

Таблица 3

Расчитанные характеристики поляризационных кривых сплавов (слабощелочные растворы)

| [Bi] ₀ , мас. % | Значения $i_{\text{экс}}/i_{\text{ад}}$ при $E, \text{ В}$ | | | | | |
|-------------------------------|--|-------|-----|-------|-------|-----|
| | -0,7 | -0,35 | 0,5 | -0,7 | -0,35 | 0,5 |
| | без добавки | | | с БТА | | |
| 10 | 0,8 | 0,8 | 0,5 | 0,04 | 2,0 | 1,5 |
| 20 | 0,9 | 0,7 | 0,5 | 10 | 0,6 | 0,6 |
| 30 | 0,1 | 1,0 | 0,6 | 3,5 | 0,7 | 0,7 |
| 40 | 0,9 | 1,0 | 0,6 | 1,0 | 1,3 | 1,0 |
| 50 | 10 | 0,9 | 0,5 | 1,4 | 1,7 | 0,7 |
| 60 | 0,8 | 0,5 | 0,5 | 0,07 | 1,4 | 1,0 |
| 65 | 2,0 | 0,9 | 0,7 | 0,9 | 1,5 | 1,0 |
| 70 | 3,0 | 1,7 | 1,5 | 2,0 | 0,4 | 0,6 |
| 80 | 0,3 | 0,7 | 0,7 | 1,1 | 0,4 | 0,7 |
| 90 | 1,4 | 0,1 | 0,8 | 0,6 | 0,2 | 0,8 |
| 95 | 1,0 | 0,6 | 0,7 | 0,5 | 0,08 | 0,7 |

В чистом растворе и с БТА экспериментальные плотности токов на сплавах $i_{\text{экс}}$ в большинстве случаев отличаются от расчетных $i_{\text{ад}}$ (табл. 3).

Существенное несоответствие параметров экспериментальных поляризационных кривых и расчетных может быть обусловлено случайным и неравномерным распределением фазовых составляющих на поверхности и в глубине сплавов.

ВЫВОДЫ

1. Анодное поведение до- и заэвтектических сплавов в растворах без и при наличии бензотриазола определяется кинетическими закономерностями растворения кадмия. В нейтральных растворах в присутствии добавки усиливается различие во влиянии фаз чистого компонента.

2. Бензотриазол уменьшает скорость анодного процесса на кадмии, висмуте и сплавах Cd-Bi в нейтральных средах. Добавка облегчает пассивацию висмута, затрудняет пассивацию кадмия и доэвтектических сплавов, при этом величина защитного действия добавки растет при увеличении потенциала. В щелочных средах защитное действие добавки ниже.

3. Особое место среди сплавов как в нейтральных, так и в слабощелочных растворах занимает сплав эвтектического состава. Для сплава данного состава наблюдается наибольшее ингибирующее (в нейтральных растворах) и стимулирующее (в слабощелочных растворах) действие добавки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бережная А.Г., Мишуrow В.И., Экилик В.В. Влияние состава сплавов кадмий-висмут на коррозионно-электрохимическое поведение в боратном растворе // Коррозия: материалы, защита. М., 2012. № 4. С. 16-22.
2. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. 116 с.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Mishurov V.I., Berezhnaya A.G., Ekilik V.V. ROLE OF STRUCTURAL HETEROGENEITY OF HETEROGENEOUS ALLOYS AT ANODIC DISSOLUTION IN THE PRESENCE OF BENZOTRIAZOLE

The effect of benzotriazole (BTA) on anodic behavior of cadmium, bismuth, and their alloys at neutral and weakly alkaline borate solutions is considered. In neutral media the additive significantly intensify the effect of phase of pure components in the dissolution rate of alloys, curves of hypoeutectic alloys are greatly distorted. In weakly alkaline solutions the influence of benzotriazole is insignificant. A special place on the electrochemical behavior of alloys occupies the alloy of eutectic composition.

Key words: cadmium; bismuth; heterogeneous alloys; anodic dissolution; benzotriazole.

УДК 544.654.2

МЕХАНИЗМ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ПРИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДЕНДРИТНОГО МЕДНОГО ОСАДКА, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ ЕГО ВЫХОД ПО ТОКУ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЕНДРИТОВ

© И.Б. Мурашова, А.Б. Даринцева, М.Л. Осипова

Ключевые слова: мониторинг; выход по току; конвекция «взрывом».

Сопутствующее электрокристаллизации дендритного осадка выделение водорода не только определяет выход по току продукта, но играет большую роль в формировании структуры дендритов. Высокий выход по току определяется, помимо прочего, «взрывным» механизмом конвекции электролита в начале электролиза.

ВВЕДЕНИЕ, ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Медные электролитические порошки находят широкое применение в разных областях авто- и аэропро-

мышленного производства при использовании приемов и методов порошковой металлургии (ПМ). Требования, предъявляемые к рыхлым осадкам, многообразны и, в конце концов, сводятся к необходимости получения в

результате послеэлектролизной обработки (промывки, сушки, размола и рассева) порошка заданного гранулометрического состава с набором других дополнительных характеристик: определенной насыпной плотностью, удельной поверхностью, текучестью и пр. Все это означает повышенные требования к структурным характеристикам медного рыхлого осадка, получаемого на стадии электролиза. В частности, рыхлая дендритная структура не должна смениться при электролизе кристаллизацией плотных глобул и сростков, способных, сомкнувшись, образовать твердую корку компактного металла, не поддающегося размолу. Такие конгломераты имеют обыкновенное формирование при слишком длительном периоде наращивания рыхлого осадка между операциями стряхивания его с катодов интенсивным ударом штанги о катодную шину.

Важным показателем производства является выход по току дендритного осадка η_t , считающимся, как правило, близким к 92–95 %. Между тем эта характеристика неоднозначна. Диктуемые регламентом условия предполагают, что заданный ток в K раз превышает предельный $I_{пр}$. Тогда задаваемая плотность тока 3200 A/m^2 в K раз превышает значение предельной плотности тока линейной диффузии $i_{пр}$, величина которой оценивается только по данным лабораторных измерений и дает значение K , близкое к 7,3(3). При такой оценке остается непонятным, каким образом ток, расходуемый на выделение дендритного осадка и составляющий примерно 1/7 часть от задаваемого, может обеспечить выход по току 95 %. Понятно, что выделяющийся совместно с металлом газообразный водород вносит существенный вклад в конвективную составляющую массопереноса ионов металла к поверхности электрода, однако на выделение водорода по начальным условиям расходуется около 6/7 заданного количества электричества. Если такое распределение зарядов на первом шаге существенно усиливает доставку ионов металла к электроду и повышает его выход по току, то на следующем оно неизбежно приводит к снижению интенсивности выделения водорода, торможению конвективного переноса материала к катоду и, соответственно, к уменьшению выхода по току металла. При неизменном во времени механизме выделения водорода такое чередование доли участия ионов металла и водорода в катодном процессе не должно приводить к столь высокому катодному выходу по току.

Значение выхода по току металла весьма важно еще и в смысле природы контроля кристаллизации дендритного осадка. Существенное превышение заданной плотности тока по отношению к предельной означает преобладающий диффузионный, или, в всяком случае, смешанный контроль скорости электрокристаллизации осадка в виде дендритов. Напротив, плотность тока, сравнимая и меньшая предельной диффузионной, говорит о снятии диффузионных ограничений. Изменение природы торможения кристаллизации ведет к формированию плотных глобул, дающих начало образованию т. н. «катодного скрапа», с трудом снимаемого с катода и отправляемого на повторное огневое рафинирование.

Цели настоящего исследования преследуют получение с помощью разработанного промышленного мониторинга [1] динамической картины развития дендритного медного осадка в электролизере действующего производства; подробное исследование динамики сопровождающего кристаллизацию меди выделения

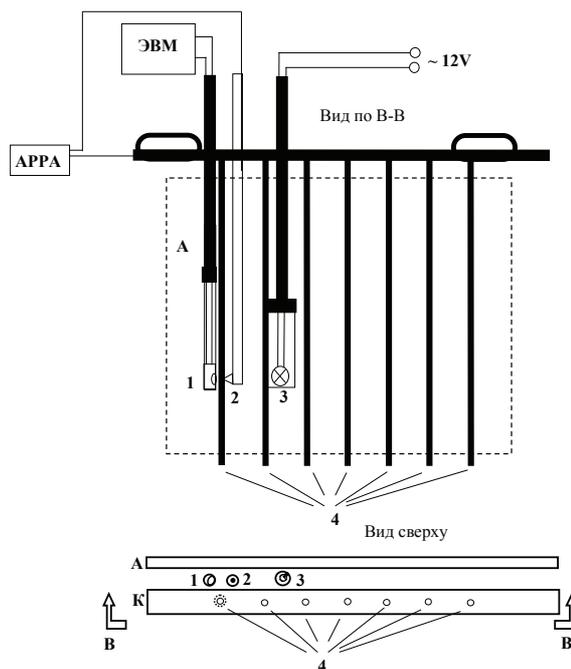


Рис. 1. Схема измерения катодного перенапряжения и размещение приборов при видеосъемке во время электролиза: 1 – веб-камера в стеклянном цилиндре; 2 – габер с медным электродом сравнения; 3 – лампочка в стеклянном стакане; 4 – катодные стержни; пунктир – контур анода и исследуемый катод; К – катодная штанга; А – анод; АРРА – высокоомный мультиметр; ЭВМ – ноутбук для видеозаписи

водорода; оценку динамики изменения в ходе электролиза эффективной толщины пограничного слоя $\delta_{эф}$ и связанного с этой характеристикой предельной плотностью тока конвективной диффузии $i_{пр,конв}$; и, наконец, расчет изменения в ходе электролиза выхода по току дендритного медного осадка.

Объектом исследования является производство электролитического порошка марки ПМС1 из электролита, содержащего сульфат меди (14 г/л по меди) и серную кислоту в электролизере бункерного типа комбината ООО «Уралэлектромедь». Система мониторинга [1–2] включает в себя непрерывную видеозапись катодного процесса на одном из стержней с одновременной регистрацией катодного перенапряжения (рис. 1). Результаты видеосъемки и записи катодного перенапряжения выводятся на ноутбук и могут быть непосредственно наблюдаемы.

Результаты эксперимента, относящиеся к динамике формирования дендритного осадка, представлены на рис. 2. Скорость увеличения диаметра стержневого электрода с осадком ($d_0 + 2y$), так же как и скорость удлинения дендритов y , наиболее высокая в начале электролиза, снижается со временем, как это и следует согласно модельным представлениям [3]. Катодное перенапряжение, сопровождаемое резкими колебаниями, заметно снижается к окончанию периода наращивания осадка с уменьшением амплитуды колебаний.

Особенное внимание, уделенное наблюдению за динамикой выделения водорода, заставляет разделить период кристаллизации осадка между стряхиваниями его с катода на несколько периодов, различающихся по интенсивности выделения водорода и механизму конвективного переноса вещества к катоду. Хорошо вид-

но, что конвекция электролита в приэлектродном пространстве в самом начале электролиза чрезвычайно интенсивна. Картину, подобную представленной выше, А.И. Мамаев наблюдал [4] в анодных процессах электрофизической обработки металлов, склонных к пассивации, в условиях очень высокой напряженности электрического поля. Он подробно изучал теорию и теоретические модели сильноточковых процессов в растворах электролитов, и явление, подобное взрыву, связывает с периодическими пробоями пассивных поверхностных пленок в полях высокой напряженности. Наблюдаемое в данной работе явление не имеет отношения к пассивным слоям на электроде. Однако газообразный водород, не обладающий электронной проводимостью, вполне может создавать практически не проводящую оболочку, пробой которой подобен взрыву и чрезвычайно усиливают конвекцию электролита в прикатодном пространстве. Хорошо известны работы Фогта [5], посвященные оценке эффективной толщины диффузионного слоя в условиях конвективной диффузии, вызванной параллельным выделением водорода с объемной скоростью v_H , выделяющегося в виде пузырьков диаметром $d_{пуз}$.

$$\delta_{ЭФ} = \frac{v^{0,013} \cdot D^{0,487}}{0,95} \sqrt{\frac{d_{пуз}}{v_H}} \quad (1)$$

На кадрах видеофильма с использованием дополнительного увеличения все движения в приэлектродном пространстве происходят на фоне движущего тумана, состоящего, как выяснилось далее, из тонких

нитей водородных пузырьков. Изменяющуюся во времени толщину нитей, а затем «цепочек» и «гирлянд» принимали за диаметр пузырьков $d_{пуз}$ (рис. 4).

По мере кристаллизации дендритного осадка изменяется морфология его фронта роста. Довольно быстро после включения тока на его внешней поверхности появляются регулярные неровности в виде «шишек» и «колодцев». Учет чередования этих макронеровностей показывает, что площадь фронта роста дендритного осадка в их присутствии увеличивается вдвое. Рассматривая электродные процессы на одном из катодных стержней, приходим к следующему количественному описанию (2):

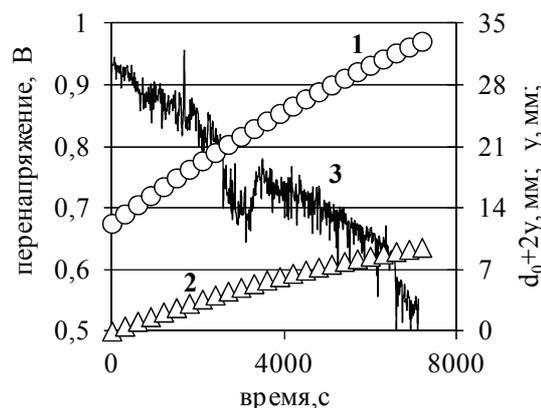


Рис. 2. Динамика изменения диаметра катода с осадком (1), длины дендритов (2) и катодного перенапряжения (3)

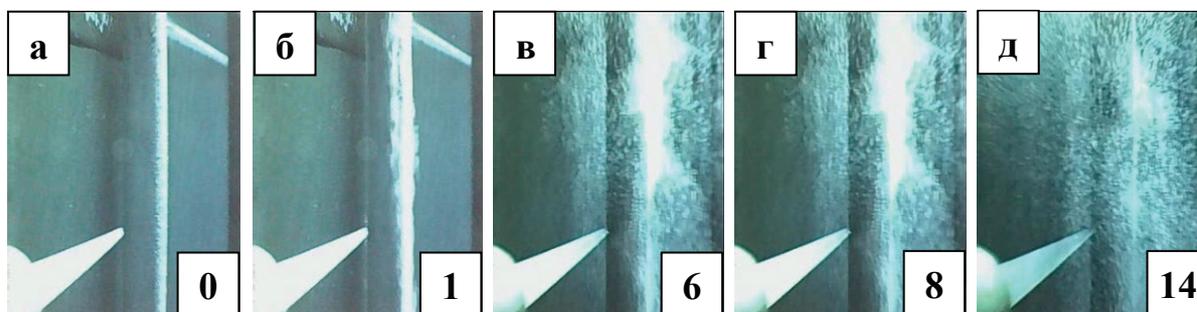


Рис. 3. Новый электрод (а); начало переходного времени (б); начало периода «конвекции взрывом» (в–д). Продолжительность электролиза t , с от момента включения тока приведена в правом нижнем углу каждого кадра

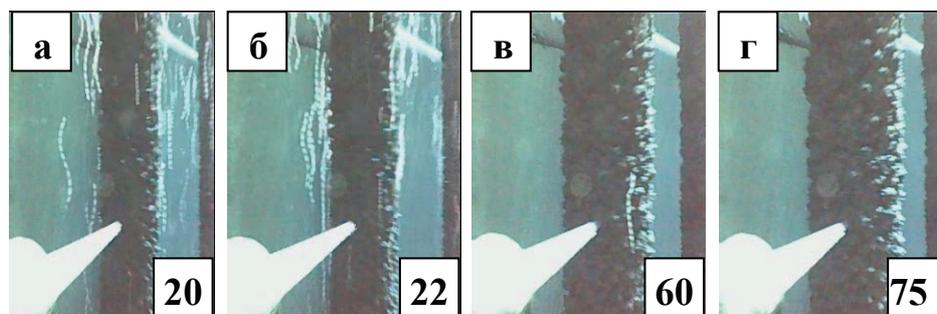


Рис. 4. Превращение линий «тумана» в «гирлянды» и «цепочки» с последующим прекращением выделения водорода. Продолжительность электролиза t , мин. от момента включения тока приведена в правом нижнем углу каждого кадра

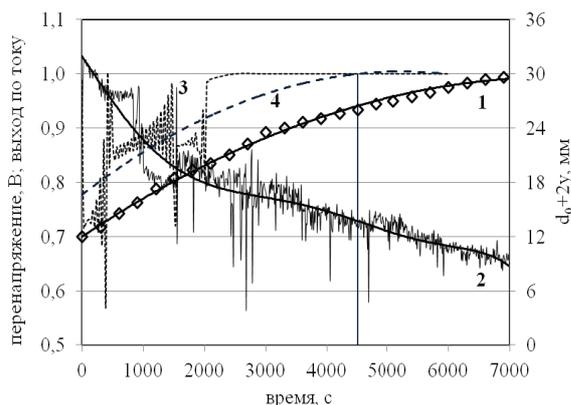


Рис. 5. Изменение во времени диаметра катода с рыхлым осадком (1), катодного перенапряжения (2) и выхода по току дендритного осадка (3) с линией тренда (4) при электрокристаллизации его в заводском электролизере

$$\begin{cases} I_{\text{стерж}} = IM + IH, \\ i_{\text{пр.эф}}(t) = \frac{zFDc}{\delta_{\text{эф}}(t)}, \\ \delta_{\text{эф}} = \frac{v^{0,013} \cdot D^{0,487}}{0,95} \sqrt{\frac{d_{\text{пуз}}(t)}{v_{\text{H}}(t)}}, \\ v_{\text{H}}(t) = V_{\text{H}} \frac{i_{\text{H,ф.р}}(t)}{2F}. \end{cases} \quad (2)$$

В приведенной системе $i_{\text{H,ф.р}}$ – плотность тока выделения водорода на фронте роста осадка, площадь которого отражает существование макронеровностей. Решение системы уравнений (3) дает возможность найти распределение во времени между токами выделения водорода на одном стержне и кристаллизации на нем металла на фронте роста осадка (рис. 5).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Начало электролиза отмечается высоким катодным выходом по току (98,7 %). Такое высокое значение связано с достаточной концентрацией ионов меди у поверхности катода в самом начале переходного времени τ . С окончанием переходного времени выход по току резко падает и в дальнейшем проходит через период больших колебаний, отвечающих периоду взрывоподобной конвекции (около 300 с). Далее значение выхода по току определяется колебанием значения $\delta_{\text{эф}}$, попеременно определяемым величиной $d_{\text{пуз}}$ и значением v_{H} . Так, малое значение диаметра водородного пузырька, определяющее уменьшенную величину эффективной толщины пограничного слоя, приводит к высокому значению эффективной предельной плотности для металла и его повышенному выходу по току, который, в свою очередь, обуславливает снижение объемной скорости выделения водорода. Это снова увеличивает эффективную толщину пограничного слоя $\delta_{\text{эф}}$ и резко снижает выход по току металла. В период до окончания «взрывного» периода выделения водорода выход по току дендритного осадка колеблется от 80 до 98 %.

Интенсивное поступление ионов металла к катоду обеспечивает наиболее быстрое удлинение дендритов, что проявляется в ускоренном возрастании диаметра катода с осадком ($d_0 + 2y$) на начальных стадиях роста. Вблизи 2000 с электролиза видимое выделение водорода заканчивается, и выход по току металла приближается к 100 %. Однако линия тренда для зависимости $Vt(t)$ асимптотически приближается к единице (или к 100 %) только в районе 4600 с электролиза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокое значение выхода по току дендритного осадка меди связано с аномально высокой конвекцией электролита на ранних стадиях электролиза, приближающей выход по току металла к 100 %. Однако отсутствие видимых пузырьков, поднимающихся вверх в период до 5000 с, не исключает замедленного выделения водорода на развитой катодной поверхности внутри слоя дендритного осадка. В таком случае правильно говорить об асимптотическом приближении выхода по току к единице, или к 100 %. Как бы то ни было, электрокристаллизация дольше 5000 с в области перенапряжений заметно ниже 0,7 В грозит образованием на поверхности электрода «катодного скрапа» – плотных сростков металла [6], трудно снимаемых с катода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Осипова М.Л., Мурашова И.Б., Савельев А.М. Формирование дендритного медного осадка в условиях промышленного электролиза // Порошковая металлургия. 2010. № 5/6. С. 3-11.
2. Соколовская Е.Е., Осипова М.Л., Мурашова И.Б. и др. Анализ структурных изменений осадка на основе мониторинга промышленного электролиза медных порошков разных марок // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2012. № 1. С. 7-13.
3. Останина Т.Н., Мурашова И.Б., Кузьмина Е.Е. Динамика роста дендритных осадков свинца на цилиндрических электродах // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 11. С. 1329-1333.
4. Мамаев А.П., Мамаева В.А. Сильноточковые процессы в растворах электролитов. Новосибирск: СО РАН, 2005. 254 с.
5. Vogt H. The rate of hydrogen generation in the electrodeposition of metal powder at gas-evolving electrodes // Surface Technology. 1982. V. 17. P. 301.
6. Мурашова И.Б., Соколовская Е.Е., Лебедь А.Б. и др. Определение максимально возможного периода наращивания электролитического медного осадка между съемами его с катода // Цветные металлы. 2007. № 10. С. 46-51.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 11-03-00226.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Murashova I.B., Darintseva A.B., Osipova M.L. MECHANISM OF CATHODE HYDROGEN EVOLUTION AT DENDRITIC ELECTRO-CRYSTALLIZATION COPER EVOLUTION DETERMINING ITS CURRENT EFFICIENCY AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF DENDRITES

Hydrogen evolution accompanying the metal dendritic electro-crystallization not only determines the value of product current efficiency but plays the important role in dendritic structure formation as well. The high metal current efficiency depends besides other factors on mechanism of electrolyte “explosive” convection.

Key words: monitoring; current efficiency; “explosive” convection.