

Электроосаждение дисперсного сплава железо-никель при стационарных и нестационарных электрических режимах

В.Т. Фомичев, А.В. Савченко, Г.П. Губаревич

Волгоградский государственный технический университет

Аннотация: Изучен процесс электроосаждения сплава железо-никель при стационарном и нестационарном электрических режимах. Исследовано влияние периодических токов различных форм и параметров на скорость выделения компонентов сплава, его состав, а также выход по току сплава.

Ключевые слова: сплав железо-никель, плотность тока, выход по току.

Введение

Порошковая металлургия является быстро развивающимся технологическим методом производства металлокерамических изделий. Порошковая металлургия получила широкое развитие как метод производства материалов и готовых изделий [1 - 7].

Свойства порошков, особенно структура, зависят в большей степени от способов их получения. Среди способов получения металлических порошков находит все большее промышленное распространение электролитический метод. Электролитический метод получения порошков обычно позволяет получить продукт высокой технической чистоты с превосходной прессуемостью и спекаемостью [8 - 10].

Характерная особенность получения электролитических порошков - большое число переменных факторов, которыми можно варьировать для регулирования процесса. К этим фактора относятся условия процесса электролиза: состав, концентрация солей, рН электролита, температура, плотность тока и т.д. Однако получение дисперсных металлов заданных физико-механических свойств возможно осуществлять чисто электрическим путем, то есть путем изменения только лишь электрического режима питания электролизной ванны, причем из электролитов наиболее простого состава, что более удовлетворяет требованиям производства.

В связи с этим была поставлена задача исследовать закономерность осаждения сплавов железо-никель периодическим током, показать возможность получения указанных металлов нестационарным электролизом и его преимущества перед электроосаждением постоянным током.

Изучение закономерностей при совместном разряде ионов различных металлов с целью получения сплавов металлов имеет большое значение. Электролитический способ получения сплавов позволяет осаждать на катоде покрытия, обладающие разнообразными свойствами. Этим способом возможно получение антифрикционных, антикоррозионных, жаростойких сплавов.

В работе была изучена возможность получения дисперсных сплавов железо-никель.

Электроосаждение сплава железо-никель

С целью изучения кинетики электроосаждения железоникелевого сплава использовался электролит для получения никелевого порошка [11], в который были дополнительно введены сульфат железа и аскорбиновая кислота. Аскорбиновая кислота препятствует переходу двухвалентного железа в трехвалентное [12]. Для исследования использовался электролит состава: 0,5 моль/л $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, 0,25 моль/л $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, 25 г/л NH_4Cl , 100 г/л NaCl , 1 г/л аскорбиновая кислота. Водородный показатель pH поддерживался на уровне 2,9 – 3 периодическим введением серной кислоты. В качестве катода была использована медь, предварительно покрытая сплавом из исследуемого электролита. Аноды – комбинированные, состоящие из железных и никелевых полос при соотношении площадей железа и никеля, равном 4:1. Представляло интерес выяснить кинетические особенности катодного процесса в этом электролите. Катодная поляризация электроосаждения железа, никеля и сплава железо-никель с использованием постоянного тока представлены на рис. 1. Предельная плотность тока при

электроосаждении никеля (кривая 2) в данном случае составляет примерно 1 А/дм^2 , в случае осаждения сплава небольшой перегиб на поляризационной кривой соответствует плотности тока, равной $4,5 \text{ А/дм}^2$ (кривая 1). Таким образом, процесс разряда ионов никеля при электроосаждении сплава будет происходить при плотностях тока, значительно превосходящих предельную плотность тока для никеля.

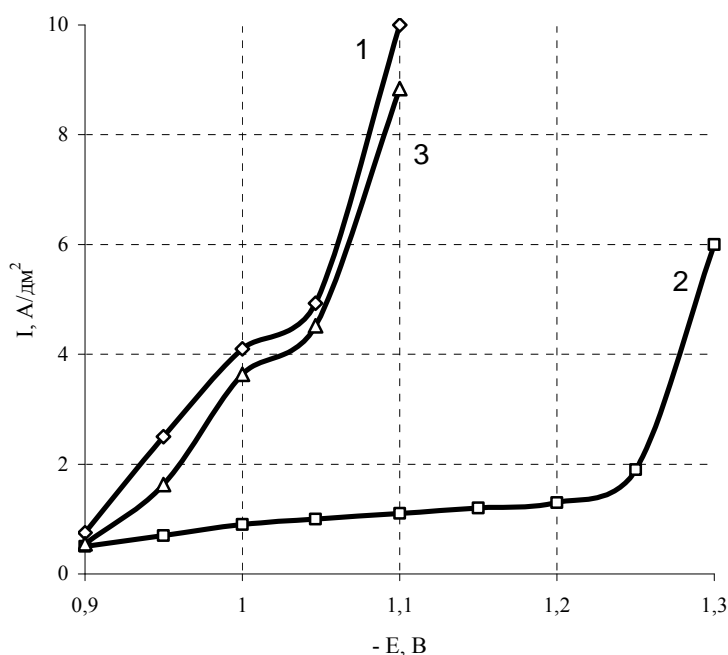


Рис. 1. - Зависимость потенциала катода (E, В) от плотности тока (I, А/дм²) в электролитах состава: 1 – 0,5 моль/л FeSO₄×7H₂O, 0,25 моль/л NiSO₄×7H₂O, 25 г/л NH₄Cl, 100 г/л NaCl, 1 г/л аскорбиновой кислоты; 2 – 0,25 моль/л NiSO₄×7H₂O, 25 г/л NH₄Cl, 100 г/л NaCl, 1 г/л аскорбиновой кислоты; 3 – 0,5 моль/л FeSO₄×7H₂O, 25 г/л NH₄Cl, 100 г/л NaCl, 1 г/л аскорбиновой кислоты. Температура электролита 25 °С, pH = 3,0

Электроосаждение сплава железо-никель является примером сопряженных систем при совместном восстановлении ионов железа и никеля на катоде. Равновесный потенциал никеля намного положительней, чем равновесный потенциал железа. Однако кривая, характеризующая совместное восстановление ионов никеля и водорода, расположена в более

отрицательной области потенциалов, чем поляризационная кривая, полученная в тех же условиях из железного электролита. Это связано с тем, что выделение никеля сопровождается значительно большим перенапряжением, чем разряд ионов никеля.

О скорости протекания электрохимических процессов при восстановлении каждого из металлов при совместном разряде ионов судят на основании расположения суммарной поляризационной кривой относительно поляризационных кривых при раздельном разряде ионов. Таким образом, анализируя взаимное расположение поляризационных кривых на рис. 1, можно считать, что разряд ионов никеля облегчается, а восстановление ионов железа затрудняется.

Однако суммарная кривая отражает скорость протекания одновременно трех различных реакций (разряд ионов никеля, железа и водорода) и, таким образом, на основании взаимного расположения суммарной кривой и кривых при раздельном восстановлении ионов, нельзя судить об изменении скоростей разряда ионов, а также об их взаимном влиянии на разряд. Для выявления указанных закономерностей и установления скорости разряда ионов при совместном и раздельном восстановлении был выбран участок потенциалов от 0,925 до 1,040 В, в котором были определены доли тока, идущие на процессе восстановления ионов никеля и железа. Сопоставление скоростей разряда ионов и железа при раздельном и совместном разряде (рис.2) показывает нарушение закономерностей, которые не могут быть в случае несопряженных систем. Скорость восстановления ионов железа совместно с никелем не увеличивается, а уменьшается. Разряд ионов никеля при малых плотностях тока затрудняется при совместном осаждении. При более высоких плотностях тока (выше 0,6 А/дм²) разряд ионов никеля при совместном восстановлении несколько облегчается.

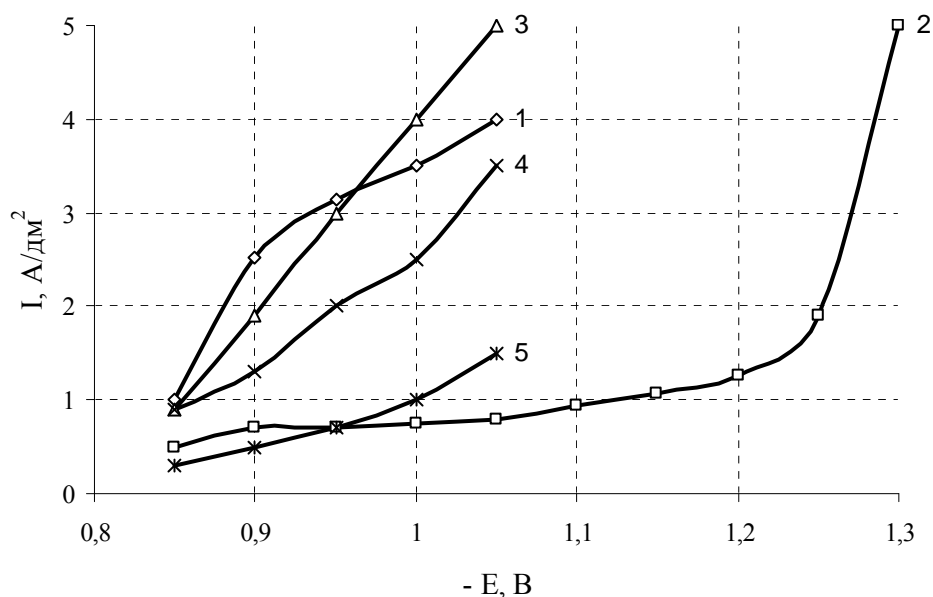


Рис. 2. - Зависимость скорости восстановления ионов никеля и железа от потенциала электрода. Температура электролита 25 °С, рН = 3,0.

- 1 – скорость разряда Fe^{2+} при электроосаждении железа;
- 2 – скорость разряда Ni^{2+} при электроосаждении никеля;
- 3 – скорость совместного соосаждения Fe^{2+} и Ni^{2+} ;
- 4 – скорость осаждения Fe^{2+} при электроосаждении сплава Fe-Ni;
- 5 - скорость осаждения Ni^{2+} при электроосаждении сплава Fe-Ni

Изменение скоростей разряда ионов железа и никеля при совместном и раздельном восстановлении свидетельствует о том, что имеет место взаимное влияние одновременно идущих реакций, которые являются сопряженными. Наблюдаемое торможение скорости разряда при совместном разряде никеля и железа [13] объясняется ингибирующим действием чужеродных частиц, адсорбированных на поверхности электрода.

В работе проводились исследования электроосаждения сплава железо-никель с использованием периодических токов. На рис. 3 представлены данные по изучению среднего значения потенциала электрода от средней плотности тока при различных формах и параметрах периодического тока

при электроосаждении сплава железо-никель. Кинетика электроосаждения изучалась в гальваностатическом режиме.

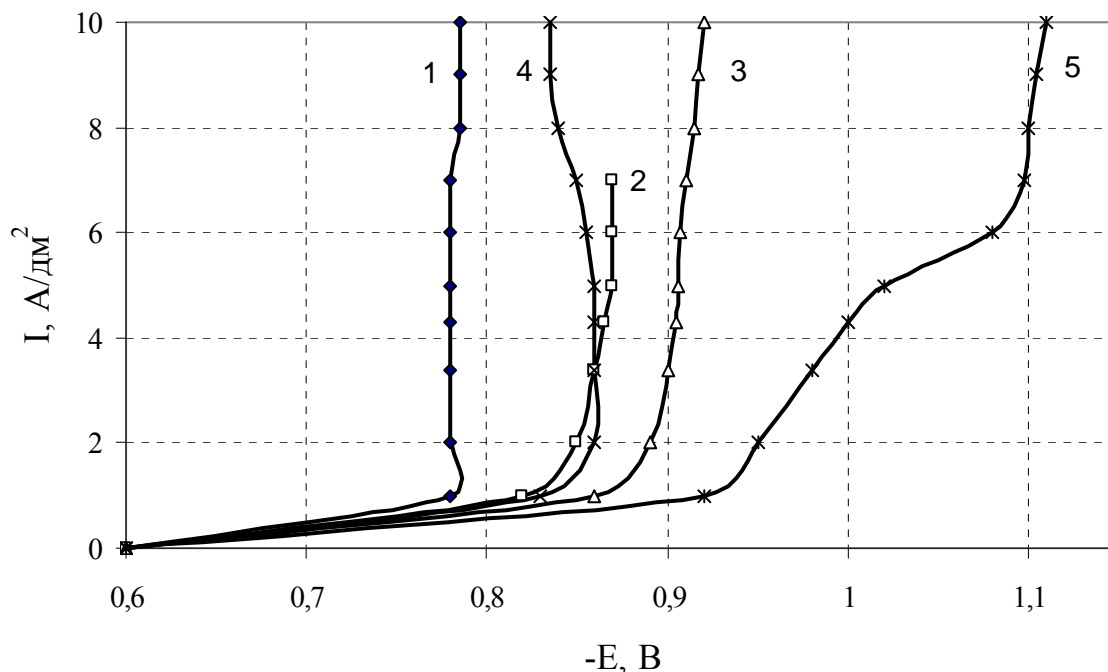


Рис. 3. - Зависимость среднего значения потенциала электрода от средней плотности тока при электроосаждении сплава железо-никель из электролита: 0,5 моль/л $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, 0,25 моль/л $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, 25 г/л NH_4Cl , 100 г/л NaCl , 1 г/л аскорбиновой кислоты. Температура электролита 25 °С, рН = 3,0.

Форма тока: 1 – $I_{\text{пр}}/I_{\text{обр}} = 2$; 2 - $I_{\text{пр}}/I_{\text{обр}} = 2$, $\tau_{\text{пр}} = T/2$, $\tau_{\text{обр}} = T/4$; 3 - $I_{\text{пр}}/I_{\text{обр}} = 2$, $\tau_{\text{пр}} = T/2$, $\tau_{\text{обр}} = T/8$; 4 - $I_{\text{пр}}/I_{\text{обр}} = 2$, $\tau_{\text{пр}} = T/4$, $\tau_{\text{обр}} = T/8$; 5 – постоянный ток

Отмечено некоторое смещение среднего значения потенциала за период в область более электроположительных значений потенциала, причем с увеличением продолжительности обратного импульса от $T/8$ (кривая 3) до $T/2$ (кривая 1) это «облагораживание» потенциала возрастает.

Экспериментальные данные по изучению выхода по току железо-никелевого сплава представлены на рис. 4. Наблюдается некоторое снижение выхода по току при использовании периодического тока относительно постоянного. Такое явление объясняется тем, что при анодной поляризации

на электроде выделяется некоторое количество кислорода, который действует как деполяризатор, облегчая разряд ионов водорода и, таким образом, снижает выход металла по току [13, 14].

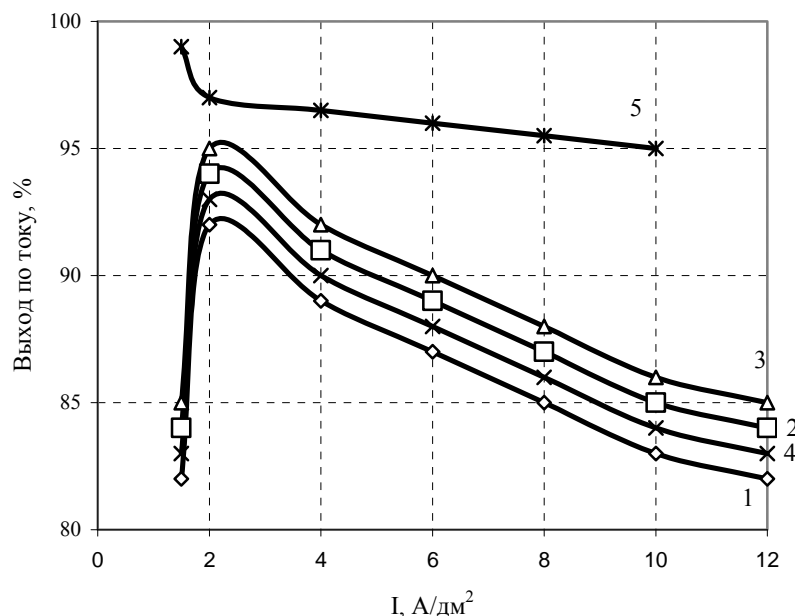


Рис. 4.- Зависимость выхода по току сплава железо-никель от плотности тока из электролита: 0,5 моль/л $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, 0,25 моль/л $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, 25 г/л NH_4Cl , 100 г/л NaCl , 1 г/л аскорбиновой кислоты. Температура электролита 25 °С, pH = 3,0.
Форма тока: 1 – $I_{\text{пр}}/I_{\text{обр}} = 2$; 2 - $I_{\text{пр}}/I_{\text{обр}} = 2$, $\tau_{\text{пр}} = T/2$, $\tau_{\text{обр}} = T/4$; 3 - $I_{\text{пр}}/I_{\text{обр}} = 2$, $\tau_{\text{пр}} = T/2$, $\tau_{\text{обр}} = T/8$; 4 - $I_{\text{пр}}/I_{\text{обр}} = 2$, $\tau_{\text{пр}} = T/4$, $\tau_{\text{обр}} = T/8$; 5 – постоянный ток

Количество железа в сплаве определялось объемным методом. Данные по определению процентного содержания железа в электролитическом железо-никелевом сплаве представлены на рис. 5. Как видно из рисунка, содержание железа в сплаве зависит от плотности тока и от применяемой формы периодического тока. Минимальное количество железа содержится в осадках, полученных при постоянном токе и максимальное - при периодическом токе с обратным импульсом ($I_{\text{пр}} / I_{\text{обр}} = 2$). При увеличении плотности тока содержание железа в сплаве уменьшается, а

содержание никеля увеличивается. Данные по анализу содержания железа в сплаве (рис. 5) подтверждают сказанное.

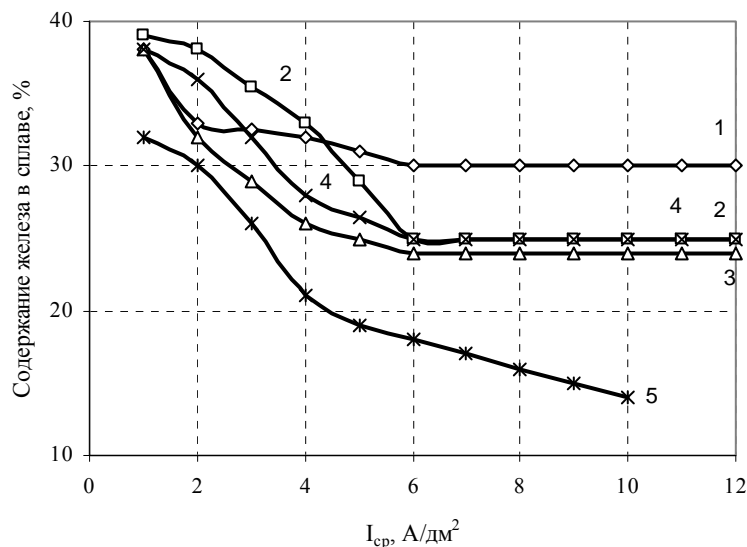


Рис. 5. Зависимость процентного содержания железа в сплаве железо-никель от средней плотности тока (A/dm^2), полученного из электролита: 0,5 моль/л $FeSO_4 \times 7H_2O$, 0,25 моль/л $NiSO_4 \times 7H_2O$, 25 г/л NH_4Cl , 100 г/л $NaCl$, 1 г/л аскорбиновой кислоты.

Температура электролита 25 °С, pH = 3,0.

Форма тока: 1 – $I_{пр}/I_{обр} = 2$; 2 – $I_{пр}/I_{обр} = 2$, $\tau_{пр} = T/2$, $\tau_{обр} = T/4$; 3 – $I_{пр}/I_{обр} = 2$, $\tau_{пр} = T/2$, $\tau_{обр} = T/8$; 4 – $I_{пр}/I_{обр} = 2$, $\tau_{пр} = T/4$, $\tau_{обр} = T/8$; 5 – постоянный ток

Таким образом, при достижении предельного диффузного тока возможен процесс электроосаждения металлов в дисперсной форме. Для данного электролита предельная плотность тока примерно $4,5 A/dm^2$.

Выводы

1. Изучен процесс электроосаждения сплава железо-никель при стационарном и нестационарном электрических режимах.

2. Использование периодических токов различных форм и параметров позволяет изменять в широких пределах соотношения скоростей выделения компонентов сплава, что позволяет изменять его состав, а также выход по току сплава.

3. На основании изучения зависимостей максимальных и минимальных значений потенциалов (E_{\max} , E_{\min}) от средней за период плотности тока установлено, что выход по току сплавов железо-никель зависит от максимальных значений потенциалов. Наиболее электроотрицательным значениям (E_{\max}) соответствует наиболее низкий выход по току. Процентное содержание сплавов железо-никель зависит от значения (E_{\min}). Наиболее электроотрицательному значению (E_{\min}) соответствует наиболее высокое содержание железа в сплаве железо-никель.

Литература

1. Порошковая металлургия в СССР: История. Современное состояние. Перспективы. - М.: Наука, 1986. 294 с.
2. Шишка В.Г., Иванова И.В., Шишка Н.В. Порошковые конструкционные стали и обрабатываемость резанием // Инженерный вестник Дона, 2017, № 3 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N3y2017/4323.
3. Радомысельский И.Д. Порошковые конструкционные детали. Современное состояние, перспективы развития // Порошковая металлургия. 1985. № 10. С. 37-41.
4. Федорченко И.М. Важнейшие тенденции развития порошковой металлургии // Порошковая металлургия. 1986. № 6 С. 1-11.
5. Кулик О.П., Денисенко Э.Т. Современное состояние и тенденции развития порошковой металлургии за рубежом // Порошковая металлургия. 1986. № 1. С. 98-105.
6. Арзамазцева Э.А. Некоторые достижения порошковой металлургии // Автомобильная промышленность США. 1988. № 5. С. 32-39.
7. Наливайко Е.В., Бобрикова И.Г., Селиванов В.Н. Интенсификация электроосаждения сплава цинк-никель из аммонийного электролита //



Инженерный вестник Дона, 2012, №3. URL:
ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2012/924.

8. Joly Y. X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 125120.

9. Манохин А.И., Шоршоров М.Х. Развитие порошковой металлургии. - М.: Наука, 1988. 77 с.

10. Дорофеев Ю.Г., Мариненко Л.Г., Устименко В.И. Конструкционные порошковые материалы и изделия. - М.: Металлургия, 1986. 496 с.

11. Smolentsev, G. FitIt: New software to extract structural information on the basis of XANES fitting / G. Smolentsev, A.V. Soldatov // Comp. Mat. Science. 2007. V. 39. pp. 569-574.

12. Мурашова И. Б. Электроосаждение металлов в виде дендритов / И. Б. Мурашова, А. В. Помосов // Итоги науки. ВИНТИ. Электрохимия. 1989. Т. 30. С. 55–111.

13. Ваграмян А.Т., Жамагорцяц М.А. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция. - М.: Наука, 1969. 198 с.

14. Балакай В.И., Иванов В.В., Арзуманова А.В., Старунов А.В., Мурзенко К.В. Влияние образующихся в электролите труднорастворимых соединений электроосаждаемого металла на свойства никелевых покрытий // Успехи современного естествознания. 2015. № 11-1. С. 15-19. URL: natural-sciences.ru/ru/article/view?id=35662.

References

1. Poroshkovaya metallurgiya v SSSR: Istoriya. Sovremennoe sostoyanie. Perspektivy [Powder metallurgy in the USSR: History. The current state. Perspectives]. М.: Nauka, 1986. 294 p.

2. SHishka V.G., Ivanova I.V., SHishka N.V. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2017, № 3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N3y2017/4323.
 3. Radomysel'skij I.D. Poroshkovaya metallurgiya. 1985. № 10. pp. 37-41.
 4. Fedorchenko I.M. Poroshkovaya metallurgiya. 1986. № 6 p. 1-11.
 5. Kulik O.P., Denisenko E.H.T. Poroshkovaya metallurgiya. 1986. № 1. pp. 98-105.
 6. Arzamazceva E.H.A. Avtomobil'naya promyshlennost' SSHA. 1988. № 5. pp. 32-39.
 7. Nalivajko E.V., Bobrikova I.G., Selivanov V.N. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2012, № 3 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2012/924.
 8. Joly Y. X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation. Phys. Rev. B. 2001. V. 63. p. 125120.
 9. Manohin A.I., SHorshorov M.H. Razvitie poroshkovoj metallurgii [Powder Metallurgy Development]. M.: Nauka, 1988. 77 p.
 10. Dorofeev YU.G., Marinenko L.G., Ustimenko V.I. Konstrukcionnye poroshkovye materialy i izdeliya [Structural powder materials and products]. M.: Metallurgiya, 1986. 496 p.
 11. Smolentsev, G. FitIt: New software to extract structural information on the basis of XANES fitting. Comp. Mat. Science. 2007. V. 39. pp. 569-574.
 12. Murashova I. B. Itogi nauki. VINITI. EHlektrohimiya. 1989. T. 30. pp. 55–111.
 13. Vagramyan A.T., ZHamagorcyanc M.A. EHlektroosazhdenie metallov i ingibiruyushchaya adsorbciya [Electrodeposition of metals and inhibitory adsorption]. M.: Nauka, 1969. 198 p.
 14. Balakaj V.I., Ivanov V.V., Arzumanova A.V., Starunov A.V., Murzenko K.V. Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya. 2015. № 11-1. pp. 15-19. URL: natural-sciences.ru/ru/article/view?id=35662.
-