

УДК 621.794.42:546.56

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗО-МЕДЬ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

© 2001 Э.Б.Хоботова, В.И.Ларин, М.А.Добряня, В.В.Даценко

С использованием электрохимических методов и рентгеноструктурного анализа изучено анодное растворение железо-медных сплавов в растворах NaCl, NaOH и их смеси. Установлены области пассивации и природа пассивирующих соединений. Показано, что в растворе NaOH + NaCl в области потенциалов $\geq +0.35$ В осуществляется пассивация сплавов Fe-Cu смесью гидроксидов Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, Cu(OH)₂. Выбран оптимальный режим электролитического получения оксидного сырья для синтеза моноферрита меди. Доказано, что образование феррита CuFe₂O₄ начинается на аноде электролиза.

Электрохимическое поведение сплавов Fe-Cu представляет определенный интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения. Однако в литературе отсутствуют сведения, касающиеся стадийности процесса анодного растворения сплавов Fe-Cu, селективного растворения и природы пассивирующих соединений в различных средах. Прикладное значение данного вопроса связано с получением ферритов. Применяемая в настоящее время технология получения ферритов [1-3] заключается в химическом осаждении гидроксидов Fe(II) или Fe(III), их доокислении и термической обработке с получением конечного продукта. Гидроксиды железа как пассивирующие соединения могут образовываться и при анодном растворении металлического железа и его сплавов, поэтому несомненный научный интерес представляет исследование возможности использования данных продуктов анодного окисления в качестве исходного сырья для производства ферритов различного состава.

Целью настоящей работы являлось выяснение возможности электролитического получения смеси гидроксидов железа и меди как основы для производства ферритов. Для решения поставленной задачи нами изучено влияние компонентов на электрохимическое поведение системы Fe-Cu, поляризация сплавов трех составов (77, 38 и 15% Fe) в щелочных растворах NaCl, а также природа пассивирующих соединений в растворах различного состава.

Использовались электрохимические и рентгеноструктурные методы исследования. Поляризационные кривые в потенциодинамическом режиме снимались на потенциостате ПИ-50-1.1. Идентификация поверхностных пассивирующих соединений проводилась рентгеноструктурным методом в камере радиусом 114 мм без вращения с использованием картотеки [4].

Поляризационные кривые Fe-Cu сплавов приведены на рис. 1-3. Для сравнения там же показаны потенциодинамические кривые для чистых Cu и Fe. Отдельно снимались j , E - кривые в растворах NaCl, NaOH и их смеси.

Из данных рис.1 видно, что характер поляризационных кривых в растворе NaCl для железа и сплавов Fe-Cu с большим содержанием Fe одинаков. Ход поляризационных кривых отвечает анодному растворению сплавов, сопровождающемуся пассивационными процессами. В случае Fe и сплава с большим его содержанием (кривые 1, 2 рис.1) пассивации не наблюдается. Пассивируются сплавы с высоким содержанием меди (85%, кривая 4, рис.1). Рентгеноструктурный анализ показал, что поверхностным соединением в этом случае является CuCl. Увеличение содержания Cu в сплаве приводит к сдвигу j , E - кривой в область положительных потенциалов. В интервале потенциалов от -0.2 В до $+0.15$ В анодное растворение протекает с незначительной поляризацией.

На основании поляризационных исследований можно сравнить потенциалы, соответствующие определенной величине j , для различных сплавов. Результаты приведены в таблице 1. Из этих данных видно, что при увеличении содержания Cu в сплаве потенциал смещается к положительным значениям. По мере увеличения j значения потенциалов для данного состава сплава также смещается в анодную область. Так как структура Fe-Cu сплавов практически однородна, смещение потенциала, очевидно, обусловлено изменением свойств поверхности, а не исчезновением или появлением одной из фаз в сплаве.

Таблица 1. Величина E при фиксированных значениях плотности тока для чистых Fe и Cu и их сплавов (1 моль·л⁻¹ NaCl).

$j \cdot 10^{-3}, \text{A} \cdot \text{м}^{-2}$	Величина E (В) для сплавов с содержанием Fe (%)				
	0	15	38	77	100
0	0.1	0.02	-0.06	-0.11	-0.18
0.5	0.1	0.025	-0.05	-0.08	-0.165
1.0	0.12	0.035	-0.045	-0.06	-0.16
2.0	0.15	0.06	-0.04	-0.05	-0.1
2.50	0.17	0.165	0.04	0	-0.06

Анодное растворение сплава Fe-Cu в растворах NaCl вызывает повышение pH до 10-12. Для выяснения влияния ионов OH⁻ на анодный процесс были сняты поляризационные кривые в щелочном электролите, представленные на рис. 2, 3. Из полученных данных видно, что для меди наблюдается две области пассивации. Первый минимум j регистрируется при -0.15 В. Рентгеноструктурные исследования показали наличие в данной области потенциалов нерастворимых соединений Cu₂O и CuOH. Пассивное состояние сохраняется до потенциала -0.05 В, после чего начинается рост тока. Этот участок соответствует процессу активного растворения меди и железа в виде их двухзарядных ионов. Второй максимум j наблюдается в области E , начиная с 0.08 В. В интервале потенциалов от 0.15 В до 0.8 В наступает пассивация поверхности сплава гидроксидами Cu(OH)₂ и Fe(OH)₂, наличие которых подтверждено рентгеноструктурным анализом. В смеси продуктов пассивации некоторые рентгенограммы показали присутствие Fe(OH)₃. Вторая область пассивации более глубокая, с очень малыми значениями тока. При дальнейшем повышении потенциала начинается процесс выделения кислорода.

При анодном растворении сплавов в растворах NaOH + NaCl (pH=11.6) на протекание процесса оказывают влияние как ионы Cl⁻, так и OH⁻, ход поляризационных кривых при этом несколько меняется (сравните рис. 2 и 3). Для сплава с высоким содержанием Fe (рис.3, кривая 2) отсутствуют области пассивации, характерные для индивидуального раствора NaOH, а для остальных сплавов пассивация менее глубокая, что можно отнести за счет активирующего действия ионов Cl⁻. Ход j , E -кривых более крутой, подобный наблюдаемому для растворов NaOH.

На основании результатов изучения поляризации сплавов был выбран оптимальный режим электролитического получения оксидного сырья для синтеза моноферрита меди CuFe₂O₄. Для сплава 85% Fe + 15% Cu: $j = 1450 \text{ A} \cdot \text{м}^{-2}$; напряжение на ванне начальное 3.3 В, конечное 3.9 В; $t_{нач} = 24 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{кон} = 31 \text{ }^\circ\text{C}$. Выход по току гидроксидов Cu(II) и Fe(II) составил 97.4%. Результаты рентгеноструктурного анализа пассивирующих соединений при анодном растворении и продуктов их превращения после термической обработки представлены в табл. 2.

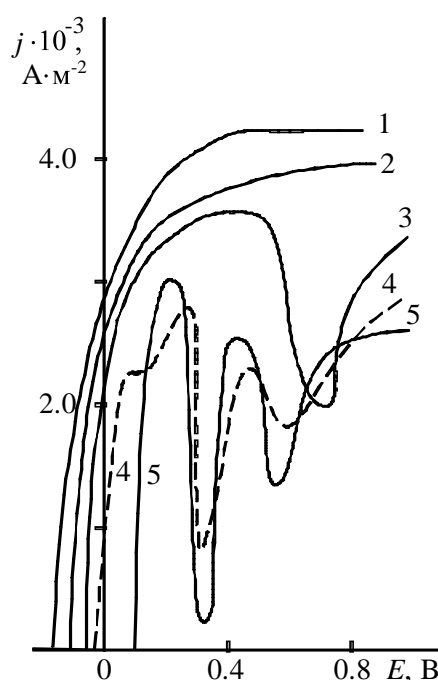


Рис.1. Анодные поляризационные кривые, снятые при $S = 1.66 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ в 1 моль·л⁻¹ растворе NaCl на 1 – железе; 5 – меди и сплавах Fe-Cu с %-содержанием Fe: 2 – 77; 3 – 38; 4 – 15.

На основании анализа полученных данных можно сделать вывод, что продукты анодного растворения достаточно реакционноспособны, и образование феррита CuFe_2O_4 из смеси гидроксидов начинается уже в ванне для электролиза.

Таблица 2. Результаты рентгеноструктурного анализа электролитического оксидного сырья для получения моноферрита меди. Электролит, моль·л⁻¹: 0.5 NaOH + 0.5 NaCl

Температура, °С	Фазовый состав
20-200	Шпинели: CuFe_2O_4 , FeFe_2O_4 ; примесь Cu_2O
300-400	Шпинель: CuFe_2O_4 ; примесь Cu_2O
500-600	Шпинель: CuFe_2O_4 ; примесь CuO

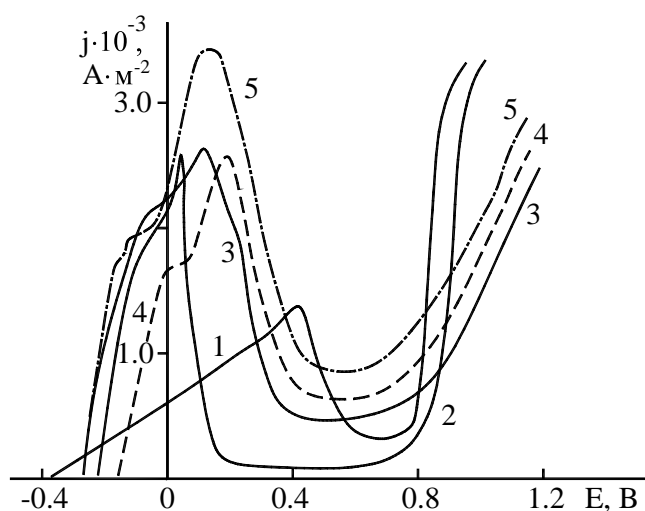


Рис.2. Анодные поляризационные кривые, снятые в 1 моль·л⁻¹ растворе NaOH. Обозначения кривых аналогичны рис.1.

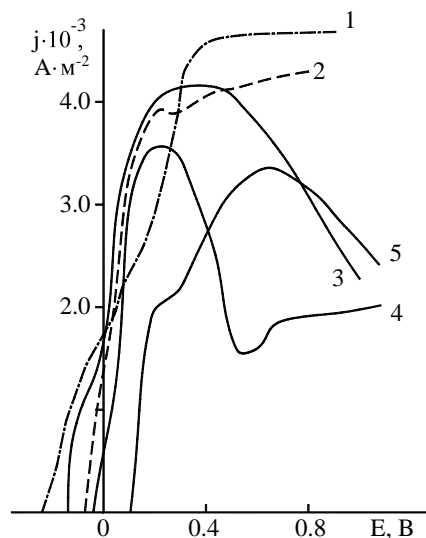


Рис.3. Анодные поляризационные кривые, снятые в растворе, моль·л⁻¹: 0.5 NaOH + 0.5 NaCl. Обозначения кривых аналогичны рис.1.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГФФИ МОН Украины, проект 03.07.117.

Литература

1. Одан К?дзи, Хаяси Сюдзи, Сатакэ Акира. Получение частиц оксигидрата железа: Япон. заявка, кл. с 01 G 49/ 02, 59-88426, опубл. 22.11.85.
2. Получение порошка магнитного оксида железа с частицами стержнеобразной формы/ Такэдой Ацуси, Кондо Хироюки, Исоаи Мисару и др.: Япон. заявка, кл. с 01 G 49/ 00, В 22 F 9/ 24, 59-136341, опубл. 25.01.86.
3. Получение игольчатого оксигидроксида железа/ Нобуока Соитиро, Асаи Такаси, Ато Казуаки и др.: Япон. заявка, кл. с 01 G 49/ 00, 61-111924, опубл. 30.05.86.
4. Powder Diffraction File. Pensilvania. 1977.

Поступила в редакцию 29 августа 2001 г.

Kharkov University Bulletin. 2001. №532. Chemical Series. Issue 7(30). E.B.Khobotova, V.I.Larin, M.A.Dobriyan, V.V.Datsenko. The anodic dissolution of ferrum-copper alloys in alkali solutions.

The anodic dissolution of Fe-Cu alloys in NaCl and NaOH solutions and their mixtures was studied with the use of electrochemical methods and x-ray analysis. The region of passivation and nature of passive compounds were determined. In NaOH + NaCl solution when potential exceeds +0.35 V the passive compounds were hydroxides $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$. The optimal regime of electrolytic preparation of oxide raw material for copper monoferrite synthesis was chosen. It was proved that CuFe_2O_4 formation begins directly at the electrolysers anode.