

УДК 620.19

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЦЕМЕНТАЦИОННОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕДНОГО ПОРОШКА

© 2013 г. **В. В. Артамонов, В. П. Артамонов, Е. Ю. Перекопная,
А. А. Абишев, М. М. Суюндиков, П. О. Быков**

Павлодарский государственный университет (ПГУ) им. С. Торайгырова, Респ. Казахстан

В. В. Артамонов – канд. техн. наук, специалист СУ «Леноргэнергогаз»

(196247 Санкт-Петербург, ул. Краснопутиловская, 70). E-mail: vaart1@mail.ru.

В. П. Артамонов – канд. техн. наук, профессор кафедры металлургии ПГУ

(140008, Респ. Казахстан, г. Павлодар, ул. Ломова, 64). E-mail: 273_art@mail.ru.

Е. Ю. Перекопная – студентка той же кафедры. E-mail: zagadka1717@mail.ru.

А. А. Абишев – магистрант той же кафедры. E-mail: abishev_azamat_1990@mail.ru.

М. М. Суюндиков – канд. техн. наук, профессор, заведующий той же кафедрой. E-mail: SuyundikovM@mail.ru.

П. О. Быков – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: Bykov_petr@mail.ru.

Металлографическим, поляризационным, весовым и объемным методами проведено изучение цементации меди в дисперсной форме из серно-кислых растворов. Определен материальный баланс процесса цементации. Показано влияние ионов хлора на форму осадков меди. Проведены поляризационные измерения электродных процессов гальванопары алюминий–медь. Выполнен полный двухфакторный эксперимент, позволивший получить уравнения регрессии, показывающие зависимость среднего размера частиц, насыпной плотности и скорости осаждения медного порошка от условий проведения реакции цементации.

Ключевые слова: цементация, медь, алюминий, серноокислый раствор, дисперсность, насыпная плотность, скорость осаждения.

Copper cementation in dispersed form from sulphate solutions has been carried out by metallographic, polarization, weight, and volumetric methods. The mass balance of the cementation process is determined. The effect of chloride ions on the copper deposit shape is shown. Polarization measurements of the electrode processes of the aluminum-copper couple are performed. The full two-factor experiment has been carried out, which results in regression equations showing average particle size, bulk density, and deposition rate of copper powder depending on the cementation reaction conditions.

Key words: cementation, copper, aluminum, sulphate solution, dispersity, bulk density, deposition rate.

Электролитический способ производства медного порошка хотя и является весьма дорогостоящим, позволяет получать дендритные порошки, что очень важно для металлокерамической промышленности [1, 2]. Однако заметно более дешевый и простой в осуществлении цементационный метод также позволяет получать порошки с заранее заданными свойствами – дендритностью, дисперсностью и др. [3]. Приготовление медного порошка цементацией меди железом из сульфатных растворов довольно подробно изучено [4–9]. Вместе с тем цементационное осаждение дисперсной меди, по-видимому, возможно и с использованием других, более отрицательных по отношению к меди, металлов, например алюминия. Однако эта технология как способ получения медных порошков еще мало изучена. Поэтому целью данной работы являлось исследование процесса получения медного порошка при цементации меди алюминием из сульфатных растворов.

Поляризационные измерения проводили с использованием потенциостата П-5827 в гальвано-

динамическом режиме при заданной скорости тока 3,4 мА/(мм²·мин). Потенциалы рабочих электродов измеряли по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения с последующим пересчетом на стандартную водородную шкалу потенциалов. Рабочие электроды представляли собой торцы залитой эпоксидной смолой алюминиевой и медной проволоки диаметром 2 мм. С тем чтобы исключить влияние цементирующейся меди на анодное поведение алюминия, анодную поляризацию изучали в растворе MgSO₄ той же концентрации, что и CuSO₄. Правомерность такого приема для исследования анодного процесса контактных (цементационных) гальванопар показана в [7].

Для получения медного порошка использовали растворы CuSO₄ объемом 2 л, в качестве цементирующего материала применяли пластины алюминия с поверхностью 2 дм². После цементации порошок промывали и сушили в вакуумном сушильном шкафу. Гранулометрический состав и насыпную плотность медного порошка определяли

по стандартам [9, 10]. Средний размер частиц рассчитывали на основании результатов ситового анализа по общепринятой в порошковой металлургии методике [11].

Количество выделившегося водорода оценивали объемным методом. Микроскопические исследования проводили с использованием металлографического микроскопа МЕТАМ-РВ 21. Документирование изображения выполняли цифровой видеокамерой DCM 310 с возможностью записи на компьютер. Планирование эксперимента по получению медного порошка выполняли согласно рекомендациям [12].

Установлено, что при цементации меди алюминием из раствора CuSO_4 концентрацией 0,3 моль/л на поверхности алюминия кристаллизуется слой компактной меди, который хорошо виден на поперечном металлографическом шлифе (рис. 1). Время его осаждения составляло $\tau = 5$ мин. Подобные же шлифы по залитому эпоксидной смолой поперечному сечению металла-цементатора (алюминиевой проволоки) с выкристаллизовавшимся на нем слоем компактной меди были нами получены при продолжительности процесса цементации 30 и 60 мин.

Металлографически установлено, что увеличение времени выдержки алюминиевой проволоки в растворе CuSO_4 концентрацией 0,3 моль/л не приводит к утолщению слоя компактной меди – он остается таким же, как на рис. 1 (при $\tau = 5$ мин). Следовательно, возникший в начальный период процесса, он препятствует дальнейшему цементационному восстановлению ионов меди. В связи с этим на практике стремятся создать такие технологические условия, чтобы цементируемый металл кристаллизовался не в компактной, а в дисперсной, т. е. порошкообразной форме, чему способствует, например, введение в раствор хлорид-ионов [1–3]. Поэтому в дальнейших экспериментах в раствор CuSO_4 добавляли хлорид-ионы в составе NaCl . При этом было замечено, что в отсутствие NaCl , т. е. когда медь кристаллизуется в виде компактного осадка (см. рис. 1), цементация меди не сопровождается выделением водорода. Опыты показали также, что введение NaCl в раствор CuSO_4 приводит не только к кристаллизации цементирующейся меди в дисперсной форме, но и к появлению побочного катодного процесса – выделению водорода. При этом его количество возрастает с повышением концентрации NaCl в растворе (табл. 1).

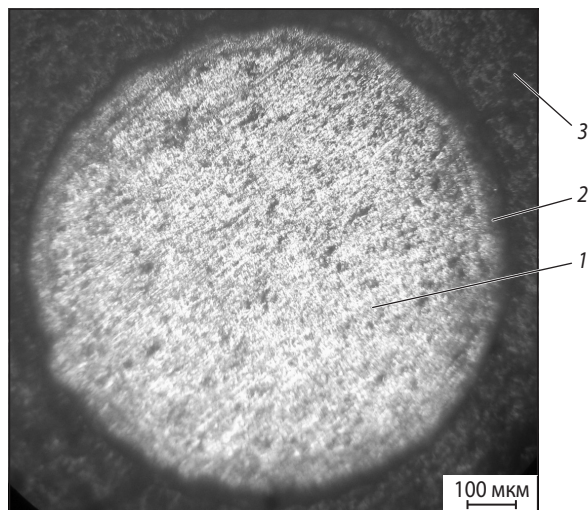


Рис. 1. Поперечное сечение алюминиевой проволоки с компактным слоем цементной меди

1 – алюминиевая проволока, 2 – слой компактной меди, 3 – эпоксидная смола

Как показали поляризационные измерения (рис. 2), в присутствии ионов NaCl стационарный потенциал меди смещается в область более отрицательных значений на 0,10 В, а алюминия – на 0,33 В. Таким образом, с ростом концентрации ионов NaCl ЭДС контактной (цементационной) гальванопары Al-Cu возрастает на 0,22 В.

В электрохимии вещества, присутствующие в электролите, ионы которых не участвуют в электродных окислительно-восстановительных процессах, принято называть «посторонним» электролитом. В нашем случае NaCl , являясь таковым, повышает вязкость раствора CuSO_4 , в связи с чем поляризация катода возрастает (см. рис. 2). Более того, в присутствии NaCl ионы Cu^{2+} восстанавливаются на предельном токе, когда подвод этих ионов к катодным участкам лимитируется диффузией [1–3]. В целом же, как следует из рис. 2, с ростом концентрации NaCl ток цементации контактной гальванопары Al-Cu уменьшается.

Таблица 1. Влияние концентрации NaCl на количество выделившегося водорода

№ опыта	Концентрация NaCl , моль/л	Количество водорода, мл
1	0,1	48,328
2	0,3	65,058
3	0,6	83,646

Примечание. Концентрация CuSO_4 в растворе 0,3 моль/л; площадь цементирующей поверхности 4 см²; продолжительность процесса 0,5 ч.

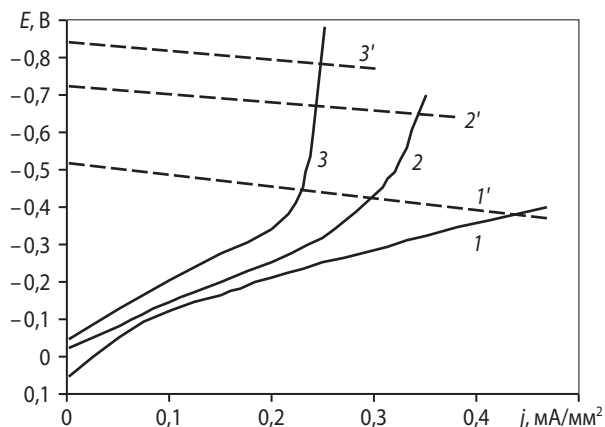


Рис. 2. Поляризационные диаграммы цементации гальванопары Al–Cu
Штриховые линии – анодное растворение Al в растворе 0,35 моль/л $MgSO_4$
Сплошные – катодное восстановление Cu в растворе 0,35 моль/л $CuSO_4$
Концентрация NaCl, моль/л: **1, 1'** – 0, **2, 2'** – 0,35 и **3, 3'** – 0,60

Размер образующихся при кристаллизации частиц зависит от соотношения скоростей зарождения центров кристаллизации и их дальнейшего роста. Применительно к цементационному осаждению это означает, что дисперсность порошка определяется соотношением ЭДС и тока цементации контактной гальванопары. Поскольку с ростом концентрации NaCl в растворе величина ЭДС контактной гальванопары Al–Cu увеличивается, а ток цементации уменьшается (см. рис. 2), следует ожидать, что при этом будет осаждаться более дисперсный порошок меди, а скорость его осаждения, по-видимому, должна падать. Поскольку в присутствии NaCl ионы Cu^{2+} восстанавливаются на предельном токе, это создает условия для осаждения не только более дисперсного, но и более дендритного порошка [1, 2]. Последний при его свободной засыпке будет занимать больший объем, т. е. можно предположить, что насыпная плотность порошка с ростом концентрации NaCl должна снижаться.

С тем чтобы определить влияние условий цементации на физико-механические свойства порошка и скорость процесса, нами проведен полный двухфакторный эксперимент [12]. В качестве функций отклика выбраны: Y_1 – средний размер частиц, мкм; Y_2 – насыпная плотность порошка, г/см³; Y_3 – скорость его осаждения, г/(дм²·ч); а в качестве факторов (независимых переменных) – концентрации X_1 – $CuSO_4$, X_2 – NaCl, где X_1, X_2 – натуральные их

Таблица 2. Интервалы варьирования и натуральные значения факторов

Условия опытов	X_1 , моль/л	X_2 , моль/л
Базовый уровень	0,35	0,35
Интервал варьирования	0,25	0,25
Верхний уровень	0,60	0,60
Нижний уровень	0,10	0,10

значения, моль/л. Интервалы варьирования и натуральные значения факторов на базовом, верхнем и нижнем уровнях приведены в табл. 2. Матрица планирования и результаты экспериментов представлены в табл. 3, в которой X_1 и X_2 – кодированные значения факторов, \check{Y}_1, \check{Y}_2 и \check{Y}_3 – средние значения функций отклика из 2 параллельных опытов.

С целью проверки воспроизводимости опытов выполнен дисперсионный анализ, в результате которого установлено, что экспериментальное значение критерия Кохрена ($G_{эксп}$) меньше табличного при 5 %-ном уровне значимости, что свидетельствует об однородности дисперсий, т. е. воспроизводимости опытов.

С использованием расчетной матрицы по методике [12] определены коэффициенты регрессии (b), приведенные в табл. 4. Сопоставление табличного значения критерия Стьюдента ($\tau_{табл}$) с экспериментальным ($\tau_{эксп}$) [12] показало, что для b_{1-2} функции отклика Y_1 имеет место $\tau_{эксп} < \tau_{табл}$, следовательно, этот коэффициент не является значимым. Для всех же остальных величин (b_0, b_1, b_2) в табл. 4 справедливо неравенство $\tau_{эксп} > \tau_{табл}$, следовательно, все они значимы.

Таблица 3. Матрица планирования и результаты опытов

№ опыта	X_1	X_2	\check{Y}_1 , мкм	\check{Y}_2 , г/см ³	\check{Y}_3 , г/(дм ² ·ч)
1	+1	-1	125	1,55	60
2	-1	+1	85	1,35	40
3	+1	+1	101	1,15	30
4	-1	-1	102	1,00	16

Таблица 4. Значения коэффициентов регрессии

Функции отклика	b_0	b_1	b_2	b_{1-2}
Y_1	103,25	9,75	-10,25	-1,75
Y_2	1,26	0,087	-0,0125	-0,187
Y_3	36,5	11,0	-4,5	-13,5

Знание коэффициентов регрессии и их значимости позволяет записать уравнения регрессии следующим образом:

$$Y_1 = 103,25 + 9,75X_1 - 10,25X_2, \quad (1)$$

$$Y_2 = 1,26 + 0,087X_1 - 0,0125X_2 - 0,187X_1X_2, \quad (2)$$

$$Y_3 = 36,5 + 11,0X_1 - 4,5X_2 - 13,5X_1X_2. \quad (3)$$

Проверка по критерию Фишера показала, что (1)–(3) адекватно отображают выбранную модель опытов.

Уравнение (1) показывает вклад каждого фактора в общую зависимость среднего размера частиц от условий проведения реакции цементации, т. е. от концентраций сульфата меди (X_1) и хлористого натрия (X_2). Коэффициент перед фактором X_1 имеет знак «+» – это указывает на то, что в выбранном интервале варьирования с ростом содержания CuSO_4 средний размер частиц порошка возрастает, т. е. он становится менее дисперсным. И наоборот, знак «-» показывает, что с увеличением концентрации NaCl величина частиц уменьшается, т. е. повышается дисперсность порошка. Другими словами, факторы X_1 и X_2 разнонаправленно влияют на функцию отклика Y_1 . Уравнение (1) показывает также, что вклад каждого фактора в значение среднего размера частиц хотя и разнонаправлен, но примерно одинаков, так как коэффициенты b_1 и b_2 в (1) близки.

Как и в (1), в формулах (2) и (3) факторы X_1 и X_2 разнонаправленно влияют на функцию отклика – с ростом X_1 насыпная плотность Y_2 и скорость осаждения Y_3 увеличиваются, а с ростом X_2 – они уменьшаются.

В уравнениях регрессии слагаемое $b_{1-2}X_1X_2$ называется «эффектом взаимодействия», который показывает, какое влияние на функцию отклика оказывают совместно оба фактора X_1 и X_2 . В уравнении (1) эффект взаимодействия отсутствует, поскольку b_{1-2} оказался незначимым. Судя по значениям коэффициентов b_1 , b_2 и b_{1-2} в (2) и (3), указанные эффекты значительно больше влияют на насыпную плотность и скорость осаждения, чем каждый из факторов по отдельности.

Таким образом, высказанные ранее на основании поляризационных измерений (см. рис. 2) предположения о влиянии условий цементации на дисперсность, насыпную плотность и скорость осаждения порошков в полной мере подтвердились запланированными опытами. Вместе с тем соотношения ЭДС и тока цементации (см. рис. 2) указывают лишь на термодинамическую вероятность направления зависимости указанных свойств порошка, которая на практике не всегда выполняется [3]. Это вызвано тем, что на результаты цементации влияют не только термодинамические, но и кинетические особенности процесса.

В частности, перенапряжение для разряда ионов H^+ на меди меньше, чем на алюминии [2], поэтому водород будет выделяться на медных участках контактных гальванопар. Перемешивание электролита в прикатодных зонах выделяющимся водородом снижает концентрационные ограничения для разряда ионов Cu^{2+} , способствуя тем самым росту менее дисперсного порошка. Вместе с тем выделение водорода приводит к защелачиванию прикатодных зон электролита, приводя к образованию гидроксидов, которые, как извест-

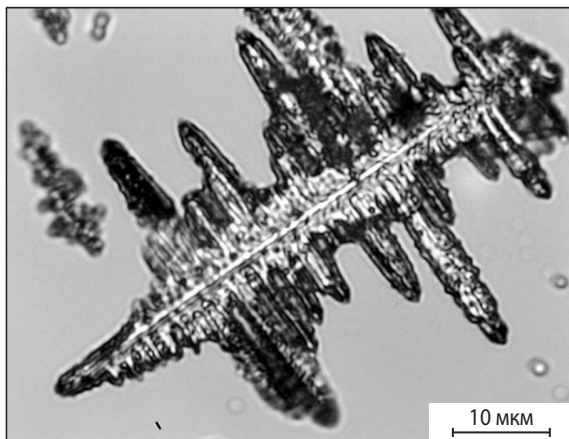


Рис. 3. Частица медного порошка, полученного в опыте 2 матрицы планирования (см. табл. 3)

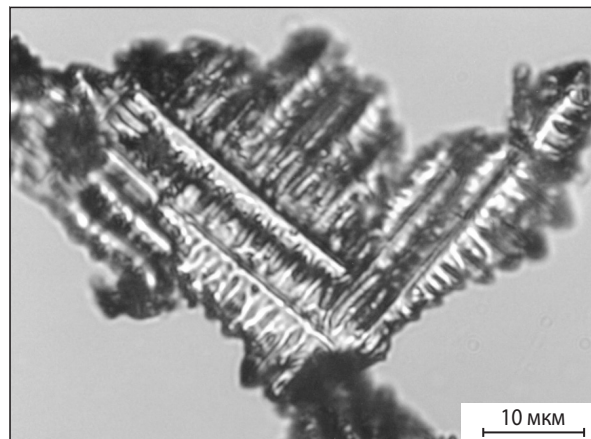


Рис. 4. Конгломерат дендритных частиц медного порошка

но, обладают поверхностно-активными свойствами. Адсорбируясь на активных гранях растущих кристаллов, гидроксиды пассивируют их, способствуя «прорастанию» частиц меди в новых направлениях и вызывая тем самым кристаллизацию более дендритного медного порошка.

Микроскопическое изучение медного порошка показало, что его частицы имеют дендритную форму (рис. 3). На микрофотографии видны направления роста частицы – ось первого порядка, от которой перпендикулярно отходят оси роста второго, и т. д.

В опыте 1 матрицы планирования (см. табл. 3) в выбранном интервале варьирования зафиксирована наибольшая скорость осаждения порошка, которая, по-видимому, приводит к тому, что в ряде случаев отдельные дендритные частицы срастаются между собой, образуя своеобразные конгломераты (рис. 4.). Отметим, что в других опытах матрицы планирования подобные образования отсутствуют.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установлено, что для цементации меди в дисперсной форме алюминием из растворов CuSO_4 необходимо активировать процесс анодного растворения алюминия хлорид-ионами. Результаты планированных опытов по получению

медного порошка таким образом согласуются с данными поляризационных измерений электродных процессов контактной гальванопары Al–Cu. Получены уравнения регрессии, показывающие зависимость среднего размера частиц, насыпной плотности и скорости осаждения от концентраций CuSO_4 и NaCl в цементируемом растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стендер В. В. Прикладная электрохимия. Харьков: ХГУ, 1961.
2. Баймаков Ю. В., Журин А. Н. Электролиз в гидрометаллургии. М.: Metallurgizdat, 1963.
3. Алкацев М. И. Процессы цементации в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1981.
4. Артамонов В. П., Помосов А. В. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1976. № 2. С. 41.
5. Артамонов В. П., Помосов А. В. // Там же. № 3. С. 30.
6. Артамонов В. П., Помосов А. В. // Порошк. металлургия. 1976. № 4. С. 1.
7. Артамонов В. П., Помосов А. В. // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 12. С. 1649.
8. Артамонов В. П., Помосов А. В. // Порошк. металлургия. 1987. № 1. С. 5.
9. ГОСТ 18318-94. Порошки металлические. Определение размера частиц сухим просеиванием.
10. ГОСТ 19440-94. Порошки металлические. Определение насыпной плотности.
11. Кипарисов С. С., Либенсон Г. А. Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1980.
12. Адлер Ю. П., Маркова Е. В., Грановский Ю. В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука, 1976.