

захвату рабочим его участком олеиновой кислоты при прохождении через ее раствор в толуоле (верхний слой). Возобновление адсорбции способствует повышению поляризации и изменению условий формирования металлических частиц. При медленном вращении на катоде формируются частицы анизотропной формы — ствол дендрита оказывается значительно длиннее его боковых ветвей (см. рис. 1, *ж*). С увеличением частоты вращения катода дендритные стволы становятся более короткими, а ветви удлиняются (см. рис. 1, *а*). Частицы приобретают более тонкую структуру благодаря увеличению возможности адсорбции олеиновой кислоты при пребывании участка катода с растущей частицей в органическом непроводящем слое. Эта же причина приводит к укорачиванию дендритных стволов — прерывание тока на данном участке электрода, перешедшем в верхний слой из раствора электролита, способствует блокированию фронта роста дендрита адсорбированными молекулами олеиновой кислоты.

Таким образом, высокая дисперсность и развитая поверхность электролитических осадков в двухслойной ванне являются следствием возрастания необратимости электроодного процесса за счет адсорбции олеиновой кислоты на катоде и прямого влияния ее адсорбции на растущие частицы. Вращение катода, повышающее катодную поляризацию и прерывающее кристаллический рост, благоприятствует формированию тонких металлических порошков.

1. *Прикладная электрохимия* / Под ред. Н. Т. Кудрявцева. — М.: Химия, 1975. — 551 с.
2. *Натансон Э. М.* Коллоидные металлы. — К.: Изд-во АН УССР, 1959. — 169 с.
3. *Кабанов В. Н.* Электрохимия металлов и адсорбция. — М.: Наука, 1966. — 222 с.
4. *Получение высокодисперсного цинка и его каталитические свойства в реакциях термического разложения перхлората аммония* / Е. А. Серпученко, О. Д. Куриленко, А. В. Архаров, М. В. Товбиц, М. Н. Балакина. — Укр. хим. журн., 1975, **41**, № 3, с. 241—244.
5. *Горбунова К. М., Данков П. Д.* Кристаллохимический и диффузионный механизм электрокристаллизации. — Журн. физ. химии, 1949, **23**, № 5, с. 616—624.
6. *Самарцев А. Г.* О катодной пассивности серебра в растворах азотнокислой соли. — Докл. АН СССР, 1936, **2**, № 7, с. 478—481.
7. *Желибо Е. П., Арюпина К. А., Натансон Э. М.* Образование на катоде высокодисперсных порошков железа. — Порошк. металлургия, 1973, № 2, с. 14—19.
8. *Электрокристаллизация меди в присутствии поверхностно-активных веществ* / М. Н. Балакина, Е. А. Серпученко, О. Д. Куриленко, Г. А. Анистратенко. — Укр. хим. журн., 1978, **44**, № 1, с. 42—45.
9. *Желибо Е. П., Гречанюк В. Г.* О выделении тонких порошков висмута на пассивированных электродах. — Порошк. металлургия, 1978, № 6, с. 1—6.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР, Киев

Поступила 04.01.83

УДК 541.18.056

УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ЖЕЛЕЗА ЭЛЕКТРОЭМУЛЬСИОННЫМ СПОСОБОМ

О. А. Кацюк, Ю. И. Химченко, Т. И. Филь

В литературе описаны различные электрохимические способы получения высокодисперсных порошков металлов, при использовании которых наблюдается образование эмульсий [1—5]. Они, как правило, состоят из органической жидкости, представляющей собой раствор ПАВ в растворителе, и электролита и относятся к эмульсиям типа масло — вода. Процесс образования эмульсий для проведения электролиза с целью получения высокодисперсных порошков металлов не исследован. Известно только, что при большой скорости вращения катода образуется нетокопроводящая эмульсия типа вода — масло и электролиз прекращается [2].

В настоящей статье исследован процесс образования эмульсии, ее устойчивость, электропроводность, а также влияние этих факторов на образование высокодисперсных металлических порошков.

Разработанный нами способ получения порошков металлов заключается в предварительном приготовлении вне электролизера эмульсии, непрерывном прокачивании ее через замкнутую систему, включающую электролизер, с последующим электролизом этой эмульсии [6]. Для приготовления эмульсии использовали толуольный раствор олеиновой

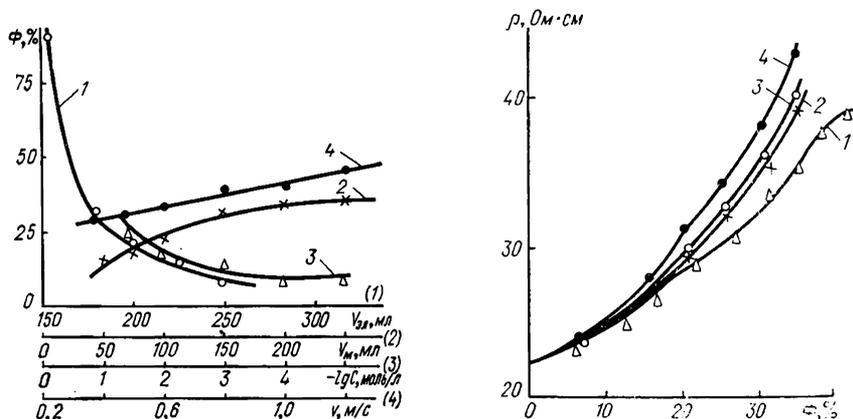


Рис. 1. Зависимость концентрации дисперсной фазы: 1 — от объема электролита; 2 — объема органической жидкости; 3 — концентрации олеиновой кислоты; 4 — скорости прокачивания эмульсии.

Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления эмульсии от концентрации дисперсной фазы: 1 — экспериментальная кривая; 2 — рассчитанная Виннером; 3 — Релсес; 4 — Бруггеманом.

кислоты (плотность $0,8 \text{ г/см}^3$) и электролит, представляющий собой раствор хлористого железа (плотность $2,98 \text{ г/см}^3$, концентрация 100 г/л). Две несмешивающиеся жидкости поступали в зазор между крыльчаткой центробежного насоса (скорость вращения $1500\text{—}4000 \text{ об/мин}$) и его неподвижным корпусом, где и происходило образование эмульсии.

Поскольку эмульсия толуольного раствора олеиновой кислоты в растворе хлористого железа типа масло — вода является типичным примером сильно неустойчивой эмульсии, агрегативную устойчивость ее определяли по времени τ , которое необходимо для ее полного расслаивания; для изучаемой эмульсии оно равно $35\text{—}40 \text{ с}$ (расслаивание осуществлялось в узком цилиндрическом сосуде с делениями после прекращения прокачивания эмульсии).

Важной характеристикой эмульсии является концентрация дисперсной фазы Φ . Ее определяли по количеству отделившейся в конце расслаивания органической жидкости от общего количества эмульсии и выражали в процентах. Концентрация дисперсной фазы зависит от объемов электролита и органической жидкости, их соотношения, скорости прокачивания эмульсии.

При соотношении объемов дисперсионной среды (водный раствор $\text{FeCl}_2\text{—}100 \text{ г/л}$) и дисперсной фазы (5% -ный толуольный раствор олеиновой кислоты), равном $1:1$, $3:4$, $5:4$, концентрация дисперсной фазы экспоненциально уменьшается (рис. 1, кривая 1). Если объем дисперсной фазы превышает объем дисперсионной среды, образуется нетокопроводящая эмульсия типа вода — масло, и электролиз в ней вести нельзя. Изменение объема органической жидкости (при постоянном объеме электролита) не столь существенно сказывается на концентрации дисперсной фазы. Она сначала растет, а затем, при 200 мл органической жидкости, — практически постоянна, что соответствует горизонтальному участку кривой 2 на рис. 1. При дальнейшем увели-

чении объема органической жидкости снова образуется обратная нетокопроводящая эмульсия.

Существенное влияние на устойчивость эмульсии оказывает скорость вращения центробежного насоса и связанная с ней скорость течения образующейся эмульсии. Зависимость концентрации дисперсной фазы от скорости прокачивания эмульсии имеет почти прямолинейный характер (см. рис. 1, кривая 4). Это объясняется тем, что с увеличением числа оборотов центробежного насоса растут касательные напряжения и центробежные силы, действующие на две несмешивающиеся

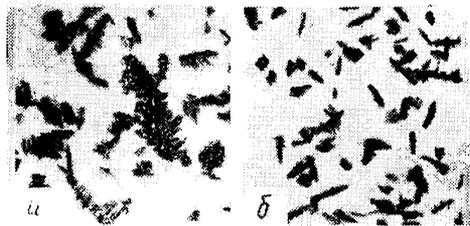
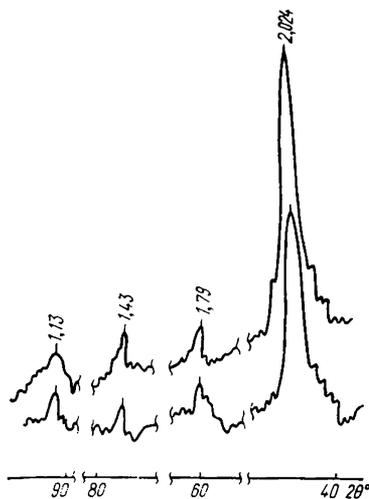


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки порошков железа, полученных при различной скорости прокачивания эмульсии: а — 0,5; б — 0,8 м/с ($\times 20\ 000$).

Рис. 4. Дифрактограммы порошков железа, полученных при оптимальных условиях электролиза.



жидкости, вызывая ускоренный разрыв жидкой струи на капли и увеличивая концентрацию дисперсной фазы в образующейся эмульсии.

Таким образом, нами получены концентрированные эмульсии с содержанием дисперсной фазы 40 об. % (см. рис. 1). Размеры капелек эмульсии находятся в пределах 0,1—1 мкм и выше. Поскольку толуольный раствор олеиновой кислоты и хлористое железо значительно различаются по плотности, то полученные концентрированные эмульсии легко разрушаются без перемешивания и прокачивания. Поэтому в разработанном нами методе предусмотрено обязательное непрерывное перемешивание органической жидкости и электролита до образования эмульсии и прокачивание последней с определенной скоростью через замкнутую систему.

Как известно [7, 8], на агрегативную устойчивость эмульсий сильнее всего влияют природа и количество эмульгатора. Взятая нами олеиновая кислота не является эмульгатором и выполняет роль ПАВ: благодаря адсорбции на частицах металла во время электролиза она лиофилизует их поверхность [1—6]. С увеличением содержания олеиновой кислоты в органической жидкости на три порядка объемная доля дисперсной фазы возрастает в 1,5—3 раза (см. рис. 1, кривая 3).

Необходимым условием получения высокодисперсных металлов является образование электропроводной эмульсии. Электропроводность ее зависит от концентрации электролита, соотношения электролита и органической жидкости, а также от электрохимических факторов. Характеристикой электрической проводимости электролитов является удельная электропроводность ρ [8]. Для ее определения по стандартной методике [9] измеряли сопротивление эмульсии и постоянную сосуда K_c ($K_c = 0,65 \text{ см}^{-1}$). Измеряли сопротивление движущейся эмульсии, поскольку, как отмечалось выше, без прокачивания и перемешивания время жизни ее очень мало. Электролиз идет также в движущейся эмульсии.

Экспериментальная зависимость удельной электропроводности изучаемой эмульсии от концентрации дисперсной фазы (кривая 1) и тео-

ретические кривые, полученные Виннером (кривая 2), Релеем (кривая 3) и Бруггеманом (кривая 4) для прямых эмульсий типа масло — вода [7] представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, экспериментальная кривая 1 при концентрации дисперсной фазы до 20 % согласуется с теоретическими кривыми [7], при более высокой — она отклоняется от теоретических кривых, что свидетельствует о неупорядоченном расположении частиц в исследуемой эмульсии.

Установлены оптимальные условия образования эмульсии: объем дисперсионной среды FeCl_2 175 мл, концентрация 100 г/л, концентрация дисперсной фазы 5 %; электрохимические факторы $d_k=40$ а/дм², $t=20-25^\circ$, pH 5 — 5,5, время электролиза 15 мин, скорость прокачивания эмульсии 0,5 и 0,8 м/с, катод — нержавеющая сталь, анод — платиновый цилиндр. При этих условиях получены высокодисперсные порошки железа, лиофилизированные олеиновой кислотой, с размерами частиц по длине центрального остова 0,2—0,4 мкм; форма частиц — дендриты с осями первого порядка (рис. 3, а, б). На размер частиц металлических порошков существенное влияние оказывает скорость прокачивания эмульсии. Она не должна превышать скорость образования металлических частиц, но и не должна быть малой, чтобы способствовать агрегации последних. При скорости прокачивания выше 1,25 м/с частицы не успевают образоваться на катоде, а при скорости меньшей 0,4 м/с образуется губчатый осадок, который налипает на поверхность катода. Без прокачивания эмульсии высокодисперсные металлические порошки не образуются, на катоде имеется сплошное губчатое покрытие.

Рентгеноструктурные исследования показали, что полученные при оптимальных условиях порошки железа не содержат окислов. На дифрактограммах порошков имеются рефлексы с межплоскостным расстоянием, равным 2,024; 1,79; 1,43; 1,13 Å, которые относятся к металлическому $\alpha\text{-Fe}$ (рис. 4).

Таким образом, для получения высокодисперсных порошков металлов электроэмульсионным способом необходимым условием является образование электропроводной эмульсии и непрерывное прокачивание ее через электролизер со скоростью, соизмеримой со скоростью образования и роста металлических кристаллов, что позволяет регулировать дисперсность и форму частиц металлов.

1. Натансон Э. М. Коллоидные металлы.— К.: Изд-во АН УССР, 1959.—99 с.
2. Натансон Э. М., Черногоренко В. Б., Полетова В. Н. Взаимодействие макромолекул натурального каучука и полиизобутилена с высокодисперсными частицами железа в момент их выделения на катоде.— Коллоид. журн., 1965, 27, № 1, с. 70—72.
3. А. с. 308094 (СССР). Способ получения металлических порошков / Т. М. Швец, В. П. Василенко, Э. М. Натансон.— Оpubл. в Б. И., 1971, № 21.
4. А. с. 601078 (СССР). Способ получения органоэрозей ферромагнитных металлов и их сплавов и устройство для его осуществления / Ю. И. Химченко, Г. Г. Карюк, Т. И. Филь, Е. И. Мошковский.— Оpubл. в Б. И., 1978, № 13.
5. А. с. 831873 (СССР). Способ получения органоэрозей металлов и их сплавов и устройство для его осуществления / Ю. И. Химченко, Т. И. Филь, Г. Г. Карюк, Е. И. Мошковский.— Оpubл. в Б. И., 1981, № 19.
6. А. с. 943330 (СССР). Способ получения органоэрозей металлов и сплавов / Ю. И. Химченко, О. А. Кацюк, Т. И. Филь.— Оpubл. в Б. И., 1982, № 26.
7. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии.— М.: Химия, 1964.—574 с.
8. Абрамзон А. А. Эмульсии.— Л.: Химия, 1972.—364 с.
9. Левин А. И., Помосов А. В. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии.— М.: Металлургия, 1966.—78 с.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР, Киев

Поступила 03.12.82