

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
INORGANIC CHEMISTRYУДК 546.47+546.56-121+546.562+564.742+546.571+546.722+546.812
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-4-408-418>Поступила в редакцию 21.07.2020
Received 21.07.2020**Т. Н. Воробьева¹, О. Н. Врублевская², А. А. Кудак¹, М. Г. Галуза², А. В. Кобец²,
А. А. Петрова¹, Г. Аль-Нахар¹**¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь²НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь**ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ СПЛАВОВ СО СТРУКТУРОЙ ЧАСТИЦ
ЯДРО–ОБОЛОЧКА БЕЗЭЛЕКТРОЛИЗНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ РАСТВОРОВ**

Аннотация. Разработаны методы получения порошков двойных и тройных сплавов металлов (Cu–Sn, Cu–Zn, Ni–Cu–Zn, Ni–Sn–Zn, Cu–Fe, Ni–Cu–Fe, Ni–Cu, Ni–Cu–Al) со структурой частиц ядро–оболочка с использованием процессов либо контактного вытеснения (КВ) из растворов ионов меди, никеля, олова порошками олова, цинка, железа, либо химического осаждения (ХО) никеля из гипофосфитных растворов на смеси порошков меди и алюминия. Для каждой из изученных систем выявлены возможные соотношения металлов в порошковых продуктах. Определено, что долю металлов в порошках можно регулировать, варьируя длительность КВ или ХО, соотношение количеств реагентов, pH и концентрацию растворов. Выявлена возможность совместного восстановления ионов никеля(II) и олова(II) порошком цинка или меди(II) и никеля(II) порошком железа с образованием тройных сплавов. Показано, что при протекании КВ происходит низкотемпературное образование интерметаллических фаз (системы Cu–Sn, Ni–Sn–Zn) и твердых растворов (системы Ni–Cu–Zn, Cu–Fe, Ni–Cu–Fe). В процессе ХО никеля из растворов частицы исходных порошков покрываются рыхлыми или более-менее герметичными оболочками. При КВ в зависимости от природы металлов и длительности процесса образуются сферические частицы, компактные агрегаты в форме розеток или дендриты. Порошки, получаемые методами КВ и ХО, могут быть использованы для изготовления изделий конструкционного и инструментального (Cu–Sn, Cu–Zn, Ni–Cu–Zn, Ni–Sn–Zn, Cu–Fe, Ni–Cu, Ni–Cu–Al), антифрикционного (Ni–Cu–Fe, Ni–Cu) и электротехнического (Ni–Cu, Ni–Cu–Zn) назначения, а также в качестве твердых припоев (Cu–Zn, Ni–Sn–Zn).

Ключевые слова: контактное вытеснение, химическое осаждение, порошок, сплав, порошковая металлургия**Для цитирования.** Получение порошковых сплавов со структурой частиц ядро–оболочка безэлектролизным осаждением из растворов / Т. Н. Воробьева [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2020. – Т. 56, № 4. – С. 408–418. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-4-408-418>**T. N. Vorobyova¹, O. N. Vrublevskaya², A. A. Kudaka¹, M. G. Galuza², A. V. Kobets², A. A. Petrova¹, G. Al-Nakhar¹**¹Belarusian State University, Minsk, Belarus²Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus**ELECTROLESS DEPOSITION OF POWDERY ALLOYS WITH CORE–SHELL PARTICLES STRUCTURE
FROM SOLUTIONS**

Abstract. Methods of binary and ternary powdery alloys (Cu–Sn, Cu–Zn, Ni–Cu–Zn, Ni–Sn–Zn, Cu–Fe, Ni–Cu–Fe, Ni–Cu, Ni–Cu–Al) preparation with core–shell particles structure have been developed using the processes either of copper, nickel, tin ions cementation from solutions with tin, zinc, iron powders or nickel chemical deposition from hypophosphite solutions on the mixtures of copper and aluminum powders. Metals quota in the powdery products can be controlled by varying the duration of cementation or chemical deposition, the ratio of reagents quantities, pH and concentration of solutions. The possibility of simultaneous reduction of nickel(II) and tin(II) ions with zinc powder or copper(II) and nickel(II) ions with iron powder with the formation of ternary alloys has been revealed. Low-temperature formation of intermetallic phases in Cu–Sn, Ni–Sn–Zn systems and solid solutions in Ni–Cu–Zn, Cu–Fe, Ni–Cu–Fe systems has been shown to occur during the cementation. The particles of the initial powders (Al, Cu) are coated with loose and more or less sealed shells during nickel chemical reduction from solutions. Spherical particles, flower-type compact aggregates or dendrites, depending on the nature of metals and processes duration, are formed during the cementation. The powders obtained by cementation and

chemical deposition from solutions can be used in the manufacture of products for structural and instrumental (Cu–Sn, Cu–Zn, Ni–Cu–Zn, Ni–Sn–Zn, Cu–Fe, Ni–Cu, Ni–Cu–Al), antifriction (Ni–Cu–Fe, Ni–Cu) and electrical (Ni–Cu, Ni–Cu–Zn) applications, as well as solders (Cu–Zn, Ni–Sn–Zn).

Keywords: cementation, chemical deposition, powder, alloy, powder metallurgy

For citation. Vorobyova T. N., Vrublevskaya O. N., Kudaka A. A., Galuza M. G., Kobets A. V., Petrova A. A., Al-Nakhar G. Electroless deposition of powdery alloys with core–shell particles structure from solutions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2020, vol. 56, no. 4, pp. 408–418 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-4-408-418>

Введение. Порошковая металлургия (ПМ) – область науки и техники, охватывающая методы изготовления порошков металлов, сплавов, композиционных материалов и изделий из них без операций расплавления. При производстве изделий методами ПМ порошок металла или смесь порошков металлов и неметаллов помещают в форму, прессуют и спекают при температурах существенно ниже температур плавления основных компонентов. Эти методы обеспечивают получение изделий сложной формы с точными требуемыми размерами. В сравнении с металлургическими технологиями методы ПМ менее энерго- и материалозатратны, позволяют исключить операции механических обработок готовых изделий и соответственно потери металлов при этих обработках. Более того, методами ПМ производят пористые проницаемые материалы для фильтров, самосмазывающиеся антифрикционные изделия, изделия из тугоплавких металлов, сплавов и их композитов с неметаллами, которые крайне трудно или невозможно изготовить традиционными методами [1–5].

Порошковые материалы в зависимости от их состава применяют для изготовления изделий различного назначения [1, 2, 4]. Так, изделия конструкционного и инструментального назначения изготавливают либо из порошковых сталей, в состав которых наряду с железом входят добавки углерода и меди, либо из порошковых бронз или латуней, включающих помимо меди около 10 мас.% олова или 30 мас.% цинка, а также сплавы алюминия, меди, магния, титана и др. Эти порошки используют в станкостроении (зубчатые колеса, шатуны двигателей), приборостроении и автомобилестроении (дверные замки, фильтры, втулки, дверные электромоторы, режущие и электроинструменты), изготовлении предметов медицинского назначения (хирургические инструменты, имплантаты), бытовой техники и др. [4, 6].

Для продукции антифрикционного назначения востребованы порошки меди с добавками графита (до 5 мас.%), олова (до 10 мас.%) или же порошки железа (45–65 мас.%) с добавками меди (10–25 мас.%), иногда (до нескольких процентов) – олова и/или никеля. Из таких порошков изготавливают фрикционные диски, предохранительные муфты, подшипники скольжения, узлы трения, поршни, тормоза и другие изделия триботехники [4, 7].

Для изготовления деталей электротехнического назначения наиболее часто используют бронзографитовые порошки, содержащие 2–5 мас.% графита и 70–80 мас.% меди, остальное – олово, железо, никель [8]. Их применяют, например, в скользящих контактах электродвигателей, электрогенераторов, потенциометров.

При изготовлении изделий инструментального назначения в качестве высокотемпературных припоев востребованы порошки сплавов Cu–Zn, Ni–Sn, Zn–Ni–Sn [3, 9].

Порошки на основе металлов и сплавов получают механическим диспергированием металлургических заготовок, распылением расплавов; различными физическими методами (например, термическим испарением в вакууме или в атмосфере инертного газа под воздействием индукционного, лазерного, ионно-лучевого, электронно-лучевого нагрева), химическими методами высокотемпературного восстановления металлов из оксидов и солей, термического разложения соединений металлов (например, карбониллов). Возможно также получение металлических порошков электрохимическим восстановлением, которое проводят из растворов солей металлов с низкой концентрацией и при высокой плотности тока [3, 5].

Главным недостатком всех перечисленных методов является сравнительно высокая стоимость металлических порошков, что в основном обусловлено необходимостью дорогостоящего оборудования для их получения. На сегодняшний день порошки металлов практически в полном объеме как в Беларуси, так и в России закупают за рубежом, при этом потребность в порошковых материалах растет ежегодно [1–5].

Более простым, экономичным и энергосберегающим методом получения металлических порошков является восстановление металлов из растворов их солей безэлектролизными методами – контактным вытеснением (КВ) [10, 11] или химическим осаждением (ХО) [12]. Процессы КВ могут иметь другое важное практическое применение: они позволяют извлекать металлы из отработанных электролитов гальванических производств, используя для этого дешевое сырье – отходы металлообрабатывающей промышленности (порошки, пыль, стружки из железа, цинка, алюминия). Чтобы получать пригодный для использования продукт, необходимо управлять кинетикой процессов КВ, располагать информацией о влиянии разных факторов на соотношение металлов в получаемых порошках, их фазовый состав, размеры и морфологию поверхности частиц.

Особый научный и практический интерес представляет тот факт, что используя процессы восстановления из растворов ионов металлов на частицах металлических порошков-прекурсоров, возможно получение структур типа ядро–оболочка, а также формирование интерметаллических фаз и твердых растворов непосредственно в процессе синтеза порошков [11, 13–15].

Цель данной работы – разработка методов получения порошков бинарных и тройных сплавов металлов со структурой частиц ядро–оболочка с использованием реакций КВ и ХО, а также определение влияния условий протекания процессов на соотношение металлов в порошках, их фазовый состав и морфологию частиц.

В данной работе обобщены результаты проводимых в последние годы на химическом факультете и в НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета исследований состава и структуры металлических порошков, получаемых методами КВ ионов меди(II), никеля(II), олова(II) из растворов с использованием в качестве металлов-цементаторов порошков железа, цинка или олова, а также ХО никеля на порошке меди.

Экспериментальная часть. Для получения порошков сплавов металлов безэлектролизными методами (КВ или ХО) в качестве исходных реагентов использовали высокодисперсные порошки меди, олова, цинка, алюминия (содержание основного металла не менее 99,0 мас.%) и железа (97,0 мас.%) с размерами частиц от 1 до 10 мкм. Порошки погружали при перемешивании в растворы солей восстанавливаемых металлов, составы которых, а также условия проведения реакций представлены в табл. 1. Изученным системам исходный порошок металла–осаждаемый металл в таблице присвоены номера.

Таблица 1. Составы растворов и условия синтеза порошков

Table 1. Solutions compositions and conditions of powders synthesis

Номер системы	Исходный порошок	Осаждаемый металл	Состав раствора, моль/дм ³		Условия синтеза
1	Sn	Cu	CuSO ₄	0,03–0,06	pH < 2,0, T = 20 °C, t = 0,5–20 мин
2	Zn	Cu	CuSO ₄	0,06–1,25	pH 6,0, T = 18–22 °C, t = 1 мин
3	Zn	Cu, Ni	CuSO ₄ (стадия 1)	0,40	pH 1,6–3,0, T = 50 °C, t = 0,5–10 мин
			NiSO ₄ (стадия 2)	0,05	pH 1,6, T = 50, °C t = 5 мин
4	Zn	Ni, Sn	NiCl ₂	0,84	pH 4,2, T = 50 °C, t = 0,5–60 мин
			SnCl ₂	0,18	
5	Fe	Cu	CuSO ₄	0,13–0,50	pH 2,3, T = 18–55 °C, t = 5–20 мин
6	Fe	Cu, Ni	CuSO ₄	0,13	pH 2,3, T = 18–22 °C, t = 5–10 мин
			NiSO ₄	0,50	
7	Cu	Ni	NiCl ₂	0,08	pH 9,2, T = 65–80 °C, t = 10–30 мин
			NaH ₂ PO ₂	0,23	
			NH ₃ ·H ₂ O	0,47	
8	Al, Cu (по 50 мас.%)	Ni	Ni(CH ₃ COO) ₂	0,12	pH 6,2, T = 60 °C, t = 15–60 мин
			NaH ₂ PO ₂	0,42	
			NH ₄ Cl	0,02	

При проведении безэлектролизного осаждения варьировали длительность процесса (t), концентрацию солей, pH и температуру растворов (T), а в случае КВ – мольное (n) соотношение металла-цементатора и ионов восстанавливаемого металла (т. е. массу порошка цементатора и объем раствора). Например, при получении порошков Ni–Sn–Zn (табл. 1, система 4) концентрация в растворе хлорида олова(II) была примерно в 5 раз меньше, чем хлорида никеля(II); в раствор добавляли фторид-ионы. Это позволяло сблизить величину электродных потенциалов металлов и тем самым управлять скоростью реакции и соотношением металлов в продукте КВ.

Полученные порошки отделяли от растворов, промывали и сушили до постоянной массы. В случае систем 1–6 (табл. 1) восстановление ионов меди(II), никеля(II), олова(II) порошками олова, цинка, железа протекало по механизму КВ; в случае систем 7 и 8 ионы никеля(II) восстанавливались гипофосфит-ионами.

Содержание ионов металлов в растворах на разных стадиях КВ анализировали методами спектрофотометрии (УФ-ВИД спектрофотометр Halo VIS-20) и рентгенофлуоресцентного анализа (спектрометр Elvax Light SDD). Долю металлов в порошках определяли теми же методами, анализируя растворы, полученные при полном растворении порошков в смеси соляной кислоты и пероксида водорода, а также методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (приставка Rontec к сканирующему электронному микроскопу LEO 1420). Размеры и форму частиц порошков изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) LEO 1420. Фазовый состав порошков определяли с использованием дифрактометра ДРОН-3.0.

Результаты и их обсуждение. Порошки Cu–Sn, перспективные для изделий конструкционного и инструментального назначения, а также для изготовления паяльных паст, получены восстановлением ионов меди(II) порошком олова из раствора CuSO_4 (табл. 1, система 1). Подкисление раствора необходимо для предотвращения гидролиза соединений металлов. Выявлено, что процесс КВ замедляется после 3–5 мин и практически прекращается к 10–20 мин (рис. 1).

Долю меди в порошках можно варьировать от 65 до 92 ат.%, задавая нужную длительность процесса КВ. Обнаружено, что порошковые продукты содержат фазы индивидуальных металлов, а также интерметаллидов $\delta\text{-Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ и $\xi\text{-Cu}_{10}\text{Sn}_3$ (табл. 2).

При протекании КВ в течение 1 мин на поверхности округлых зерен олова размером от 1 до 10 мкм (рис. 2, а) появляется множество частиц меди величиной 50–750 нм. В течение 5 мин вокруг зерен олова формируется сплошная оболочка частиц меди, имеющих размер 300–1000 нм (рис. 2, б). Нередко эта оболочка пустая внутри.

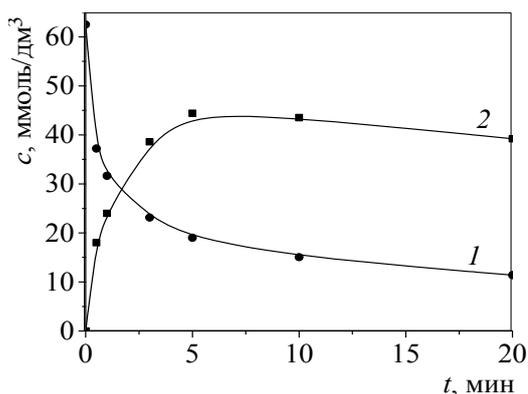


Рис. 1. Зависимость концентрации ионов Cu^{2+} (1) и Sn^{2+} (2) от длительности КВ ($T = 20\text{ }^\circ\text{C}$; $n(\text{Sn}) : n(\text{Cu}^{2+}) = 1 : 1$)

Fig. 1. Dependence of Cu^{2+} (1) and Sn^{2+} (2) ions concentration on the cementation duration ($T = 20\text{ }^\circ\text{C}$; $n(\text{Sn}) : n(\text{Cu}^{2+}) = 1 : 1$)

Таблица 2. Элементный и фазовый состав полученных порошков

Table 2. Elemental and phase composition of the powders obtained

Номер системы	Полученный порошок	Доля металлов в порошке, ат.%	Фазовый состав порошка
1	Cu–Sn	65–92 Cu, 35–8 Sn	Cu, $\beta\text{-Sn}$, $\delta\text{-Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$, $\xi\text{-Cu}_{10}\text{Sn}_3$, следы CuO
2	Cu–Zn	3–84 Cu, 97–16 Zn	Cu, Zn, следы CuO и ZnO
3	Ni–Cu–Zn	1–8 Ni, 69–98 Cu, 2–24 Zn	Твердые растворы Cu в Zn и Zn в Cu, Cu_5Zn_8 , NiZn_3 , следы CuO
4	Ni–Sn–Zn	42–47 Ni, 43–32 Sn, 15–21 Zn	Ni, $\beta\text{-Sn}$, NiZn_3 , Ni_3Sn_4 , $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4\text{Zn}$, Ni_3Sn
5	Cu–Fe	83–97 Cu, 17–3 Fe	Cu, Fe, твердый раствор Cu в Fe
6	Ni–Cu–Fe	30 Ni, 60 Cu, 10 Fe	Cu, Fe, твердые растворы Cu в Fe и Ni в Fe
7	Ni–Cu	95–98 Cu, 5–2 Ni	Cu, примесь CuO
8	Cu–Ni–Al	6 Ni, 90 Cu, 4 Al	Cu, Ni, следы CuO и Al

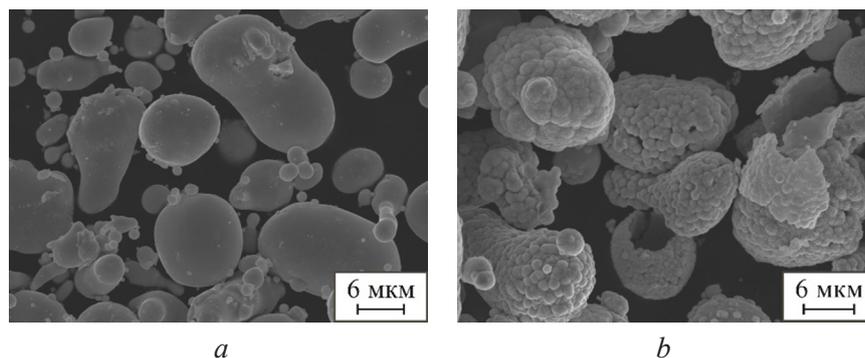


Рис. 2. СЭМ-изображения частиц порошков: *a* – Sn; *b* – Cu–Sn ($t = 5$ мин; $n(\text{Sn}) : n(\text{Cu}^{2+}) = 1 : 1$)

Fig. 2. SEM images of particles in powders: *a* – Sn; *b* – Cu–Sn ($t = 5$ min; $n(\text{Sn}) : n(\text{Cu}^{2+}) = 1 : 1$)

Порошки Cu–Zn, востребованные для деталей конструкционного и инструментального назначения, а также для получения твердых припоев, получены методом КВ ионов Cu^{2+} порошком цинка (табл. 1, система 2). Выявлено, что этот процесс протекает очень быстро и уже после 1 мин содержание металлов в порошках и их ионов в растворах практически перестает изменяться. Варьирование концентрации CuSO_4 и длительности процесса КВ позволяет получать порошки с содержанием цинка от 3 до 95 ат.%. Остаточная концентрация ионов Cu^{2+} в результате проведения КВ может быть уменьшена до $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, что свидетельствует о возможности достаточно полного извлечения ионов металла из раствора и перспективности использования КВ для извлечения меди из отработанных электролитов меднения с получением ценного порошкового продукта.

Порошки Cu–Zn включают кристаллические фазы меди, цинка, а также примесные количества оксидов металлов (табл. 2). В результате их прогрева в течение 2 ч при 400 °C появляется фаза интерметаллида Cu_5Zn_8 . Важно подчеркнуть, что при прогреве в тех же условиях смеси порошков чистых меди и цинка указанный интерметаллид не образуется.

Исходный порошок цинка до погружения в раствор сульфата меди состоит из сферических зерен размером 0,2–4,5 мкм (рис. 3, *a*). В процессе КВ на их поверхности появляются частицы меди размером 60–1000 нм. Их количество постепенно возрастает, и при содержании меди в порошке около 97 ат.% они образуют рыхлую хлопьевидную оболочку вокруг зерен цинка, иногда полую внутри (рис. 3, *b* и *c*). Продукт содержит также отдельные частицы меди в виде хлопьев.

Порошки Ni–Cu–Zn перспективны не только как конструкционные материалы с повышенной коррозионной стойкостью, но и для изготовления электроконтактов или токопроводящих дорожек. В последнем случае важно, чтобы никель покрывал частицы меди оболочкой, защищающей от коррозии, но существенно не снижающей электропроводность меди, а доля цинка была невелика. Такие порошки получены двухстадийным синтезом (табл. 1, система 3). На первой стадии проводится КВ меди(II) из раствора CuSO_4 порошком цинка; на второй полученный порошок

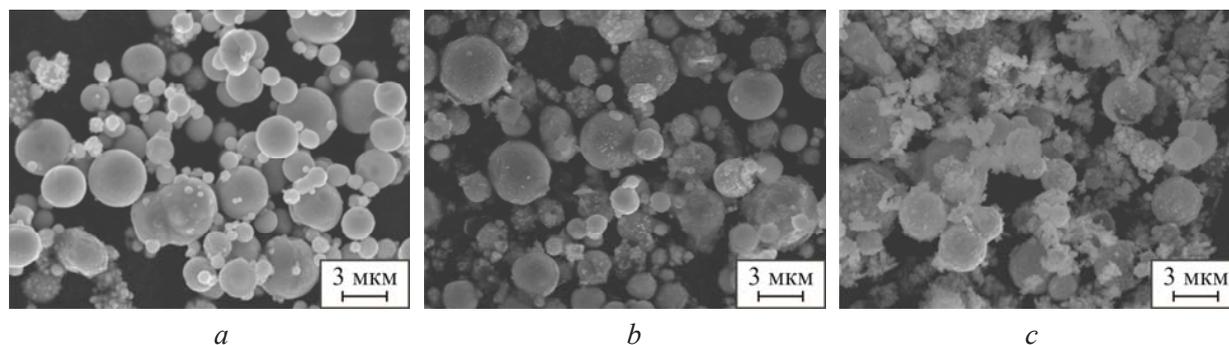


Рис. 3. СЭМ-изображения частиц в порошках: Zn (*a*); Cu–Zn с содержанием цинка 95 ат.% (*b*) и 2 ат.% (*c*)

Fig. 3. SEM images of particles in powders: *a* – Zn; *b* – Cu–Zn (95 at.% Zn); *c* – Cu–Zn (2 at.% Zn)

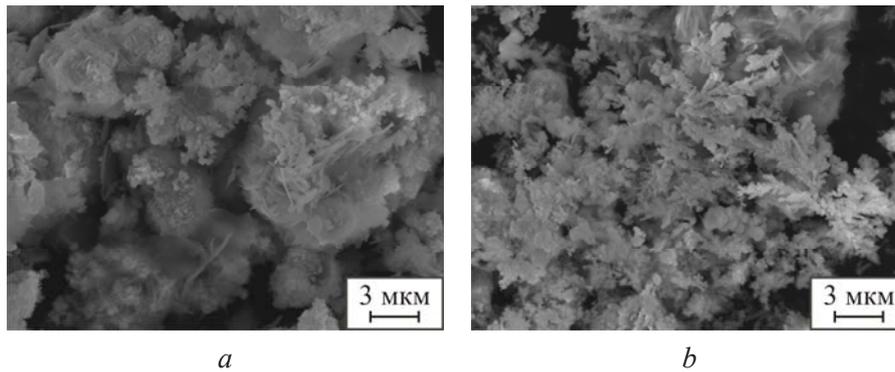


Рис. 4. СЭМ-изображения частиц порошка Ni–Cu–Zn, содержащего: *a* – 2 ат.% никеля и 20 ат.% цинка; *b* – 8 ат.% никеля и 15 ат.% цинка

Fig. 4. SEM images of particles in Ni–Cu–Zn powder containing: *a* – 2 at.% of nickel and 20 at.% of zinc; *b* – 8 at.% of nickel and 13 at.% of zinc

Cu–Zn обрабатывается в течение 5 мин в растворе сульфата никеля. Функцию восстановителя металлов на обеих стадиях выполняет цинк.

Установлено, что наибольшее содержание никеля в порошках (от 5 до 8 ат.%) достигается при использовании кислых растворов (рН 1,6) и длительности КВ от 30 с до 5 мин. Доля меди при этом составляет 77–98 ат.% и возрастает при увеличении длительности процесса и рН растворов. Отметим, что при использовании на первой стадии синтеза двукратного избытка порошка цинка доля этого металла в конечном продукте может достигать 14–24 ат.%.

В процессе получения порошков Ni–Cu–Zn происходит образование преимущественно твердых растворов на основе меди и цинка, а также интерметаллидов Cu_5Zn_8 и NiZn_3 (табл. 2). Порошки состоят из округлых или палочкообразных частиц с размерами около 1 мкм, образующих рыхлые разветвленные агрегаты (рис. 4, *a*), иногда в форме дендритов (рис. 4, *b*), что важно при использовании в качестве электротехнических материалов.

Порошки Ni–Sn–Zn, пригодные для наплавки покрытий и в качестве припоев, получены совместным восстановлением никеля(II) и олова(II) порошком цинка из раствора при соотношении реагентов $n(\text{Zn}) : n(\text{Ni}^{2+}) : n(\text{Sn}^{2+}) = 1 : 1 : 0,2$ (табл. 1, система 4). Определено, что процесс КВ протекает очень быстро и уже после 0,5 мин пребывания порошка цинка в растворе, нагретом до 50 °С, состав порошкового продукта мало меняется. Продукт КВ содержит 42–47 ат.% никеля, 15–21 ат.% цинка, 43–32 ат.% олова (табл. 2).

Порошки Ni–Sn–Zn содержат кристаллические фазы индивидуальных металлов (Ni, β -Sn), бинарных интерметаллидов (Ni_3Sn_4 , Ni_3Sn , NiZn_3) и тройного интерметаллида $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4\text{Zn}$ (рис. 5, *a*), который в литературе условно обозначается τ_1 [16, 17]. Для сравнения отметим, что при получении порошков Ni–Sn–Zn в две стадии аналогично способу, описанному для порошков Ni–Cu–Zn (табл. 1, система 3), интерметаллид τ_1 в порошковых продуктах не обнаруживается [18]. Он образуется лишь при прогреве порошков выше 200 °С [19].

Порошки Ni–Sn–Zn состоят из зерен цинка, покрытых оболочкой из кристаллов металлов, осаждаемых в виде многостажной структуры. В процессе КВ оболочка разрастается, зерна объединяются в агломераты размером до 40–50 мкм, которые в свою очередь срастаются друг с другом с образованием структур типа розеток, именуемых в зарубежной литературе «*flower-type*» (рис. 5, *b*).

Порошки Cu–Fe, востребованные как материалы конструкционного назначения, получены обработкой порошка железа в растворах сульфата меди при $n(\text{Fe}) : n(\text{Cu}^{2+}) = 1 : 1$ (табл. 1, система 5). Анализ растворов КВ показал, что за 5 мин протекания процесса при 18 °С концентрация ионов Cu^{2+} быстро уменьшается от 0,50 до 0,32–0,38 моль/дм³ в зависимости от рН раствора. Далее процесс сильно замедляется и к 15–20 мин практически прекращается; остаточная концентрация ионов меди в растворе составляет 0,27–0,34 моль/дм³ (минимальна при рН 2,3). При 55 °С реакция завершается за 3 мин, а остаточная концентрация ионов Cu^{2+} в растворе составляет 0,04 моль/дм³.

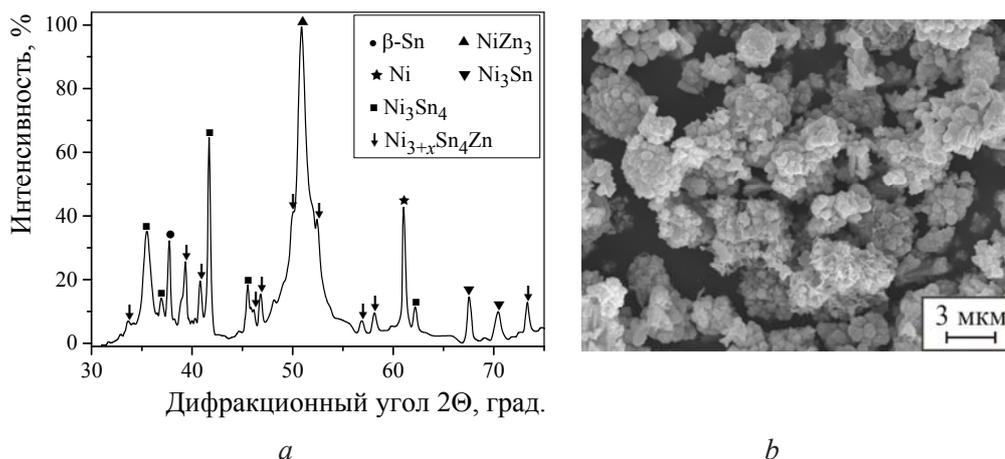


Рис. 5. Рентгенограмма (а) и СЭМ-изображение частиц (b) порошка Ni–Sn–Zn, полученного при $t = 30$ мин

Fig. 5. X-ray diffraction pattern (a) and SEM image of particles (b) in Ni–Sn–Zn powder obtained for $t = 30$ min

В зависимости от температуры и pH раствора можно получать порошки с содержанием железа от 3 до 17 ат.%. Порошки с более высоким содержанием этого металла можно получать, уменьшая длительность процесса КВ. В порошковых продуктах присутствуют кристаллические фазы железа и меди и твердые растворы меди в железе (табл. 2). Частицы исходного порошка железа имеют округлую форму и средний размер около 0,6 мкм. В результате осаждения меди их размер увеличивается до 1 мкм и частицы порошка приобретают форму рыхлых сферолитов, имеющих средний размер около 1 мкм.

Порошки Ni–Cu–Fe, перспективные для изготовления изделий антифрикционного назначения, получены обработкой порошка железа в растворе, содержащем сульфаты меди и никеля при соотношении реагирующих компонентов $n(\text{Fe}) : n(\text{Cu}^{2+}) : n(\text{Ni}^{2+}) = 5 : 1 : 4$ (табл. 1, система 6). Определено, что процесс КВ к 10 мин при 18–22 °С практически прекращается. При этих условиях порошковый продукт содержит 14 ат.% Fe, 84 ат.% Cu и 2 ат.% Ni. Задавая меньшее время протекания КВ, долю железа можно существенно увеличивать и получать порошок для изделий конструкционного назначения. В состав порошков входят кристаллические фазы железа и меди, а также твердые растворы меди или никеля в железе (табл. 2).

На начальных стадиях совместного восстановления ионов меди(II) и никеля(II) зерна железа обрастают тончайшими палочкообразными кристаллами из восстанавливаемого металла, а их поверхность становится пористой (рис. 6, а). На более поздних стадиях образуются сферолиты в форме розеток (рис. 6, b).

Порошки Ni–Cu получены химическим восстановлением ионов никеля гипофосфит-ионами на частицах порошка меди (табл. 1, система 7). Отметим, что медь не катализирует окисление

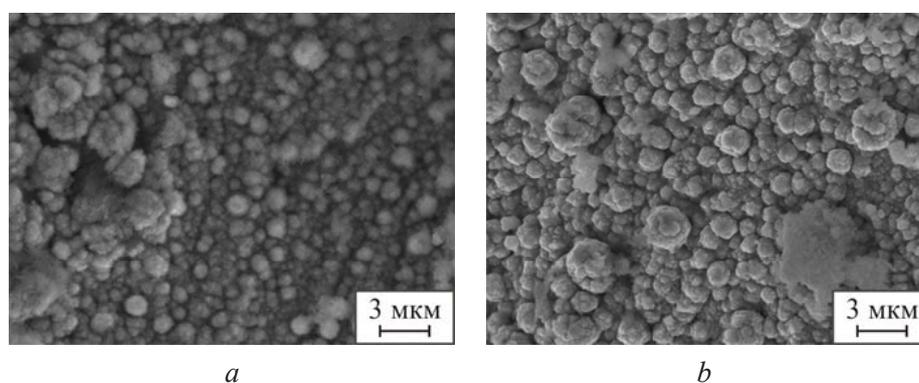


Рис. 6. СЭМ-изображения частиц порошка Ni–Cu–Fe, полученного при длительности КВ 1 мин (а) и 5 мин (b)

Fig. 6. SEM images of particles in Ni–Cu–Fe powder obtained at cementation duration of 1 min (a) and 5 min (b)

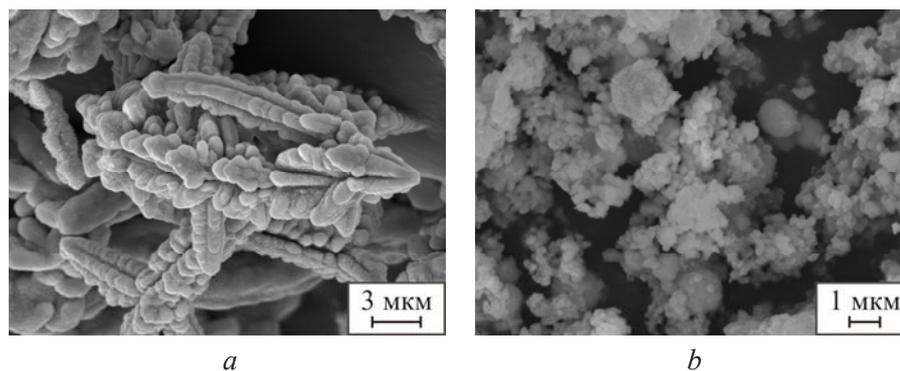


Рис. 7. СЭМ-изображения частиц порошков: *a* – Cu; *b* – Cu–Ni ($T = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = 5\text{ мин}$)

Fig. 7. SEM images of particles in powders: *a* – Cu; *b* – Cu–Ni ($T = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = 5\text{ min}$)

гипофосфит-ионов и соответственно процесс химического восстановления никеля [12]. Для иницирования восстановления никеля(II) подобраны состав раствора, температура и соотношение массы порошка к объему раствора, при которых никель(II) восстанавливается на поверхности частиц порошка. Предполагается, что введение в раствор порошка с большой площадью поверхности обеспечивает ускорение обычно медленно протекающего процесса самопроизвольного образования наночастиц никеля в объеме раствора. Эти частицы, адсорбируясь на поверхности зерен порошка меди, обеспечивают дальнейшее восстановление никеля(II). Важно отметить, что раствор при этом не разлагается и процесс осаждения никеля на частицах меди можно прекратить на любой его стадии.

В зависимости от длительности ХО и температуры раствора никелирования ($65\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$) содержание никеля в порошках варьируется в пределах 2–5 ат.%. Результаты фазового анализа показывают, что в состав порошков входят кристаллическая медь и примесь CuO, а кристаллический никель не обнаружен.

По данным СЭМ исследования в процессе осаждения никеля из раствора происходит заметное увеличение размеров наиболее мелких частиц порошка меди (рис. 7, *a*). Так, частицы меди размером 150–300 нм исчезают и вместо них появляются частицы диаметром 0,5–1,0 мкм, не характерные для порошка меди. Они покрывают в виде рыхлой оболочки более крупные зерна меди размером 2–5 мкм (рис. 7, *b*).

Получаемые порошки Ni–Cu могут представлять интерес для изготовления изделий конструкционного, инструментального и триботехнического назначения, а также в качестве наполнителей токопроводящих паст и клеев, поскольку состоят из частиц меди, защищенных от коррозии оболочкой из никеля.

Факт более высокой устойчивости к коррозии подтвержден результатами испытаний порошков в растворах серной кислоты и хлорида натрия. Так, накопление ионов меди в 0,05 М растворе H_2SO_4 при обработке в нем порошка Ni–Cu практически прекращается через двое суток испытаний, в то время как исходный порошок меди продолжает растворяться при испытаниях до 2 недель и более. Концентрация ионов меди в данной коррозионной среде уже к моменту прекращения растворения порошка Ni–Cu (вторые сутки) на 30 % меньше, чем при испытаниях порошка меди.

При выдерживании порошка Ni–Cu в 1 М растворе NaCl ионы меди в коррозионной среде не обнаружены даже после 2 недель испытаний. В то же время появление голубой окраски, характерной для ионов Cu^{2+} , наблюдается уже через 20 мин после погружения в этот раствор исходного порошка меди. Негерметичность оболочки из никеля вокруг частиц порошка меди, по-видимому, является не существенным фактором для защиты от коррозии, поскольку доминирует электрохимический механизм катодной поляризации меди никелем.

Порошки Ni–Cu–Al, востребованные для изготовления изделий конструкционного и инструментального назначения, получены химическим осаждением никеля из слабокислого гипофосфитного раствора никелирования на смесь порошков меди и алюминия, взятых в массовом соот-

ношении 1 : 1 (табл. 1, система 8). В данном случае окисление гипофосфит-ионов катализирует никель, осаждаемый на частицах как алюминия, так и меди по механизму КВ. В случае порошка меди процесс КВ инициируется по механизму внутреннего электролиза (контактом с алюминием, который более электроотрицателен, чем медь и никель).

Алюминий в данной системе расходуется не только на процесс КВ, но и на окисление ионами водорода в слабокислом растворе, интенсифицируемое контактом с более электроположительными металлами. В результате частицы алюминия практически исчезают, а образующиеся частицы микронных размеров срастаются в дендриты и разветвленные агрегаты протяженностью до 20 мкм. Получаемые порошки включают медь, никель и алюминий (90; 6 и 4 ат.% соответственно; см. табл. 2).

Заключение. Показано, что с использованием безэлектролизного восстановления (КВ или ХО) ионов металлов из растворов на частицах порошков олова, цинка, железа, алюминия можно получать порошки двойных и тройных сплавов металлов (Cu–Sn, Cu–Zn, Ni–Cu–Zn, Ni–Sn–Zn, Cu–Fe, Ni–Cu–Fe, Ni–Cu, Ni–Cu–Al) со структурой частиц ядро–оболочка. Определено, что долю металлов в порошках можно регулировать в широких пределах, варьируя длительность процессов КВ или ХО, соотношение количеств реагентов, pH и концентрацию растворов. Показано, что при протекании процессов КВ из растворов происходит низкотемпературное образование сплавов, в состав которых помимо индивидуальных металлов входят интерметаллические фазы (системы Cu–Sn, Ni–Sn–Zn) и твердые растворы (системы Ni–Cu–Zn, Cu–Fe, Ni–Cu–Fe). Формируемые при осаждении металлов на частицах исходного порошка оболочки могут быть рыхлыми, пористыми или довольно герметичными. Частицы порошкового продукта в зависимости от природы металлов и длительности КВ и ХО имеют форму сфер, розеток, дендритов. Элементный, фазовый состав и структура порошков, получаемых безэлектролизным восстановлением ионов металлов из растворов, свидетельствуют о возможности их использования для изготовления изделий конструкционного и инструментального (Cu–Sn, Cu–Zn, Ni–Cu–Zn, Ni–Sn–Zn, Cu–Fe, Ni–Cu, Ni–Cu–Al), антифрикционного (Ni–Cu–Fe, Ni–Cu) назначения, в качестве наполнителей электропроводящих клеев и паст (Ni–Cu, Ni–Cu–Zn), а также твердых припоев (Cu–Zn, Ni–Sn–Zn).

Список использованных источников

1. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения / И. М. Федорченко (отв. ред.) [и др.]. – Киев: Наук. думка, 1985. – 624 с.
2. Порошковая металлургия в Беларуси: вызовы времени: сб. науч. ст. / редкол.: А. Ф. Ильющенко (гл. ред.) [и др.]. – Минск: Беларус. навука, 2017. – 531 с.
3. Neikov, O. D. Handbook of non-ferrous metal powders. Technologies and applications / O. D. Neikov, S. S. Naboychenko, N. A. Yefimov; ed. by O. D. Neikov. – 2nd ed. – Amsterdam: Elsevier, 2019. – 995 p. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-03938-X>
4. Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение / под ред. В. М. Бузника. – Томск: Изд-во НТЛ, 2009. – 192 с.
5. Винников, В. П. Методы получения нанодисперсных порошков / В. П. Винников, М. Б. Генералов. – Санкт-Петербург: Профессия, 2016. – 235 с.
6. Арзамасов, Б. Н. Справочник по конструкционным материалам / Б. Н. Арзамасов [и др.]; под ред. Б. Н. Арзамасова, Т. В. Соловьевой. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2005. – 640 с.
7. Бабец, Н. В. Улучшение антифрикционных свойств композиционных порошковых материалов на основе железа / Н. В. Бабец, Б. Н. Васильев, М. А. Исмаилов // Металлург. – 2012. – № 6. – С. 68–70.
8. Спеченные материалы для электротехники и электроники: справочник / под ред. Г. Г. Гнесина. – М.: Металлургия, 1981. – 344 с.
9. Chang, J. Phase equilibria in the Sn–Ni–Zn ternary system: isothermal sections at 200 °C, 500 °C, and 800 °C / J. Chang, S.-K. Seo, H. M. Lee // J. Electron. Mater. – 2010. – Vol. 39, N. 12. – P. 2643–2652. <https://doi.org/10.1007/s11664-010-1313-2>
10. Алкацев, М. И. Процессы цементации в цветной металлургии / М. И. Алкацев. – М.: Металлургия, 1981. – 116 с.
11. Vrublevskaya, O. N. Synthesis of powders and coatings of tin and its alloys with a controlled composition and structure by cementation from solutions / O. N. Vrublevskaya [et al.] // Advances in Chemistry Research / ed. J. C. Taylor. – New York: Nova Science Publishers, 2019. – Vol. 52., Chapter 4. – P. 133–251.
12. Свиридов, В. В. Химическое осаждение металлов из водных растворов / В. В. Свиридов [и др.]; под ред. В. В. Свиридова. – Минск: Университетское, 1987. – 270 с.

13. Воробьева, Т. Н. Получение наноструктурных порошков и пленок Au–Sn с использованием реакций контактного вытеснения / Т. Н. Воробьева [и др.] // Вестник БГУ. Сер. 2. Химия. Биология. География. – 2014. – № 3. – С. 3–9.
14. Воробьева, Т. Н. Процессы сплавообразования при совместном осаждении металлов из растворов / Т. Н. Воробьева // Химия новых материалов и биологически активных веществ; под общей ред. Д. В. Свиридова. – Минск: Издательский центр БГУ, 2016. – С. 53–76.
15. Vorobyova, T. N. Chemical synthesis of Cu–Sn powder by tin(II) cementation with copper in aqueous solution / Vorobyova T. N. [et al.] // Surfaces and Interfaces. – 2016. – Vol. 4. – P. 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2016.07.009>
16. Schmetterer, C. The crystal structures of $Ni_{3+x}Sn_4Zn$ and $Ni_{6+x}Sn_8Zn$ and their structural relations to $Ni_{3+x}Sn_4$, NiSn and $Ni_{5-8}ZnSn_4$ / C. Schmetterer [et al.] // J. Solid State Chem. – 2016. – Vol. 238. – P. 139–146. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.02.001>
17. Gandova, V. Phase equilibria in the Sn–Zn–Ni system / V. Gandova [et al.] // Int. J. Mat. Res. – 2011. – Vol. 102, N. 3. – P. 257–268. <https://doi.org/10.3139/146.110481>
18. Кудачо, А. А. Получение порошковых сплавов Ni–Zn и Ni–Zn–Sn из растворов методом контактного вытеснения / А. А. Кудачо, Т. Н. Воробьева // Свиридовские чтения: сб. ст. / редкол.: Т. Н. Воробьева [и др.]. – Минск, 2018. – Вып. 14. – С. 19–33.
19. Kudaka, A. A. Phase transformations at heating of Sn–Ni–Zn powders obtained by cementation from solutions / A. A. Kudaka, T. N. Vorobyova // Material Science. Non-Equilibrium Phase Transformations. – 2019. – Vol. 5, Iss. 3. – P. 99–101.

References

1. Fedorchenko I. M., Frantsevich I. N., Radomysel'skii I. D. [et al.]. *Powder metallurgy. Materials, technology, properties, applications*. Kiev, Naukova dumka Publ., 1985. 624 pp. (in Russian).
2. Il'yushchenko A. F., Savich V. V., Skorokhod V. V., Vityaz' P. A., Smirnov, G. V., Fedosyuk V. M. [et al.]. *Poroshkovaya metallurgiya v Belarusi: vyzovy vremeni: sbornik nauchnykh statei [Powder metallurgy in Belarus: challenges of time. Collection of scientific articles]*. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2017. 532 p. (in Russian).
3. Neikov O. D., Naboychenko S. S., Yefimov N. A. *Handbook of non-ferrous metal powders. Technologies and applications*. 2nd ed. Amsterdam, Elsevier, 2019. 995 p. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-03938-X>
4. Buznik V. M. (ed.) *Ultrafine and nanosized powders: development, structure, production and application*. Tomsk, NTL Publ., 2009. 192 p. (in Russian).
5. Vinnikov V. P., Generalov M. B. *Methods of nanodispersed powder production*. St. Petersburg: Professia Publ., 2016. 235 p. (in Russian).
6. Arzamasov B. N., Solovyova T. V. (eds.). *Handbook on structural materials*. Moscow, MGTU im. N. E. Bauman Publ., 2005. 640 p. (in Russian).
7. Babets N. V., Vasiliev B. N., Ismailov M. A. Improving the antifriction properties of iron-based composite powdery materials. *Metallurg = Metallurgist*, 2012, no. 6, pp. 68–70. (in Russian).
8. Gnesin G. G. (ed.) *Spechennye materialy dlya elektrotekhniki i elektroniki: spravochnik [Sintered materials for electrotechnology and electronics]*. Moscow, Metallurgiya Publ, 1981. 344 p. (in Russian).
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. *Journal of Electronic Materials*, 2010, vol. 39, no. 12, pp. 2643–2652. <https://doi.org/10.1007/s11664-010-1313-2>
10. Alkatsev M. I. *Cementation processes in non-ferrous metallurgy*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1981. 116 p. (in Russian).
11. Vrublevskaya O. N., Vorobyova T. N., Galuza M. G., Shikun M. A., Kudaka A. A., Venhlynskaya E. E. Synthesis of powders and coatings of tin and its alloys with a controlled composition and structure by cementation from solutions. *Advances in Chemistry Research*, New York, Nova Science Publishers, 2019, vol. 52, chapter 4, pp. 133–251.
12. Sviridov V. V., Vorobyova T. N., Gaevskaya T. V., Stepanova L. I. *Chemical deposition of metals from aqueous solutions*. Minsk, Universitetskoe Publ., 1987. 270 p. (in Russian).
13. Vorobyova T. N., Malanova H. M., Vrublevskaya O. N., Grigoreva O. Yu. Obtaining of nanostructural Au–Sn powders and films using cementation reactions. *Vestnik Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 2. Khimiya. Biologiya. Geografia = Bulletin of the Belarusian State University. Series 2. Chemistry. Biology. Geography*, 2014, no. 4, pp. 9–17 (in Russian).
14. Vorobyova T. N. Processes of alloys formation upon the simultaneous deposition of metals from solutions. *Khimiya novykh materialov i biologicheskii aktivnykh veshchestv [Chemistry of new materials and bioactive substances]*. Minsk, BSU Publ., 2016, pp. 53–76 (in Russian).
15. Vorobyova T. N., Vrublevskaya O. N., Galuza M. G., Glibin V. P. Chemical synthesis of Cu–Sn powder by tin(II) cementation with copper in aqueous solution. *Surfaces and Interfaces*, 2016, vol. 4, pp. 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2016.07.009>
16. Schmetterer C., Effenberger H. S., Rajamohan D., Flandorfer H. The crystal structures of $Ni_{3+x}Sn_4Zn$ and $Ni_{6+x}Sn_8Zn$ and their structural relations to $Ni_{3+x}Sn_4$, NiSn and $Ni_{5-8}ZnSn_4$. *Journal of Solid State Chemistry*, 2016, vol. 238, pp. 139–146. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.02.001>
17. Gandova V., Soares D., Lilova K., Tedenac J.-C., Vassilev G. P. Phase equilibria in the Sn–Zn–Ni system. *International Journal of Materials Research*, 2011, vol. 102, no. 3, pp. 257–268. <https://doi.org/10.3139/146.110481>
18. Kudaka A. A., Vorobyova T. N. Preparation of Ni–Zn and Ni–Zn–Sn powdery alloys from solutions by cementation. *Sviridovskie chteniya: Sb. st. [Sviridov Readings. A collection of Papers]*. Minsk, BSU, 2018, iss. 14, pp. 19–33 (in Russian).
19. Kudaka A. A., Vorobyova T. N. Phase transformations at heating of Sn–Ni–Zn powders obtained by cementation from solutions. *Material Science. Non-Equilibrium Phase Transformations*, 2019, vol. 5, iss. 3. pp. 99–101.

Информация об авторах

Воробьева Татьяна Николаевна – д-р хим. наук, профессор. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220050, Минск, Республика Беларусь). Гл. науч. сотрудник. НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vorobyovatn@gmail.com

Врублевская Ольга Николаевна – канд. хим. наук, доцент. НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vrublevskaya.olga@gmail.com

Кудако Антон Александрович – аспирант. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kudako.anton@gmail.com

Галуза Мария Геннадьевна – мл. науч. сотрудник. НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mashandra.by@mail.ru

Кобец Анна Вячеславовна – науч. сотрудник. НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kobetsanna@gmail.com

Петрова Александра Алексеевна – студент. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sashka_petrova_2011@mail.ru

Аль-Нахар Гаджер – студент. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: egmartinov95@gmail.com

Information about the authors

Tatiana N. Vorobyova – D. Sc. (Chemistry), Full Professor. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). Chief Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vorobyovatn@gmail.com

Olga N. Vrublevskaya – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vrublevskaya.olga@gmail.com

Anton A. Kudaka – Postgraduate student. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kudako.anton@gmail.com

Maryia G. Galuza – Junior Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mashandra.by@mail.ru

Anna V. Kobets – Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kobetsanna@gmail.com

Aleksandra A. Petrova – Student. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sashka_petrova_2011@mail.ru

Gadzher Al-Nakhar – Student. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: egmartinov95@gmail.com