

УДК 666.1: 621.9.025.7.004.8

И.И. Курило, ассистент; В.Б. Дроздович, доцент; И.М. Жарский, профессор

ИЗУЧЕНИЕ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ АЛМАЗНО-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗНЫХ МАТРИЦ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

The kinetic features of anodic dissolution of diamond-metal compositions on the basis of iron in sour oxidizing solution are investigated. The influence of composition of an electrolyte, electronegative potential, temperature and hydrodynamic modes on processes of selective dissolution of metals is established. The critical concentration of despassivators, size of a critical charge necessary for complete destruction of diamond-metal segments, phase composition of passive films is determined.

Введение. Важнейшим условием ресурсосбережения как с точки зрения экономики, так и экологии является рециркуляция основных материалов. В этой связи актуальной представляется проблема рекуперации алмазов из отходов инструментального производства, в частности, из некондиционного абразивного инструмента на основе широко распространенных железных связей.

Составы композиций на железной основе многокомпонентны и включают один или два металла из триады железа. Основа связи обеспечивает заданную прочность и износостойкость композиции в целом. Добавки меди и олова улучшают прессуемость композиции. Введение магния, цинка, алюминия снижает температуру спекания. Для улучшения спекания, повышения активности межфазного взаимодействия алмазов в связи добавляют гидрид титана. Небольшие по количеству добавки неметаллических материалов улучшают структуру матриц [1-3].

В данной работе исследовано анодное поведение алмазно-металлических композиций (АМК) на основе железных матриц в кислых неокислительных средах с целью разработки технологии электрохимической рекуперации алмазов.

Методы исследований. В качестве исследуемых образцов использовали алмазосодержащие сегменты на связке марки М6-14 (МЖ) следующего состава, %: Fe - 51, Ni - 9, Cu - 32, Sn - 8. Матрица связи состоит из железосодержащей фазы переменного состава (53-92% Fe, 4-9% Ni, 3-29% Cu), твердого раствора Sn, Fe и Ni в меди (5% Sn, 2% Fe, 9% Ni), эвтектоида (39% Cu, 37% Sn, 21% Ni, 3% Fe) [3].

Исследование кинетики анодного растворения АМК на основе железной связи и изучение адсорбции хлорид-ионов проведено методами хроновольтамперометрии с использованием электродов с обновляемой срезом тонкого слоя поверхностью [4]. Это позволило получать перед каждым измерением идентичное исходное состояние поверхности, свободное от продуктов растворения, и добиться воспроизводимых результатов. Электрохимические исследования проводились с помощью потенциостата ПИ-50-1 и двухкоординатного графопостроителя марки ПДД-1. Скорость развертки потенциала $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Все потенциалы, приведенные в работе, относятся к шкале нормального водородного электрода. Активизация гидродинамического режима обеспечивалась с помощью магнитной мешалки ММ-5. Температурные режимы поддерживались с помощью термостата УТУ-2/77 с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Изменение величины рН, электродные потенциалы контролировались с помощью рН-метра-милливольтметра типа рН-150 с точностью $\pm 1 \text{ мВ}$. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлорсеребряный электрод при температуре опытов. Состав пассивных пленок опреде-

дился рентгенофазовым анализом. Для приготовления электролитов использовали реактивы марки х.ч. Состав электролита железнения регламентирован ГОСТ 9.305-84.

Обсуждение экспериментальных данных. На анодных поляризационных кривых для алмазно-железных композиций в сернокислых растворах и электролитах железнения при $\text{pH} < 1$, снятых сразу после обновления поверхности (рис. 1), наблюдается два максимума, характеризующих растворение железа и меди. Для остальных металлов токи растворения не выражены. Увеличение скорости развертки позволяет зафиксировать стадийный характер ионизации металлов. Тафелевская зависимость в области потенциалов $-0,10 - 0,02$ В соответствует процессам активного анодного растворения металлов группы железа с участием анионов OH^- , HSO_4^- , SO_4^{2-} [5]. Согласно схемам Хойслера и Бокриса, в реакции анодного растворения железа участвуют OH^- -ионы, поверхностная концентрация которых в кислых растворах может быть значительно больше объемной концентрации вследствие диссоциации молекул воды, адсорбированных на поверхности металла [6].

В области потенциалов $0,28 - 0,40$ В в сульфатных растворах медь ионизируется стадийно до двухвалентного состояния [6]. Значительное анодное перенапряжение объясняется наличием инертной (алмазы) и электроположительной электропроводной фазы (карбида, гидриды металлов).

Отклонение от тафелевской зависимости наблюдается при потенциалах $0,02$ и $0,40$ В соответственно и объясняется тем, что наряду с процессом активного растворения металлов начинает образовываться пассивный слой. Его формирование начинается с гетерогенного образования двумерных зародышей оксидов, которые заполняют анодную поверхность. Источником кислорода служат граничные молекулы воды, которые под влиянием сильного электрического поля двойного электрического слоя и взаимодействия с электрическими центрами частично диссоциируют с образованием ионов O^{2-} , связывающихся с металлами, что соответствует данным [7]. В допассивной области степень заполнения поверхности возрастает с увеличением потенциала, процесс формирования защитной пассивной пленки заканчивается при потенциалах Фладе ($0,36$ В для сернокислых растворов, $0,86$ В для электролитов железнения). При более положительных потенциалах наблюдается область пассивации.

Меняя анионный состав электролита, можно выявить роль механизма электродной реакции в кинетике декристаллизации металлических составляющих связок. Исследования показали, что в солянокислых и сернокислых электролитах при наличии хлорид-ионов ($0,1 - 10$ г/л) с $\text{pH} < 1$ зон пассивации не наблюдается и при интенсивном гидродинамическом режиме токи растворения могут превышать величины $15 - 20$ А/дм² (рис. 1, 2). Так как хлорид-ионы 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, то при высоких pH и концентрациях хлорид-ионов меньше критической Cl^- ($< 0,4 - 0,6$ г/л) скорость растворения может уменьшаться. Кроме того, низкие концентрации ионов Cl^- способствуют образованию труднорастворимых в сернокислых средах хлоридов одновалентной меди, что приводит к солевой пассивации.

Выше критической концентрации Cl^- ($> 0,4 - 0,6$ г/л) проявляется ускоряющее действие анионов на процесс анодного растворения алмазно-железных композиций. Это объясняется тем, что хлорид-ионы сами выступают в качестве катализатора процесса анодного растворения.

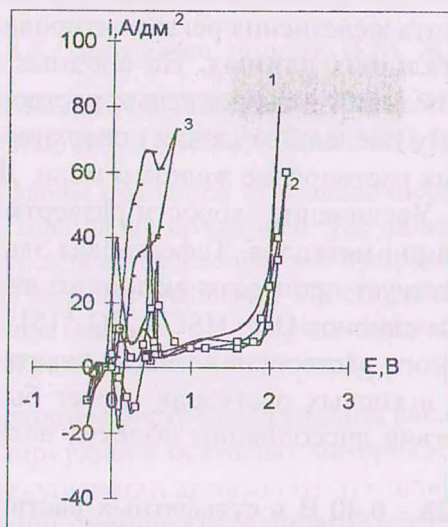


Рис. 1. Циклические хроновольтамперограммы для АМК на основе железа в кислых средах. Состав электролита, г/л: 1 - H_2SO_4 100; 2 - FeSO_4 150, MgSO_4 100, H_2SO_4 100; 3 - HCl 35. Температура 20°C . Скорость развертки 20 мВ/с

Ввиду конкурирующей адсорбции в сульфат-хлоридных растворах ионизация меди, согласно [8, 9], протекает по двум механизмам: стадийное окисление до двухвалентного состояния и в одну стадию до одновалентного состояния CuCl_2^- , причем ионы Cl^- участвуют в реакции перехода заряда через стадию специфической адсорбции. В сульфат-хлоридном растворе присутствуют и те и другие ионы. В области пассивации наличие хлорид-ионов выше критической концентрации (рис.2) приводит к преждевременному нарушению пассивного состояния, что объясняется внедрением хлорид-ионов в оксидную пленку и изменением ее защитных свойств. Влияние ионного состава сернокислого электролита на характерные точки анодной поляризационной кривой изображено на рис.3.

Хронопотенциометрические исследования поведения алмазно-железных композиций в сернокислом электролите показали (рис.1), что процесс активного растворения металлической матрицы наблюдается при потенциалах 0,05 - 0,60 В. При более положительных потенциалах электрод переходит в транспассивное состояние. В области отрицательных потенциалов наблюдаются два пика катодного тока, свидетельствующие о процессе селективного катодного выделения металлов связи.

Как показали данные рентгенофазового анализа, в состав фазовых пленок, вызывающих пассивацию в сернокислом электролите в области активного растворения, входят углерод, эвтектоид CuSn , оксиды, гидроксиды и соли железа, никеля и меди: FeO , Fe_3O_4 , FeOOH , FeSO_4 , NiO , Ni_3O_4 , NiOOH , NiSO_4 , Cu_2O , CuSO_4 , CuO . Установлено, что наличие в АМК меди, олова, карбидов способствует более легкой пассивации поверхности во всех исследуемых электролитах по сравнению с чистым железом. Это объясняется тем, что в процессе селективного растворения компонентов связи на поверхности происходит накопление электроположительной фазы, вызывающее смещение потенциала в положительную область.

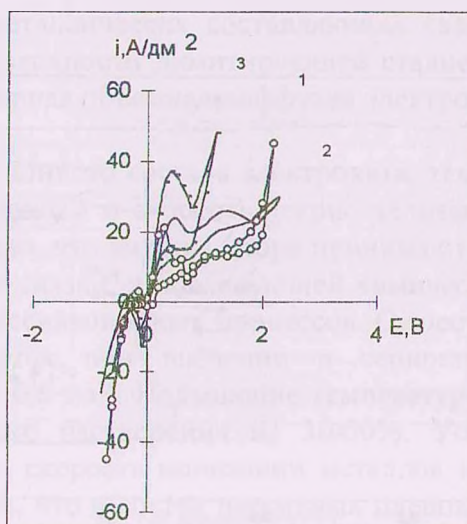


Рис.2. Циклические хроновольтамперограммы для АМК на основе железа в сернокислом электролите. Содержание хлорид-ионов, г/л: 1 - 0,1; 2 - 10; 3 - 10. Температура, °С: 1,2 - 20; 3 - 40. Скорость развертки 20 мВ/с

О процессе селективного растворения металлических составляющих свидетельствует появление нескольких тафелевских участков на анодных стационарных поляризационных кривых исследуемых композиций в сульфатных и сульфат-хлоридных средах (рис.4). Изломы отвечают переходу от одной лимитирующей стадии к другой и обусловлены неодинаковой зависимостью скоростей этих стадий от потенциала, а также различными значениями плотностей тока обмена.

Исследования 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 именно с развитием поверхности электрода, говорят прежде всего морфологические наблюдения. При селективном растворении металлов происходит смещение межфазной границы и развитие поверхности реакционного спека за счет увеличения числа макро- и микропор. Это приводит к замедлению реакции ионизации металлов ввиду некоторой неравнодоступности внутренней поверхности электрода.

На ранней стадии растворения кинетика селективного растворения является смешанной и наряду с массопереносом определяется также кинетическими особенностями ионизации железа и никеля. Лишь когда поверхностное содержание металлов группы железа становится равным нулю, стадией, определяющей растворение алмазно-металлических композиций, становится ионизация меди и массоперенос ионов железа в пористой матрице. Данное предположение подтверждается гальваностатическими исследованиями, в ходе которых установлено, что при анодной поляризации алмазно-железных композиций при любых потенциалах, превышающих компромиссный, полное разрушение образцов наблюдается при прохождении через межфазную границу одного и того же количества электричества, необходимого для перехода в раствор определенного количества металлов. При увеличении плотности тока увеличиваются скорости ионизации металлов связки и сокращается время достижения критического заряда, но его величина сохраняется неизменной и составляет около $1,1 \cdot 10^{-3}$ Кл·см⁻².

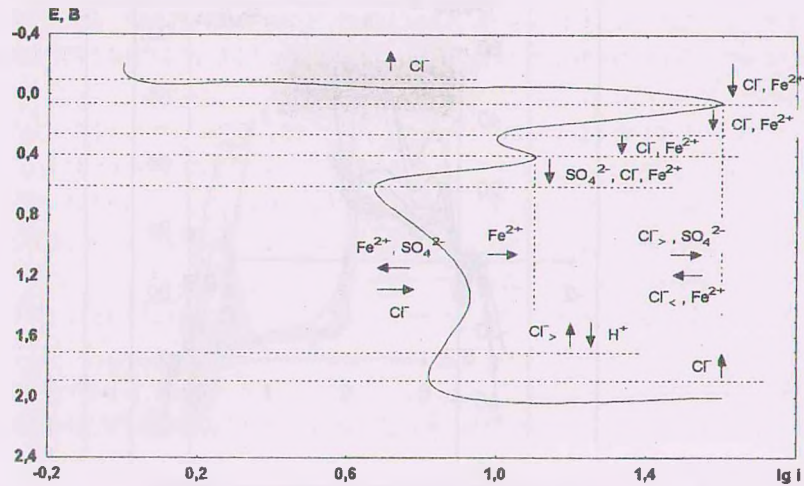


Рис. 3. Влияние ионного состава электролита на смещение характерных точек анодной поляризационной кривой АМК на основе железа в сернокислом электролите

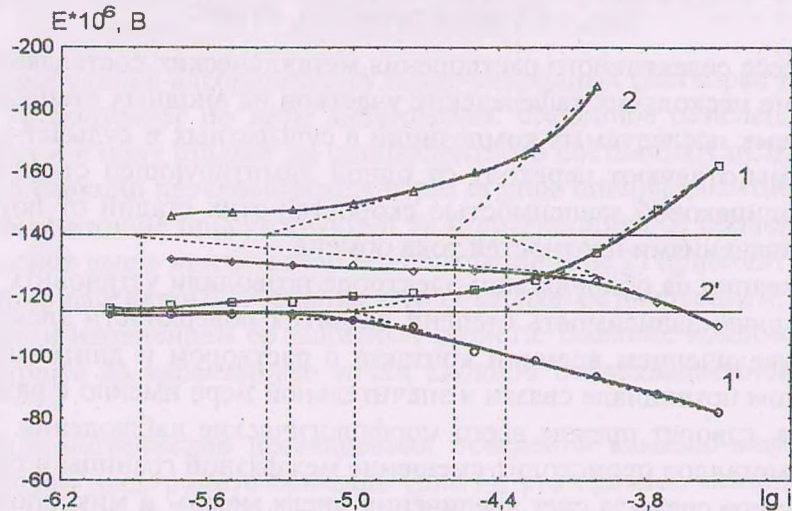


Рис. 4. Стационарные поляризационные кривые АМК на основе железа. Состав электролитов, г/л: 1, 1' - H_2SO_4 100; 2, 2' - H_2SO_4 100; Cl^- 1. Поляризационные кривые: 1, 2 - катодные; 1', 2' - анодные

Повышение температуры ведет к увеличению скорости растворения алмазно-металлических композиций во всех исследованных электролитах в среднем на 30-50% в основном за счет увеличения растворимости продуктов анодной реакции (рис. 2).

Интенсификация гидродинамического режима не приводит к существенному увеличению скорости растворения, так как процесс в основном контролируется нестационарной объемной диффузией электролита и ионов металла в матрице. Полученные данные согласуются с литературными данными для химических и электрохимических процессов в системах с пористыми матрицами [10].

Выводы. Проведенные исследования позволили установить кинетические особенности электрохимического растворения алмазно-металлических композиций, содержащих металлы группы железа, медь и ее сплавы, карбиды, гидриды металлов, инертную фазу (алмазы) в кислых неокислительных средах. Рассмотрен механизм се-

лективного растворения металлических составляющих связок, установлено, что при значительном развитии поверхности лимитирующей стадией процесса ионизации металлов является нестационарная объемная диффузия электролита и ионов металла в пористой матрице.

Определено влияние ионного состава электролита, температурного и гидродинамического режимов на механизм и скорость декристаллизации металлических составляющих связок. Установлено, что анионы хлора принимают непосредственное участие в акте ионизации металлов связки, в последующей химической реакции комплексообразования, в устранении пассивационных процессов. Существенное увеличение скорости процесса наблюдается при введении в сернокислый электролит ионов-депассиваторов более $0,4 - 0,6 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$. Повышение температуры на 20°C приводит к увеличению скорости анодного растворения на 30-50%. Установлено положительное влияние перемешивания на скорость ионизации металлов и устранение пассивационных процессов. Определено, что в состав пассивных пленок входят оксиды, гидроксиды и соли металлов связки.

Морфологические наблюдения позволили установить, что величина критического заряда, необходимого для полного разрушения алмазно-металлических сегментов, составляет около $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ Кл}\cdot\text{см}^{-2}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Верещагин В.А., Журавлев В.В. Композиционные алмазосодержащие материалы и покрытия. - Мн.: Наука и техника, 1991.
2. Галицкий В.И., Курищук А.В., Муровский В.А. Алмазно-абразивный инструмент на металлических связках для обработки твердого сплава и стали. - Киев: Наукова думка, 1986.
3. Кизиков Э.Д., Верник Е.Б. Алмазно-металлические композиции. - Киев: Техника, 1988.
4. Бек Р.Ю., Рогожников Н.А., Косолапов Г.В. Кинетика анодного растворения золота в цианистых электролитах и состав межфазного слоя // Электрохимия. 1997. Т.33. № 2. - С. 131-137.
5. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. - М.: Металлургия, 1976. - 472 с.
6. Улиг Г.Г., Ревы Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Пер. с англ. - Л.: Химия, 1989. - 455с.
7. Попов Ю.А., Сидоренко С.Н., Давыдов А.Д. Основы теории пассивности металлов. Модель неравновесной межфазной границы с раствором электролита // Электрохимия. 1997. Т.33. № 5. - С. 557-563.
8. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. -М.: Металлургия, 1986. - 359 с.
9. Введенский А.В., Маршаков И.К. Начальный этап анодного растворения Cu-Au-сплавов в хлоридных и сульфатных растворах // Электрохимия. 1997. Т.33. № 3. - с. 298-307.
10. Ксенжек О.С., Шембель Е.М., Калиновский Е.А., Шустов В.А. Электрохимические процессы в системах с пористыми матрицами. - Киев: Вища школа, 1983. - 219 с.