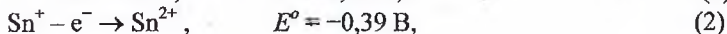


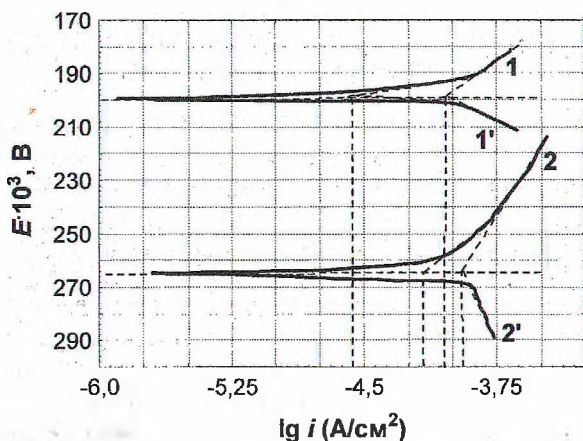
ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА Cu-Sn В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Изучение кинетических особенностей и механизмов процессов анодного растворения металлов и сплавов является теоретической основой для изучения работы анодов, процессов протекающих при коррозии, для разработки высокоэффективных ресурсосберегающих технологий переработки лома и отходов инструментального производства, очистки сверхтвердых материалов и фуллеренов от металлических примесей, вскрытия углеродных нанотрубок. Использование электрохимических методов позволяет не только утилизировать, но извлекать металлические компоненты в виде катодных осадков и химических соединений, пригодных для дальнейшого использования.

В работе изучены механизмы процессов электрохимического окисления в области активного растворения в сульфатных и сульфатно-хлоридных кислых растворах сплава Cu-Sn (Cu – 80%, Sn – 20%), который благодаря высокой химической стойкости, стойкости к истиранию, низкой усадке находит в настоящее время широкое применение в промышленности для изготовления отливок сложной конфигурации, арматуры, абразивного и режущего инструмента.

Анализ квазистационарных поляризационных кривых разряда и ионизации показал, что анодные поляризационные кривые сплава Cu-Sn в 1 М растворе H_2SO_4 (рис.1) линейны в широком интервале плотностей тока и в координатах $E - \lg i_a$ имеют тафелевский наклон 0,12 В. На катодных поляризационных кривых можно выделить два участка с различными угловыми коэффициентами. Экстраполяция линейных анодных и катодных участков к стационарному потенциалу приводит к двум различающимся по величине токам обмена $i_{o1} = 68 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $i_{o2} = 115 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. Сумма кажущихся коэффициентов переноса на первом участке (табл. 1) характеризует двухстадийный электродный процесс ($\alpha + \beta = 2$). Отношение $\beta/\alpha = 1/3$ характерно для процессов с лимитирующей стадией отщепления первого электрона [1]. Следовательно, можно предположить, что на этом участке протекает двухстадийный процесс окисления как меди, так и олова [2] с первой замедленной стадией:





1, 2 – катодные кривые; 1', 2' – анодные кривые
 Состав электролита, моль/л: 1, 1' – H_2SO_4 1, NaCl 0,28; 2, 2' – H_2SO_4 1.

Рисунок 1 – Квазистационарные поляризационные кривые
 Cu-Sn в сернокислых растворах

Таблица 1 - Угловые коэффициенты катодных (b_k) и анодных (b_a) поляризационных кривых и кажущиеся коэффициенты переноса катодного (α) и анодного (β) процессов

Состав электролита	Угловые коэффициенты		Кажущиеся коэффициенты переноса			
	b_k	b_a	α	β	$\alpha + \beta$	β/α
1M H_2SO_4	0,04	0,12	1,5	0,5	2	0,33
	0,12	0,12	0,5	0,5	1	1
1M H_2SO_4 , 0,03M Cl ⁻	0,01	0,04	1,5			
	0,12	0,04	0,5	1,5	2	3

Отношение кажущихся коэффициентов переноса $\beta/\alpha = 1$ для вторых участков поляризационных кривых соответствует признаку одностадийного, а поскольку $b_k = b_a = 0,12 \text{ В}$, то и одноэлектронного простого процесса, протекающего по необратимым реакциям окисления металлов до одновалентных ионов или окисления одновалентных ионов до двухвалентного состояния (реакции 1-4).

В сульфат-хлоридных средах экстраполяция линейных анодных и катодных участков к стационарному потенциалу приводит к токам обмена, равным $i_{o1} = 27 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$, $i_{o2} = 91 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$. Кинетические параметры линейных участков анодных и катодных поляризационных

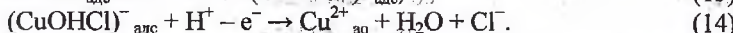
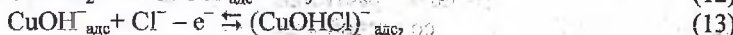
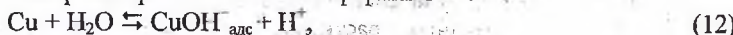
кривых АБК характеризуют двухэлектронный процесс ($\alpha + \beta = 2$) со второй замедленной стадией ($\beta/\alpha = 3$) и соответствуют окислению металлов связи до двухвалентного состояния в соответствии с уравнениями 1–4. Однако, учитывая низкие значения b_k и b_a на первом участке поляризационных кривых, которые можно объяснить протеканием ряда химических стадий, процесс растворения меди в этих средах может протекать с участием молекул воды в соответствии с уравнениями [3]:



а также с участием анионов Cl^- :



Возможны и другие комбинации процессов, приводящие к появлению в растворе ионизованной формы Cu^{2+} :

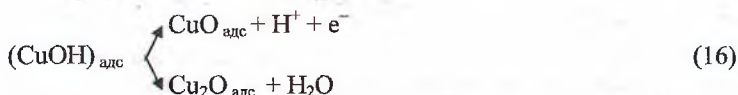


В пользу механизмов растворения меди, включающих химические стадии, также свидетельствует установленная ранее [4]: экстремальная зависимость скорости активного растворения АБК от концентрации хлорид-ионов, которую можно объяснить конкуренцией при соадсорбции хлорид-анионов и молекул воды. При концентрациях Cl^- менее критической (0,04 моль/л) на поверхности электрода преобладает гидроксидный механизм, когда OH^- -ионы катализируют, а Cl^- -ионы ингибируют поверхность металла (реакции 5–8). При концентрациях Cl^- , превышающих критическую, изменяется степень заполнения поверхности электрода этими ионами, что приводит к изменению механизма анодного растворения. В этом случае начинает преобладать галидный (хлоридный) механизм, когда Cl^- -ионы катализируют, а OH^- -ионы ингибируют поверхность матричного сплава (реакции 9–11).

Схема растворения включает одновременные стадии доставки H_2O и Cl^- к поверхности электрода и образования промежуточных соединений. Таким образом, конкуренция соадсорбции молекул H_2O и ионов Cl^- может быть представлена в виде следующего процесса:



с последующим химическим превращением ингибирующего интермедиата по двум возможным схемам:



Вторая схема приводит к более устойчивому состоянию приповерхностного слоя окисленной меди. В итоге формируется более тонкая пассивная пленка, и химическая стойкость металла в растворе, содержащем хлорид-ионы, снижается. Предложенные схемы анодного растворения АБК подтверждаются также данными рентгенофазового анализа для образцов, анодно поляризованных при потенциалах активного растворения.

Таким образом, рассчитанные кинетические параметры для различных линейных участков квазистационарных поляризационных кривых разряда и ионизации позволяют предположить, что в 1 М растворе H_2SO_4 процесс окисления сплава Cu-Sn протекает по двум механизмам:

– в две стадии с лимитирующей стадией отщепления первого электрона;

– в одну стадию с участием одного электрона.

В сульфат-хлоридных растворах протекает двухстадийный двухэлектронный процесс со второй замедленной стадией.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Козин, Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов / Л.Ф. Козин. – Киев: Наук. Думка, 1989. – 464 с.
- 2 Халдеев, Г.В. Структурная коррозия металлов / Г.В. Халдеев. – Пермь: ПГУ, 1994. – 473 с.
- 3 Киш, Л. Кинетика электрохимического растворения металлов / Л. Киш. – Москва: Мир, 1990. – 272 с.
- 4 Курило, И.И. Устойчивость продуктов анодного окисления сплава Co-Cu-Sn в кислых средах / И.И. Курило, И.М. Жарский // Весці нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 1. – С. 48–53.

УДК 536.521

А. Г. Сеньков, В. А. Фираго (БГУ, г. Минск)

КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕТОД ПИРОМЕТРИИ МЕТАЛЛОВ

Температура – одна из важнейших физических величин, характеризующих состояние вещества. На машиностроительных предприятиях измерение термодинамической температуры поверхности обрабатываемых деталей является необходимым условием контроля про-