривая имеет логарифмическую зависимость, определяемую перенапряжением процесса выделения кислорода.

Введение хлорид-ионов в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> сдвигает потенциал полной пассивации в область более положительных значений, значительно повышая токи растворения и токи пассивации (рис. 3).

Отрицательное влияние Cl<sup>-</sup> на скорость процесса ионизации металла матрицы наблю-

дается при концентрации хлорид-ионов меньше критической ( $C(\text{Cl}^-) = 0,01$  моль/л). Это объясняется тем, что анионы хлора обладают большей поверхностной активностью, чем ионы  $\text{HSO}_4^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , и замещают большее число ионов  $\text{OH}^-$ , т. е. заметнее снижают их каталитическое действие на процесс растворения. Кроме того, низкие концентрации ионов  $\text{Cl}^-$  способствуют образованию в сернокислых средах труднорастворимой соли  $\text{CuCl}_2$ , что приводит к солевой пассивации. Если концентрация ионов  $\text{Cl}^-$  выше критической, наблюдается активирующее действие на процесс анодного растворения сплава  $\text{Co-Cu-Sn}$ .

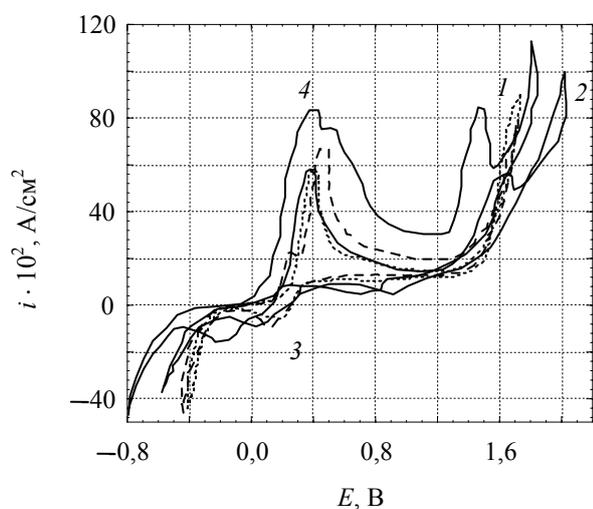
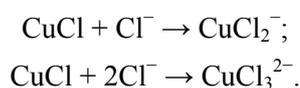


Рис. 3. Циклические хроновольтамперограммы сплава  $\text{Co-Cu-Sn}$  в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащем  $\text{NaCl}$ . Концентрация ионов  $\text{Cl}^-$ , моль/л: 1 – 0,007; 2, 4 – 0,045; 3 – 0,15. Скорость развертки, В/с: 1–3 – 0,01; 4 – 0,1. Температура  $20^\circ\text{C}$

Использование более высоких скоростей развертки потенциала в сульфат-хлоридных электролитах позволяет расщепить анодный пик на два (рис. 3), что свидетельствует о стадийном механизме растворения сплава.

Более высокие токи пассивации для сплава  $\text{Co-Cu-Sn}$  при увеличении количества хлорид-ионов в сернокислых растворах объясняются тем, что ионы  $\text{Cl}^-$  вытесняют ионы  $\text{OH}^-$  с поверхности растворяющегося металла. В результате образуются хлориды кобальта, которые обладают значительно большей растворимостью по сравнению с гидроксидами. Следует отметить, что при значительном содержании в электролите ионов  $\text{Cl}^-$  наблюдается растворение пассивной пленки  $\text{Cu(I)}$  в соответствии с реакциями:



В пассивной области присутствие хлорид-ионов с концентрацией, выше критической, приводит к преждевременному нарушению пассивного состояния. При низких температурах нарушение пассивности чаще происходит локально при потенциале «пробоя» на тех участках поверхности, где структура или толщина пассивной пленки изменены. При этом кажущаяся область перепассивации смещается в сторону более отрицательных потенциалов. Вместо выделения кислорода происходит процесс локального растворения кобальта с образованием питтингов. С увеличением концентрации  $\text{Cl}^-$  и температуры критический потенциал «пробоя» снижается (рис. 3, 4).

При увеличении температуры от  $18$  до  $60^\circ\text{C}$  растворимость пассивных пленок значительно возрастает, что приводит к развитию на поверхности сплава  $\text{Co-Cu-Sn}$  множества мелких питтингов. Это способствует существенному увеличению анодных токов, а также постепенному переходу от питтингообразования к растворению сплава по всей поверхности электрода (рис. 2, 4).

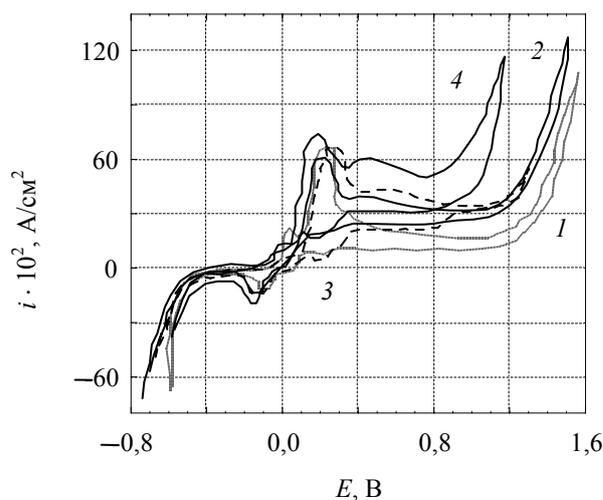


Рис. 4. Циклические хроновольтамперограммы сплава  $\text{Co-Cu-Sn}$  в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащем  $\text{NaCl}$ . Состав электролита, моль/л:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 1,  $\text{Cl}^-$  – 0,14. Температура,  $^\circ\text{C}$ : 1 – 18; 2 – 35; 3 – 45; 4 – 60. Скорость развертки 0,02 В/с

При увеличении содержания ионов  $\text{Co}^{2+}$  в сернокислом электролите (рис. 5) область потенциалов активного растворения сплава  $\text{Co-Cu-Sn}$  и потенциал полной пассивации смещаются в сторону более положительных значений, а также существенно уменьшаются токи растворения и полной пассивации. Это обусловлено затруднением отвода продуктов анодного растворения из прианодной области и более глубоким протеканием процесса солевой пассивации анода.

Уменьшение разности между значениями потенциала полной пассивации и потенциалом пассивации свидетельствует об уменьшении перенапряжения процесса образования оксидных защитных пленок и снижении скорости ее химического растворения. Процесс формирования оксидной защитной пленки протекает в области потенциалов 0,54–0,80 В.

Повышение температуры электролитов кобальтирования способствует увеличению растворимости пассивных пленок и значительной интенсификации процессов окисления сплава Co-Cu-Sn практически во всей области потенциалов. Это позволяет устранить негативное влияние избыточного количества ионов  $\text{Co}^{2+}$  на скорость анодного процесса.

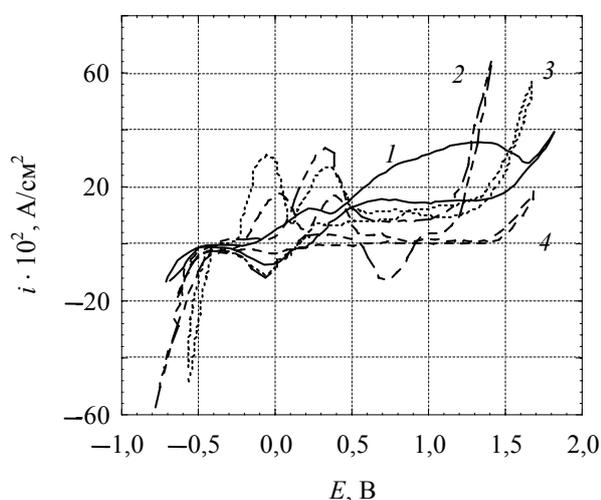


Рис. 5. Циклические хроновольтамперограммы сплава Co-Cu-Sn в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащем  $\text{CoSO}_4$ . Содержание ионов  $\text{Co}^{2+}$ , моль/л: 1 – 0,07; 2 – 0,32; 3 – 0,97; 4 – 1,94. Температура 20°C. Скорость развертки 0,02 В/с

Для установления типа электродной поляризации при электрохимическом окислении сплава Co-Cu-Sn и выявления природы факторов, тормозящих анодное растворение, использовали температурно-кинетический метод. Анализ политемпературного анодного растворения сплава Co-Cu-Sn показал, что повышение температуры ведет к росту скорости анодного растворения, но это увеличение скорости различно для разных областей потенциалов. Связь между эффективной энергией активации электродного процесса ( $A_{\text{эф}}$ ) и анодным потенциалом представлена на рис. 6.

Высокие значения  $A_{\text{эф}}$  (>40 кДж/моль) и ее значительная зависимость от потенциала свидетельствуют о том, что в исследуемых растворах в области активного растворения (0,10–0,30 В) процесс лимитируется электрохимической стадией. При дальнейшем увеличении

анодной поляризации активное растворение сплава Co-Cu-Sn протекает в области смешанной кинетики. Здесь эффективная энергия активации в меньшей степени зависит от изменения потенциала. В активно-пассивной области, в зоне пассивации и выделения кислорода значение эффективной энергии активации выходит на плато. Отсутствие зависимости  $A_{\text{эф}}$  от потенциала может указывать на то, что процесс лимитируется диффузией.

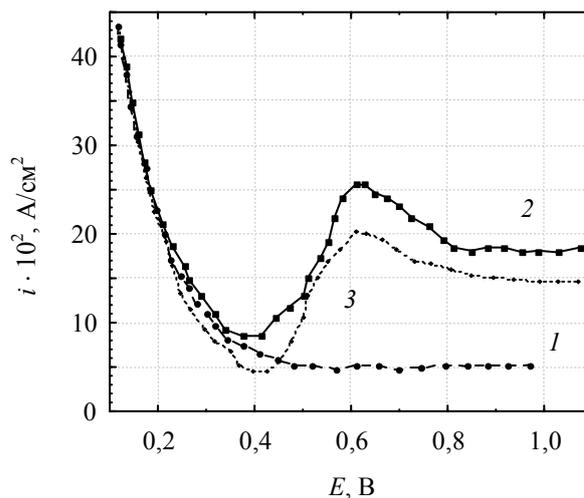


Рис. 6. Зависимость эффективной энергии активации анодного растворения сплава Co-Cu-Sn от потенциала поляризации. Состав электролита, моль/л: 1 –  $\text{HCl}$  1; 2 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1; 3 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,  $\text{NaCl}$  0,3.

В растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в области потенциалов 0,64–0,68 В наблюдается максимум на зависимости  $A_{\text{эф}}$  от потенциала. Наличие этих максимумов обусловлено тем, что электродный процесс включает в себя адсорбционно-десорбционные стадии, в результате которых на поверхности образца формируется новая фаза, и, по всей видимости, свидетельствует об участии в анодном процессе ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  или  $\text{HSO}_4^-$ . Отсутствие максимумов на кривых, полученных в растворах соляной кислоты, не исключает адсорбции ионов  $\text{Cl}^-$  на электроде и их участия в анодном процессе, а лишь свидетельствует о хорошем деполаризующем действии галоидных ионов.

Скорость процесса разряда металлов, входящих в состав сплава Co-Cu-Sn, в сернокислых растворах в присутствии ионов деполаризаторов лимитируется электрохимической поляризацией в более широкой области потенциалов. Кроме того, присутствие хлорид-ионов снижает высоту максимумов, свидетельствующих об образовании новой фазы, что объясняется хорошей растворимостью хлоридов кобальта.

Проведенные хроновольтамперометрические исследования сплава Co-Cu-Sn на обновляемом

электроде позволили установить большое влияние на вольтамперную зависимость степени развития поверхности электрода. О том, что рост тока с увеличением времени контакта с раствором и длительности электролиза при постоянном потенциале связан в значительной мере с развитием поверхности электрода, прежде всего, свидетельствуют морфологические наблюдения. При селективном растворении металлов происходит смещение межфазной границы и развитие поверхности образца за счет увеличения числа макро- и микропор. Это приводит к замедлению реакции ионизации металлов ввиду некоторой неравноступности внутренней поверхности электрода. На ранней стадии растворения кинетика селективного растворения является смешанной, и, наряду с массопереносом, определяется также кинетическими особенностями ионизации кобальта. Лишь когда поверхностное содержание кобальта становится равным нулю, стадией, определяющей растворение сплава Co-Cu-Sn, становится ионизация меди и массоперенос ионов более электроотрицательных металлов в пористой матрице [4].

Для подтверждения предположения о селективном характере растворения сплава Co-Cu-Sn были проведены гальваностатические исследования (рис. 7).

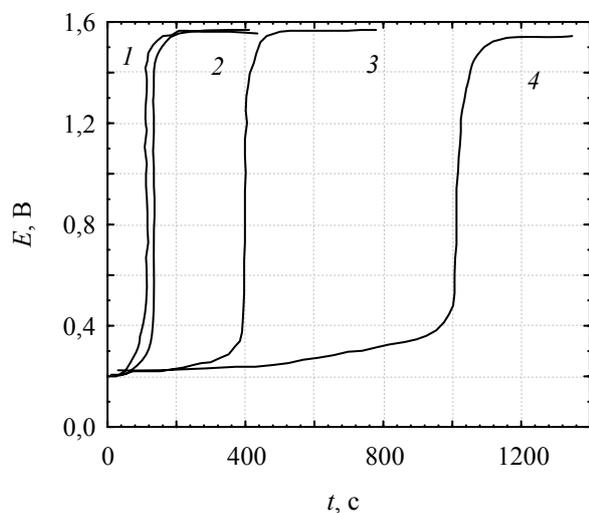


Рис. 7. Хроновольметрические кривые сплава Co-Cu-Sn в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Плотность тока,  $\text{A}/\text{cm}^2$ :  
1 — 0,15; 2 — 0,10; 3 — 0,05; 4 — 0,02.  
Температура 20°C.

В ходе гальваностатических исследований установлено, что анодная поляризация сплава Co-Cu-Sn при потенциалах, превышающих стационарный, приводит к полному удалению электроотрицательного компонента с поверхности образца при прохождении через межфазную границу одного и того же количества электричества, необходимого для перехода в рас-

твор определенного количества металлов, т. е. так называемого «критического заряда». При увеличении плотности тока увеличиваются скорости ионизации металлов связи и сокращается время достижения критического заряда, но его величина сохраняется неизменной и составляет около 23–25 Кл/см<sup>2</sup>.

На межфазной границе в поверхностном слое сплава Co-Cu-Sn при низких потенциалах наблюдается контактное вытеснение меди из раствора. В этом случае процесс растворения кобальта протекает через пленку вторично восстановленной меди (псевдоселективное растворение). Лимитирующей стадией этого процесса является диффузия разряжающихся ионов  $\text{Cu}^{2+}$  к поверхности образцов и отвод ионов кобальта в объем раствора [5]. Вследствие уменьшения на цементируемом металле анодных участков наблюдается торможение ионизации электроотрицательных металлов, процесс псевдоселективного растворения постепенно затухает и сменяется равномерным растворением составляющих сплава.

Процессы псевдоселективного растворения сплава Co-Cu-Sn в значительной мере зависят от состава сплава, ионного состава электролита, температурного и гидродинамического режимов, а также состояния поверхности образца. С использованием метода обновления поверхности установлено, что псевдоселективное растворение для непористых образцов сплава Co-Cu-Sn наблюдается при габаритных плотностях тока менее 0,12  $\text{A}/\text{cm}^2$ , для композиций с развитой поверхностью — менее 0,01  $\text{A}/\text{cm}^2$ . Такое существенное влияние степени развития поверхности на процессы вторичного электрохимического осаждения электроположительных металлов можно объяснить, во-первых, увеличением градиента концентраций в порах и объеме электролита и, как следствие, изменением величины электродного потенциала; во-вторых, образованием новых центров роста осадка цементируемого металла при накоплении на поверхности сплава Co-Cu-Sn инертной неметаллической фазы, что приводит к увеличению скорости флуктуационного образования зародышей собственной фазы электроположительного компонента.

Обогащение поверхности сплава Co-Cu-Sn в процессе анодной поляризации медью сопровождается образованием шламов меди, а также появлением новых фаз с повышенным содержанием меди (оксидов, гидроксидов, солей). Предположения об образовании новых поверхностных металлических фаз и кислородсодержащих соединений переменной валентности подтверждаются данными рентгенофазового анализа поверхности образцов, полученных после анод-

ной поляризации в потенциостатическом режиме при потенциалах активного растворения.

**Заключение.** Методами хроновольтамперометрии определены области потенциалов активного анодного растворения и пассивации тройного сплава Co-Cu-Sn в растворах азотной, соляной и серной кислот, определено влияние ионного состава электролита и температуры на скорость ионизации составляющих сплава. Установлено, что с точки зрения промышленной реализации процесса переработки абразивного и режущего инструмента на основе исследуемого сплава целесообразно использовать сернокислые электролиты, содержащие добавки депассиваторов. Анализ зависимостей эффективных энергий активации анодных процессов от величины анодных потенциалов для сплава Co-Cu-Sn показал, что в области потенциалов активного анодного растворения (0,20–0,50 В) процесс лимитируется электрохимической стадией ( $A_{эф} = 25\text{--}40$  кДж/моль), а в активно-пассивной области и в зоне пассивации – диффузией ( $A_{эф}$  менее 20 кДж/моль).

Проведенные электрохимические исследования сплава Co-Cu-Sn в сернокислых электролитах позволили установить, что:

– на начальной стадии анодного растворения сплава наблюдается процесс *селективного* растворения 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;

– существенное увеличение скорости процесса наблюдается при введении в сернокислый электролит ионов-депассиваторов более 0,2–0,4 г/л. Лимитирующей стадией процесса ионизации металлов при значительном развитии поверхности является нестационарная объемная диффузия электролита и ионов металла в пористой матрице;

– при прохождении через межфазную границу критического заряда ( $23\text{--}25$  Кл/см<sup>2</sup>) процесс анодного растворения сплава Co-Cu-Sn становится *равномерным* с потенциалобразующей реакцией окисления более электроположительного компонента (Cu);

– при низких потенциалах и более развитой поверхности сплавов возможно *псевдоселективное* растворение этих композиций. Псевдоселективное растворение для непористых образцов сплава Co-Cu-Sn наблюдается при габаритных плотностях тока менее 0,12 А/см<sup>2</sup>, для композиций с развитой поверхностью – менее 0,01 А/см<sup>2</sup>.

### Литература

1. Разыграев, В. П. О методе определения безопасных концентраций хлорида при питтинговой коррозии сталей в нитратных средах / В. П. Разыграев, М. В. Лебедева, И. И. Корчак // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 8. – С. 42–47.

2. Кублановский, В. С. Влияние комплексообразования на механизм электродных процессов / В. С. Кублановский, В. Н. Белинский, Т. С. Глушак // Электродные процессы при катодном осаждении и анодном растворении металлов: сб. науч. тр. / Ин-т общ. и неорг. химии АН УССР; под ред. Т. В. Кацовой. – Киев: Наук. думка, 1980. – 124 с.

3. Попов, Ю. А. Основные аспекты современной теории пассивного состояния металлов / Ю. А. Попов // Успехи химии. – 2005. – Т. 64, № 7. – С. 643–671.

4. Козин, Л. Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов / Л. Ф. Козин. – Киев: Наук. думка, 1989. – 464 с.

5. Введенский, А. В. Начальный этап анодного растворения Cu, Au-сплавов в хлоридных и сульфатных растворах / А. В. Введенский, И. К. Маршаков // Электрохимия. – 1997. – Т. 33, № 35. – С. 298–307.

Поступила 31.03.2010