

мов путем их совместного разложения с исходным фосфатным сырьем и последующей переработкой пульпы на экстракционную фосфорную кислоту.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наркевич И. П., Печковский В. В., Плышевский С. В. и др. Использование шламов станции нейтрализации сточных вод для производства сложно-смешанных удобрений // Хим. пром-сть. — 1984. — № 1. — С. 32.
2. Методы анализа фосфатного сырья, фосфатных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. — М., 1975. — 132 с.
3. Вассерман И. М. Химическое осаждение из раствора. — Л., 1980. — 208 с.
4. Переработка фосфоритов Каратау / Под ред. М. Е. Позина. — Л., 1975. — 180 с.
5. Зинюк Р. Ю., Копылев Б. А., Позин М. Е. О взаимодействии фтора в системах, образующихся при переработке фосфатов в удобрения // Хим. пром-сть. — 1967. — № 1. — С. 37.
6. Коновалова С. Л. Исследование превращений фтористых соединений в фосфорнокислых растворах: Автореф. ... канд. хим. наук. — Л., 1970. — 22 с.

УДК 541.13:669.245'27

С. А. Юрчик, В. И. Сонин, И. М. Жарский

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА НИКЕЛЬ—ВОЛЬФРАМ

Использование для гальванических покрытий сплавов вольфрама с металлами группы железа позволяет в широких пределах изменять такие свойства покрытий, как жаропрочность, износостойкость, устойчивость к электронной бомбардировке и т. д. [1].

Для осаждения сплава никель—вольфрам применяются обычно электролиты, содержащие сульфат никеля, вольфрамат натрия, комплексообразователь (сегнетова соль, цитрат натрия, борная кислота, винная кислота и др.) и добавки (аммиак, хлорид аммония, сульфат аммония и др.), которые значительно повышают выход сплава по току (ВТ) [1—6]. В качестве анодов обычно используют вольфрам, поскольку никель при плотности тока выше 30 А/м² пассивируется [2].

Наиболее полно процесс осаждения сплава никель—вольфрам из виннокислого электролита исследован авторами работы [6]. Методом планирования эксперимента при температуре $T=348$ К, катодной плотности тока i_K ,

равной 500 A/m^2 , они получили уравнения регрессии для выхода по току сплава, содержания вольфрама в сплаве, выхода по току вольфрама в зависимости от концентрации винной кислоты, вольфрамата натрия, сульфата аммония и сульфата никеля. Установлено, что решающее влияние на весь процесс сплавообразования оказывает концентрация металла-соосадителя, причем опти-

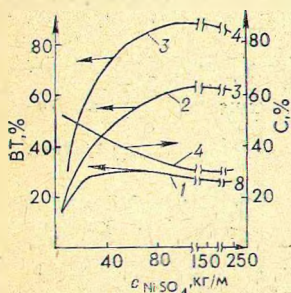


Рис. 1. Зависимость выхода по току вольфрама (1), никеля (2), сплава (3), содержания С вольфрама в сплаве (4) от концентрации NiSO_4 .

Состав электролита, кг/м^3 : $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —200; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —37,5; винная кислота—104,6; $T_{\text{эл}} = 348 \text{ K}$; $i_{\text{к}} = 500 \text{ A/m}^2$; pH 3,5

мальной концентрацией NiSO_4 (рис. 1) признана концентрация, равная $60\text{—}100 \text{ кг/м}^3$ [6].

Нами изучено влияние температуры, плотности тока, концентрации NiSO_4 и Na_2WO_4 на процесс осаждения сплава никель — вольфрам при оптимальных концентрациях $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($37,5 \text{ кг/м}^3$) и винной кислоты (104 кг/м^3) [6]. Поскольку число переменных факторов равно 4, был выбран план Бокса [7], данные к которому приведены в табл. 1.

Исходный электролит готовили следующим образом. Каждый компонент электролита (марки «хч») растворяли в дистиллированной воде и сливали в следующем порядке: к раствору винной кислоты добавляли раствор сульфата аммония, затем тонкой струей при перемешивании — раствор вольфрамата натрия и в последнюю очередь также при перемешивании — сульфат никеля. Полученный раствор отстаивали до исчезновения пены и разбавляли водой до расчетного объема. В каждом из опытов использовали свежеприготовленный электролит.

Электрохимическое осаждение сплава Ni—W проводили на медную и вольфрамовую основу. Медь перед нанесением покрытия подвергали обезжириванию содовым раствором и ацетоном, глянцевому травлению в смеси азотной и серной кислот ($5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \text{ HNO}_3$, плотность

Таблица 1

Исходные данные к плану Бокса

Уровни изучаемых факторов	$i_{\text{к}} \cdot 10^2 \text{ А/м}^2$	$T_{\text{вл}}, \text{ К}$	$c_{\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}, \text{ кг/м}^3$	$c_{\text{Na}_2\text{WO}_4}, \text{ кг/м}^3$
	X_1	X_2	X_3	X_4
Основной	10	328	80	150
Верхний	15	348	100	200
Нижний	5	308	60	100

$\rho = 1,38 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, $\rho = 1,84 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ и активированию в растворе серной кислоты (30 кг/м^3), вольфрам — обезжириванию содовым раствором и ацетоном.

Для определения выхода по току сплава катоды взвешивали до и после опыта. Время электролиза устанавливали таким образом, чтобы на каждое осаждение сплава расходовалось одинаковое количество электричества. Аноды — вольфрамовые, во всех опытах анодная плотность тока составляла 200 А/м^2 .

Для определения состава сплава покрытие растворяли в царской водке при $353\text{—}363 \text{ К}$, после чего концентрацию Ni^{+2} определяли трилометрически в присутствии мурексида. Титр трилона Б находили титрованием раствора, содержащего известные навески NaWO_4 и NiSO_4 . Поляризационные кривые снимали гальваностатическим методом с использованием потенциостата П-5827М. Электрохимическую ячейку термостатировали с помощью термостата U-2, точность поддержания температуры $\pm 0,2 \text{ К}$. Потенциал рабочего электрода определяли относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Перед снятием поляризационных кривых рабочий электрод покрывали сплавом Ni—W в соответствующем электролите и при соответствующей температуре в течение 1 ч.

В результате реализации плана Бокса получено 24 средних построчных значения ВТ сплава \bar{Y} и содержания (%) вольфрама в сплаве \bar{Y}_2 (табл. 2).

Расчет коэффициентов уравнений регрессии для ВТ сплава и содержания W в сплаве проводился по уравнениям, рекомендованным в работе [7]. Затем проверялась

значимость каждого коэффициента [7, 8]. Отбросив незначимые коэффициенты, получим:

а) уравнение регрессии для ВТ сплава:

$$\hat{Y}_1 = 0,622 + 0,01X_2 + 0,0079X_3 + 0,314X_4 - 0,149X_4^2;$$

б) уравнение регрессии для содержания W в сплаве:

$$\hat{Y}_2 = 24,5023 + 1,0777X_1 - 1,55X_3 + 8,9166X_4 + 0,348X_1^2 + 0,348X_2^2 + 0,398X_3^2 + 0,598X_4^2.$$

Вычисленные по этим уравнениям значения ВТ сплава и содержания W в сплаве приведены также в табл. 2. Оба уравнения регрессии адекватно описывают поверхность отклика.

Полученные экспериментальные результаты, а также

Таблица 2

Реализация плана Бокса

№ опы- та	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Y ₁	Y ₁ [^]	Y ₂	Y ₂ [^]
1	1	1	1	1	0,814	0,8049	35,1	34,638
2	—1	1	1	1	0,812	0,8049	32,6	32,483
3	1	—1	1	1	0,791	0,7849	34,8	34,638
4	—1	—1	1	1	0,782	0,7849	32,4	32,483
5	1	1	—1	1	0,796	0,7891	37,9	37,738
6	—1	1	—1	1	0,790	0,7891	35,7	35,583
7	1	—1	—1	1	0,778	0,7691	37,8	37,738
8	—1	—1	—1	1	0,772	0,7691	35,5	35,583
9	1	1	1	—1	0,184	0,1769	16,6	16,805
10	—1	1	1	—1	0,181	0,1769	14,7	14,650
11	1	—1	1	—1	0,165	0,1569	16,4	16,805
12	—1	—1	1	—1	0,163	0,1569	14,5	14,650
13	1	1	—1	—1	0,164	0,1611	19,9	19,905
14	—1	1	—1	—1	0,167	0,1611	17,8	17,750
15	1	—1	—1	—1	0,146	0,1411	19,7	19,900
16	—1	—1	—1	—1	0,143	0,1411	17,7	17,750
17	1	0	0	0	0,638	0,6220	25,9	25,928
18	—1	0	0	0	0,623	0,6220	23,8	23,772
19	0	1	0	0	0,613	0,6320	24,9	24,850
20	0	—1	0	0	0,612	0,6120	24,8	24,850
21	0	0	1	0	0,624	0,6299	23,4	23,350
22	0	0	—1	0	0,622	0,6141	26,4	26,450
23	0	0	0	1	0,784	0,7870	33,1	34,010
24	0	0	0	—1	0,162	0,1590	17,1	16,180

анализ уравнений регрессии позволяют сделать вывод, что в интервале концентраций $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ от 60 до 100 кг/м^3 решающее влияние на ВТ сплава и содержание W в сплаве оказывает концентрация вольфрамата натрия. С увеличением концентрации сульфата никеля содержание W в сплаве уменьшается, а ВТ сплава увеличивается, что подтверждает данные работы [6]. Повышение температуры крайне незначительно влияет на состав сплава, но способствует увеличению выхода сплава по току и, кроме того, сопровождается резким улучшением внешнего вида покрытия. Например, в опытах 1—8 покрытие, полученное при 348 К, было белым, мелкозернистым и блестящим, а при 308 К—серым, матовым и крупнозернистым.

Повышение плотности тока незначительно влияет на выход сплава по току, но приводит к обогащению сплава

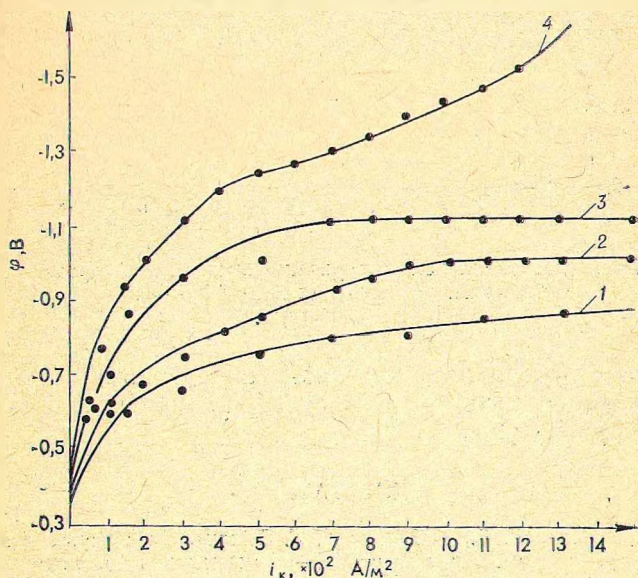


Рис. 2. Поляризационные кривые катодного осаждения сплава Ni—W совместно с процессом выделения водорода:

1, 3—состав электролита, кг/м^3 : $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —100; $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —200; винная кислота—104,6; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —37,5; 2, 4—состав электролита, кг/м^3 : $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —60; $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —200; винная кислота—104,6; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —37,5; 1, 2— $T_{\text{эл}}$ —348 К; 3, 4—308 К. Электрод сравнения—хлорсеребряный

ид вольфрамом, что также согласуется с ранее полученными данными [2, 3].

На рис. 2 приведены катодные поляризационные кривые для различных электролитов и температур. Исходя из них были вычислены парциальные поляризационные кривые катодного осаждения никеля и вольфрама [9] (рис. 3). Сравнительный анализ этих кривых позволяет

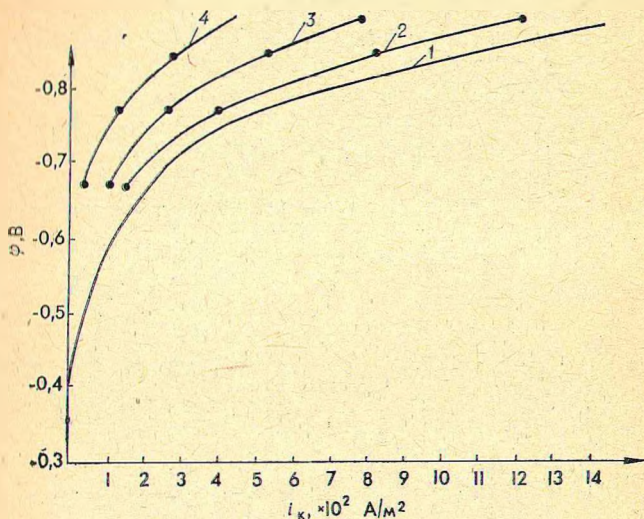


Рис. 3. Парциальные поляризационные кривые процесса электроосаждения сплава Ni—W:
1—W—Ni+H₂; 2—W—Ni; 3—Ni; 4—W

сделать вывод, что катодная поляризация растет с уменьшением концентрации сульфата никеля и понижением температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколова Г. Я., Рябухина А. Г. Влияние некоторых фактов на электрохимическое получение Ni—W покрытий из водных аммиачных электролитов // Тр. Курган. машиностр. ин-та. — 1971. — Вып. 17. — С. 14—21.
2. Электролитическое осаждение сплавов: Сб. ст. — М., 1961. — 216 с.
3. Василько А. Т. Изучение поляризации при электроосаждении вольфрама совместно с никелем // Коррозия и защита металлов. — Киев, 1972. — С. 92—98.
4. Василько А. Т., Косенко В. А., Зайченко В. Н. О механизме

электроосаждения Мо с металлами семейства железа // Тр. I Укр. респ. конф. по электрохимии. — Киев, 1973. — Ч. 1. — С. 238—246.

5. Грязнова Г. И., Котов В. Л., Кривцов А. К. Особенности получения тугоплавких покрытий с высоким содержанием вольфрама // Тез. докл. совещ. «Совершенствование технологии гальванических покрытий». — Киров, 1980. — С. 232.

6. Тоболич В. В., Васько А. Т. Исследование электроосаждения Ni—W сплавов методом планирования эксперимента // Тр. I Укр. респ. конф. по электрохимии. — Киев, 1973. — Ч. 1. — С. 246—253.

7. Пен Р. З., Менгер Э. М. Статистические методы в целлюлозно-бумажном производстве. — М., 1973. — 119 с.

8. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. — М., 1978. — 319 с.

9. Прикладная электрохимия / Под ред. А. Т. Кудрявцева. — М., 1975. — 553 с.

УДК 631.83

Н. П. Крутько, Е. В. Воробьева, Н. А. Акулич

ВЛИЯНИЕ ПОЛИКОМПЛЕКСА ПОЛИМЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА — МОЧЕВИНОФОРМАЛЬДЕГИДНАЯ СМОЛА — МЕДЬ НА СВОЙСТВА ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ

Одним из путей улучшения физико-механических свойств калийных удобрений является гранулирование мелкозернистого хлористого калия с помощью различных связующих добавок, в частности полимерных веществ. Однако при этом новый класс полимерных материалов — поликомплексы, получаемые при взаимодействии противоположно заряженных макромолекул полимерных электролитов, пока широко не используются, так как сведения о влиянии полимер-полимерных комплексов на свойства удобрений и их поведение в солевой среде весьма ограничены.

С целью создания научных основ использования поликомплексов в качестве связующих добавок для удобрений было исследовано влияние полимерного комплекса, образованного полиметакриловой кислотой (ПМАК), мочевиноформальдегидной смолой (МФС) и сернокислой медью ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), на физико-механические свойства (прочность, степень растворения, гигроскопичность) хлористого калия.

Прочность гранул определяли по ГОСТу 215 602-76, степень растворения — по методике, изложенной в работе [1]. Из таблицы следует, что совместное действие смеси ПМАК и МФС значительно эффективнее, чем