

УДК 546.742 + 546.47 + 546.812

А. А. КУДАКО¹,
Т. Н. ВОРОБЬЕВА^{1,2}

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ СПЛАВОВ Ni–Zn И Ni–Zn–Sn ИЗ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ КОНТАКТНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

²НИИ физико-химических проблем

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

Разработан низкотемпературный способ получения порошков Ni–Zn и Ni–Zn–Sn методом контактного вытеснения (КВ) ионов металлов цинком из кислых растворов, обеспечивающий варьированием длительности процесса регулирование соотношения металлов в широких пределах: до 85 ат. % никеля в порошках Ni–Zn и 7–41 ат. % олова, 37–87 ат. % никеля, 7–24 ат. % цинка в порошках Ni–Zn–Sn. Определен фазовый состав порошков Ni–Zn (фазы никеля, цинка и NiZn₃) и порошков Ni_{44,5}Zn_{14,9}Sn_{40,6} (фазы металлического олова, никеля, цинка, NiZn₃, Ni₃Sn₂ и Ni₃Sn₄). Показано, что прогрев порошков Ni_{44,5}Zn_{14,9}Sn_{40,6}, перспективных для пайки, при температурах 180–430 °С приводит к образованию интерметаллидов NiSn, Ni₃Sn₄, Ni₃Sn и тройной фазы τ₁ (Ni_{3+x}Sn₄Zn). Показана возможность эффективной очистки концентрированных никельсодержащих растворов (извлечение никеля до 98 %) методом КВ порошком цинка с получением целевого продукта – порошка Ni–Zn.

The low-temperature method of Ni–Zn and Ni–Zn–Sn powders preparation by zinc cementation of metals ions from acidic solutions has been developed. This method provides metals ratio control in wide ranges varying the duration of the process. It is possible to obtain Ni–Zn powders containing up to 85 at. % of nickel and Ni–Zn–Sn powders containing 7–41 at. % of tin, 37–87 at. % of nickel, 7–24 at. % of zinc. It was determined that Ni–Zn powders included nickel, zinc and NiZn₃ crystalline phases while Ni_{44,5}Zn_{14,9}Sn_{40,6} powders consisted of metallic tin, nickel, zinc, NiZn₃, Ni₃Sn₂ and Ni₃Sn₄. It was shown that heating of Ni_{44,5}Zn_{14,9}Sn_{40,6} powders perspective for soldering at temperatures from 180 to 430 °С NiSn, Ni₃Sn₄, Ni₃Sn intermetallic compounds together with τ₁ (Ni_{3+x}Sn₄Zn) triple phase were formed. The possibility of effective purification of concentrated nickel-containing solutions up to 98 % of nickel recovery using the process of cementation with zinc powder has been shown that provides to obtain Ni–Zn powder as a desired product.

Ключевые слова: контактное вытеснение; никель; олово; цинк; порошок; микроструктура; фазовый состав; очистка раствора.

Keywords: cementation; nickel; tin; zinc; powder; microstructure; phase composition; solution purification.

Порошки никеля и сплавов на его основе благодаря своим ценным физико-химическим свойствам (коррозионная устойчивость, механо- и термостойкость, прочность, ковкость, пластичность и др.) востребованы в различных отраслях современной промышленности [1]: металлургии, электронике, электротехнике, химической и аэрокосмической промышленности, судостроении и др. Из них изготавливают лопатки турбин, катализаторы для химических реакций, электроконтакты и электроаккумуляторы, электромагниты, электроды для сварки, фильтрующие элементы, защитные и восстановительные покрытия, композитные клеи, порошковые красители и др.

Порошковый сплав Ni–Zn может быть использован в качестве катализатора. В работе [2] показано, что аморфный сплав состава (ат. %) Ni₃₅Zn₆₅ может быть успешно использован для увеличения скорости реакции получения водорода из метанола. Наночастицы порошкового сплава Ni–Sn находят применение в литий-ионных аккумуляторах [3–5].

Конкретных сведений о применении порошкового сплава Ni–Sn–Zn в литературе не приводится. Тройной сплав на основе никеля, олова и цинка представляет интерес с фундаментальной точки зрения, поскольку исследование фазовых равновесий в системе Ni–Sn–Zn позволяет понимать межфазные реакции между припоем Zn–Sn и никелем как диффузионным барьером, используемым в электронике [6–8]. Отмечается, что данный порошковый сплав – потенциальный высокотемпературный припой [9].

В металлургии основными методами получения порошков никеля являются карбонильный и электролитический [10]. Однако данные методы энерго- и материалозатратны, поэтому актуальна разработка более простых и менее затратных методов синтеза порошка никеля, например осаждением из растворов.

Для получения порошка никеля из растворов, в принципе, можно использовать химическое восстановление его солей гипофосфитом в кислой или щелочной средах [11]. Как правило, эти реакции используют при получении никелевых покрытий на подложках, содержащих каталитически активные частицы палладия. С целью выделения никеля в виде порошка необходимо ввести наночастицы палладиевого катализатора в объем раствора, что делает данный метод малоприменимым для промышленного использования. При этом восстановление никеля сопровождается побочной реакцией выделения фосфора в результате диспропорционирования гипофосфит-ионов, которое катализируется восстанавливающимся никелем. Фосфор включается в порошок, что является нежелательным, поскольку современная металлургия предъявляет жесткие требования к чистоте порошковых материалов.

Для химического восстановления металлов из растворов в порошкообразном состоянии необходимо использовать очень сильные восстановители, такие как гидразин, борогидрид или их производные. Так, использование реакции восстановления гидразином позволяет получать очень чистый продукт без наличия оксидов в его составе, поскольку выделяющийся при протекании ре-

акции азот создает защитную атмосферу, предотвращающую окисление образующихся никелевых частиц [12, 13].

Никелевый порошок можно также извлекать из растворов его солей методом КВ. Процессы КВ (другое название – цементация) нашли широкое применение в гидрометаллургии для извлечения благородных и цветных металлов, а также при очистке промышленных растворов от примесей тяжелых металлов [14, 15]. Это обусловлено рядом преимуществ реакций КВ, среди которых можно назвать высокие скорости процесса, простоту аппаратного оформления и энергосбережение. Тем не менее процесс КВ как метод получения металлических порошков большого практического значения не получил и мало изучен.

Известны способы контактного осаждения никеля на цинковую подложку из кислых растворов его солей [16, 17]. Данный метод может быть пригоден и для извлечения никеля, если использовать в качестве цементатора порошковый цинк [18, 19]. Следует отметить, что извлечение никеля цинком используется чаще, чем алюминием [15].

Порошковые сплавы никеля с цинком и/или оловом получают преимущественно металлургическим способом [2, 6–9, 20, 21], заключающимся в смешении исходных порошков металлов высокой чистоты в определенном соотношении, что зависит от необходимости образования в полученном сплаве соответствующих интерметаллидов согласно диаграмме состояния. Затем смешанные порошки сплавляют при высоких температурах в течение длительного времени.

В литературе отсутствуют данные о получении порошковых сплавов никеля с цинком и/или оловом из растворов. Известен лишь способ получения наночастиц Ni–Sn химическим восстановлением борогидридом из растворов [4, 5]. Этим же методом получен магнитный порошковый сплав Ni–Sn [22], однако использование борогидрида как восстановителя может приводить к включению в состав продукта бора. Методики получения порошковых сплавов никеля с оловом и/или цинком методом КВ в литературе не описаны.

Стоит отметить возможность использования процессов КВ для решения экологических задач. Известно, что в промышленном гальваническом производстве широко используются растворы никелирования, содержащие до 100–200 г/дм³ соли никеля(II) [23]. Со временем растворы становятся непригодными для дальнейшего использования, и встает вопрос об их утилизации. В основном утилизацию растворов проводят реагентным методом, заключающимся в переводе ионов металлов в малорастворимые гидроксиды или основные карбонаты и последующем их отделении от раствора [24]. Однако такой способ характеризуется невысокой степенью извлечения и большим расходом реагентов. Пока еще не предложено альтернативы реагентному способу очистки сточных вод гальванического производства, но в последнее время популярность набирает электрофлотационный метод [25]. Несмотря на высокую степень очистки сточных вод при не очень высоких затратах электроэнергии,

данный метод требует использования электрооборудования, что влечет за собой дополнительные экономические расходы предприятия. Процесс КВ может стать простым и менее затратным способом утилизации отходов гальванического производства.

Цель данного исследования – разработка метода получения порошковых сплавов Ni–Zn и Ni–Zn–Sn с использованием реакций КВ из растворов, определение соотношения металлов в порошках, их микроструктуры, фазового состава и его изменения при термической обработке, а также оценка возможной степени извлечения ионов никеля из растворов при синтезе порошка как полезного продукта.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез порошков. Для получения порошка Ni–Zn использовали КВ никеля(II) порошком цинка из водного раствора NiCl₂ по реакции



Содержание NiCl₂ · 6H₂O, вводимого в раствор, составляло 100 г/дм³ (0,42 моль/дм³), pH раствора 1,2 ± 0,1, мольное соотношение Ni²⁺ : Zn = 1 : 1. Процесс проводили при температуре 50 ± 2 °С и перемешивании, при этом варьировали время осаждения. Методика была разработана на основе данных работ [16, 18], в которых для КВ никеля(II) цинком (порошок или массивная подложка) использовали кислые растворы. Полученные порошки Ni–Zn тщательно промывали дистиллированной водой, отфильтровывали и сушили до постоянной массы.

Для получения порошка Ni–Zn–Sn методом КВ использовали известный прием, называемый внутренним электролизом [15]. Он заключается в том, что процесс выделения одного металла на поверхности другого происходит за счет электронов, полученных при окислении третьего металла, равновесный потенциал которого в данных условиях отрицательнее, чем равновесные потенциалы первых двух металлов. В нашем случае роль третьего металла выполнял цинк. В предварительном эксперименте была установлена невозможность осуществления КВ олова(II) никелем, несмотря на варьирование pH раствора и концентрации вводимых лигандов.

Чтобы осуществить внутренний электролиз, на первой стадии проводили КВ никеля(II) порошком цинка при условиях, описанных выше. Полученный порошок после тщательной промывки дистиллированной водой отфильтровывали и помещали в раствор хлорида олова(II), содержащего 11,3 г/дм³ SnCl₂ · 2H₂O, при pH 1,2 ± 0,1, при температуре 50 ± 2 °С и перемешивании. Варьировали время осаждения никеля (t_{Ni}) при заданном времени осаждения олова ($t_{\text{Sn}} = 10$ мин) или время осаждения олова при заданном $t_{\text{Ni}} = 3$ мин. Полученные порошки Ni–Zn–Sn тщательно промывали дистиллированной водой, отфильтровывали и сушили до постоянной массы.

Методы исследования. Микроструктуру полученных порошков изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа LEO-1420.

Элементный состав образцов определяли методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) с применением приставки Rontec к сканирующему электронному микроскопу LEO-1420 (глубина зондирования – около 2 мкм).

Фазовый состав порошков определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.0 (CoK_α -излучение, $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$). Идентификацию линий проводили с использованием картотеки Международного центра дифракционных данных JCPDS.

Поведение порошков Ni–Zn–Sn при нагревании изучали в температурном интервале 30–600 °С методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК, прибор NETZSCH STA 449 С). Нагрев проводили в атмосфере азота со скоростью 10 К/мин. Для изучения фазовых превращений порошки Ni–Zn–Sn прогревали 2 ч в трубчатой печи в атмосфере аргона при 180 и 430 °С.

Для оценки степени извлечения никеля методом КВ порошком цинка из раствора, содержащего $100 \text{ г/дм}^3 \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, варьировали температуру (25 и 50 °С), pH раствора (1,2 и 4,5) и мольное соотношение $\text{Ni}^{2+} : \text{Zn}$ (1 : 1 и 1 : 2) при экспериментально подобранной длительности процесса 20 мин. Концентрацию Ni^{2+} в растворах определяли фотометрическим методом [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный состав порошков Ni–Zn. Данные элементного анализа порошков Ni–Zn, полученных на разных стадиях контактного осаждения никеля на цинк, представлены на рис. 1. В начале процесса КВ доля никеля в порошке возрастает очень быстро, достигая 73 ат. % уже через 30 с. В дальнейшем процесс замедляется. Так, через 5 мин после начала реакции доля никеля в порошке возрастает до 76 ат. %, а через 10 мин – лишь до 87 ат. %, после чего практически перестает изменяться. Отметим, что процесс КВ никеля(II) сопровождается выделением водорода в результате коррозии цинкового порошка в кислой среде. Восстановление водорода приводит к постепенному повышению pH раствора от 1,2 (первоначальное значение) до 2,5 при 5 мин и до 3,5 при 10–20 мин протекания КВ.

Факт прекращения изменения pH раствора и доли цинка в порошках после 10 мин протекания КВ свидетельствует, что к поверхности цинка прекращен доступ как ионов водорода, так и ионов никеля из раствора.

Немонотонность увеличения доли никеля в порошке Ni–Zn по мере протекания КВ может быть обусловлена изменением площади и структуры фронта реакции, сокращением площади микроанодных участков, нарастанием диф-

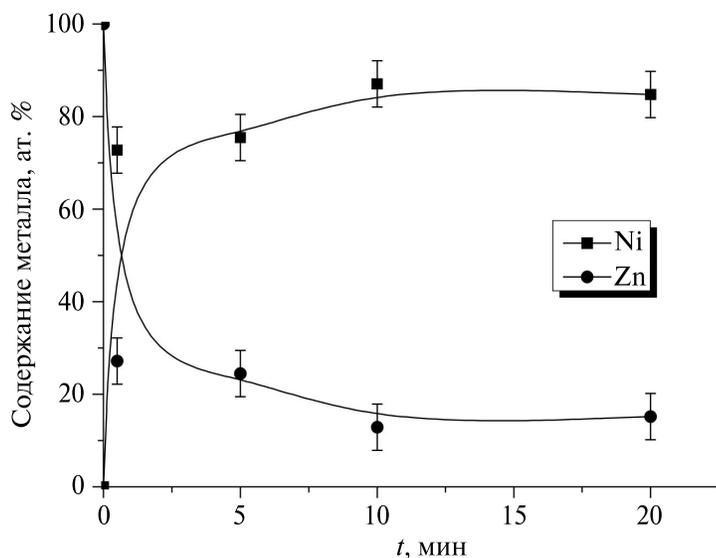


Рис. 1. Зависимость содержания Ni и Zn в порошке Ni–Zn от длительности контактного осаждения (t) никеля на цинк

фузионных затруднений и омических потерь в порах никелевой оболочки, содержащих раствор [14, 15, 27].

Для синтеза порошка чистого никеля без примеси цинка была предпринята попытка растворить непрореагировавший цинк. С этой целью полученный порошок обрабатывали 5 М раствором NaOH в течение часа при перемешивании. Такая обработка не привела к изменению доли цинка в порошке. Это может быть обусловлено формированием плотной оболочки никеля вокруг зерен цинка. Другой возможной причиной может быть образование в ходе КВ нерастворимых в щелочных растворах интерметаллических соединений цинка и никеля.

Согласно данным фотометрического анализа концентрация Ni^{2+} в растворе при протекании КВ в течение 20 мин уменьшается в 3,5 раза по сравнению с первоначальной. Дальнейшее увеличение длительности процесса КВ не приводит к заметным изменениям состава не только порошка, но и раствора.

Элементный состав порошков Ni–Zn–Sn. При погружении в подкисленный раствор SnCl_2 порошков Ni–Zn, полученных при разной длительности контактного осаждения никеля на цинк (t_{Ni}), происходит контактное осаждение олова. Как указано выше, процесс протекает только в случае наличия остаточного цинка в порошке по механизму внутреннего электролиза.

Элементный состав синтезированных порошков Ni–Zn–Sn в зависимости от t_{Ni} при заданном времени осаждения олова ($t_{\text{Sn}} = 10$ мин) представлен в табл. 1, из которой следует, что увеличение t_{Ni} от 0,5 до 20 мин приводит к

возрастанию доли никеля в порошке от 38 до 86 ат. %, доля цинка при этом уменьшается от 24 до 7 ат. %, а олова – от 38 до 7 ат. %. Отчетливо прослеживается закономерность: чем больше никеля в порошке и, следовательно, труднее доступ раствора к ядру цинка, тем меньше доля олова.

Таблица 1

Изменение атомных долей металлов (± 5 ат. %) в порошках Ni–Zn–Sn в зависимости от t_{Ni} ($t_{Sn} = 10$ мин) и t_{Sn} ($t_{Ni} = 3$ мин)

Металл	t_{Ni} (мин) при $t_{Sn} = 10$ мин				t_{Sn} (мин) при $t_{Ni} = 3$ мин			
	0,5	5	10	20	0,5	5	10	20
Ni	38,1	67,3	61,7	85,8	50,5	43,1	44,5	47,4
Sn	37,9	22,5	29,8	6,8	33,8	39,9	40,6	33,9
Zn	24,0	10,2	8,5	7,4	15,7	17,0	14,9	18,7

Немонотонность изменения содержания олова и никеля в порошке по мере увеличения t_{Ni} может быть обусловлена теми же причинами, что и в случае получения порошка Ni–Zn.

При заданном времени контактного осаждения никеля на цинке (например, 3 мин) варьирование длительности осаждения олова приводит лишь к незначительному изменению содержания этого металла в порошке в пределах примерно 34–41 ат. % (см. табл. 1). Этот факт может свидетельствовать о том, что на ядре Ni–Zn площадь микроанодных участков, роль которых выполняет цинк, ограничена и быстро уменьшается.

Микроструктура порошков Ni–Zn. СЭМ-фотографии и гистограммы распределения частиц порошков цинка и Ni–Zn на разных стадиях КВ представлены на рис. 2. Исходный порошок цинка состоит из сферических частиц диаметром 1–8 мкм с гладкой поверхностью. Средний размер составляет около 2,5 мкм.

В результате контактного осаждения никеля сферическая форма частиц цинка искажается, на них образуется рыхлая пористая оболочка. Доля частиц размером менее 2 мкм уменьшается, и они исчезают к 20 мин процесса КВ. Средние размеры частиц порошка увеличиваются к этому времени до 4,5 мкм и далее перестают изменяться.

В процессе КВ происходит постепенное обрастание цинковых частиц никелевой оболочкой, она уплотняется (рис. 2, в), что объясняет наблюдаемое замедление прироста доли никеля в порошках после 10 мин КВ. За счет образующейся оболочки никеля происходит объединение соседних цинковых частиц с образованием рыхлых агломератов неправильной формы размером до 10–20 мкм. Некоторые зерна пустотелы, в них отсутствует ядро цинка, растворенного в процессе коррозии.

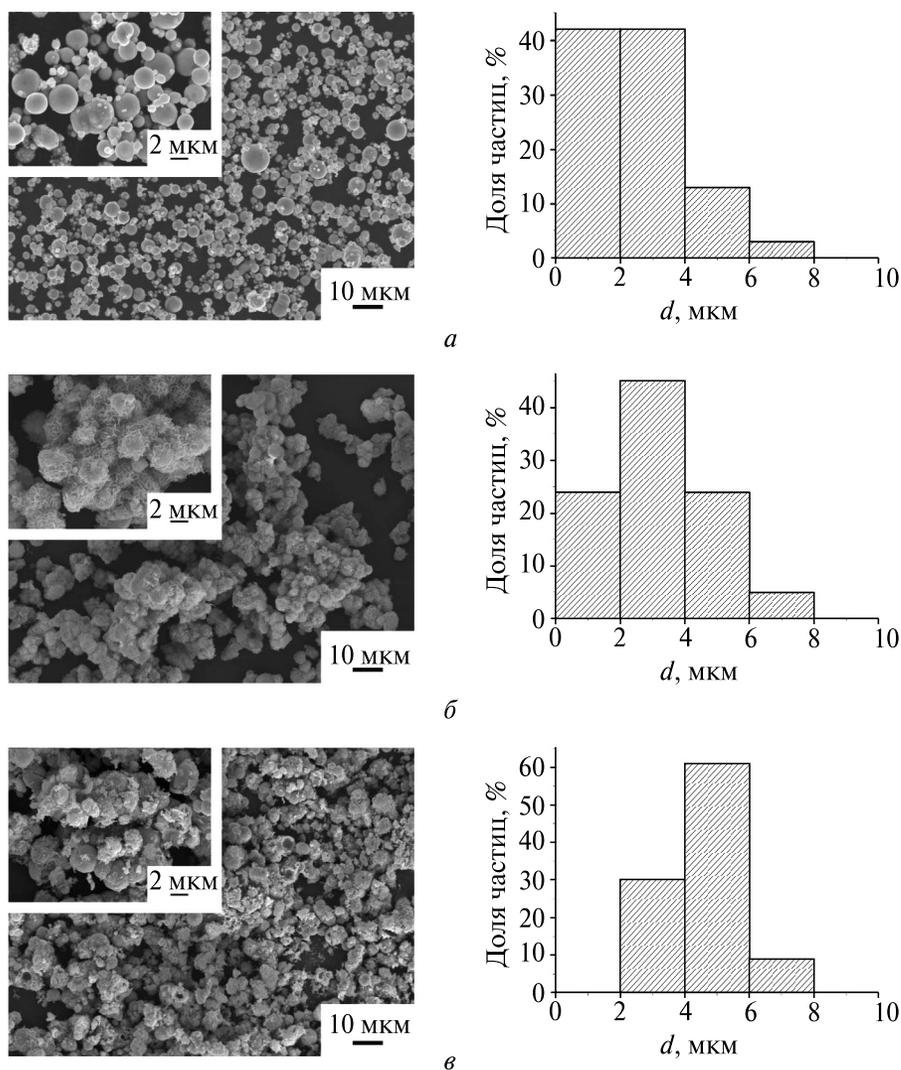


Рис. 2. СЭМ-фотографии и гистограммы распределения частиц по размерам исходного порошка цинка (а) и порошков Ni–Zn, полученных на разных стадиях контактного осаждения никеля на цинк (мин): б – 0,5; в – 20,0

Микроструктура порошков Ni–Zn–Sn. Порошки Ni–Zn–Sn состоят из зерен, слипшихся в крупные рыхлые агломераты протяженностью до 30–40 μm (рис. 3 и 4).

Размеры индивидуальных зерен, составляющих эти агрегаты, в основном не превышают 4–6 μm , но в зависимости от доли цинка в порошке и длительности контактного осаждения олова имеют разную форму и взаимное расположение. Так, в случае рыхлой оболочки никеля вокруг частиц цинка

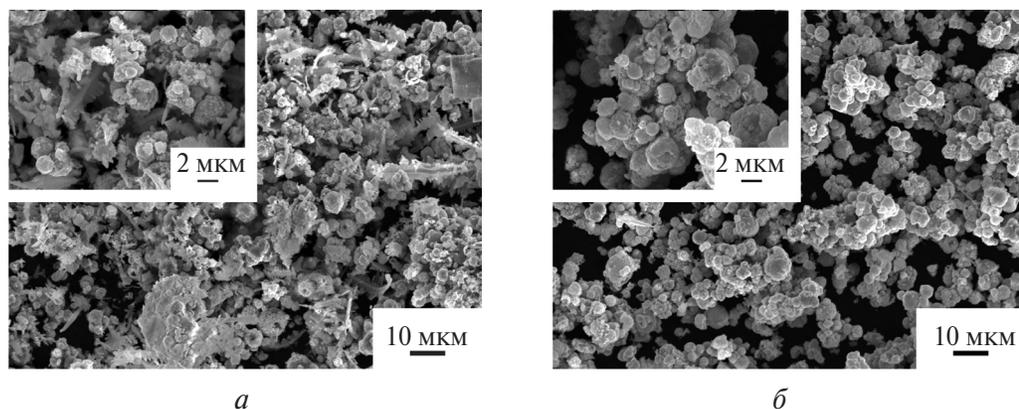


Рис. 3. СЭМ-фотографии порошков Ni–Zn–Sn, полученных при разном времени контактного осаждения никеля на цинк (мин): *a* – 0,5; *б* – 20,0. Длительность контактного осаждения олова 10 мин

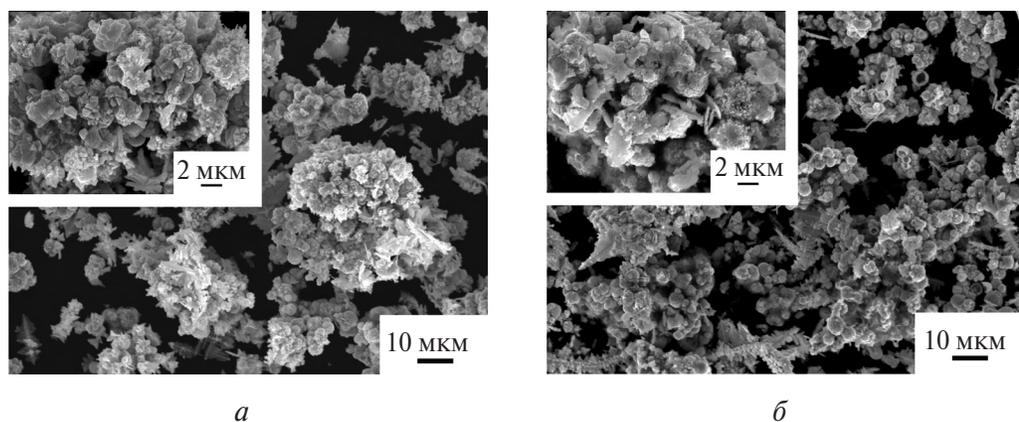


Рис. 4. СЭМ-фотографии порошков Ni–Zn–Sn, полученных при разном времени контактного осаждения олова на Ni–Zn (мин): *a* – 0,5; *б* – 10,0. Длительность контактного осаждения никеля на цинк 3 мин

(небольшое t_{Ni}) контактное осаждение олова приводит к образованию многочисленных отростков, дендритообразных структур (рис. 3, *a*). При затрудненном доступе раствора к металлу-цементатору – цинку ($t_{Ni} = 20$ мин) зерна имеют сферическую форму и срстаются в сферолиты (рис. 3, *б*, ядро цинка из-за длительного восстановления никеля закрыто довольно плотной оболочкой). Чем дольше продолжается контактное осаждение олова, тем чаще встречаются дендритоподобные, игольчатые и пластинчатые кристаллы и тем больше их размеры (см. рис. 4).

Фазовый состав порошков. Порошки Ni–Zn независимо от времени контактного осаждения никеля на цинк содержат фазы никеля и интерметаллида $NiZn_3$. Наблюдаемое уширение рефлекса в области углов 2θ 50–55° (рис. 5, *a*)

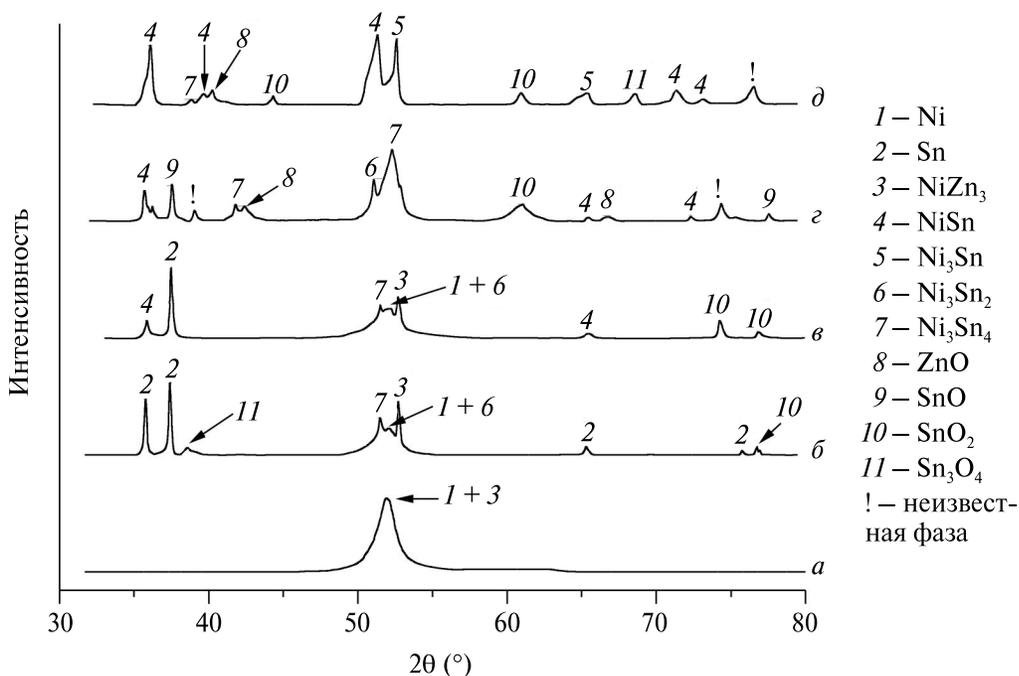


Рис. 5. Рентгенограммы порошка Ni–Zn (а) и $Ni_{44,5}Zn_{14,9}Sn_{40,6}$: свежеполученного (б), хранившегося 4 месяца (в), прогретого при 180 °С (з) и 430 °С (д) в течение 2 ч

может быть обусловлено наложением пиков плохо закристаллизованных указанных фаз.

Стоит отметить, что никель часто осаждается из растворов в аморфном или плохо закристаллизованном состоянии [11]. Отсутствие явно выраженного пика цинка, в принципе, может быть обусловлено диспергированием частиц этого металла до рентгеноаморфного состояния при протекании КВ, однако более вероятно, что образующаяся оболочка никеля экранирует ядро цинка. В случае мелких биметаллических зерен такой эффект был бы невозможным, но данные СЭМ-исследования свидетельствуют об исчезновении фракции мелких частиц в процессе КВ.

В свежеполученных порошках $Ni_{44,5}Zn_{14,9}Sn_{40,6}$ присутствуют фазы никеля, олова и интерметаллидов $NiZn_3$, Ni_3Sn_2 , Ni_3Sn_4 (рис. 5, б). Наличие малоинтенсивных пиков фаз оксидов SnO_2 и Sn_3O_4 может быть результатом окисления выделяющегося в процессе КВ олова не только кислородом воздуха, но и на микроанодных участках. Уширение рефлекса в области углов 2θ 50–54° также может свидетельствовать о наложении пиков плохо закристаллизованных указанных фаз и наличии рентгеноаморфного цинка в свежеполученных порошках.

При хранении этих порошков в течение 4 месяцев фазовый состав практически не изменяется (рис. 5, в), однако наблюдается появление метастабильной фазы NiSn.

Чтобы оценить температуры возможных фазовых переходов в порошках $\text{Ni}_{44,5}\text{Zn}_{14,9}\text{Sn}_{40,6}$ при их прогреве, проводили термический анализ. Такие сведения необходимы, поскольку порошки могут применяться как для пайки, так и для изготовления изделий спеканием. В обоих случаях проводят их термическую обработку. Наблюдаемый на ДСК-кривой (рис. 6) эндотермический пик при температуре $231,2^\circ\text{C}$ свидетельствует о наличии чистого олова в осаждаемых порошках $\text{Ni}_{44,5}\text{Zn}_{14,9}\text{Sn}_{40,6}$, что подтверждается данными РФА.

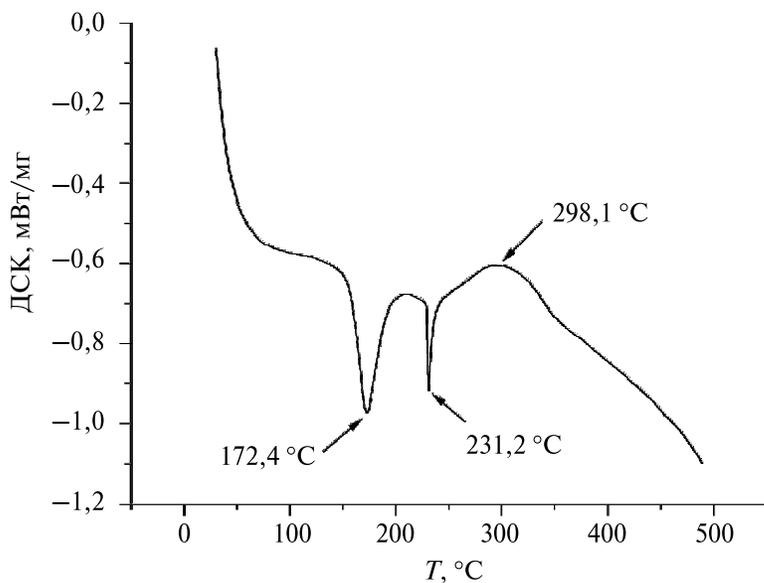


Рис. 6. Термическое поведение порошков состава $\text{Ni}_{44,5}\text{Zn}_{14,9}\text{Sn}_{40,6}$

Размытый эндо-пик с максимумом при $172,4^\circ\text{C}$ может указывать на плавление эвтектики олово–цинк ($T_{\text{пл}} 198,5^\circ\text{C}$). Окончание этого пика совпадает со справочными данными по температуре плавления эвтектики. Сдвиг пика в область меньших температур по сравнению с точкой плавления эвтектики может быть обусловлен ультрадисперсным состоянием образующегося порошка. Широкий экзо-пик с максимумом при $298,1^\circ\text{C}$ обусловлен образованием интерметаллических соединений.

Прогрев порошков $\text{Ni}_{44,5}\text{Zn}_{14,9}\text{Sn}_{40,6}$ при температуре чуть выше $172,4^\circ\text{C}$ (180°C) в течение 2 ч приводит к постепенной кристаллизации интерметаллидов Ni_3Sn_2 и Ni_3Sn_4 и появлению пиков неизвестной фазы (рис. 5, з), что согласуется с результатами исследований [6, 7]. Сопоставление с приводимыми в указанных работах данными позволяет сделать предположение, что неизвестной фазой является τ_1 ($\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4\text{Zn}$). В порошках также появляются оксиды SnO и SnO_2 , что обусловлено частичным окислением олова при прогреве. Появление пиков оксида ZnO подтверждает, что в свежеполученном порошке присутствует цинк.

В порошках $\text{Ni}_{44,5}\text{Zn}_{14,9}\text{Sn}_{40,6}$, прогретых при температуре $420\text{ }^\circ\text{C}$, обнаружены фазы NiSn и Ni_3Sn , а также оксиды ZnO , SnO_2 и Sn_3O_4 (рис. 5, д). Неизвестной фазой, рефлекс которой проявляется в этих порошках, может быть τ_1 .

Извлечение ионов никеля из растворов. Результаты фотометрического определения остаточной концентрации $c(\text{Ni}^{2+})_{\text{ост}}$ в растворе NiCl_2 после выделения никеля порошком цинка при различных условиях проведения процесса КВ приведены в табл. 2.

Таблица 2

Степень очистки раствора от соли никеля(II) методом КВ цинком (время процесса – 20 мин) в зависимости от условий реакции

$c(\text{Ni}^{2+})_{\text{исх}}$ моль/дм ³	Условия реакции		$c(\text{Ni}^{2+})_{\text{ост}}$ $\pm 0,01$ моль/дм ³	Степень очистки, %
0,42	$n(\text{Ni}^{2+}) : n(\text{Zn}) = 1 : 1$ рН 1,2	$T = 50\text{ }^\circ\text{C}$	0,12	71
		$T = 25\text{ }^\circ\text{C}$	0,30	29
	$n(\text{Ni}^{2+}) : n(\text{Zn}) = 1 : 1$ рН 4,5	$T = 50\text{ }^\circ\text{C}$	0,22	48
		$T = 25\text{ }^\circ\text{C}$	0,32	24
	$n(\text{Ni}^{2+}) : n(\text{Zn}) = 1 : 2$ рН 1,2	$T = 50\text{ }^\circ\text{C}$	0,05	88
		$T = 25\text{ }^\circ\text{C}$	0,22	48
	$n(\text{Ni}^{2+}) : n(\text{Zn}) = 1 : 2$ рН 4,5	$T = 50\text{ }^\circ\text{C}$	0,01	98
		$T = 25\text{ }^\circ\text{C}$	0,15	64

Видно, что при мольном соотношении $\text{Ni}^{2+} : \text{Zn}$, равном $1 : 1$, рН 1,2 и температуре $50\text{ }^\circ\text{C}$, т. е. в условиях получения порошка Ni-Zn , использованных в данной работе, степень очистки раствора составляет 71 %. Невысокая степень очистки обусловлена, как установлено, расходом части вводимого в раствор порошка цинка на побочную реакцию восстановления водорода. Понижение температуры раствора до комнатной приводит к снижению эффективности очистки (до 29–48 %). Более эффективным (88 %) оказывается извлечение никеля из раствора с рН 1,2 при температуре $50\text{ }^\circ\text{C}$ и мольном соотношении $\text{Ni}^{2+} : \text{Zn}$, равном $1 : 2$, поскольку с увеличением количества цементатора растет площадь реакционной поверхности, а следовательно, и скорость КВ. Получаемый при этом порошок Ni-Zn содержит 82 ат. % никеля. Повышение рН раствора до 4,5 позволяет извлечь 98 % никеля, а осаждаемый порошок включает 92 ат. % этого металла. Данный факт объясняется снижением непроизводительных потерь цинка на его коррозию в кислой среде.

Сопоставление с результатами очистки другими методами [24, 25] показывает, что КВ действительно может быть эффективным способом утилизации концентрированных растворов гальванического производства.

ВЫВОДЫ

1. Предложен низкотемпературный способ получения порошков Ni–Zn и Ni–Zn–Sn с регулируемым в широких пределах соотношением металлов с использованием реакций КВ цинком из кислых растворов. Регулирование содержания металлов в порошках достигается варьированием длительности протекания КВ от 30 с до 20 мин. Установлена возможность получения порошков Ni–Zn, содержащих до 85 ат. % никеля, и порошков Ni–Zn–Sn, содержащих от 7 до 41 ат. % олова, от 37 до 87 ат. % никеля и от 7 до 24 ат. % цинка.

2. Обнаружено, что осаждаемые порошки Ni–Zn содержат фазы никеля, цинка и NiZn₃ независимо от длительности проведения КВ. Порошки с элементным составом Ni_{44,5}Zn_{14,9}Sn_{40,6}, которые могут быть потенциальными высокотемпературными припоями, содержат фазы металлического олова, никеля, цинка, NiZn₃, Ni₃Sn₂ и Ni₃Sn₄. Показано, что прогрев этих порошков при температурах 180–430 °С приводит к образованию интерметаллидов NiSn, Ni₃Sn₄, Ni₃Sn и тройной фазы τ₁ (Ni_{3+x}Sn₄Zn).

3. Выявлено, что порошки Ni–Zn состоят из частиц типа «ядро (цинк) – оболочка (никель)» диаметром 1–8 мкм, в которых при малом времени проведения КВ оболочка рыхлая и пористая, а на более поздних стадиях процесса – более плотная. Порошки Ni–Zn–Sn состоят из агломератов неправильной формы протяженностью до 30–40 мкм; в их состав входят индивидуальные зерна величиной 4–6 мкм в форме сферолитов или дендритообразных, игольчатых, пластинчатых кристаллов, доля которых увеличивается с ростом содержания олова в порошке.

4. Предложен метод извлечения никеля из растворов его солей с концентрацией, близкой к используемой в гальваническом производстве, обеспечивающий при pH 4,5, температуре 50 °С и мольном соотношении Ni²⁺ : Zn, равном 1 : 2, степень очистки до 98 % с одновременным получением полезного продукта – порошка Ni–Zn.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Neikov O. D., Naboychenko S. S., Murashova I. V. Handbook of Non-Ferrous Metal Powders. Technologies and Applications. 1st Edition. Elsevier, 2009.

2. Park J., Kim W., Suh Ch., Kim S. Catalytic Properties of Ni–Zn Alloy Prepared by Mechanical Alloying for Steam Reforming from Methanol // Met. Mater. Int. 2012. Vol. 18, № 2. P. 237–241.

3. Wang X.-L., Han W.-Q., Chen J., Graetz J. Single-Crystal Intermetallic M–Sn (M = Fe, Cu, Co, Ni) Nanospheres as Negative Electrodes for Lithium-Ion Batteries // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2010. Vol. 2, № 5. P. 1548–1551.

4. Liu G., Huang Zh., Yi Zh. [et al.]. Sn–Ni nanoparticles prepared by a chemical reduction method // Adv. Mater. Res. 2013. Vol. 625. P. 259–262.

5. Milanova V., Atanasova St., Avdeev G., Markova I. Morphology of intermetallic (Co–Sn, Ni–Sn) nanoparticles, electrochemically tested as electrodes in Li-ion battery // J. Chem. Technol. Metall. 2017. Vol. 52, № 3. P. 542–556.

6. *Gandova V., Soares D., Lilova Kr.* [et al.]. Phase equilibria in the Sn–Zn–Ni system // *Int. J. Mat. Res.* 2011. Vol. 102, № 3. P. 257–268.
7. *Schmetterer Cl., Rajamohan D., Ipser H., Flandorfer H.* The high-temperature phase equilibria of the Ni–Sn–Zn system: Isothermal sections // *Intermetallics*. 2011. Vol. 19. P. 1489–1501.
8. *Chen S.-W., Hsu Ch.-M., Chou Ch.-Y., Hsu Ch.-W.* Isothermal section of ternary Sn–Zn–Ni phase equilibria at 250 °C // *Progress in Natural Science: Materials International*. 2011. Vol. 21, № 5. P. 386–391.
9. *Chang J., Seo S.-K., Lee H. M.* Phase Equilibria in the Sn–Ni–Zn Ternary System: Isothermal Sections at 200 °C, 500 °C and 800 °C // *J. Electron. Mater.* 2010. Vol. 39, № 12. P. 2643–2652.
10. *Бабич Б. Н., Вершинина Е. В., Глебов В. А.* [и др.]. Металлические порошки и порошковые материалы: справочник / под ред. Ю. В. Левинского. М. : ЭКОМЕТ, 2005.
11. *Djokić S. S.* Electroless Deposition of Metals and Alloys in Modern Aspects of Electrochemistry (ed. B. E. Conway, R. E. White), Kluwer Academic // Plenum Publishers. 2002. Vol. 35. 134 p.
12. *Huang G.-Y., Xu Sh.-M., Xu G.* [et al.]. Preparation of fine nickel powders via reduction of nickel hydrazine complex precursors // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2009. Vol. 9. P. 389–393.
13. *Kim K.-M., Lee J.-H., Yoon S.-M.* [et al.]. Preparation of mono-disperse Ni powders via the reduction of hydrazine complexes: The effect of source materials and impurities // *J. Electroceram.* 2006. Vol. 17. P. 339–343.
14. *Power G. P., Ritchie I. M.* Metal Displacement Reaction // *Mod. Asp. Electrochem.* 1975. Vol. 11. P. 199–250.
15. *Алкацев М. И.* Процессы цементации в цветной металлургии М. : Металлургия, 1981.
16. *Makhloufi L., Saidani B., Cachet C., Wiart R.* Cementation of Ni²⁺ ions from acidic sulfate solutions onto a rotating zinc disc // *Electrochim. Acta*. 1998. Vol. 43. P. 3159–3164.
17. *Abdel Rahman H. H., Abdel Wahed E. M.* Removal of nickel ions by cementation on zinc from NiSO₄ solution in presence of accelerator non-toxic organic compounds // *Hydro-metallurgy*. 2012. Vol. 129–130. P. 111–117.
18. *Karavasteva M.* The effect of certain surfactants on the cementation of nickel from zinc sulphate solutions by suspended zinc particles in the presence of copper // *Can. Metall. Q.* 1999. Vol. 38, № 3. P. 207–210.
19. *Dib A, Makhloufi L.* Mass transfer correlation of simultaneous removal by cementation of nickel and cobalt from sulphate industrial solution containing copper – Part II: Onto zinc powder // *Chem. Eng. J.* 2006. Vol. 123. P. 53–58.
20. *Faria G. H. da C., Magalhães R. B., Zanardo A. C.* Mechanical Alloying and Sintering of Ni–Sn and Ni–Mg Powder Mixtures // *Mater. Sci. Forum*. 2017. Vol. 899. P. 493–498.
21. *Tongsri R., Tosangthum N.* Solid state transformation of non-equilibrium Ni–Sn powder with a eutectic composition // *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 2011. Vol. 33, № 2. P. 209–214.
22. *Dhanapal K., Narayanan V., Stephen A.* Influence of Sn on the magnetic ordering of Ni–Sn alloy synthesized using chemical reduction method // *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. Vol. 406. P. 103–109.

23. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий: ГОСТ 9.305-84. Введ. 01.01.1986.

24. *Виноградов С. С.* Создание экологически безопасного гальванопроизводства на основе рационализации водоотведения и реагентного метода очистки стоков // Гальванотехника и обработка поверхности. 2009. Т. XVII, № 3. С. 24–29.

25. *Харламова Т. А., Колесников А. В., Бродский А. В., Кондратьева Е. С.* Перспективные электрохимические процессы в технологиях очистки сточных вод. I Электрофлотационный метод // Гальванотехника и обработка поверхности. 2013. Т. XXI, № 1. С. 54–61.

26. *Марченко З., Бальцежак М.* Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.

27. *Vorobyova T. N., Poznyak S. K., Rimskaya A. A., Sviridov V. V.* Side Processes at Immersion Gold Plating on Nickel and Copper // Metal Finish. 2002. Vol. 100, № 1. P. 33–35.

Поступила в редакцию 26.06.2018