УДК 621.35

Т.А. НЕНАСТИНА, аспирант, ***М.В. ВЕДЬ***, канд. техн. наук,
Н.Д. САХНЕНКО, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВА ПАЛЛАДИЙ–НИКЕЛЬ ИЗ ПОЛИЛИГАНДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Визначено закономірності осадження паладію та нікелю у сплав з пірофосфатно - аміачного електроліту в гальваностатичному режимі. Встановлено чинники, що впливають на склад та властивості отриманих покриттів. Показано, що вміст нікелю в сплаві зростає при підвищенні катодної густині струму, а вихід за струмом практично не змінюється. Підвищення температури зменшує вміст нікелю в складі сплава та вихід за струмом сплаву Pd-Ni. Встановлено вплив співвідношення концентрацій основних компонентів електроліту на вихід за струмом та вміст нікелю в сплаві.

The regularities of palladium and nickel codeposition in alloy from a phosphoric-ammonia electrolyte in galvanostatic regime are defined. The factors influencing on a structure and properties of the obtained coatings are established. It is shown, that nickel content in alloy grows when a cathode current density increased, and the current efficiency practically does not vary. The temperature growth reduces nickel content in alloy as well as alloy current efficiency. The main components concentration ratio influence on the current efficiency and nickel content in alloy is established.

Введение. Электролитические сплавы палладия находят широкое применение в различных отраслях промышленности, радиотехнике, электронной и вычислительной технике, медицине, ювелирных изделиях и приборостроении. В последнее время значительно возрос интерес к сплавам палладия с никелем, благодаря их высокой коррозионной стойкости, низкому переходному электрическому сопротивлению и высокому коэффициенту отражения света [1]. В общем объеме производства материалов на основе палладия большая часть приходится на долю палладий содержащих катализаторов. Традиционные каталитические нейтрализаторы на основе платиновых металлов позволяют уменьшить концентрацию оксидов азота и углеводородов в газовых выбросах. В тоже время, принимая во внимания дефицитность и высокую стоимость металлов платиновой группы, в исследованиях занимают вопросы связанные с уменьшением содержания благородных металлов либо их полная замена в каталитически-активных системах.

Рациональный выбор состава катализатора позволяет обеспечить покрытию необходимую термостойкость, уменьшить переходное сопротивление, повысить коррозионную стойкость. Использование сплавов позволяет умень-

шить количество благородного металла, а следовательно, снизить стоимость каталитического покрытия. Исследования в области электроосаждения сплавов показали, что можно получить покрытия, свойства которых отличаются от свойств металлических осадков [2].

Однако общей проблемой при замене благородных металлов является прогнозирование каталитической активности, механической прочности, высокой адгезии, равномерного распределения сплава на поверхности носителя.

Целью настоящей работы являлось установление закономерностей электроосаждения сплава Pd-Ni из пирофосфатно-аммиачного электролита в гальваностатическом режиме, а также выяснение возможности повышения выхода по току путем установления закономерностей выделения никеля в сплав.

Методика эксперимента. Полилигандные электролиты готовили из реактивов квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.». Приготовление хлорида палладия осуществляли по методике, описанной в [3]. Покрытия наносили из электролита состава, моль/л: $PdCl_2$ – $2\cdot10^{-3}$, $NiCl_2$ – 10^{-3}…$4\cdot10^{-2}$, $K_4P_2O_7$ – $2\cdot10^{-1}$, NH_3 –2, KCl – 0,5; pH = 9,5-10,5. Поляризационные измерения проводили в герметичной трехэлектродной ячейке с использованием потенциостата ПИ-50-1.1, программатора ПР-8 и записью результатов двухкоординатным регистратором ПДА-1. Рабочими электродами служили платина и сталь Х13Н17М2Т, а вспомогательным электродом платина. Методика подготовки электродов описана ранее [4], потенциалы измеряли относительно насыщенного водного хлоридсеребряного электрода сравнения с последующим пересчетом по н.в.э.

Состав сплава устанавливали по результатам фотоколориметрирования на ФЭК [5]. Выход по току сплава определяли гравиметрическим методом, основываясь на данных о составе сплава. Осаждение проводили в гальваностатическом режиме при варьировании катодной плотности тока в диапазоне $j=4…20$ А/м^2, при температурах 20 – 50 °С.

Результаты и их обсуждение. Поляризационные зависимости выделения палладия и никеля (рис.1) из пирофосфатно-аммиачного электролита на сталь Х13Н17М2Т показывают, что осаждение благородного металла происходит при потенциалах, больших потенциала никеля. Однако, как следует из вольтамперограммы (рис.1, зависимость 2), в определенном интервале потенциалов становится возможным соосаждение указанных металлов в сплав, так как выделение палладия происходит с поляризацией, а никеля – с деполяризацией, при этом выход по току сплава во всей области потенциалов менее 100 %.

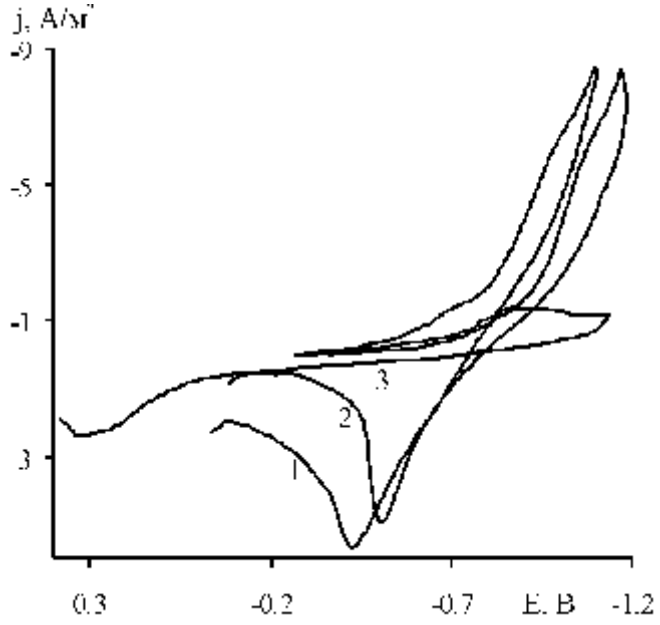

Рис. 1. Поляризационные зависимости выделения палладия (1), сплава (2), никеля (3) из пирофосфатно-аммиачного электролита

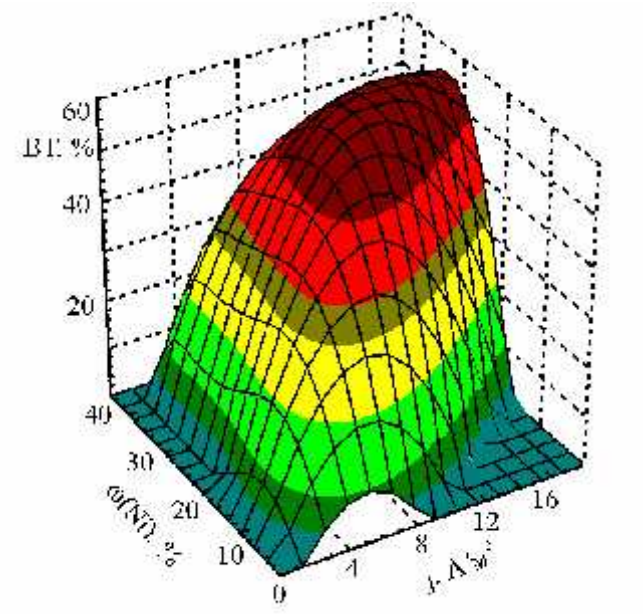

Рис. 2. Влияние катодной плотности тока на содержание никеля в сплаве Pd-Ni и выход по току

Анализ приведенных на рис. 1 вольтамперограмм показывает, что при малых плотностях тока скорость выделения палладия в сплав значительно превышает скорость выделения никеля. Такой вывод полностью подтверждается характером парциальных зависимостей.

На рис.2 представлена зависимость выхода по току сплава (ВТ) и содержания в нем никеля от катодной плотности тока в гальваностатическом режиме при температуре 20 °С и соотношении компонентов в электролите Pd^{2+}:Ni^{2+} в пределах 1 : 20. При малых плотностях тока никель в сплав не восстанавливается, а выход по току составляет лишь 25 %. Рост катодной плотности тока приводит к резкому увеличению содержания никеля в сплаве, которое достигает максимума 42 % при $j_к$ = 12,5 А/м^2. Дальнейшее повышение плотности тока проводит к уменьшению содер-жания Ni. Осаждение сплава при плотностях тока, превышающих 20 А/м^2, приводит к получению матовых, шероховатых, плохо сцепленных с подложкой покрытий. Выход сплава по току с увеличением катодной плотности тока линейно растет, достигая максимума (50…55 %) при $j_к$ = 6 А/м^2, а дальнейшее увеличение плотности тока величину ВТ практически не изменяет.

Температурно-кинетические исследования показывают (рис. 3), что повышение температуры до 50 °С приводит к снижению содержания никеля в

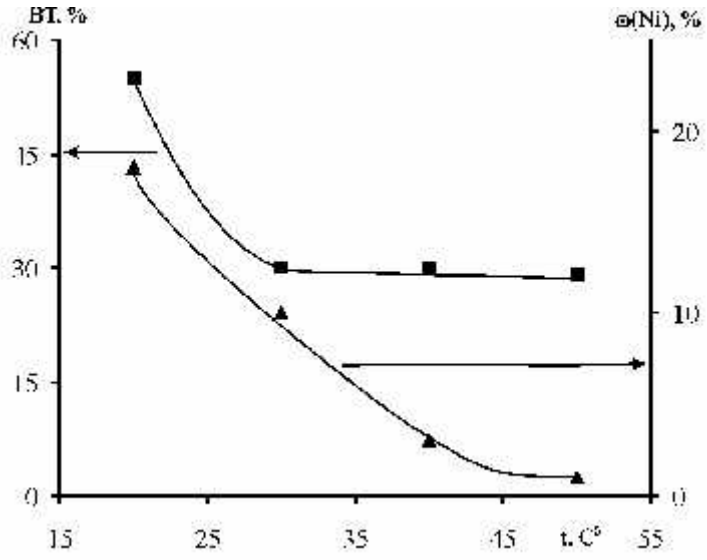

Рис. 3. Влияние температуры на выход по току и содержание никеля в сплаве Pd-Ni

сплаве на 16 % при j = 6 А/м^2. Можно предпо-ложить, что процесс выделения никеля в сплав контролируется диффузией. Кроме того, незначительное повышение температуры элек-тролита до 30 °С приводит и к снижению выхода по току до 30 %, а дальнейший рост температуры практически не влияет на ВТ сплава. Значение энергии активации, рассчитанное температурно-кинетическим методом, составляет 92 кДж/моль и свидетельствует о наличии химической реакции в процессе осаждения сплава. Изменение соотношения концентраций основных компонентов в электролите Pd^{2+}:Ni^{2+} от 1 : 20 до 1 : 5 приводит к снижению содержания никеля в сплаве на 15…30 % в интервале плотностей тока 10…15 А/м^2. Так, максимальное содержание никеля в сплаве (42 %) достигается при катодной плотности тока 12,5 А/м^2 и соотношении концентраций основных компонентов в электролите 1 : 20. Выход по току при изменении соотношения концентраций увеличивается, достигая максимального значения 82 % при j = 12,5 А/м^2 и соотношении сплавообразующих компонентов 1 : 5.

Таким образом, экспериментальные данные, полученные в процессе осаждения сплава Pd – Ni, свидетельствуют о целесообразности применения пирофосфатно-аммиачного электролита. Варьирование катодной плотности тока, концентрации и температуры позволяют управлять составом сплава, электролит не токсичен, технологичен и может быть использован в машиностроении для нанесения каталитических и иных функциональных покрытий.

Список литературы: 1. *Юзикис П., Диджюлис С., Гонтаж Р.* Электроосаждение магнитного сплава палладий-кобальт из этилендиаминового электролита. Гальванотехника и обработка поверхности. – 1993. - №4. – Т2. – с. 41-45. **2**. *Коровин Н.В./* Коррозионные и электрохимические свойства палладия. -М. Металлургия. 1976.- 240 с. **3.** *Ямпольский А.М.* / Электролитическое осаждение благородных и редких металлов. –Л. Машиностроение. 1971.- 310 с. **4.** Практикум по электрохимии./ *Под ред. Б. Б. Дамаскина* – М: Высшая школа, 1991. - 288 с. **5.** *Булатов М.И., Калин-кин И.П.*/ Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. -Л. Хи-

мия. 1972.-408с. **6.***Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р.*/Основы современного электрохимического анализа. -М. Мир.2003.-592с.

Поступила в редколлегию 19.10.06

УДК 628.1.147

К.Б. СОРОКІНА, канд. техн. наук, Харківська національна академія міського господарства

ПОЛІПШЕННЯ РОБОТИ ОСВІТЛЮВАЧІВ ІЗ ЗАВИСЛИМ ОСАДОМ

У статті приведені результати дослідженнь можливості поліпшення роботи освітлювачів із завислим осадом при використанні розчину сульфату алюмінію, підданого магнітно-електричній активації. Показано зміну гідравлічної крупності контактного середовища освітлювача і залежність концентрації завислого осаду від швидкості висхідного потоку води.

Researches results of possibility of clarifiers with the weighed deposit work improvement at the use of aluminium sulfate solution exposed to the magnetically-electric activating are considered in the article. The change of clarifiers contact dredge fall velocity and dependence of the weighed deposit concentration from water ascending stream speed are shown.

Постановка проблеми. Близько 70 % населення України забезпечується водою з відкритих вододжерел. У зв’язку з інтенсивним забрудненням водоймищ і при відхиленнях від необхідних режимів коагулювання й знезаражування якісні показники очищеної води, особливо показники кольоровості, мутності й паразитологічні, часто не відповідають гігієнічним вимогам.

Крім того, значними недоліками реагентних методів освітлення і знебарвлення води є значні габарити реагентного господарства, велика витрата реагентів для очищення води до необхідних нормами показників, незадовільне протікання процесу коагуляції при освітленні й знебарвленні води в період низьких температур, недостатній лужності й високій кольоровості води.

На роботу водопровідно-каналізаційних господарств значно впливає існуюча економічна ситуація, при якій відсутня можливість масштабних реконструкцій очисних споруд; виникає потреба в удосконаленні існуючої технології, використанні найбільш раціональних і технологічно обґрунтованих схем,