УДК 621.762:620.197 Наука

А. А. Внуков /к. т. н./, И. Г. Рослик /к. т. н./, Ю. А. Кушнир

Национальная металлургическая академия Украины, г. Днипро, Украина
e-mail: alvnukov@yandex.ru

Влияние технологических параметров электроосаждения на химические свойства дисперсного железа

A. A. Vnukov /Cand. Sci. (Tech.)/, I. G. Roslyk /Cand. Sci. (Tech.)/, Yu. A. Kushnir

National metallurgical academy, Dnipro, Ukraine
e-mail alvnukov@yandex.ru

Influence of process parameters on electrodeposition and the particulate iron chemical properties

Цель. *Получение химически стабильного электролитического порошка железа с регулируемой формой и размером частиц, с требуемыми структурными, физическими и функциональными свойствами.*

Методика. *Экспериментальные исследования проводили в соответствии с планом полного факторного эксперимента (ПФЭ) 2^3, а также с применением корреляционно-регрессионного анализа. Фазовый состав окалины и железного порошка определяли с применением установки ДРОН-2. Химический состав материалов определяли с применением метода масс-спектроскопии.*

Результаты. *По результатам экспериментов получены полиномиальные модели, которые адекватно описывают установленные взаимосвязи изучаемых параметров. Полученные модели позволили оценить степень совместного влияния технологических параметров процесса электролиза и состава электролита на химические свойства дисперсного железного осадка, а также определить эффективность варьирования данными параметрами при синтезе железного порошка высокой химической чистоты.*

Научная новизна. *Впервые определены закономерности совместного влияния технологических факторов процесса электролиза (катодной плотности тока, температуры и скорости циркуляции электролита), а также состава электролита на химическую чистоту железного порошка.*

Практическая значимость. *Практическое значение полученных результатов состоит в том, что определены оптимальные уровни основных технологических параметров электроосаждения дисперсного железа с целью обеспечения заданных регулируемых характеристик железного электролитического порошка и расширения областей его применения. (Ил. 2. Табл. 6. Библиогр.: 8 назв.)*

Ключевые слова: *прокатная окалина, катодный осадок, железный порошок, электролиз, химическая стабильность, скорость циркуляции электролита, температура электролита, катодная плотность тока.*

Постановка проблемы. Стабильность химического состава металлических порошков является одним из важнейших их потребительских свойств. Традиционно для изготовления большинства изделий из порошковых металлов удовлетворительным является содержание основного металла в порошке 98…99 %, а для изготовления изделий, обладающих специальными свойствами, требуются порошки еще более высокой чистоты [1–3].

Предельное содержание примесей в порошках определяется допустимым содержанием их в готовой продукции. Исключение составляют оксиды, которые могут быть удалены при спекании изделий из порошков. В большинстве порошков допускается содержание кислорода в пределах 0,2…1,5 %, что соответствует содержанию оксидов в пределах 1…10 %. Более высокое содержание оксидов снижает прессуемость порошка и прочность формовок из него затрудняет спекание и ухудшает механические свойства получаемых изделий.

Среди известных способов получения железных порошков электролиз имеет ряд преимуществ, особенно при необходимости получения в массовых масштабах продукта с определенными физико-химическими свойствами, удовлетворяющими потребности отдельных видов производств. Высокая дисперсность, хорошо развитая поверхность и дендритная форма частиц электролитических порошков вообще и железа в частности делают их пригодными для производства металлокерамики, в процессах синтеза некоторых специальных сортов электротехнического железа, пористых антифрикционных материалов [1–3].

© А. А. Внуков /к. т. н./, И. Г. Рослик /к. т. н./, Ю. А. Кушнир, 2017 г.

Электролитически полученные порошки железа обладают высокой степенью чистоты. В ряде случаев удается синтезировать порошки, содержащие до 99,7 % железа. В высокодисперсных электролитических железных порошках (размер частиц от 2 до 10 *мкм)* такой чистоты отсутствует магнитный гистерезис, что делает данный материал необычайно ценным в электротехнической промышленности (сердечники для высокочастотных установок, магнитные сердечники для катушек в телефонии и телеграфии, для щеток переключателей, для индукционных катушек и различных других целей).

Механизмы влияния отдельных параметров электролиза на свойства катодного осадка, в частности железного, изучены и представлены в ряде работ [1–3; 5; 6]. Однако для регулирования свойств порошка железа и эффективного управления процессами синтеза порошка с требуемыми и прогнозируемыми свойствами, необходимо понимать механизмы совместного влияния основных параметров процесса электроосаждения на структуру и эксплуатационные свойства осадка.

В этой связи значительный интерес представляет вопрос о степени количественного влияния параметров электролиза, а также совместного действия различных факторов на комплекс технологических и физико-химических свойств металлических порошков, что ранее исследовано авторами применительно к получению порошков меди и никеля [4–8]. Решение этих вопросов позволит оптимизировать режим электролиза и прогнозировать, в том числе, химические свойства электролитического порошка железа.

Цель и задача исследований. Цель исследований – установление возможности синтеза химически стабильного электролитического порошка железа с регулируемой формой и размерами частиц, с требуемыми структурными, физическими и функциональными свойствами.

Задача исследований – оценить степень влияния технологических параметров процесса электролиза, а также состава электролита на свойства дисперсного железного осадка, а также определить эффективность варьирования данными параметрами при синтезе железного порошка высокой химической чистоты.

Методика исследований. Экспериментальные исследования проводили в соответствии с планом полного факторного эксперимента (ПФЭ) 2^3, а также с использованием корреляционно-регрессионного анализа.

Фазовый состав исходного сырья и готового продукта определяли с применением установки ДРОН-2. Химический состав материалов определяли с применением метода масс-спектроскопии.

Для синтеза дисперсного катодного железа использовали электролиты, полученные путем обработки размолотой прокатной окалины серной кислотой (использовали окалину трубопрокатного цеха № 4 ОАО «Интерпайп-НТЗ»). Фазовый и химический состав использованной прокатной окалины представлены на рис. 1 и в табл. 1.

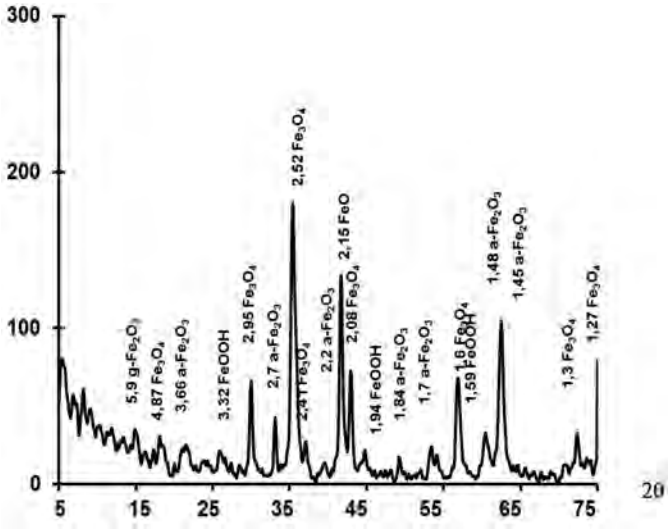

Рис. 1. Дифрактограмма дисперсной прокатной окалины

Таблица 1

Химический состав прокатной окалины

Содержание компонентов, мас. %								
$Fe_{общ.}$	Fe_2O_3	FeO	SiO_2	MnO	S	P	C	O_2
72,5	37,15	59,65	0,45	0,51	0,02	0,05	0,31	22,35

После обработки окалины серной кислотой электролиты подвергали фильтрации и корректировали для соответствия их химического состава заданным условиями эксперимента интервалам варьирования.

Процесс электролитического осаждения дисперсного железа вели с использованием стального растворимого анода и титанового катода. Электролит – сульфатный; форма катода – пластина; время электролиза – 1 час.

Результаты исследований. В первой серии опытов изучали совместное влияние на химическую чистоту дисперсного железного осадка следующих факторов электролиза: плотность тока (***i***, А/дм^2), температура электролита (***t***, °С) и скорость циркуляции электролита (***ν***, об./мин). Химическая чистота дисперсного продукта оценивалась массовой концентрацией железа в осадке (***C(Fe)***, мас. %)

Уровни факторов, матрица плана эксперимента и результаты его реализации в первой серии опытов представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Уровни факторов первой серии опытов

Интервал варьирования и уровень факторов	Плотность тока, ***i***, А/дм^2	Температура электролита, ***t***, °С	Скорость циркуляции электролита, ***ν***, об./мин.
Кодовое обозначение	X_1	X_2	X_3
Нулевой уровень *Xi=0*	50	60	400
Интервал варьирования *ΔXi*	10	20	300
Нижний уровень *Xi = –1*	40	40	100
Верхний уровень *Xi = +1*	60	80	700

Таблица 3

План и результаты эксперимента первой серии опытов

№ п/п	Факторы			Функция отклика
	i, А/дм^2	***t***, °С	***ν***, об./мин	***C(Fe)***, мас. %
1	60	80	700	96,235
2	40	80	700	96,111
3	60	40	700	97,836
4	40	40	700	97,950
5	60	80	100	96,992
6	40	80	100	97,005
7	60	40	100	97,868
8	40	40	100	97,950

Во второй серии экспериментов исследовали совместное влияние на химическую чистоту дисперсного железного осадка плотности тока, концентрации серной кислоты (***C(H_2SO_4)***, г/л) и железного купороса (***C($FeSO_4$)***, г/л) в электролите.

Уровни факторов, матрица плана эксперимента и результаты его реализации во второй серии опытов представлены в табл. 4 и 5.

По результатам экспериментальных исследований синтезированы регрессионные модели, адекватно описывающие изучаемые зависимости.

$$C(Fe) = 93{,}56 - 0{,}25 \cdot i - 1{,}02 \cdot t - 0{,}12 \cdot \nu - 0{,}36 \cdot i \cdot t - 0{,}21 \cdot i \cdot \nu + 0{,}19 \cdot t \cdot \nu, \%; \quad (1)$$

$$C(Fe) = 92{,}4 - 0{,}3 \cdot i - 2{,}04 \cdot C(H_2SO_4) + 0{,}53 \cdot C(FeSO_4) - 0{,}09 \cdot i \cdot C(H_2SO_4) - 0{,}76 \cdot i \cdot C(FeSO_4) + 0{,}29 \cdot C(H_2SO_4) \cdot C(FeSO_4) - 2{,}173 \cdot i \cdot C(H_2SO_4) \cdot C(FeSO_4), \% . \quad (2)$$

Анализ полученных математических моделей показывает, что большее влияние на химическую чистоту дисперсного железного катод-

Таблица 4

Уровни факторов второй серии опытов

Интервал варьирования и уровень факторов	Плотность тока, ***i***, А/дм^2	Концентрация серной кислоты, ***C(H_2SO_4)***, г/л	Концентрация железного купороса, ***C($FeSO_4$)***, г/л
Кодовое обозначение	X_1	X_2	X_3
Нулевой уровень *Xi = 0*	50	0,3	230
Интервал варьирования *ΔXi*	10	0,3	70
Нижний уровень *Xi = –1*	40	0	160
Верхний уровень *Xi =+1*	60	0,6	300

Таблица 5

План и результаты эксперимента второй серии опытов

№ п/п	Факторы			Функция отклика
	i, А/дм^2	***C(H_2SO_4)***, г/л	***C($FeSO_4$)***, г/л	***C(Fe)***, мас. %
1	60	0,3	300	97,568
2	40	0,3	300	97,950
3	60	0	300	97,836
4	40	0	300	97,950
5	60	0,3	160	97,792
6	40	0,3	160	97,001
7	60	0	160	97,868
8	40	0	160	97,950

ного осадка оказывают параметры, изученные во второй серии опытов. При этом наиболее значимым фактором является концентрация серной кислоты в рабочем растворе. С повышением кислотности электролита количество железа в катодном осадке ощутимо снижается.

Снижение концентрации сернокислого железа в пределах заданного интервала варьирования и, как следствие, ионов железа в электролите приводит к образованию очень тонких катодных осадков с насыпной плотностью, не превышающей 1 г/см^3, и легко поддающихся окислению уже в процессе электроосаждения. Это связано с тем, что с уменьшением концентрации ионов металлов в растворе затрудняются условия их разряда на катоде, осадок на катоде растет неравномерно, в результате увеличивается его дендритность.

Влияние технологических параметров процесса электролиза, исследованных в первой сери опытов, на функцию отклика менее значительно. Однако установлено наличие синергетического эффекта совместного влияния на химическую чистоту осадка железа катодной плотности тока и температуры электролита. При одновременном увеличении этих параметров наблюдается определенное снижение концентрации железа в полученном осадке. Повышение температуры электролита облегчает процесс окисления осадка при осаждении большинства металлов, а также способствует загрязнению его примесями, попадающими в раствор с водой и из электродов [7; 8]. При этом значительное повышение катодной плотности тока приводит к дополнительному разогреву электролита.

Данные результатов экспериментов, полученные с использованием средств математической статистики, подтверждаются экспериментальными исследованиями фазового состава электроосажденного железа (рис. 2).

Несмотря на то, что метод электролиза позволяет получить наиболее химически стабильные металлические порошковые материалы, данные РФА свидетельствуют о достаточно высокой степени загрязненности полученного железного осадка примесями, и в первую очередь оксидами железа. Такой уровень загрязнений не соответствует требованиям, предъявляемым к электролитическим порошкам вообще и железным в частности. Поэтому полученный катодный осадок железа для повышения его химической чистоты был подвергнут восстановлению в водороде при температуре 900 °С в течение 1 часа с последующим размолом в планетарной мельнице для достижения необходимого гранулометрического состава. Содержание железа в восстановленных порошках, полученных из осадков во второй серии опытов, приведено в табл. 6.

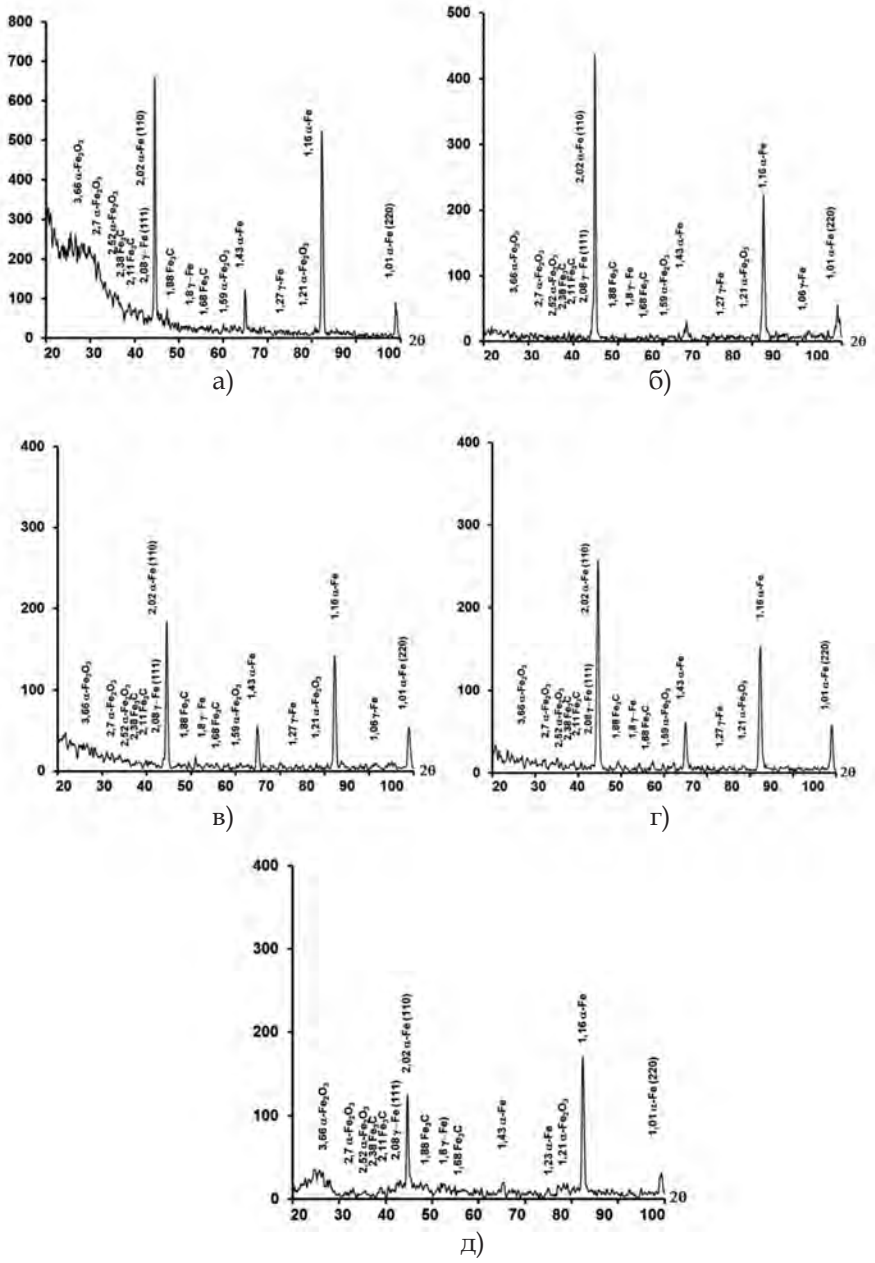

Рис. 2. Дифрактограммы железных катодных осадков, синтезированных во второй серии опытов:
опыт № 1 (а), опыт № 2 (б), опыт № 3 (в), опыт № 5 (г), опыт № 6 (д)

Таблица 6

Содержание железа в порошках, синтезированных во второй серии опытов

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8
Концентрация железа ***C(Fe)***, мас. %	99,621	99,899	99,658	99,999	99,864	99,596	99,684	99,999

Выводы

1. Состав электролита оказывает значительно большее влияние на химическую чистоту дисперсного железного катодного осадка, чем технологические факторы процесса электролиза.

2. Наиболее значимым фактором является концентрация серной кислоты в рабочем растворе. С повышением кислотности электролита содержание железа в катодном осадке ощутимо снижается.

3. Установлено наличие синергетического эффекта совместного влияния на химическую чистоту осадка железа катодной плотности тока и температуры электролита. При одновременном увеличении этих параметров наблюдается определенное снижение концентрации железа в полученном осадке.

4. Данные РФА свидетельствуют о загрязненности полученного железного осадка примесями, и в первую очередь оксидами железа.

5. Для повышения его химической чистоты катодный осадок железа необходимо подвергать восстановительному отжигу в водороде при температуре 800–900 °С с последующим размолом.

Список литературы / References

1. Акименко В. Б. Железные порошки / В. Б. Акименко, В. Я. Буланов, В. В. Рукин, Е. С. Смичкова, Л. Н. Заворохин. – М.: Наука, 1982. – 264 с.

Akimenko V. B., Bulanov V. Ya., Rukin V. V., Smychkova E. S. and Zavorohin L. N. (1982). *Jeleznye poroshki* [Iron powders]. Moscowб Science. (In Russian).

2. Кунтій О. І. Електрохімія та морфологія дисперсних металів / О. І. Кунтій. – Львів: Видавництво національного університету «Львівська політехніка», 2008. – 208 с.

Kuntiy O. I. (2008). *Elektrohimiya i morfologiya dispersnyh metallov* [Electrochemistry and morphology of dispersed metals]. Lviv, National University Publishing House "Lvivska politehnika". (In Ukrainian).

3. Кудра О. Электролитическое получение металлических порошков / О. Кудра, Е. Гитман. – Киев: Изд-во АН УССР, 1952. – 144 с.

Kudra O., Gitman E. (1952). *Elektroliticheskoe poluchenie metallicheskih poroshkov* [Metal powder electrolysis synthesis]. Kyiv, USSR publishing of SA. (In Russian).

4. Пинчук С. И. Влияние функциональных добавок на химическую стабильность медных порошков / С. И. Пинчук, А. А. Внуков // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2013. – № 6. – С. 85–89.

Pinchuk S. Y., Vnukov A. A. (2013). *Vliyanie funktsionalnyh dobavok na himicheskuyu stabilnost mednyh poroshkov* [Functional additives influence on the copper powder chemical stability]. *Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost* [Metallurgical and Mining Industry]. No. 6, pp. 85-89. (In Russian).

5. Внуков А. А. Исследование совместного влияния параметров электролиза на структурообразование и свойства дисперсной меди / А. А. Внуков, А. Н. Головачев, Ю. И. Таратута // Новини науки Придніпров'я. –2012. – № 1–2. – С. 61–65.

Vnukov A. A., Golovachev A. N. and Taratuta Yu. I. (2012). *Issledovanie sovmestnogo vliyania parametrov elektroliza na strukturoobrazovanie i svoystva dispersnoy medi* [The study combined influence of electrolysis parameters on the structure and properties of the dispersed copper]. *Noviny nauki Pridneprovya*. [Science News Dnepr]. No. 2, pp. 61-65 (In Russian).

6. Внуков А. А. Исследование совместного влияния параметров электрокристаллизации на морфологию и дисперсность частиц порошка никеля / А. А. Внуков, А. Н. Головачев, В. А. Асмолков // МТОМ. Металознавство та термічна обробка металов. – 2012. – № 3–4 (58–59). – С. 75–81.

Vnukov A. A., Golovachev A. N. and Asmolkov V. A. (2012). *Issledovanie sovmestnogo vliyania parametrov elektrokristallizatsii na morfologiyyu i dispersnost chastits poroshka nikelya* [Research of electrocrystallisation parameters joint influence on nickel powder morphology and dispersion]. *MTOM. Metaloznavstvo ta termichna obrobka* [Metal science and heat treatment of metals]. No. 2, pp. 75-81. (In Russian).

7. Внуков А. А. Влияние скорости циркуляции электролита на свойства дисперсной электролитической меди / А. А. Внуков, А. Н. Головачев, А. В. Белая // МТОМ. Металознавство та термічна обробка металов. – 2015. – № 3–4. – С. 63–65.

Vnukov A. A., Golovachev A. N. and Belaya A. V. (2015) *Vliyanie skorosti tsirkulyatsii elektrolita*

na svoistva dispersnoy elektroliticheskoy medi [Effect of electrolyte circulation speed on the properties of the dispersed electrolytic copper]. *MTOM. Metaloznavstvo ta termichna obrobka* [Metal science and heat treatment of metals]. No. 3-4, pp. 63-65. (In Russian).

8. Внуков А. А. Особенности процесса получения химически чистого медного порошка / А. А. Внуков, Е. Э. Чигиринец // Вестник ЧДТУ. – 2011. – № 3 (51). – С. 112–116.

Vnukov A. A., Chigirinets O. E. (2011) *Osobennosti protsessa polucheniya himicheski chistogo mednogo poroshka* [Chemically pure copper powder preparation process features]. *Vestnik ChDTU* [Gazette of ChSTU]. No. 3 (51), pp. 112-116. (In Russian).

Purpose. *Preparation of a chemically stable electrolytic iron powder with controlled particle size and shape, with the desired structural, physical and functional properties.*

Methodology. *Experimental studies were carried out in accordance with the plan of full factorial experiment (PFE) 23, as well as with the use of regression analysis. Phase composition of slag and iron powder was determined using a DRON-2. The chemical composition of the materials was determined using mass spectroscopy technique.*

Findings. *According to the results of experiments obtained polynomial models that adequately describe the relationship established by the studied parameters. These models allowed us to estimate the degree of joint influence of technological parameters of the process of electrolysis and electrolyte composition on the chemical properties of the particulate iron sludge and to determine the effectiveness of varying these parameters in the synthesis of iron powder of high chemical purity.*

Originality. *Patterns are defined first joint technological factors influence the electrolysis process (cathodic current density, temperature and electrolyte circulation rate), and the electrolyte composition on the chemical purity of the iron powder.*

Practical value. *The practical significance of the results is that the optimal levels of the main technological parameters of electrodeposition of particulate iron in order to provide the specified characteristics of controlled electrolytic iron powder and expansion of areas of application.*

Key words: *mill scale, cathode deposit, iron powder, electrolysis, chemical stability, electrolyte circulation rate, the temperature of the electrolyte, cathode current density.*

Рекомендована к публикации
к. т. н. А. Н. Ковзиком

Поступила 23.11.2016

METAL JOURNAL
www.metaljournal.com.ua