

АНАЛИЗ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ СПЛАВОВ Fe-Ni и Zn-Fe

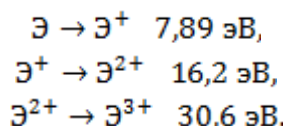
Великанов Д. С.

Научный руководитель – профессор Суворин А. В.
Сибирский федеральный университет

Свойства металлов.

Чтобы вдаваться в подробности получения металлов и процесс, необходимо для начала выяснить какими свойствами обладают эти самые металлы. Стоит знать, что железо, никель и цинк относятся к разным побочным подгруппам. Если железо с никелем относятся к так называемому семейству железа с относительно малыми энергиями ионизации и незаполненными внешними оболочками с “лишними” электронами, то цинк, отличается некоторая стабильность, его внешний d-подуровень заполнен, поэтому энергия выделения цинка выше.

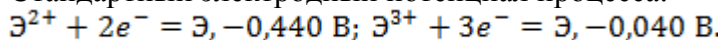
Железо. Энергия ионизации:



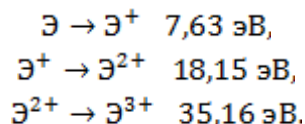
Электрохимический эквивалент: $\alpha = 0,289$ мг/Кл.

Стандартная энтальпия атомизации металла при 25°C 417,0 кДж на 1 моль атомов.

Стандартный электродный потенциал процесса:



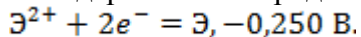
Никель. Энергия ионизации:



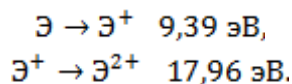
Электрохимический эквивалент: $\alpha = 0,304$ мг/Кл.

Стандартная энтальпия атомизации металла при 25°C 428,8 кДж на 1 моль атомов.

Стандартный электродный потенциал процесса:



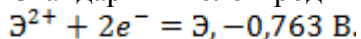
Цинк. Энергия ионизации:



Электрохимический эквивалент: $\alpha = 0,339$ мг/Кл.

Стандартная энтальпия атомизации металла при 25°C 130,5 кДж на 1 моль атомов.

Стандартный электродный потенциал процесса:



При электролизе падение напряжения происходит на электродах, собственном сопротивлении электролита и электрохимическом перенапряжении.

Электрохимическое перенапряжение – характеристика отклонения электродного потенциала от его равновесного состояния, под воздействием внешне приложенного поляризирующего тока. Величина перенапряжения зависит от температуры, природы электродного материала и состава раствора и описывается уравнением Тафеля, где перенапряжение и плотность тока связаны соотношением $\eta = a + b \cdot \lg i$,

где a и b – некоторые постоянные.

Перенапряжение необходимо для ускорения нужной электродной реакции. Если скорость электродной реакции определяется скоростью электрохимической стадии, связанной с переносом заряда, то перенапряжение усиливает электрическое поле, действующее на разряжающиеся частицы, отсюда снижается энергия начала разряда. Перенапряжение оказывается зависящим от концентрации постороннего электролита и адсорбирующихся веществ, влияющих на распределение потенциала в двойном слое электродов вследствие строения электрического поля частиц. На повышении перенапряжения основано действие многих ингибиторов коррозии металлов (электрического старения металлов), что является одной из положительных сторон перенапряжения. В то же время перенапряжение в промышленном электролизе, неизбежно связанное с дополнительным расходом энергии, приводит к увеличению себестоимости продукции, поэтому часто применяются дополнительные присадки в электролит, снижающие общий уровень перенапряжения раствора. Расчет оптимального уровня перенапряжения – одна из основных задач в получении металлов.

Влияние типа преобразователя на потребляемую мощность.

Электролиз может применяться не только для получения металлов, но и для нанесения на какую-либо деталь слоя определённого металла для её восстановления, где иными способами, порой, невозможно добиться требуемого качества покрытия. В этом случае деталь сама погружается в раствор электролита и выступает электродом, на который осаждается необходимый металл.

В классическом случае, для получения металла из электролита применяется постоянный ток и напряжение. Применение этой технологии неблагоприятно для получения металла или покрытия достаточно высокого качества и чистоты, потому что в электролите и окружающей среде находятся примеси других веществ. Было установлено, что на ход электролитического процесса влияют не только температура среды, сам электролит и количество протекающего заряда, но и форма тока. Решение проблемы оказалось именно в применении несимметричных источников тока.

Источники несимметричного тока изготавливаются на вентильных элементах – диодах или тиристорах. Основное преимущество тиристоров – это способность к управлению ими с помощью дополнительного блока - системы управления (СУ), контролирующей их открывание и закрывание. Диоды такой способностью не обладают. Здесь можно провести следующие параллели: первое, при использовании диодов длительность протекания тока в каждом направлении задаётся частотой сети. Применение тиристоров с СУ позволяет открывать и закрывать их только в необходимые нам промежутки времени и с определённым фазовым сдвигом к напряжению сети, тем самым регулируя длительность импульса и величину напряжения. Второе, амплитуда тока определяется напряжением на электродах. Для регулирования напряжения при использовании диодов применяют резисторы, что создаёт значительные потери электроэнергии при протекании тока через них. Применение тиристоров обеспечивает изменение фазового сдвига их открывания и закрывания в соответствии с амплитудой входного напряжения, что даёт нам требуемый уровень напряжения практически без потерь электроэнергии.

Очевидно, что применение тиристоров обеспечивает гибкое управление параметрами режима и экономичностью процесса электролиза не только с точки зрения изменения самой электрической схемы установки, но и с точки зрения химического процесса.

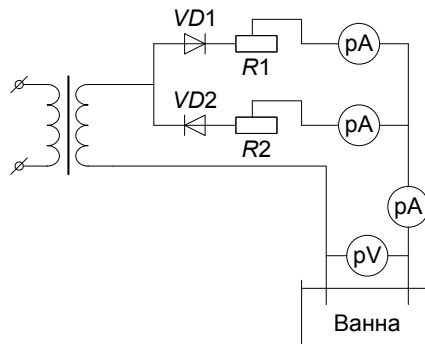


Рис. 1.1. Схема получения асимметричного несинусоидального тока с независимым регулированием катодной и анодной составляющих на диодах

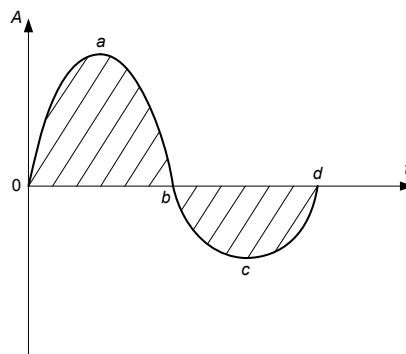


Рис. 1.2. График асимметричного несинусоидального тока с применением диодов

На практике были проведены сравнительные измерения потребляемой мощности на источнике тока с диодами и тиристорами. Эксперимент проводился при разных коэффициентах несимметрии подаваемых импульсов и задавался фазовым сдвигом открытия и закрытия тиристоров. При моделировании диодного источника тиристоры открывались полностью, а изменение амплитуды регулировалось подключенными резисторами. Потребляемую мощность в обоих случаях регистрировал один и тот же ваттметр.

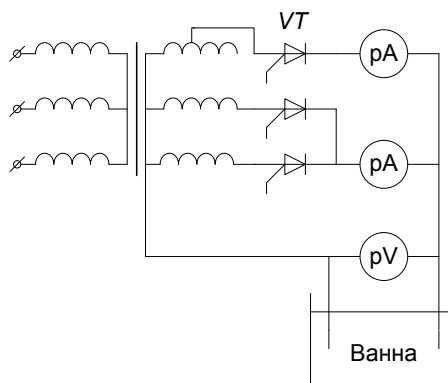


Рис. 2.1. Блок-схема источника периодического тока с обратным регулируемым импульсом

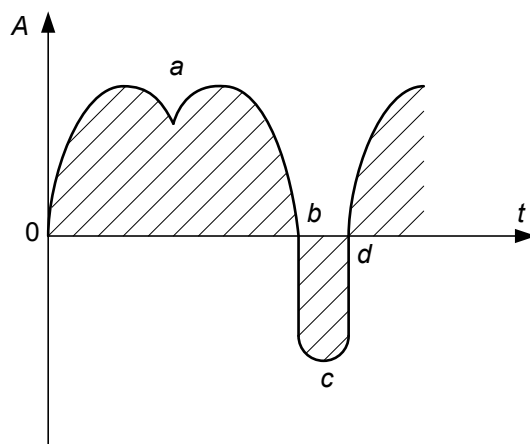


Рис. 2.2. График периодического тока с обратным регулируемым импульсом

Изменяя плотности тока и коэффициент несимметрии β , добивались наибольшей разницы в потребляемой мощности при одинаковом количестве выделяемого вещества. Наибольшая разница составила почти 100 % мощности в пользу тиристорного источника тока. Вследствие значительно возросшей мощности в резисторах диодного источника тока начинало выделяться слишком много бесполезной тепловой энергии.

Количество затраченной энергии при выделении Zn и Ni.

Поскольку оценка количества потребляемой электроэнергии при получении металлов представляет технически сложную задачу, то возможно примерное сравнение электрохимических эквивалентов металлов. Очевидно, что при получении одного и того же количества цинка и никеля, для выделения никеля энергии потребуется примерно на 12-15 % больше.

На практике количество потребляемой энергии будет зависеть от плотности тока, сопротивления электродов, сопротивления электролита, уровня перенапряжения, температуры электролита и его плотности, от применяемых выпрямительных или несимметричных установок. Важно знать, что электрохимический эквивалент сильно зависит от валентности вещества и в различных видах электролита валентность вещества может изменяться. То есть, можно сделать вывод, что в большей мере на количество затрачиваемой энергии оказывает вид применяемого электролита, что является прямой связью с такой характеристикой, как выход по току – количества реально выделившегося вещества к ожидаемому.

Электролиты Fe-Ni и Fe-Zn.

Важным и существенным фактором при использовании сплавов *никель-железо* является его повышенная скорость осаждения. Благодаря тому, что соли в сульфатных и фторборатных электролитах растворяются очень интенсивно, то появляется возможность применения больших плотностей тока. Это ускоряет процесс, особенно при получении толстых осадков. Применяются в основном фторборатные электролиты, поскольку их стоимость ниже. У них почти отсутствует такое вредное явление как наводороживание и хрупкость полученного покрытия. В них не приходится применять добавки, препятствующие превращению железа-II в железо-III и его окислению, отсутствуют внутренние перенапряжения в осажденном слое. Но на практике нередко ис-

пользуют и смеси сульфатных и фторборатных электролитов, чтобы добиться каких-то определенных качеств покрытия.

Температура электролитов для осаждения сплавов никель-железо колеблется в пределах от 20 до 90 градусов, что имеет своё преимущество в отсутствии необходимости значительно подогревать электролит при низких температурах. Чаще же рекомендуется более узкий диапазон температуры 50-60 градусов, так как это улучшает механические свойства осадков и делает их менее напряженными.

Оптимальные плотности тока, в зависимости от температуры, находятся в районе 0,25-2 А/дм². При больших плотностях тока трудно добиться равномерного состава сплава по всей его толщине покрытия, что приводит к изменению магнитных свойств.

Основное отличие сплавов *цинк-железо* в низких температурах электролита около 20-22 градусов, что позволяет исключать намеренный нагрев электролита и обеспечивает большую экономию энергии, упрощение процесса электролиза и его установки.

Сплав отличают гораздо большие используемые плотности тока, достигающие даже до 60 А/дм² при восстановлении деталей, хотя в большей степени на плотность оказывает влияние асимметричности подаваемого тока. Но чаще это значение колеблется в районе 1-8 А/дм² при нормальном процессе.

Данный сплав применяется в основном в гальванопластике и нанесении антикоррозийных покрытий. Это обеспечивается хорошей осаждаемостью покрытия, его равномерностью, что позволяет наносить его даже на мелкие резьбовые соединения. Изначально суть же самого добавления железа заключается в экономии цинка. Если в сплаве *никель-железо* концентрация железа доходит только до 20-25 %, то в сплаве *цинк-железо* эта величина может достигать 40 %. Само железо здесь выступает полезной добавкой как раз и обеспечивающей твердость и равномерность нанесения. Покрытие отличается достаточной твердостью и коэффициентом трения, матовостью. Это позволяет активно использовать окрашивания, клеи, герметики.

Применяются так же сплавы цинка с железом до 2 %. При этом покрытия получаются очень гладкими, блестящими. Этот процесс часто выступает некоторым заменителем хромирования. Плотности тока здесь достигают 6 А/дм², но возникает необходимость очистки сточных вод и образовавшихся паров, что конечно усложняет процесс.

Следует отметить, что допустимые плотности тока растут прямопропорционально содержанию железа в электролите.

Влияние добавок на покрытие.

При электроосаждении магнитомягких сплавов широко применяются органические добавки. Внутренние напряжения покрытий наиболее значительно снижают те добавки, которые содержат сульфогруппу.

Известно, что при введении сахара (до 4г/л) в электролиты для осаждения сплавов железо-никель наблюдается падение H_c (от 400 до 80 А/м). Это объясняется уменьшением размера кристалликов осадка, одновременно снижается количество водорода, включенного в осадок и его шероховатость.

При использовании смешанных вторборатного и сульфатного электролитов используются добавки сульфосалицилатного иона, что повышает стабильность раствора и его буферные свойства. Этот электролит позволяет получать осадки сплава железо-никель с твердостью 4000-5300 МПа.

При применении питтинга часто добавляется лаурилсульфат натрия в количестве 0,05-0,1 г/л. Это позволяет увеличивать добавку железа уже до 30 %, что обеспечивает экономию металла и общее удешевление.

Из практики известно, что кислотность электролита оказывает существенное влияние как на качество покрытий, их физико-механические свойства, так и на производительность процесса. Даже незначительное изменение концентрации соляной кислоты может привести к нарушению процесса электролиза и осаждению некачественных покрытий. Результаты исследований показали, что изменение концентрации соляной кислоты от 0,5 до 1,5 г/л приводит к увеличению микротвёрдости покрытия до 6000-6200 Мпа, содержанию никеля в покрытии до 5,1 % и незначительному снижению выхода металла по току. Дальнейшее повышение концентрации соляной кислоты приводит к снижению твёрдости покрытия, содержания металла и выхода по току.

Помимо этого, находят применение различные добавки, наоборот снижающие окисление металлов, находящихся в электролите, уменьшение наводороживания, увеличение равномерности осаждения, увеличение или уменьшение напряженностей в получаемом слое. Применение добавок также оказывает влияние на магнитные свойства материала и на его структуру.

Поскольку основное применение сплава *цинк-железо* в покрытиях, то очень часто применяются различные блескообразующие добавки на основе брома или хрома, обеспечивающие высокую гладкость поверхности. При этом применяется в малых количествах первичный гидрохлорид алкиламмония, который обеспечивает повышение физико-механических характеристик покрытия, прочности сцепления, улучшения структуры осадка, химической стойкости раствора и снижения дендрирообразования.

Обычно для изменения свойств осаждаемого *цинко-железного* покрытия используют не присадки, а изменяют сам электролит. Цинк достаточно активный металл и позволяет использовать кислые, цианистые, аммиакатные, цинкатные и пирофосфатные растворы. При цинковании в кислых растворах получают покрытия с очень малыми степенями наводороживания и почти 100 % выходом по току. Поляризация незначительная и позволяет применять раствор при покрытии несложных деталей, болтов, гаек и тому подобных.

В цианистых или цианидных электролитах выход по току падает до 80 – 50 %. Цианистые электролиты благодаря значительной катодной поляризации и хорошей электропроводности применяются для покрытия сложнопрофилированных деталей. С использованием аммиакатных растворов рН среды составляет 5 единиц и выше.

Аммиакатные электролиты обладают хорошей рассеивающей способностью и пригодны для цинкования сложнорельефных деталей. Необходимо иметь в виду, что в электролитах этого типа содержится в больших количествах анион Cl^- , поэтому в технологических процессах следует предусматривать очень хорошую промывку деталей после цинкования, так как остатки Cl^- могут вызвать коррозию покрытия в процессе эксплуатации.

В цинкатных электролитах цинк находится в виде комплексного аниона ZnO_2^{2-} . Хорошая рассеивающая способность обуславливается очень высокой электропроводностью и значительной катодной поляризацией при разряде цинка, а также падением выхода по току с ростом его плотности, что позволяет вести процесс более интенсивно. Покрытия обладают очень высоким сцеплением с металлами железной группы.

Пирофосфатные электролиты совершенно безвредные и покрытия получают особо устойчивыми в работе, по рассеивающей способности пирофосфатные электролиты приближаются к цианидным. Однако вследствие плохой растворимости пирофосфатов не удаётся добиться высоких плотностей тока и его осаждение происходит недостаточно быстро, несмотря на наличие подогрева.