

УДК 544.653.22

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВОЛЬФРАМА С РАЗЛИЧНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ СТРУКТУРОЙ В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Березина С.Л., Горячева В.Н., Двуличанская Н.Н., Ермолаева В.И., Слынько Л.Е.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, e-mail: sberezina2008@yandex.ru

В работе представлены результаты изучения анодного поведения технического пруткового вольфрама (99,99%) и образцов вольфрама, полученных восстановлением его гексафторида из газовой фазы. В качестве рабочих применялись водные растворы щелочи разной концентрации. Поляризационные измерения проводились в потенциодинамическом режиме. Исследована взаимосвязь поверхностной структуры с вольт-амперными характеристиками, выявлено различие в характере анодных кривых. Изучено влияние концентрации водного раствора NaOH на электрохимическую активность образцов. Установлено, что с повышением концентрации щелочи электрохимическая активность образцов возрастает, что отмечается на кривых смещением электродных потенциалов в сторону отрицательных значений и возрастанием максимумов тока. Полученные данные расширяют представления об электрохимическом поведении вольфрама и могут быть учтены при определении оптимальных характеристик анодного процесса.

Ключевые слова: вольфрам, электродный потенциал, поляризационные кривые, анодное растворение, плотность тока

ANODIC BEHAVIOR OF TUNGSTEN WITH DIFFERENT SURFACE STRUCTURE IN ALKALINE ELECTROLYTE

Berezina S.L., Goryacheva V.N., Dvulichanskaya N.N., Ermolaeva V.I., Slynko L.E.

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, e-mail: sberezina2008@yandex.ru

The paper presents the results of studying the anodic behavior of technical tungsten rod (99.99%) and samples of tungsten obtained by reduction of its hexafluoride from the gaseous phase. As working solutions were used aqueous alkali liquor of different concentrations. Polarization studies were conducted in the potentiodynamic mode. The interrelations of the surface structure and a current-voltage characteristic were investigated and a difference in the nature of the anodic curves is revealed. The influence of the concentration of the aqueous NaOH solution on the electrochemical activity of the samples also determined. It is established that increasing concentration of alkali increases electrochemical activity of the samples, which is marked on the curves as the shift of electrode potentials towards negative values and the increase of the maximum current. The findings extend the understanding of the electrochemical behavior of tungsten and can be taken into account in determining the characteristics of an optimal anode process.

Keywords: technical tungsten, electrode potential, polarization curves, anodic dissolution, current density

Вольфрам, являясь наиболее тугоплавким металлом, имеет высокие показатели прочности и самый низкий среди металлов коэффициент сжимаемости. Сплавы вольфрама относятся к материалам с высокими эксплуатационными характеристиками (тугоплавкость, жаропрочность, твердость, конкурентоспособность при высоких температурах по отношению к другим материалам) и представляют интерес для многих стратегически важных производств.

Анодное растворение металлов широко применяется в современных технологиях. При формообразовании изделий из сплавов вольфрама, трудно обрабатываемых механически, основным методом является электрохимическая размерная обработка, определение оптимальных режимов которой требует проведения экспериментальных исследований [5, 8, 11].

Экспериментальные исследования выявляют влияние потенциала конденсированной фазы, pH, состава, температуры,

скорости перемешивания электролита и некоторых других факторов на характер процессов и их вольт-амперные характеристики. Электрохимические процессы в своём большинстве многостадийны, возможность их протекания определяется термодинамическими и кинетическими характеристиками. Электрохимическая активность вольфрама и его сплавов является специфичной и определяется не в последнюю очередь исходным состоянием обрабатываемой поверхности, свойства которой могут меняться в достаточно широком диапазоне [1]. В этом случае получение экспериментальных данных является отдельной задачей, решение которой позволяет определить оптимальные характеристики анодного процесса.

Материалы и методы исследования

В работе изучалось влияние состояния поверхностной структуры вольфрама на характер анодного растворения.

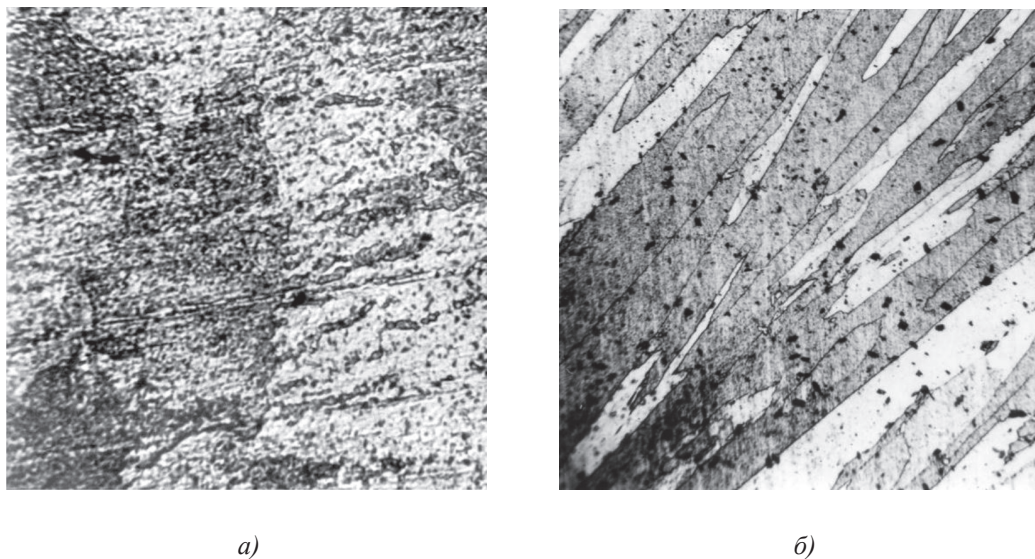
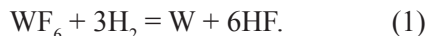


Рис. 1. Исходные микроструктуры поверхности образцов: а) пруткового вольфрама; б) вольфрама, полученного восстановлением гексафторида из газовой фазы

В качестве исследуемых материалов применялись образцы вольфрама, полученные разными методами, с разной исходной микроструктурой поверхности (рис. 1), – технический прутковый вольфрам (99,99%) и вольфрам, полученный из газовой фазы восстановлением гексафторида водородом по реакции



В качестве электролитов применялись водные растворы NaOH разной концентрации.

Измерение электродных потенциалов и регистрация анодных кривых проводились при $T = 298 \text{ K}$ с использованием потенциостата П-5847М. Кривые записывались с помощью двухкоординатного потенциометра КСП-4 в потенциодинамическом режиме со скоростями развертки потенциала 80 мВ/с и 40 мВ/с; интервал потенциостатирования составлял 4 В.

В качестве рабочих электродов применялись образцы вольфрама с изолированными боковыми и рабочей торцевой поверхностью площадью 0,6–0,8 см². Перед измерениями рабочая поверхность шлифовалась, полировалась, обезжиривалась и промывалась в бидистиллате.

Электроды помещались в электрохимическую ячейку из молибденового стекла с разделенными анодным и катодным пространствами. В качестве катода использовался платиновый электрод, в качестве электрода сравнения – насыщенный хлоридсеребряный. Значения потенциалов пересчитывались по отношению к нормальному водородному электроду.

Для оценки состояния поверхности электродов после анодной поляризации использовался профилограф-профилометр модели 201.

Результаты исследования и их обсуждение

Приводимые в литературных источниках значения стационарных потенциалов вольфрама в водном растворе 1М NaOH

варьируются от –315 мВ до –420 мВ, что может быть связано с различиями в состоянии поверхности электрода и степени ее воспроизводимости при подготовке к измерениям [7, 10, 12].

С момента погружения исследованных образцов в растворы щелочи наблюдается незначительный сдвиг стационарных потенциалов в сторону менее отрицательных величин. Сравнительное время установления постоянных значений $E_{\text{ст}}$ в растворах разной концентрации отличается несущественно. С повышением концентрации щелочи $E_{\text{ст}}$ смещаются в область отрицательных значений (табл. 1, 2).

Таблица 1
Зависимость $E_{\text{ст}}$ пруткового вольфрама от концентрации NaOH

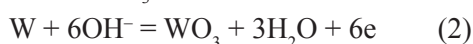
№ п/п	C, моль/л	$E_{\text{ст}}$, мВ
1	10 М	– 540
2	5 М	–490
3	1 М	–410

Таблица 2
Зависимость $E_{\text{ст}}$ гексафторидного вольфрама от концентрации NaOH

№ п/п	C, моль/л	$E_{\text{ст}}$, мВ
1	10 М	–570
2	5 М	–540
3	1 М	–520

При анодной поляризации вольфрама непосредственный переход ион-атомов из металлической решетки в раствор в виде катионов не происходит, ионизация осуществляется через образование поверхностных оксидных пленок.

Образование оксидов происходит за счет окисления вольфрама кислородом в составе гидроксид-ионов, промежуточным продуктом является WO_3

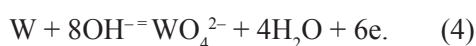


Высшие оксиды вольфрама частично химически растворяются в щелочи с подкислением прианодного пространства



образующиеся вольфраматы являются устойчивыми при pH = 8 и выше.

В обобщенном виде анодное растворение вольфрама в щелочи можно представить как



В процессе анодной поляризации на активных участках анода, роль которых выполняют границы зерен, поверхностные дефекты, формируется неравномерный оксидный слой (рис. 2).

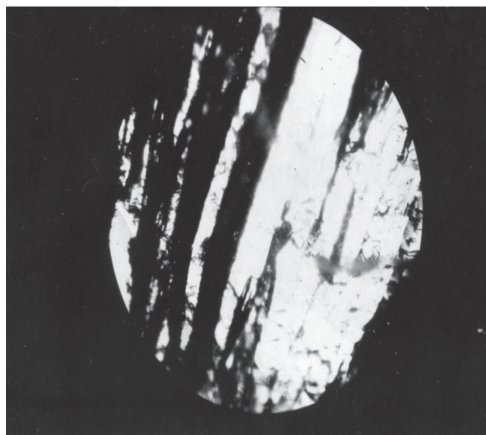
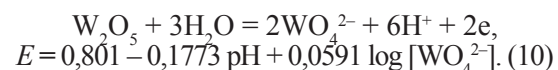
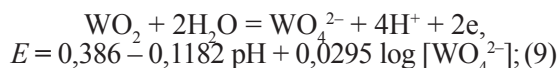
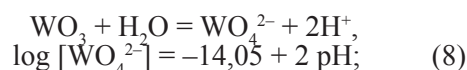
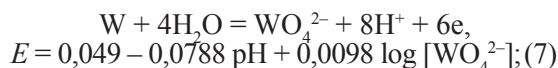
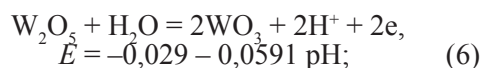
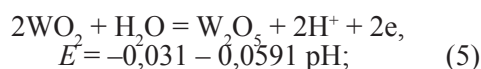


Рис. 2. Микрофотография поверхности пруткового вольфрама в процессе анодного растворения при фиксированном потенциале

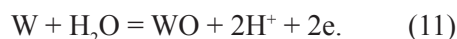
В силу поливалентности вольфрама, исходя из электронного строения, термодинамически вероятно его окисление через образование оксидов промежуточных валентностей [3]. Уточнение о составе образующихся оксидов (WO_2 , W_2O_5 , WO_3) возможно при сопоставлении термодинамических значений редокс-потенциалов E со

значениями потенциалов на участках экспериментальной анодной кривой.

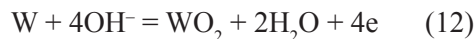
Некоторым из возможных равновесий вольфрама [4, 6, 9] соответствуют, с учетом влияния pH среды (диаграмма Пурбэ), значения E :



Результаты сравнения потенциалов (рис. 3, кривая 3) с термодинамически рассчитанными показывают, что при $E > -0,13$ В возможно образование оксида WO



Реакция образования оксида WO_2



малореализуема, расчетное значение потенциала $E = -0,982$ В значительно отрицательнее, чем значение $E_{ст}$ пруткового вольфрама в однонормальной щелочи. Однако в работе [2] отмечается, что в водном растворе щелочи вблизи стационарного потенциала на поверхности вольфрама имеется полупроводниковый оксид WO_2 с избытком катионных вакансий и проводимостью р-типа. Анодная поляризация способствует переносу вольфрама из объема металла в поверхностный слой и заполнению катионных вакансий; при потенциале пассивации формирующаяся пленка проходит через бездефектный эквимолекулярный состав. В пассивной области формируется нестехиометрический оксид WO_3 с избыточной концентрацией анионных вакансий, являющийся полупроводником n-типа.

На потенциодинамических анодных кривых, полученных для пруткового вольфрама при разных концентрациях щелочи (скорость развертки 80 мВ/с), отмечаются области активного растворения, пассивации и глянцеваания (рис. 3). В интервале потенциалов от стационарного до +0,35В (рис. 3, кривая. 3) происходит рост анодно-

го тока, при дальнейшем облагораживании потенциала активность образца снижается за счет уменьшения активных участков поверхности по мере образования оксидной пленки. В результате электрод частично пассивируется; величина плотности тока, рассчитанная исходя из активной поверхности вольфрамового электрода, оказывается меньше истинной.

Уменьшение скорости развертки потенциала до 40 мВ/с не меняет характера анодных кривых. При этом высота пика максимального тока снижается примерно на 15 мА (с 75 мА до 60 мА) при незначительном смещении потенциала в положительную сторону. Наблюдаемые явления связаны с облегчением условий для формирования пассивирующей пленки и сокращения площади активных участков поверхности.

При достижении потенциала пассивации устанавливается практически постоянное значение анодного тока. Оксидная пленка препятствует дальнейшему окислению вольфрама, не является полностью пассивирующей и частично химически растворяется в щелочи. В данном случае характер разрушения оксидной пленки приводит к сглаживанию микронеровностей поверхности и созданию условий для электрохимического полирования – в результате анодной поляризации поверхность образцов становится блестящей.

При разных скоростях развертки в области высоких анодных потенциалов (в пределах интервала развертки 4 В от стационарного значения), выделение газообразного кислорода и переход вольфрама в транспассивное состояние не наблюдается.

Как видно из рис. 3, повышение концентрации щелочи активирует растворение вольфрама, что отмечается уменьшением значений стационарных потенциалов и смещением величины перенапряжения и плотности анодного тока. Максимальная электрохимическая активность проявляется в 10 М NaOH и снижается при переходе к 5 М NaOH и 1 М NaOH. При потенциале $E_a = -0,35\text{В}$ анодный ток в 10 М NaOH примерно на 10 мА больше, чем в 5 М NaOH, и на 30 мА – чем в 1 М NaOH. С ростом поляризации электрода эта разница увеличивается и составляет при $E_a = +0,25\text{В}$ 180 мА и 290 мА соответственно.

На анодных кривых для фторидного вольфрама (рис. 4) также определяются участки активного растворения, пассивации, в результате поляризации наблюдается эффект гляцевания. Сравнительной особенностью кривых является их сглаживание, отсутствие выраженных пиков анодного тока в области потенциалов, предшествующих пассивации, широкие площадки предельного тока. С повышением концентрации щелочи процесс активируется, стационарные потенциалы и максимумы тока смещаются в область отрицательных значений. Наибольшая электрохимическая активность проявляется в растворе 10 М NaOH, максимум тока достигается при меньшем значении поляризации. Разница в смещении анодных потенциалов в положительную сторону при уменьшении концентрации щелочи от 10 М NaOH к 5 М NaOH и 1 М NaOH в области максимальных токов составляет около 200 мВ и 300 мВ.

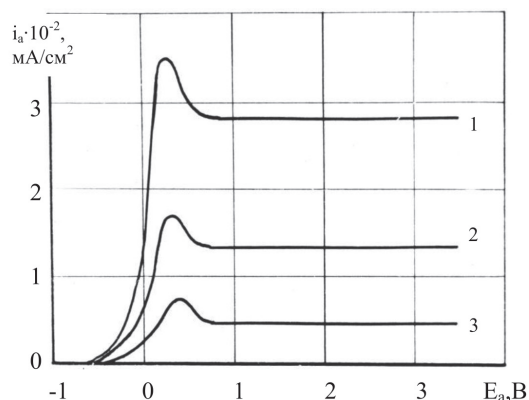


Рис. 3. Анодные потенциодинамические кривые (80 мВ/с) для пруткового вольфрама в водных растворах NaOH: 1 – 10 М NaOH; 2 – 5 М NaOH; 3 – 1 М NaOH

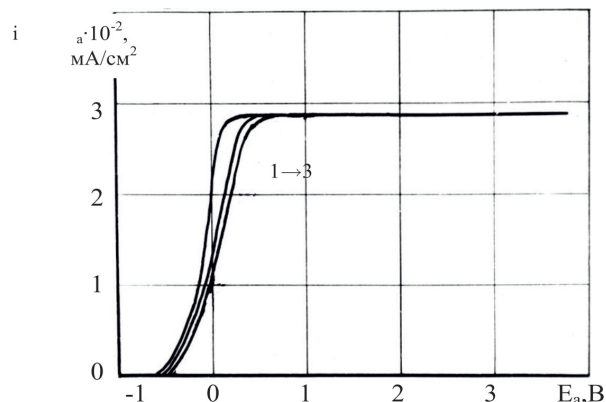


Рис. 4. Анодные потенциодинамические кривые (80 мВ/с) для фторидного вольфрама в водных растворах NaOH: 1 – 10 М NaOH; 2 – 5 М NaOH; 3 – 1 М NaOH

Для кривых характерны высокие значения предельных токов, сопоставимые со значением для кривой 1 рис. 3, электрод экранируется слоем высшего оксида WO_3 , образующегося по реакции (2), равновесный потенциал которой $E = -0,09$ В. Установившаяся величина предельного тока не зависит от концентрации щелочи, мелкозернистая направленно ориентированная поверхностная структура способствует более интенсивному и равномерному окислению поверхности.

Для оценки шероховатости поверхности анодно поляризованных образцов определялся параметр R_z . Для пруткового вольфрама значение параметра R_z составляет 0,8 мкм, для фторидного 0,54 мкм, – образование более равномерной пассивирующей пленки приводит к уменьшению шероховатости и улучшению качества электрополирования.

Выводы

На основании полученных экспериментальных данных сделаны следующие выводы. Установлен характер анодных кривых для образцов вольфрама с разной поверхностной структурой. При имеющихся различиях на кривых отмечаются области активного растворения, пассивации и глянецвания, с увеличением pH раствора анодный процесс активизируется. Анодная активность образцов определяется соотношением конкурирующих процессов растворения вольфрама и образования оксидных пленок; транспортные характеристики пленки пассивирующего оксида определяют величину предельного тока и создают условия для электрополи-

рования поверхности. Различия в поверхностной структуре образцов приводят к разным значениям параметра R_z – мелкозернистая структура фторидного вольфрама способствует более интенсивному и равномерному окислению поверхности и уменьшению ее шероховатости.

Список литературы

1. Амирханова Н.А. Влияние ультрамелкозернистой структуры вольфрама на высокоскоростное анодное растворение в сравнении с крупнозернистым состоянием / Н.А. Амирханова, П.А. Белов, А.Р. Ганеев // Вестник УГАТУ. – 2012. – Т. 16. – С. 74–76.
2. Атанасянц А.Г. Анодное поведение металлов. – М.: Металлургия. – 1989. – 151 с.
3. Баешов А.Б. Растворение вольфрама в щелочной среде при поляризации нестационарными токами / А.Б. Баешов, У.А. Абдувалиева, М.Ж. Журинов // Известия НАН. Серия химическая. – 2007. – № 4. – С. 3–6.
4. Васько А.Т. Электрохимия вольфрама / А.Т. Васько. – Киев: Техника, 1969. – 164 с.
5. Волков Ю.С. Электрофизические и электрохимические процессы обработки материалов. – СПб.: Лань, 2016. – 396 с.
6. Волков А.И. Справочник по электрохимии / А.И. Волков, А.А. Черник. – М.: Книжный Дом Литера Гранд, 2017. – 128 с.
7. Дикусар А.И. О механизме ограничений при растворении вольфрама в щелочных растворах // Электрохимия. – 1980. – Т. 16. – С. 1553–1557.
8. Киселев М.Г. Электрофизические и электрохимические способы обработки материалов / М.Г. Киселев, Ж.А. Мрочек, А.В. Дроздов. – М.: Новое знание, 2014. – 400 с.
9. Металлы и сплавы. Справочник / Под ред. Солнцева Ю.П. – Санкт-Петербург: Професионал. – 2003. – 268 с.
10. Поздеева А.А. Электрохимическое поведение вольфрама в кислых и щелочных средах. Природа и состав анодных оксидных пленок / А.А. Поздеева, Э.И. Антоновская, А.М. Сухотин // Труды. ГИПХ. – Л.: Химия, 1970. – Вып. 66. – С. 75–93.
11. Электрохимическая размерная обработка металлов и сплавов. Проблемы теории и практики / О.И. Невский, В.М. Бурков, Е.П. Гришина и др. Иваново.: Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – 2006. – 282 с.
12. Anik M., Osseo-Asare K. Effect of pH on the Anodic Behavior of Tungsten // J. of The Electrochemical Society. – 2002. – № 149. – P. 224–233.