

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ОЛОВЯНИСТОЙ БРОНЗЫ**Курило И.И., Жарский И.М.***Белорусский государственный технологический университет,
Республика Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13а*

Изучение процессов анодного растворения металлов и сплавов является важной теоретической основой для разработки высокоэффективных ресурсосберегающих технологий очистки сверхтвердых материалов и фуллеренов от металлических примесей, вскрытия углеродных нанотрубок, переработки лома и отходов инструментального производства. Электрохимические методы позволяют не только утилизировать, но извлекать металлические компоненты в виде катодных осадков и химических соединений, пригодных для дальнейшего использования.

В работе изучены кинетические особенности и механизмы электрохимического окисления сплавов Cu-Sn, Cu-Sn-Co, Cu-Sn-Fe в сульфатных и сульфатно-хлоридных кислых растворах и влияние состава электролита на устойчивость различных валентных форм продуктов анодного растворения.

Проведенные хроновольтамперометрические исследования позволили установить, что анодное растворение бронзы протекает в области потенциалов 0,28–0,40 В равномерно по двум механизмам: двухстадийно при участии двух электронов с лимитирующей стадией отщепления первого электрона; и в одну стадию при участии одного электрона с образованием ионов промежуточной валентности.

Для сплавов, содержащих металлы группы железа, на начальной стадии анодного растворения наблюдается процесс селективного растворения электроотрицательной составляющей (Co, Fe) и накопление электроположительного компонента (Cu, Sn) на поверхности образца. Процесс ионизации железа протекает в области потенциалов от –0,10 до 0,02 В, а кобальта – от 0,040 до 0,34 В. В области потенциалов, близких к равновесному, электрохимическое окисление этих металлов протекает в три стадии при участии трех электронов с замедленной стадией отщепления первого электрона, и включает ряд предшествующих химических стадий с участием анионов. Образующиеся в процессе анодного растворения ионы Co^{3+} ввиду высоких окислительных свойств очень неустойчивы. Для равновесной системы $Co-Co^{2+}-Co^{3+}$ равновесие практически нацело смещено в сторону образования $Co(II)$. Существенное увеличение скорости процесса ионизации наблюдается при введении серноокислый электролит ионов-депассиваторов.

При значительном развитии поверхности лимитирующей стадией процесса ионизации металлов является нестационарная объемная диффузия электролита и ионов металла в пористой матрице.

Расчет значений термодинамических констант равновесия реакций диспропорционирования для равновесных систем на основе железа и кобальта позволил установить, что наиболее устойчивыми формами в исследуемых растворах являются Co^{2+} , $[Co(OH)_2]^{3+}$, Fe^{2+} и Fe_3O_4 . Равновесие в системах $Cu-Cu^+-Cu^{2+}$ и $Cu-Cu_2O-CuO$ смещено в сторону образования Cu^+ и Cu_2O , а в системах $Sn-Sn^{+2}-SnO_2$ и $Sn-SnO-SnO_2$ – в сторону образования SnO_2 , что подтверждается данными химического и рентгенофазового анализа.

Подцелачивание в прикатодной области значительно увеличивает степень гидролиза солей и приводит к образованию в объеме раствора коллоидных осадков основных солей и β-оловянной кислоты.