

Выводы. Замедление процессов ионизации металлов подгруппы железа в растворах кислот после введения бромид- и йодид- ионов обусловлено формированием защитного слоя из неорганических полимеров, состоящих из атомов металла, кислорода и галогенида. Образующийся слой оксидо-галогенидного полимера имеет динамическую природу и выполняет роль диффузионного барьера, который затрудняет массоперенос и, соответственно, снижает плотность анодного тока и скорость коррозии. Закономерности формирования защитного слоя могут быть интерпретированы с использованием концепции Пирсона (принципа МЖКО). Его устойчивость в кислых средах повышается при переходе от хлорид- к йодид-ионам (к более мягким основаниям). Поэтому ингибирующее действие анионов повышается в ряду $Cl^- < Br^- < I^-$.

Поступила в редколлегию 15.04.09

УДК 621.762:669.2

Е.Э. ЧИГИРИНЕЦ, докт. техн. наук, **И.Г. РОСЛИК**, канд. техн. наук,
А.А. ВНУКОВ, НМетАУ, г. Днепропетровск

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ЭЛЕКТРОЛИЗА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК В ЭЛЕКТРОЛИТ НА СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ МЕДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

У роботі вивчений вплив щільності струму, циркуляції електроліту, а також функціональних добавок в електроліт для одержання мідного електролітичного порошку на вихід по струму й насипній щільності мідного порошку. Із застосуванням методу повного факторного експерименту встановлено, що найбільш значимим фактором серед параметрів електролізу є швидкість циркуляції електроліту. Функціональною добавкою, що робить найбільший вплив на досліджувані параметри є бензотриазол (БТА).

The influence of current density, electrolyte circulations and functional additives in electrolyte for reception of copper electrolytic powder on output on current and bulk density of copper powder has been studied. With using the method of the full factorial experiment is installed by that the most significant factor amongst parameter of the electrolysis is a velocity to circulations of the electrolyte. The functional additive, rendering most influence upon under investigation parameters is an benzothreeazol (BTA).

Постановка проблемы. Электролитический метод позволяет получать химически чистые медные порошки, которые имеют уникальные стабильные свойства (дендритная форма, плотная текстура частичек). Свойства таких порошков регулируют не только в процессе переработки (сушки, размола, рассева, шихтовки), но и варьированием параметров электролитического осаждения.

Однако медные порошки, полученные методом электролиза, имеют ряд недостатков. В первую очередь это низкая насыпная плотность и практически нулевая текучесть, что значительно затрудняет процесс формования заготовок в промышленных условиях. Кроме того, производимые в настоящее время методом электролиза медные порошки имеют достаточно большой размер частиц (50 – 200 мкм), в то время как современные технологии требуют получения микропорошков с размером до 20 мкм, что позволит получать спеченные изделия с повышенными механическими свойствами.

Анализ литературных данных показывает, что варьирование химического состава электролита позволяет влиять на структуру, размер, форму и химический состав порошков. В частности, введение в состав электролита химически-активных соединений, таких, как комплексообразователи и поверхностно-активные вещества, дает возможность влиять на параметры формы частиц, удельную поверхность, размер катодного осадка, а также технологические свойства порошка (насыпную плотность, уплотняемость и т.д.) [1, 2]. В тоже время введение в электролит функциональных добавок не должно приводить к снижению величины выхода по току, как одного из основных экономических показателей процесса электролиза.

Задача исследований. Основной задачей работы являлась оценка степени влияния различных функциональных добавок, а также режимов электролиза на свойства медного порошка и выход по току при помощи математических моделей. В качестве функциональных добавок в работе использовали различные типы поверхностно-активных веществ, традиционно используемых в гальванотехнике для улучшения свойств электролитических порошков и покрытий, а именно желатин, бензойную кислоту, бензотриазол, тиомочевину.

Согласно литературным данным выбранные вещества обладают следующим действием. Бензотриазол предотвращает окисление поверхности частиц порошка. Желатин добавляют в электролит с целью изменения состава и цвета осадка. Бензойная кислота стабилизирует процесс электролиза и

оказывает ингибирующее действие на медные порошки. Ввод тиомочевины способствует образованию плотных, однородных мелкокристаллических осадков.

Методика исследований. Процесс электролитического осаждения вели с использованием медного растворимого анода и медного катода по следующему режиму:

- состав электролита: 130 г/л H_2SO_4 + 40 г/л CuSO_4 ;
- плотность тока – 10 и 20 $\text{A}/\text{дм}^2$;
- температура электролита – 45 – 50 $^\circ\text{C}$;
- форма катода – пластина;
- время электролиза – 30 мин;
- циркуляция электролита 1 л/мин.

Концентрацию добавок в электролите принимали в соответствии с литературными данными.

Технологическая схема получения медного порошка представлена на рисунке.



Рисунок. Технологическая схема получения медного электролитического порошка

В соответствии с полным факторным экспериментом (ПФЭ) 2^3 изучали влияние скорости циркуляции электролита (v , л/мин), плотности тока (i , А/дм²), концентрации добавки (г/л) на выход по току (η , %) и насыпную плотность порошка ($\gamma_{нас}$, г/см³).

Уровни факторов приведены в табл. 1.

План-матрица и результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 1

Уровни факторов

Интервал варьирования и уровень факторов	Плотность тока i , А/дм ²	Скорость циркуляции v , л/мин	Концентрация добавки C , г/л			
			БТА	желатин	бензойная кислота	тиомочевина
Кодовое обозначение	X_1	X_2	X_3			
Нулевой уровень $X_i=0$	15	0.5	0.075	2.5	0.1	0.0125
Интервал варьирования ΔX_i	5	0.5	0.075	2.5	0.1	0.0125
Нижний уровень $X_i=-1$	20	0	0.050	0	0	0
Верхний уровень $X_i=+1$	10	1	0.100	5	0.2	0.025

Таблица 2

Матрица планирования

№ опыта	Факторы			Отклик							
				БТА		желатин		бензойная кислота		тиомочевина	
	X_1	X_2	X_3	Y_1 η , %	Y_2 $\gamma_{нас}$, г/см ³	Y_1 η , %	Y_2 $\gamma_{нас}$, г/см ³	Y_1 η , %	Y_2 $\gamma_{нас}$, г/см ³	Y_1 η , %	Y_2 $\gamma_{нас}$, г/см ³
1	+	+	+	69.00	0.44	47.50	0.50	83.00	0.866	91.80	0.667
2	-	+	+	63.80	2.20	79.70	0.68	57.73	2.150	95.70	1.619
3	+	-	+	59.70	0.32	51.70	0.67	69.27	0.371	65.23	0.232
4	-	-	+	58.00	0.36	82.80	0.6	78.83	0.442	71.80	0.314
5	+	+	-	79.50	1.93	88.30	1.220	88.30	1.220	88.30	1.220
6	-	+	-	89.20	0.48	90.00	2.580	90.00	2.580	90.00	2.580
7	+	-	-	62.80	1.25	74.30	0.290	74.30	0.290	74.30	0.290
8	-	-	-	64.60	0.35	77.30	0.520	77.30	0.520	77.30	0.520

В результате обработки экспериментальных данных получены уравнения математических моделей, приведенные в табл. 3.

Таблица 3

Уравнения математических моделей

Добавка	Уравнение
Бензотриазол	$\eta = 89.14 - 1.37 \cdot i + 33.56 \cdot v - 3720 \cdot C_{БТА} + 183.2 \cdot i \cdot C_{БТА} - 2592 \cdot v \cdot C_{БТА}, \quad \%$ $\gamma_{нас} = -1.51 + 0.184 \cdot i - 4.39 \cdot v + 189.2 \cdot C_{БТА} + 0.282 \cdot i \cdot v - 1.88 \cdot i \cdot C_{БТА} + 795.2 \cdot v \cdot C_{БТА} - 45.4 \cdot i \cdot v \cdot C_{БТА}, \quad \text{г/см}^3.$
Желатин	$\eta = 81.83 - 0.24 \cdot i + 8.5 \cdot v + 7.07 \cdot C_{жел.} - 0.59 \cdot i \cdot C_{жел.} - 0.34 \cdot v \cdot C_{жел.}, \quad \%$ $\gamma_{нас} = 0.71 - 0.019 \cdot i + 3.2 \cdot v - 0.037 \cdot C_{жел.} - 0.11 \cdot i \cdot v + 0.0057 \cdot i \cdot C_{жел.} - 0.57 \cdot v \cdot C_{жел.} + 0.017 \cdot i \cdot v \cdot C_{жел.}, \quad \text{г/см}^3.$
Бензойная кислота	$\eta = 56.85 + 0.94 \cdot i + 30.75 \cdot v + 177.4 \cdot C_{БК} - 0.84 \cdot i \cdot v - 10.8 \cdot i \cdot C_{БК} - 433.4 \cdot v \cdot C_{БК} + 21.6 \cdot i \cdot v \cdot C_{БК}, \quad \%$ $\gamma_{нас} = 0.86 - 0.027 \cdot i + 3.26 \cdot v - 0.9 \cdot C_{БК} - 0.117 \cdot i \cdot v + 0.06 \cdot i \cdot C_{БК} - 2 \cdot v \cdot C_{БК}, \quad \text{г/см}^3.$
Тиомочевина	$\eta = 80.89 - 0.38 \cdot i + 13.34 \cdot v - 23.76 \cdot C_{тиом.} + 47.52 \cdot v \cdot C_{тиом.}, \quad \%$ $\gamma_{нас} = 1.119 - 0.045 \cdot i + 2.5 \cdot v - 4.11 \cdot C_{тиом.} - 0.007 \cdot i \cdot v + 0.24 \cdot i \cdot C_{тиом.} + 0.7 \cdot v \cdot C_{тиом.} - 0.186 \cdot i \cdot v \cdot C_{тиом.}, \quad \text{г/см}^3.$

Результаты и их обсуждение. Анализ полученных моделей показывает, что добавки в электролит бензотриазола заметно снижают выход по току, однако при этом увеличивают насыпную плотность порошка. Это связано с тем, что бензотриазол относится к группе добавок, тормозящих разряд ионов меди, что уменьшает ток обмена и способствует получению более крупных и менее дендритных частиц порошка с повышенной насыпной плотностью и текучестью.

Бензойная кислота и желатин относятся к другой группе добавок. Они воздействуют на скорость диффузии разряжающихся ионов, при этом происходит диспергирование частиц порошка, возрастает его дендритность, а насыпная плотность и текучесть снижаются. С другой стороны ток обмена ионов меди в их присутствии практически не меняется, а выход по току увеличивается.

Влияние тиомочевины на исследуемые параметры незначительно.

Из двух рассмотренных режимов процесса электролиза однозначное позитивное влияние на исследуемые функции отклика имеет циркуляция электролита. Повышение скорости циркуляции приводит к уменьшению разности концентрации меди у катода и в глубине электролита. Следовательно, запас разряжающихся ионов в прикатодном слое увеличивается, образование и

рост кристаллов будет происходить более равномерно, а осадки медного порошка будут получаться более крупнозернистыми с большим насыпным весом.

Выводы. Таким образом, исследованиями показано, введение в электролит БТА увеличивает насыпную плотность, но при этом снижает выход по току. Бензойная кислота наоборот благотворно действует на выход по току, способствуя значительному его увеличению, но снижает насыпную плотность. Поэтому дальнейшие исследования будут направлены на изучение процесса электролиза с использованием одновременного ввода двух добавок, а именно БТА и бензойной кислоты. Повысить уровень свойств порошка и выход по току можно также увеличивая скорость циркуляции электролита.

Список литературы: 1. *Ничипоренко О. С.* Порошки меди и ее сплавов / *О. С. Ничипоренко, А. В. Помосов, С. С. Набойченко.* – М. : Металлургия, 1988. – 206 с. 2. *Чигиринец Е. Э.* Особенности морфологии поверхности частиц медных электролитических порошков / *Е. Э. Чигиринец, И. Г. Рослик, А. А. Внуков* // Материалы Международной научно-практической конференции «Химия в строительных материалах и материаловедение в XXI веке». – Чимкент, – 2008.

Поступила в редколлегию 15.04.09

УДК 620.184.2

В.І. ВОРОБЕЛЬ, М.С. ХОМА, докт. техн. наук,
І.М. АНТОЩАК, канд. техн. наук, ФМІ ім. Г.В. Карпенка НАН України

ВПЛИВ ГАЛЬВАНОВАРИ “ОНОВЛЕНА – ЗАПАСИВОВАНА ПОВЕРХНІ” СТАЛІ 12Х18Н10Т НА ШВИДКІСТЬ РОСТУ КОРОЗІЙНО-ВТОМНИХ ТРІЩИН

Наведено результати електрохімічних автоклавних досліджень гальванопари “свіжеобразована – запасивована поверхні” сталі 12Х18Н10Т у реакторній воді борного регулювання в інтервалі температур 25...300 °С при рівноважному тиску. Показано можливий вплив гальванопари на електрохімічну ситуацію біля вершини корозіоно-усталосній тріщини при різних значеннях температури. Результати досліджень дозволяють оцінити вплив температурних режимів АЕС на швидкість росту тріщин у конструкційних матеріалах, а також більш докладно зрозуміти механізм корозіоно-усталосного руйнування, що необхідно, при прогнозуванні стійкості конструкційних матеріалів ядерних енергоблоків.