

ЛИТЕРАТУРА

1. Мальченко С.Н., Орлик Д.Р. и др. Особенности процесса формирования металл-оксидной структуры $\text{SnO}_2\text{-Pd}$ из водного золя оксида олова (IV), стабилизированного ПАВ. Мн., 1988. Деп. в ВИНТИ 27.03.88, N 07398-B88.
2. Кауль А.Р. Химические методы получения пленок и покрытий ВТСП//Ж. Всес. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева, 1989. -Т.34. N4. -С.492-503.
3. Dunn B., Chu C.-T., Zhou L.-W. et al. Properties of superconducting oxides prepared by amorphous citrate process.//Adv. Ceram. Mater. 1987. -V.2. -N3B. - P.343-352.
4. Рябин В.А., Титов В.Н., Фотиев А.А. Синтез $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.6}$ путем термического разложения диспергированных растворов ацетатов. //Физ.-хим. основы получения высокотемп. сверхпровод. матер. Инф. мат.-Свердловск, 1989. -С.45-51.
5. Козука Н., Umeda F., Yin Y. Formation of Superconducting through Sol - Gel Method.//Y. Cer. Soc. Jap. 1988. -V.96. -N4. -P.355-359.
6. Takayama - Muramachi E., Uchida Y., Yukino K. et al. Thermogravimetric and high temperature X-ray studies on the orthorhombic-to-tetragonal transition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.//Yap.Y.Appl.Phys. 1987. -V.26L. -N5. -P.665-672.
7. Yohiara K., Kagata K., Yokoyawa S. Superconductivity of Screen Printed $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_5$ thick films on $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_5$ Substrates.//Yap.Y.Appl.Phys. 1988. -V.27. -N8. -P.1492-1494.

УДК 666.233:621.923

В.Б.Дроздович, доцент;
 И.И.Курило, мл.н.сотр.;
 И.М.Жарский, профессор;
 Р.И.Карпович, мл.н.сотр.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ЭЛЕКТРОЛИТА НА
 ПРОЦЕСС АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ АЛМАЗНО-
 МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ**

Anodic passivity of diamond-metallic composition for diamond extraction technology creation are investigated.

Отсутствие в республике значимых производителей высококачественных синтетических алмазов, их высокая стоимость и дефицит-

ность, значительная потребность в алмазном инструменте обуславливают необходимость рационального использования имеющихся в республике ресурсов алмазного сырья. В этой связи весьма актуальным и важным направлением представляется разработка технологии рекуперации алмазов из вышедшего из строя алмазного инструмента.

Определяющими моментами в разработке технологии рекуперации являются состав и свойства связок, используемых при изготовлении алмазного инструмента. Наиболее широкое применение находят связки типа оловянистой бронзы, легированные металлическими порошками и мелкодисперсными частицами окислов и силикатов. Многокомпонентность связок оказывает существенное влияние на ход и механизм протекания химических процессов, которые в настоящее время являются базовыми при рекуперации отработанного инструмента.

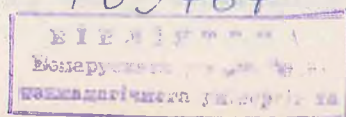
Электрохимический метод рекуперации алмазного инструмента на основе электропроводных связок, с нашей точки зрения и по мнению ряда зарубежных авторов [1,2], является наиболее перспективным с технической, экономической и экологической точек зрения.

Целью данной работы является исследование влияния природы электролита на процесс электрохимической рекуперации алмазов из отработанного абразивного инструмента на основе бронзовых связок.

В качестве исследуемых образцов использовали оловянистую бронзу (80% Cu) и алмазно-металлические сегменты на основе сплава медь-олово (Cu - 80%, Sn - 20%), содержащие алмазы зернистостью 315/400.

С целью оценки поведения этих систем в различных средах были использованы методы циклической хроновольтамперометрии, гальвано-, потенциостатический и кулонометрический методы. Результаты исследований для различных рабочих растворов представлены в виде анодных кривых пассивации на рис.1.

Поскольку, как показали исследования, поверхность образцов при длительном растворении будет близка к состоянию частичной или полной пассивации, для управления процессом растворения необходимо определение потенциала или области существования потенциала Фладе - Еф. Как известно из теории электрохимической пассивации [3], незначительное отклонение в отрицательную сторону от потенциала Фладе приводит к активизации процесса растворения.



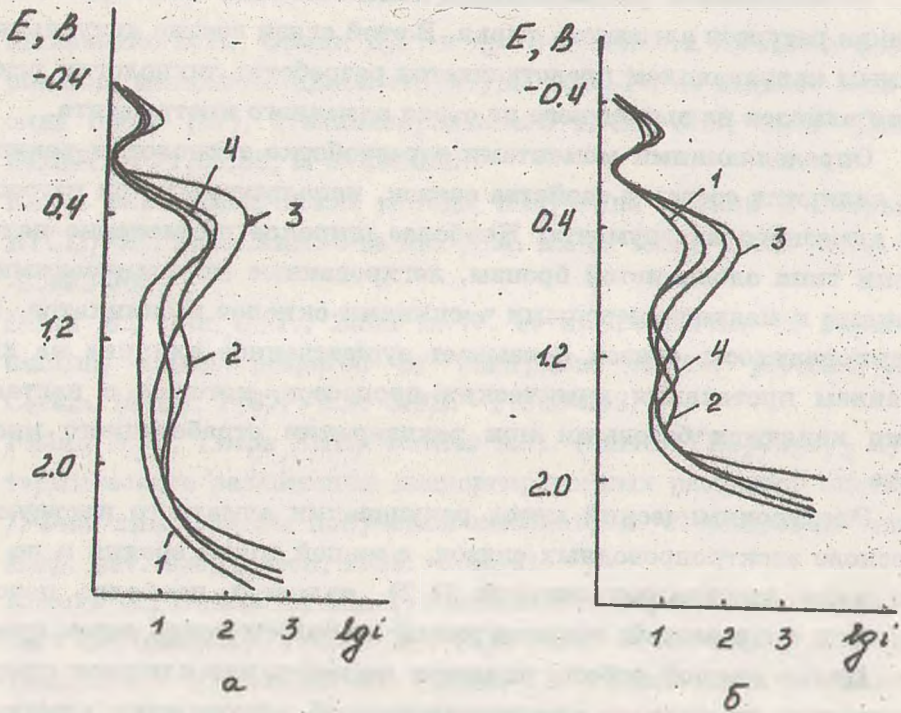


Рис.1. Анодные кривые пассивации бронзы (а) и алмазно-бронзовых композиций (б). Состав растворов, г/л:
 1 - H_2SO_4 100; 2 - H_2SO_4 100, SO_4^{2-} 20;
 3 - H_2SO_4 100, Cl^- 5; 4 - H_2SO_4 100, Cu^{+2} 10.

Проведенные исследования показали (рис.1), что наиболее эффективно процесс растворения бронзовой связки происходит в сернокислых растворах. Причем скорость растворения растет с увеличением общей концентрации анионов. Это обстоятельство объясняется изменением строения двойного электрического слоя при адсорбции анионов на свободной поверхности образцов. Особенно сильное влияние на скорость процесса ионизации металлической связки ввиду специфической адсорбции оказывают ионы хлора, что соответствует данным [4]:

$$i_a = K_a \cdot a_{\text{Cl}}^3 \cdot e^{\frac{a_a \cdot eF}{RT}}, \quad (1)$$

где K_a - константа скорости анодной реакции; a_{Cl} - активность ионов хлора; a_a - кажущееся число переноса анионов.

Необходимо отметить, что при содержании ионов хлора до 1 г/л снижаются токи пассивации и Фладе-потенциал сдвигается в область отрицательных значений. Это можно объяснить образованием на поверхности образца пленки хлорида меди (1). Однако при концентрациях хлорид-ионов выше 1,5 г/л наблюдается резкое возрастание скорости растворения (рис.2). С точки зрения адсорбционной теории пассивации, ионы хлора препятствуют образованию кислородного барьера, а хлорный барьер, в свою очередь, не обладает защитными свойствами ввиду хорошей растворимости хлоридов. Поэтому при содержании ионов хлора выше критической концентрации (1,5 г/л) металл переходит в пассивное состояние при более высоких потенциалах.

Наличие в электролитах ионов аммония тормозит процесс анодного растворения, что, вероятно, вызвано их адсорбцией и образованием поверхностных катионных комплексов, интенсифицирующих адсорбцию кислорода (рис.2).

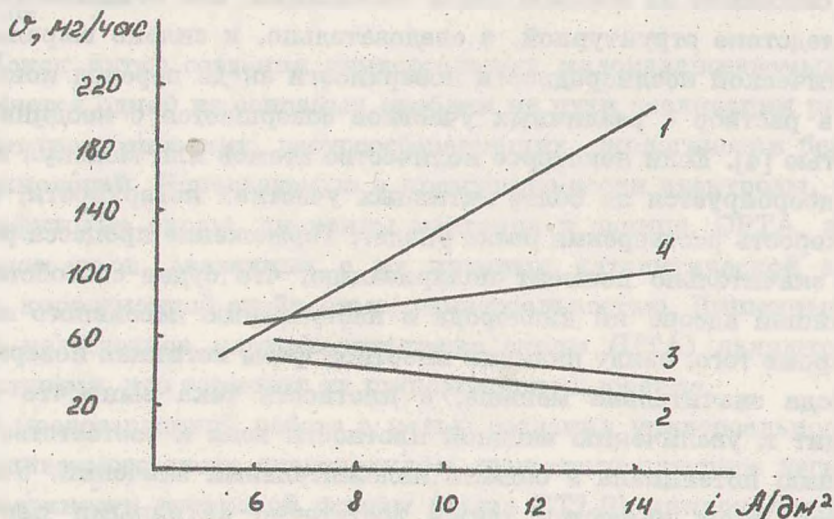


Рис.2. Зависимость скорости анодного растворения алмазно-бронзовых композиций от плотности тока.

Состав растворов, г/л:

1 - H_2SO_4 100; 2 - H_2SO_4 100, Cu^{+2} 20; 3 - H_2SO_4 100, Cu^{+2} 20, NH_4 10 мл/л; 4 - H_2SO_4 100, Cu^{+2} 20, Cl^- 5.

Исследование процессов растворения бронзы в триполифосфатном электролите, который в ряде случаев используется непосредственно для электролитического бронзирования, показало, что скорость ионизации незначительна ($\text{ВТа}=10-20\%$) ввиду образования

очень устойчивых полифосфатных соединений примерного состава, прочно адсорбированных на всей поверхности образцов.

При растворении бронзы в электролитах, содержащих ионы меди (II), с увеличением концентрации меди до 10 г/л растворение идет в более широкой области потенциалов и потенциал Фладе сдвигается в область положительных значений. Это объясняется тем, что ионы меди (II) выступают как травитель. Однако повышение содержания ионов меди выше критической концентрации (10-12 г/л) снижает скорость растворения и в некоторых случаях может привести к солевой пассивации анода.

Сравнение анодных кривых пассивации, полученных на бронзе и алмазно-бронзовых образцах, показало, что наличие инертной фазы несколько тормозит процесс растворения электрода, о чем свидетельствуют смещение потенциала Фладе в область отрицательных значений и снижение на порядок токов пассивации. Это объясняется тем, что вследствие структурной, а следовательно, и сильно выраженной энергетической неоднородности поверхности анода переход ионов металла в раствор с различных участков совершается с неодинаковой легкостью [4]. Если некоторое количество атомов или молекул кислорода адсорбируется на более активных участках поверхности, то общая скорость растворения резко упадет. Торможение процесса растворения значительно повысит поляризацию, что будет способствовать дальнейшей адсорбции кислорода и наступлению пассивного состояния. Кроме того, ввиду наличия инертной фазы истинная поверхность электрода значительно меньше, а плотность тока выше, что также приводит к увеличению анодной плотности тока и соответственно к смещению потенциала в область положительных значений. Участки инертной фазы являются также достаточно активными центрами кристаллизации и способствуют солевой пассивации анода.

Таким образом, проведенные исследования позволили определить некоторые кинетические параметры анодного растворения алмазно-металлических композиций, оценить влияние инертной фазы на характер протекания электрохимических процессов, оптимизировать состав электролита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 58-95610 Япония, МКИ³ С01В31/06. Извлечение алмаза из боя алмазного инструмента. Опубл. 07.06.83.

2. Богатырева Г.П. и др. Влияние электрохимической обработки алмазов на их свойства. //Сверхтвердые материалы. -1985, №6, С.13-15.
3. Справочник по электрохимии /Под ред.Сухотина А.М. -М.-Л.: Химия, 1981.
4. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. - Л.: Химия, 1981.

УДК 537.311.33 :541

В.Б.Дроздович, доцент;
 Д.В.Малевич, аспирант;
 И.М.Жарский, профессор;
 И.И.Курило, м.н.с.

РАЗРАБОТКА ПЛЁНОЧНЫХ МАЛОИЗНАШИВАЕМЫХ АНОДОВ НА ОСНОВЕ ВЕНТИЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

The main aim of the article is creation wear-resistant universal anode.

Поиск путей создания универсальных малоизнашиваемых анодов является одной из основных проблем на пути реализации различных электрохимических, ресурсосберегающих, экологически безопасных технологий. Используемые в промышленности электроды, такие как графитовые аноды, диоксиды марганца и свинца, ОРТА, имеют ряд недостатков, связанных с их низкими каталитической активностью, коррозионной стойкостью, универсальностью. Лишенные указанных недостатков платино-титановые аноды (ПТА) являются дорогостоящими, что тормозит их широкое использование.

В представленной работе с целью создания универсального малоизнашиваемого анода производилось низкотемпературное легирование поверхности титановой основы (сплав ВТ1-0) микроколичеством платины. Используемые в научных разработках методы, такие как имплантация, обработка в плазме, электроискровая обработка, могут использоваться лишь для изготовления малогабаритных электродов и не находят широкого применения в промышленности.

Методика изготовления опытных образцов заключалась в предварительной механической обработке, обезжиривании и химическом травлении титановой подложки. После соответствующей электрохимической обработки наносили на поверхность равномерно распределенный слой платиносодержащего спиртового раствора, включающего