

ЛИТЕРАТУРА

1. Холдеева О. А., Трухан Н. Н. // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 5. С. 460—483.
2. Мурашкевич А. Н., Лавицкая А. С. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2007. № 2. С. 5—11.
3. Мурашкевич А. Н., Алисиенок О. А., Лавицкая А. С., Жарский И. М. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2009. № 2. С. 16—19.
4. Пат. РБ № 11712. МПК В01J 21/00. Способ получения композита на основе оксидов титана и кремния // А. Н. Мурашкевич, А. С. Лавицкая. Заявл. 5.10. 2007. Оpubл. 22.12. 2008.
5. Мурашкевич А. Н., Лавицкая А. С., Баранникова Т. И., Жарский И. М. // ЖПС. 2008. Т. 75, № 5. С. 724—728.
6. Микущкина Ю. В., Шишмаков А. Б., Мацкевич В. В. и др. // Журн. неорг. химии. 2008. Т. 53, № 10. С. 667—1671.
7. Wallidge G. W., Anderson R., Mountjoy G. et al. // J. Mat. Sci. 2004. Vol. 39. P. 6743—6755.

УДК 666.1: 621.9.025.7.004.8

И. И. КУРИЛО, А. А. ЧЕРНИК,
И. М. ЖАРСКИЙ

НАЧАЛЬНАЯ СТАДИЯ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ТРОЙНОГО СПЛАВА Co—Cu—Sn

В настоящее время синтетические алмазные порошки находят применение в различных областях техники, в основном при изготовлении абразивного инструмента и паст. Для обработки твердых сплавов, природных строительных материалов, кварца, полупроводников на предприятиях нашей республики широко используется алмазный инструмент на основе сплавов меди, железа, кобальта.

Высокая стоимость синтетических алмазов, устойчивая потребность промышленности в алмазном сырье обуславливают необходимость разработки высокоэффективных технологий рекуперации алмазов из лома и отходов инструментального производства. Для этих целей наиболее перспективным является использование электрохимических методов, которые позволяют не только рекуперировать алмазы, но и извлекать металлические компоненты в виде катодных осадков и химических соединений, пригодных для дальнейшего использования.

Целью работы явилось исследование кинетики и механизмов начальной стадии анодного окисления в сернокислых растворах тройного сплава Co—Cu—Sn (Co — 87,7 %, Cu — 10,8 %, Sn — 1,5 %). Использование сернокислых электролитов является наиболее целесообразным с точки зрения технологичности и экологической безопасности: в растворах H₂SO₄ процессы анодного окисления сплава Co—Cu—Sn протекают с достаточно высокими скоростями и не сопровождаются образованием экологически опасных побочных продуктов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

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. При снятии стационарных поляризационных кривых электрод выдерживали в ячейке 5 мин до установления стационарного потенциала, а затем, сдвигая потенциал в сторону отрицательных или положительных значений с шагом в 25 мВ, через 1—2 мин фиксировали значение тока. Температурные режимы поддерживались с помощью термостата УТУ-2/77 с точностью $\pm 0,5$ °С. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод при температуре опытов. Все потенциалы, приведенные в работе, относятся к шкале нормального водородного электрода. Составы электролитов и условия проведения исследований приведены в тексте и подрисуночных подписях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хроновольтамперометрические исследования показали, что в 1 М H_2SO_4 процесс активного растворения электроотрицательной составляющей сплава Co—Cu—Sn протекает в области потенциалов 0,040—0,34 В (рис. 1, кривая 1). При потенциале $E = 0,42—0,43$ В достигается ток пассивации. В области потенциалов 0,43—0,64 В происходит процесс формирования пассивной оксидной 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

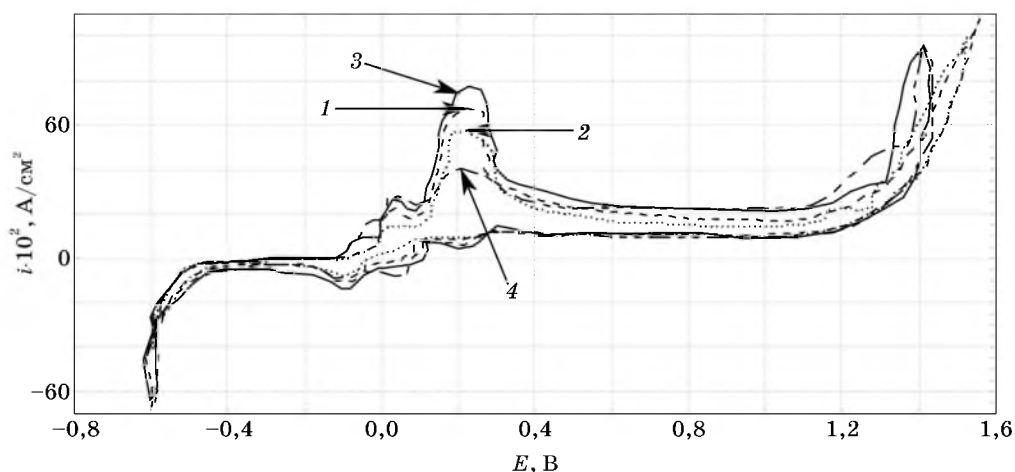


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы сплава Co—Cu—Sn :

1—3 — для образцов с обновленной поверхностью, 4 — для образца, предварительно анодно поляризованного при потенциалах активного анодного растворения. Состав электролита, моль/дм³: 1, 4 — H_2SO_4 1; 2 — H_2SO_4 1, NaCl 0,007; 3 — H_2SO_4 1, NaCl 0,045. Температура 20 °С. Скорость развертки 0,01 В/с

кривая имеет логарифмическую зависимость, определяемую перенапряжением процесса выделения кислорода.

Введение хлорид-ионов в 1 М H_2SO_4 сдвигает потенциал полной пассивации в область более положительных значений, повышая токи растворения и токи пассивации (рис. 1, кривая 2). Установлено, что отрицательное влияние Cl^- на скорость процесса ионизации металлов наблюдается при концентрации хлорид-ионов меньше критической ($0,01$ моль/дм³). Это, вероятно, объясняется тем, что анионы хлора 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 [1]. Кроме того, низкие концентрации ионов Cl^- способствуют образованию в сернокислых средах труднорастворимой соли $CuCl$, что подтверждается данными рентгенофазового анализа поверхности образцов. Образование $CuCl$ приводит к солевой пассивации анода. Выше критической концентрации Cl^- проявляется ускоряющее действие анионов на процесс анодного растворения сплава Co—Cu—Sn (рис. 1, кривая 3). Использование более высоких скоростей развертки потенциала в сульфат-хлоридных электролитах позволяет расщепить анодный пик на два, что свидетельствует о стадийном механизме анодного окисления.

Более высокие токи пассивации сплава Co—Cu—Sn при увеличении количества Cl^- в сернокислых растворах могут быть обусловлены вытеснением ионов OH^- хлорид-ионами с поверхности растворяющегося металла [2]. В результате образуются хлориды кобальта, которые обладают значительно большей растворимостью по сравнению с гидроксидами. Кроме того, при значительном содержании в электролите ионов Cl^- наблюдается растворение пассивной пленки соединений $Cu(I)$, что может быть связано с протеканием следующих процессов:



Селективный характер растворения компонентов сплава Co—Cu—Sn подтверждается потенциостатическими исследованиями образцов, предварительно анодно поляризованных при потенциалах активного анодного растворения (рис. 1, кривая 4) и гальваностатическими исследованиями сплава Co—Cu—Sn (рис. 2).

В ходе гальваностатических исследований установлено, что при анодной поляризации при потенциалах, превышающих стационарный, полное удаление электроотрицательного компонента с поверхности образца наблюдается при прохождении через межфазную границу одинакового количества электричества, так называемого «критического заряда». При увеличении плотности

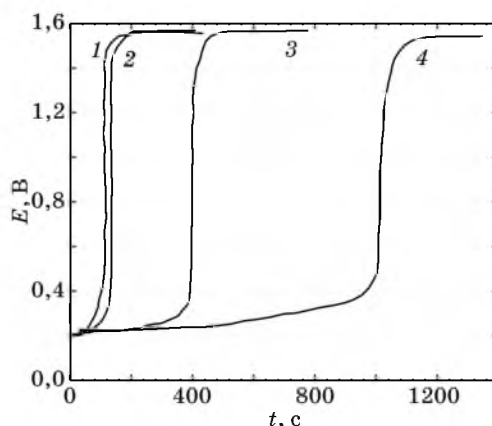


Рис. 2. Хроновольтамперметрические кривые сплава Co—Cu—Sn в 1 М H_2SO_4 .

Плотность тока, А/см²:

1 — 0,15; 2 — 0,10; 3 — 0,05; 4 — 0,02.

Температура 20 °С

тока его величина сохраняется неизменной и составляет 23—25 Кл/см² для Co—Cu—Sn.

Данную закономерность можно объяснить тем, что в процессе селективного растворения кобальта происходит формирование пористой структуры, обогащенной электроположительными компонентами. Это приводит к расширению области активного растворения, снижению анодных токов в области активного растворения кобальта и увеличению токов в области активного анодного растворения электроположительных компонентов сплава (рис. 1). Интенсификация гидродинамического режима не приводит к существенному увеличению скорости растворения электроотрицательной составляющей сплава, так как процесс главным образом контролируется нестационарной объемной диффузией частиц электролита и ионов металла в матрице.

Таким образом, можно предположить, что при увеличении степени развитости поверхности, селективное растворение сплава Co—Cu—Sn постепенно сменяется равномерным с потенциалобразующей реакцией окисления электроположительного компонента. Атомы меди и олова на поверхности растворяющегося сплава имеют повышенную активность, поэтому их растворение происходит при потенциалах, более отрицательных, чем равновесный потенциал чистых металлов.

При низкой поляризации электрода наблюдается осаждение меди в собственную фазу на поверхности растворяющегося сплава (псевдоселективное растворение). Кинетика анодного растворения сплава Co—Cu—Sn при этом контролируется стадией окисления более электроположительных компонентов.

Для изучения механизмов начальной стадии процесса анодного растворения в области бестокового потенциала был проведен анализ квазистационарных поляризационных кривых разряда и ионизации сплава в сернокислых средах (рис. 3, таблица). О процессе селективного растворения металлических составляющих сплава Co—Cu—Sn свидетельствует появление нескольких тафелевских участков на анодных стационарных поляризационных кривых в сульфатных и сульфат-хлоридных средах.

Тангенсы углов наклона и значения кажущихся коэффициентов переноса на первом участке поляризационных кривых для сплава Co—Cu—Sn в 1 М Н₂SO₄ характерны для гетерогенного процесса, включающего ряд химических стадий

Угловые коэффициенты катодных (b_k) и анодных (b_a) поляризационных кривых сплава Co—Cu—Sn и кажущиеся коэффициенты переноса катодного (α) и анодного (β) процессов

Состав электролита	Значение бесточного потенциала, В	Угловые коэффициенты		Кажущиеся коэффициенты переноса			
		b_k	b_a	α	β	$\alpha + \beta$	β/α
1М Н ₂ SO ₄	0,011	0,023	0,023	2,5	2,5	5	1
		0,023	0,074	2,5	0,8	3,3	0,33
		0,104	0,104	0,5	0,5	1	1
1М Н ₂ SO ₄ + + 0,03М Cl ⁻	—0,005	0,017	0,01				
		0,04	0,04	1,5	1,5	3	1

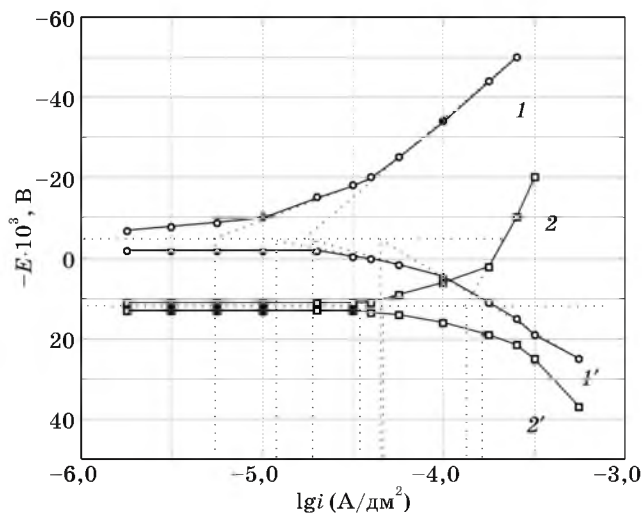
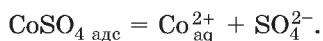
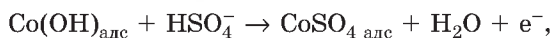
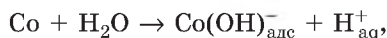
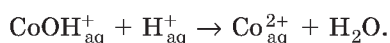
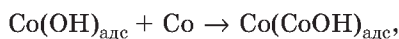


Рис. 3. Поляризационные кривые Co—Cu—Sn в сернокислом растворе:
1, 2 — катодные; 1', 2' — анодные. Состав электролита, моль/дм³: 1, 1' — H₂SO₄ 1, NaCl 0,028; 2, 2' — H₂SO₄ 1

с участием анионов [1]. На основании сходства кинетических параметров процессов, рассмотренных в работах [1, 2], процесс ионизации кобальтовой составляющей сплава можно представить следующим образом:

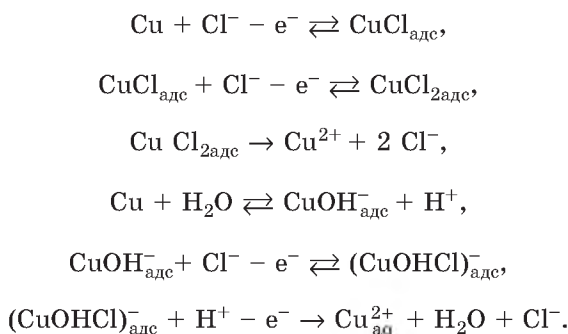


Учитывая предположение о том, что поверхностная концентрация ионов OH⁻ в кислых растворах может быть значительно больше объемной концентрации вследствие диссоциации молекул воды [3], адсорбированных на поверхности металла, процесс анодного растворения кобальта в кислых растворах можно представить следующим образом:



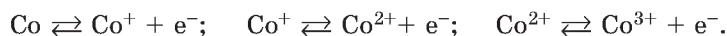
Другие анионы в той или иной степени способны вытеснять ионы OH^- с поверхности растворяющегося металла и тем самым снижать их каталитическое действие. При введении в сернокислый раствор ионов Cl^- углы наклона поляризационных кривых в области стационарного потенциала уменьшаются (рис. 3), что объясняется участием хлорид-ионов в электродных реакциях. Ингибирующее влияние Cl^- на скорость процесса ионизации электроотрицательного компонента сплава наблюдается при концентрации менее критической ($0,01$ моль/дм³). Это свидетельствует о преобладании гидроксидного механизма ионизации кобальта в соответствии с приведенными выше реакциями.

Выше критической концентрации преобладает неpassивационный хлоридный механизм. Это приводит к увеличению скорости анодного растворения сплава в соответствии с реакциями [2]:



Кинетические параметры второго участка поляризационных кривых для сплава Co—Cu—Sn в растворе H_2SO_4 характеризуют трехстадийный электродный процесс, о чем свидетельствует значение $(\alpha + \beta)$, равное 3,3. Можно предположить, что в этом случае протекает процесс окисления активных металлов до трехвалентного состояния. При этом замедленной является стадия отщепления первого электрона ($\beta/\alpha = 1/3$).

Третий участок кривых разряда-ионизации для сплава Co—Cu—Sn ($\alpha + \beta = 1$ и $\beta/\alpha = 1$) характеризует либо одностадийную одноэлектронную реакцию, либо, что более вероятно, трехэлектронный процесс с замедленной стадией переноса второго электрона, протекающий по схеме:



В сульфатно-хлоридных растворах ионизация электроотрицательной составляющей сплава Cu—Sn—Co протекает с участием трех электронов ($\alpha + \beta = 3$). Равенство угловых коэффициентов катодных и анодных поляризационных кривых $b_a = b_k = 0,04$ и отношение $\beta/\alpha = 1$ свидетельствуют о том, что замедленной является вторая стадия. Предложенные схемы анодного растворения сплавов на основе металлов группы железа согласуются с данными рентгенофазового анализа поверхности образцов, анодно поляризованных при потенциалах активного растворения. Установлено, что в состав фазовых пассивных пленок входят эвтектид CuSn , оксиды, гидроксиды, соли кобальта и меди: Co , CoO , Co_3O_4 , CoOOH , CoSO_4 , Cu_2O , CuO , CuSO_4 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили установить, что на начальной стадии анодного растворения сплава Co—Cu—Sn в сернокислых растворах наблюдается процесс селективного растворения кобальта и накопление на поверхности образца меди и олова.

Процесс ионизации кобальтовой составляющей сплава протекает в области потенциалов 0,040—0,34 В. В области потенциалов, близких к бестоковому, электрохимическое окисление кобальта протекает в три стадии при участии трех электронов с замедленной стадией отщепления первого электрона и включает ряд предшествующих химических стадий с участием анионов. При смещении потенциала в положительную область протекает одностадийный одноэлектронный процесс, соответствующий, вероятно, окислению ионов промежуточной валентности. Существенное увеличение скорости процесса наблюдается при введении в сернокислый электролит ионов-депассиваторов более 0,01 моль/дм³. При значительном развитии поверхности лимитирующей стадией процесса ионизации кобальтовой составляющей сплава является нестационарная объемная диффузия электролита и ионов металла в пористой матрице из электроположительных компонентов.

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. Улиг Г. Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Г. Г. Улиг, Р. У. Реви. Ленинград: Химия, 1989. 455 с.

УДК 541.34

**Г. А. БРАНИЦКИЙ, Т. А. АЗАРОВА, В. Г. СОКОЛОВ,
Н. Б. БЕЛЯСОВА, Л. И. АНТОНОВСКАЯ,
Т. Н. КАМЕНСКАЯ, С. М. АЗАРОВ, В. Н. МАКАТУН, В. А. ТАРАСЕВИЧ**

АНТИМИКРОБНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ С ПЛЕНОЧНЫМИ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИМИ СТРУКТУРАМИ

ВВЕДЕНИЕ

Серебро и некоторые его соединения относятся к числу наиболее эффективных средств защиты человека от бактериального воздействия, и в этой связи понятны причины, по которым они включаются в состав самой различной потребительской продукции [1]. В нашей предыдущей работе [2] показана принципиальная возможность придания микробицидных свойств фильтрующим поверхностям алюмосиликатных материалов (формирование нанодисперсных осадков серебра на пленочном носителе-связке TiO₂), которая может быть реа-