

С. К. КИЛИБАЕВА, Ж. Е. ЯХИЯЕВА, Л. Я. АГАПОВА*,
З. С. АБИШЕВА, А. Н. АЛТЕНОВА

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, *rm.303.imo@mail.ru

КИНЕТИКА КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ НИКЕЛЯ, РЕНИЯ, ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В статье приведены результаты исследования кинетики катодного восстановления ионов Ni, Re, W и Mo из сернокислых фторидных и аммонийно-сульфатных электролитов в условиях мембранного электролиза. Кинетику процессов катодного восстановления ионов металлов в отдельности и при их совместном присутствии изучали методом волюмометрии, основанном на измерении количества водорода, выделившегося на катоде в зависимости от времени протекания процесса. Рассчитаны значения парциальных плотностей тока и эффективной энергии активации ($E_{эф}$) процессов катодного восстановления ионов металлов и их смеси в интервале температур 20-50 °С. Установлено, что в сернокислых фторидных электролитах процесс катодного восстановления ионов металлов и их смеси протекает в диффузионной ($E_{эф}$ 10,0-19,9 кДж/моль) и диффузионно-кинетической областях ($E_{эф}$ 37,4-47,4 кДж/моль). В интервале температур 30-50 °С процесс катодного восстановления ионов Re, W, Mo и их смеси осложнен за счет образования фторидных и сульфатных малоподвижных комплексов металлов или выделения осадка оксидов на катоде. В аммонийно-сульфатных сернокислых электролитах в интервале температур 20-40 °С процесс катодного восстановления ионов Ni, Re, W, Mo и их смеси протекает в кинетической области ($E_{эф}$ 41,6-110,6 кДж/моль). В интервале температур 40-50 °С значение эффективной энергии активации (58,2 кДж/моль) катодного восстановления ионов W свидетельствует о кинетическом характере протекания процесса, а для ионов Ni, Re и смеси всех ионов металлов процесс катодного восстановления ограничен диффузионными затруднениями ($E_{эф}$ 8,3-33,2 кДж/моль). Определен выход по току (ВТ) металлов в процессе их катодного восстановления в зависимости от состава электролита, катодной плотности тока. В сернокислых фторидных электролитах ВТ металлов выше, чем в аммонийно-сульфатных сернокислых растворах.

Ключевые слова: кинетика, никель, рений, вольфрам, молибден, растворы, катодное восстановление, парциальная плотность тока, выход по току, энергия активации

Введение. В последнее время большой интерес во всем мире проявляют к никелевым суперсплавам, которые применяются в авиационной и космической технике [1-4]. Все известные методы получения никелевых суперсплавов в основном являются термическими и осуществляются при высоких температурах. Однако встречаются и работы по электроосаждению никелевых сплавов из водных растворов электролитов. Известно, что по сравнению с аналогичными литейными сплавами электролитические сплавы обладают более ярко выраженными ценными техническими характеристиками [5-6]. Осаждение из водных растворов электролитических сплавов на основе никеля с несколькими тугоплавкими редкими металлами (рений, вольфрам, молибден) позволит получить материалы с высокими физико-химическими и конструкционными характеристиками.

Изучение кинетики процессов катодного восстановления ионов никеля, рения, вольфрама и молибдена в отдельности и при их совместном присутствии из электролитов различного состава

позволит выбрать наиболее оптимальные условия осаждения электролитических сплавов никель-рений-вольфрам-молибден в условиях мембранного электролиза.

В связи с этим данная работа посвящена изучению кинетических закономерностей процессов катодного восстановления ионов никеля, рения, вольфрама и молибдена из сернокислых фторидных и аммонийно-сульфатных электролитов в зависимости от состава электролита, катодной плотности тока и температуры.

Экспериментальная часть. Исследования по выявлению кинетических закономерностей процессов катодного восстановления ионов никеля, рения, вольфрама и молибдена проводили методом волюмометрии, основанном на измерении количества водорода, выделившегося на катоде в зависимости от времени протекания процесса.

Опыты проводили в герметичной электрохимической термостатированной ячейке с разделенными катионитовой мембраной МК-40 катодным и анодным пространствами при постоянной

скорости перемешивания. В качестве катода и анода использовали платину. С целью получения воспроизводимых результатов платиновые электроды подвергали последовательной обработке в азотной и соляной кислотах в течение 5 мин. После тщательной промывки дистиллированной водой электроды подвергали анодной, а затем катодной поляризации в растворе серной кислоты в течение 10 мин.

Катодная камера в виде герметичного цилиндра располагалась в центре ячейки. Выделяющийся в катодном процессе водород по трубке поступал снизу вверх в заполненный водой перевернутый мерный цилиндр, который был опущен в кристаллизатор с водой. Через каждые 5 мин отмечали уровень воды в цилиндре, вытесняемый поступающим туда водородом. Установка для изучения кинетики методом волюмометрии показана на рисунке 1.



Рисунок 1 - Фото установки для изучения кинетики методом волюмометрии

Установка включает источник постоянного тока ТЕС 7М, термостат Thermostat U1, магнитную мешалку Stuart UC151.

В опытах использовали растворы азотной, соляной, серной, вольфрамовой, молибденовой кислот, сульфата никеля и аммония, фторида натрия, квалификация которых, соответствовала маркам «ХЧ» и «ЧДА», а перрената аммония – марке АР-0.

Результаты и их обсуждение. В растворах, не содержащих ионы никеля, рения, вольфрама и молибдена, выход по току водорода на платиновом электроде равен 100 %. В этом случае скорость катодного процесса связана с количеством выделившегося водорода соотношением:

$$i_{H_2} = \frac{1}{S} k_{H_2} \frac{dV_{H_2}}{d\tau},$$

где S – площадь электрода,

$dV_{H_2}/d\tau$ – скорость выделения водорода за измеряемый промежуток времени,

k_{H_2} – коэффициент пропорциональности.

Учитывая, что измерения проводятся при различных условиях, все полученные результаты по замеру объема газа приводят к нормальным условиям по известной формуле [7-8]:

$$V_{H_2} = \frac{V_t \cdot 273,2(B - \omega)}{760 \cdot (273,2 + \theta)},$$

где V_{H_2} – объем газов, приведенный к нормальной T , °С и нормальному P , Па;

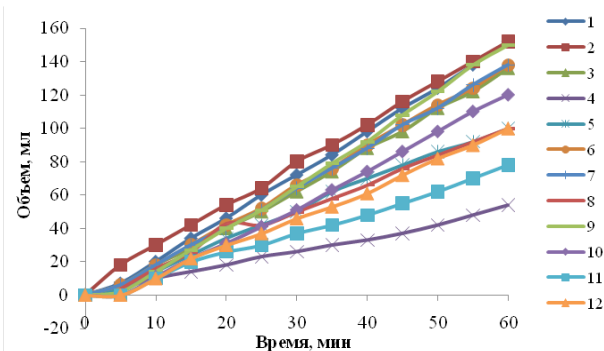
V_t – объем газа, измеренный при T , °С и барометрическом давлении B ;

B – барометрическое давление;

T – температура при измерении объема газа.

Введя эти поправки на температуру, давление и растворимость водорода, получили сравнимые значения для выхода водорода.

В условиях 100 %-ного выхода по току водорода на платиновом электроде в сернокислых фторидных (рисунок 2, кривые 1,2) и сернокислых аммонийно-сульфатных электролитах, не содержащих ионы металлов, основным деполяризатором процесса является сам водород.



Состав электролита, г/дм³: 1- 40 H₂SO₄; 2- 40 H₂SO₄, 10 NaF; 3- 40 H₂SO₄, 10 NaF, 5 Ni; 4- 40 H₂SO₄, 10 NaF, 5 W; 5- 40 H₂SO₄, 10 NaF, 5 Mo; 6- 40 H₂SO₄, 10 NaF, 5 Re; 7- 40 H₂SO₄, 10 NaF, 5 Ni, 5 W; 8- 40 H₂SO₄, 10 NaF, 5 Ni, 5 Mo; 9- 40 H₂SO₄, 10 NaF, 5 Ni, 2 Re; 10- 40 H₂SO₄, 10 NaF, 5 Ni, 5 Re, 2 W; 11- 40 H₂SO₄, 10 NaF, 5 Ni, 5 Re, 5 Mo; 12- 40 H₂SO₄, 10 NaF, 5 Ni, 5 Re, 5 W, 5 Mo.
Температура 30 °С, плотность тока 100 А/м²

Рисунок 2 - Влияние состава электролита (сернокислый фторидный) на выделение водорода

Присутствие ионов никеля, рения, вольфрама и молибдена в сернокислых фторидных и аммонийно-сульфатных сернокислых электролитах снижает выход по току водорода вследствие того, что деполяризаторами электродного процесса становятся Ni, Re, W, Mo.

Для объяснения характера процесса полученные кинетические зависимости удобнее представить в дифференциальной форме. Используя графические методы, а также учитывая, что $i_{np.} = i_{H_2} + i_{Me}$, можно определить парциальные значения плотности тока основного процесса восстановления металлов (Me - никель, рений, вольфрам и молибден):

$$i_{Me} = i_{np.} - i_{H_2},$$

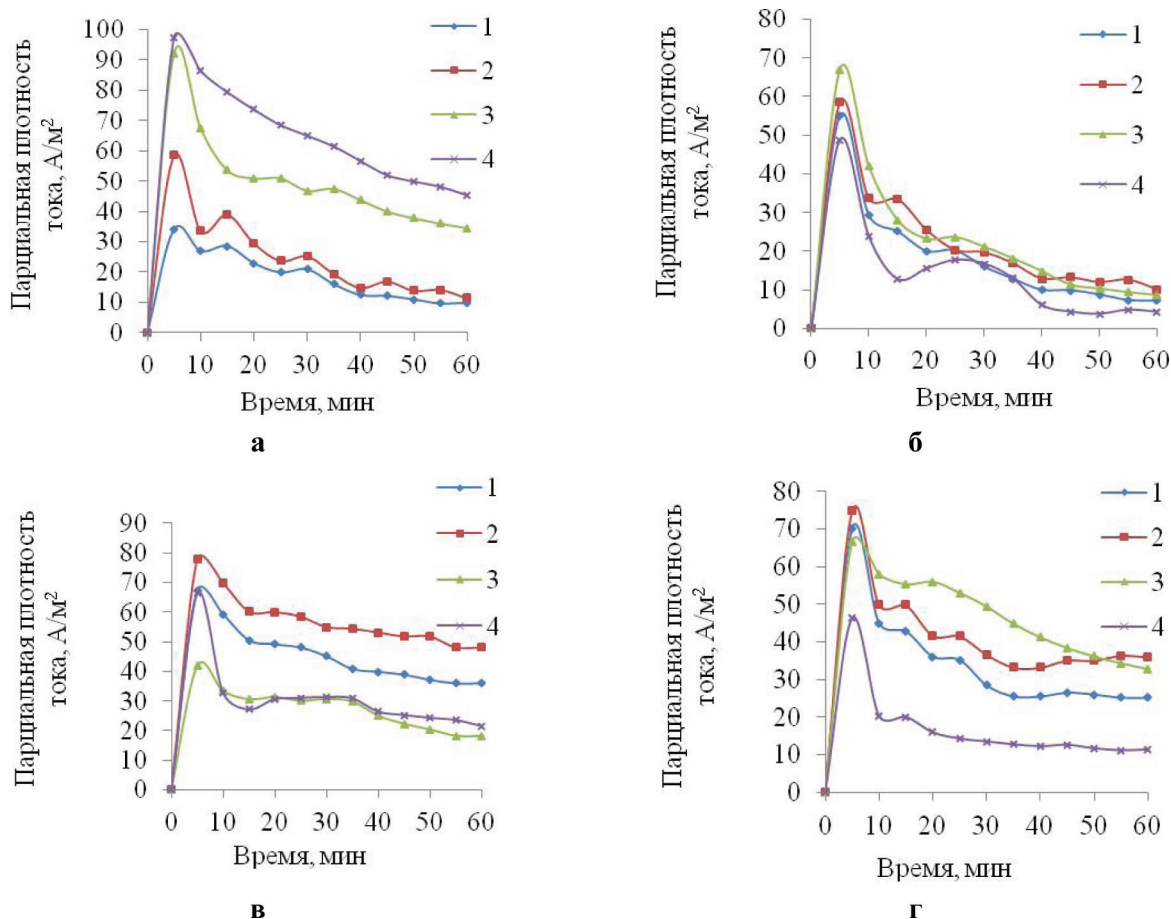
где $i_{np.}$ - катодная плотность тока общего процесса,

i_{H_2} - парциальная плотность тока выделения водорода.

В соответствии с этим нами рассчитывались значения парциальных плотностей тока катодного восстановления ионов Ni, Re, W, Mo в отдельности или при их совместном присутствии.

При изучении влияния температуры на скорость катодного восстановления ионов изучаемых металлов из сернокислых фторидных и аммонийно-сульфатных электролитов опыты проводили в интервале температур от 20 до 50 °С при катодной плотности тока 100 А/м².

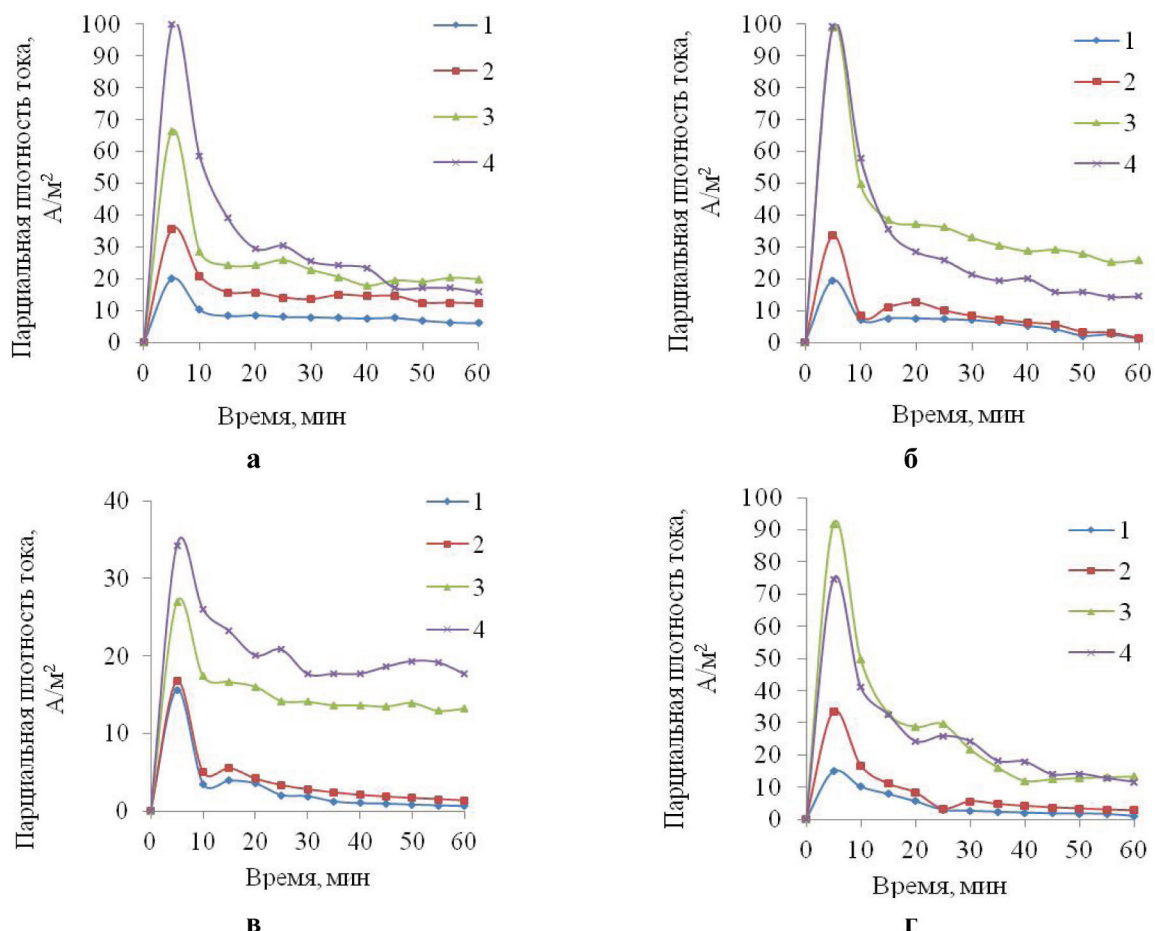
В электрохимической кинетике скорость процесса определяется величиной плотности тока [9]. Экспериментальные значения парциальной электродной плотности тока в зависимости от температуры в координатах i - t графически показаны на рисунках 3-5.



Состав электролита г/дм³: а - 40 H₂SO₄, 10 NaF, 5 Ni; б - 40 H₂SO₄, 10 NaF, 5 Re; в - 40 H₂SO₄, 10 NaF, 5 W; г - 40 H₂SO₄, 10 NaF, 5 Mo.

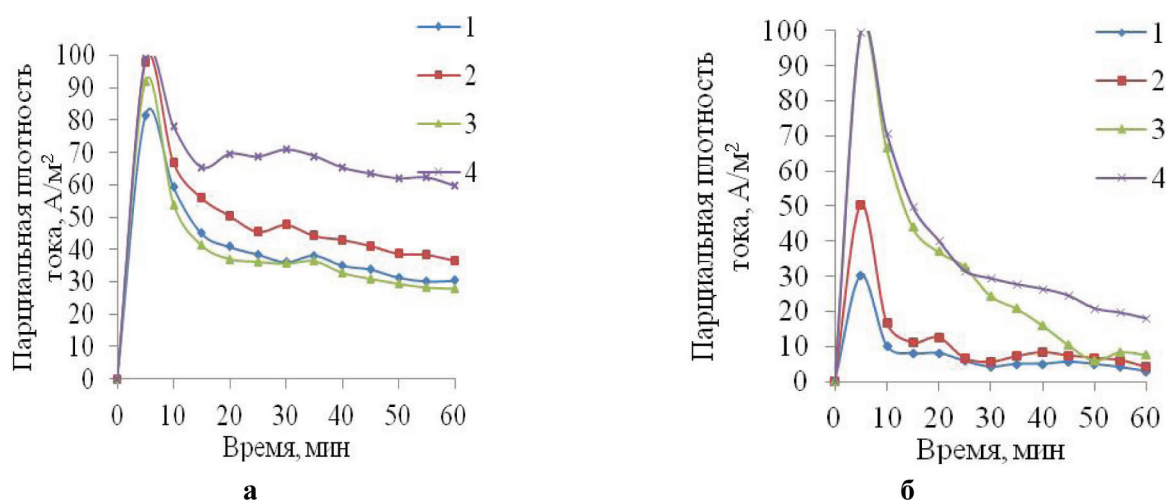
Температура, °С: 1 - 20, 2 - 30, 3 - 40, 4 - 50. Плотность тока 100 А/м²

Рисунок 3 - Временная зависимость парциальных плотностей тока катодного восстановления ионов никеля, рения, вольфрама и молибдена в сернокислых фторидных растворах от температуры



Состав электролита г/дм³: а – 6,6 H₂SO₄, 40 (NH₄)₂SO₄, 5 Ni; б – 6,6 H₂SO₄, 40 (NH₄)₂SO₄, 5 Re; в – 6,6 H₂SO₄, 40 (NH₄)₂SO₄, 5 W; г – 6,6 H₂SO₄, 40 (NH₄)₂SO₄, 5 Mo. Температура, °C: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40, 4 – 50. Плотность тока 100 А/М²

Рисунок 4 - Временная зависимость парциальных плотностей тока катодного восстановления ионов никеля, рения, вольфрама и молибдена в аммонийно-сульфатных сернокислых растворах от температуры



Состав электролита г/дм³: а – 40 H₂SO₄, 10 NaF, 5 Ni, 5 Re, 5 W, 5 Mo; б – 6,6 H₂SO₄, 40 (NH₄)₂SO₄, 5 Ni, 5 Re, 5 W, 5 Mo. Температура, °C: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40, 4 – 50. Плотность тока 100 А/М²

Рисунок 5 - Временная зависимость парциальных плотностей тока совместного катодного восстановления ионов никеля-рения-вольфрама-молибдена в сернокислых фторидных (а) и аммонийно-сульфатных сернокислых (б) растворах от температуры

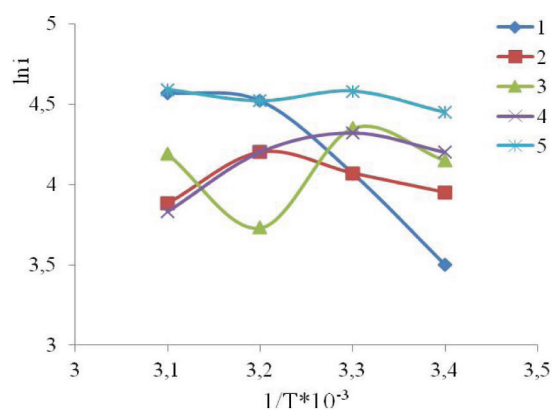
Ход зависимостей парциальных плотностей тока от времени для всех проведенных опытов в исследуемых электролитах практически одинаков (рисунки 3 - 5). Наибольшее значение парциальной плотности тока катодного восстановления ионов Ni, Re, W и Mo в отдельности, а также при их совместном присутствии независимо от состава электролита и общей катодной плотности тока наблюдается в первые 5-10 мин. Затем плотность тока постепенно снижается и после 30-40 мин остается практически одинаковой в течение всего времени (60 мин) процесса, т.е. катодное восстановление ионов Ni, Re, W, Mo протекает с постоянной скоростью. С повышением температуры парциальные плотности тока катодного восстановления ионов металлов (т.е. скорость процесса) в исследуемых растворах в основном возрастают, но имеются и исключения.

Известно, что при обработке поляризационных кривых зависимость плотности тока от температуры изучают температурно-кинетическим методом при определенном значении потенциала [9]. При изучении катодного процесса методом снятия поляризационных кривых выяснено, что он во многом определяется характером изменения поляризующего тока, т.е. скоростью развертки тока. Для электролитического получения сплавов

обычно на практике используют гальваностатический режим. В этом случае, особенно при высоких степенях превращений веществ, происходят качественные и количественные изменения характеристических параметров во времени. Количественные характеристики процесса со стабилизированным током с помощью поляризационных кривых определить не удастся. Поэтому нами использован метод волюмометрии, основанный на измерении количества водорода, выделившегося на катоде в зависимости от времени протекания процесса.

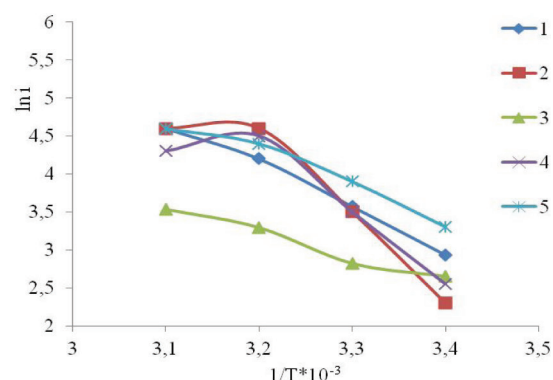
Поскольку в методе волюмометрии нам неизвестны точные значения потенциалов, то для определения зависимости парциальной плотности тока от температуры можно допустить использование определенного временного отрезка в начальный период процесса (τ – 5 мин). Тем более, как показали ранее проведенные поляризационные измерения, в исследуемых системах величина потенциала во времени от температуры изменяется незначительно.

Зависимости логарифма парциальных плотностей тока ($\ln i$) от обратной температуры ($1/T$) для сернокислых фторидных и аммонийно-сульфатных сернокислых электролитов (τ – 5 мин) имеют сложный характер и представляют ломаные линии из трех участков (рисунок 6).



а

Состав электролита, г/дм³:
 1 - 40 H₂SO₄, 10 NaF, 5 Ni; 2 - 40 H₂SO₄, 10 NaF, 5 Re;
 3 - 40 H₂SO₄, 10 NaF, 5 W; 4 - 40 H₂SO₄, 10 NaF, 5 Mo;
 5 - 40 H₂SO₄, 10 NaF, 5 Ni, 5 Re, 5 W, 5 Mo



б

Состав электролита, г/дм³:
 1 - 6,6 H₂SO₄, 40 (NH₄)₂SO₄, 5 Ni; 2 - 6,6 H₂SO₄, 40 (NH₄)₂SO₄, 5 Re;
 3 - 6,6 H₂SO₄, 40 (NH₄)₂SO₄, 5 W; 4 - 6,6 H₂SO₄, 40 (NH₄)₂SO₄, 5 Mo;
 5 - 6,6 H₂SO₄, 40 (NH₄)₂SO₄, 5 Ni, 5 Re, 5 W, 5 Mo

Рисунок 6 - Зависимость $\ln i$ от $1/T$ при τ – 5 мин;
 а - сернокислые фторидные растворы; б - аммонийно-сульфатные сернокислые растворы

Для оценки процессов катодного восстановления в исследуемых растворах ионов рения, никеля, вольфрама и молибдена графическим способом по уравнению Аррениуса [10] рассчитаны значения эффективной энергии активации в интервале температур 20-30; 30-40; 40-50 °С (таблица 1).

Таблица 1 – Значение эффективной энергии активации катодного восстановления ионов металлов в начальный период времени (τ – 5 мин) в зависимости от состава электролитов

Серноокислый фторидный электролит (40 H ₂ SO ₄ , 10 NaF), г/дм ³					
Температура процесса, °С	5 Ni	5 Re	5 W	5 Mo	5 Ni; 5 Re; 5 W; 5 Mo
Эффективная энергия активации (E _a), кДж/моль					
20-30	47,4	10,1	16,6	10,0	11,2
30-40	37,4	10,8	<0	<0	<0
40-50	12,5	<0	38,2	<0	19,9
Аммонийно-сульфатный серноокислый (6,6 H ₂ SO ₄ , 40 (NH ₄) ₂ SO ₄), г/дм ³					
Температура процесса, °С	5 Ni	5 Re	5 W	5 Mo	5 Ni; 5 Re; 5 W; 5 Mo
Эффективная энергия активации (E _a), кДж/моль					
20-30	53,2	99,7	110,4	79,0	49,9
30-40	52,4	91,4	110,6	83,1	41,6
40-50	33,2	8,3	58,2	<0	16,6

В серноокислых фторидных растворах значения эффективной энергии активации процесса катодного восстановления ионов Re, W, Mo и смеси всех ионов металлов в интервале температур 20-30 °С свидетельствуют о диффузионном характере протекания процесса в начальный период времени (τ – 5 мин), а ионов Ni – о кинетическом. В интервале температур 30-40 °С для ионов Ni и Re, а в интервале 40-50 °С для ионов Ni, W и смеси всех ионов металлов процесс катодного восстановления лимитируется диффузионными ограничениями. В интервале температур 30-40 °С для ионов W, Mo и смеси всех ионов металлов, а в интервале 40-50 °С для ионов Re и Mo эффективная энергия активации процессов катодного восстановления меньше нуля, что указывает на сложный механизм реакции.

Для количественного описания температурных эффектов в химической кинетике для приближённых вычислений кроме уравнения Аррениуса используют правило Вант-Гоффа: повышение температуры на 10 К увеличивает для большинства реакций скорость в 2-4 раза. Однако

правило Вант-Гоффа-Аррениуса не выполняется с крупными молекулами и ионами [11]. Известно [12], что в серноокислых фторидных растворах ионы Re, W и Mo образуют сложные фторидные и сульфатные комплексы, подвижность которых даже при повышенных температурах довольно низкая. Также сложный механизм реакции катодного восстановления ионов исследуемых металлов может быть связан с образованием на поверхности катода осадка оксидов.

В аммонийно-сульфатных серноокислых растворах в интервале температур 20-30 °С и 30-40 °С процесс катодного восстановления ионов Ni, Re, W, Mo и их смеси протекает в кинетической области. В интервале температур 40-50 °С значение эффективной энергии активации катодного восстановления ионов W свидетельствует о кинетическом характере протекания процесса, а для ионов Ni, Re и смеси всех ионов металлов процесс катодного восстановления ограничен диффузионными затруднениями. В этом растворе в интервале температур 40-50 °С эффективная энергия активации процесса катодного восстановления ионов Mo меньше нуля, что указывает на сложный механизм реакции. В данном случае, скорее всего, на поверхности катода образуется осадок оксидов.

Проведены исследования по выявлению зависимости между величиной катодной плотности тока и скоростью процессов катодного восстановления ионов металлов и их смеси в серноокислых фторидных и аммонийно-сульфатных электролитах. Катодную плотность тока изменяли в интервале 100; 150; 200 А/м², продолжительность опыта составляла 60 мин при температуре 30 °С. В процессе катодного восстановления ионов вольфрама цвет исходного электролита в серноокислых фторидных и аммонийно-сульфатных электролитах изменялся от светло-желтого до темно-синего, для электролита с ионами молибдена – от мутно-белого с резким изменением до мутно-голубого и затем до темно-синего с серым оттенком. Интенсивность окраски раствора увеличивалась с ростом катодной плотности тока. Более высокая скорость образования катодного осадка в серноокислых фторидных электролитах отмечается у рения, а в аммонийно-сульфатных серноокислых электролитах – у молибдена и рения. Изменения окраски электролитов, содержащих никель и рений, не наблюдалось. Влияние плотности тока на выход по току металлов в процессе катодного восстановления их ионов в электролитах различного состава показано в таблице 2.

Таблица 2 - Влияние плотности тока на выход по току металлов в зависимости от состава электролита (продолжительность 60 мин, $t = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Серноокислый фторидный электролит (40 H_2SO_4 , 10 NaF), г/дм ³					
Катодная плотность тока, А/м ²	5 Ni	5 Re	5 W	5 Mo	5 Ni; 5 Re; 5 W; 5 Mo
Выход по току Me*, %					
100	16,38	14,60	46,25	27,04	32,68
150	32,29	15,85	34,41	27,23	14,99
200	6,41	15,93	13,74	28,23	15,88
Аммонийно-сульфатный серноокислый электролит (6,6 H_2SO_4 , 40 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), г/дм ³					
Катодная плотность тока, А/м ²	5 Ni	5 Re	5 W	5 Mo	5 Ni; 5 Re; 5 W; 5 Mo
Выход по току Me*, %					
100	1,89	5,73	7,18	5,36	7,65
150	5,19	7,71	9,09	8,11	17,97
200	4,43	19,20	5,15	13,27	14,29
*Определен по экспериментально полученным величинам парциальной плотности тока					

В серноокислых фторидных электролитах с ростом катодной плотности тока выход по току для ионов вольфрама и смеси ионов металлов уменьшается, следовательно, уменьшается и скорость процесса восстановления. Для ионов рения и молибдена рост значений катодной плотности тока незначительно повышает выход по току. Для ионов никеля с ростом катодной плотности тока выход по току вначале возрастает, а затем снижается.

Такая же закономерность наблюдается и для процессов катодного восстановления ионов никеля, вольфрама и смеси ионов металлов в аммонийно-сульфатных серноокислых электролитах. Для ионов рения и молибдена в этих электролитах с повышением катодной плотности тока выход по току возрастает, что свидетельствует о росте скорости процесса катодного восстановления.

Сравнивая полученные результаты, можно сделать вывод, что в серноокислых фторидных электролитах выход по току металлов выше, чем в серноокислых аммонийно-сульфатных растворах.

Выводы. Изучена кинетика процессов катодного восстановления ионов Ni, Re, W, Mo в отдельности и при их совместном присутствии из электролитов различного состава. Рассчитаны значения парциальных плотностей тока и эффек-

тивной энергии активации ($E_{\text{эф}}$) процессов катодного восстановления ионов металлов и их смеси в интервале температур 20-50 $^{\circ}\text{C}$. Установлено, что в серноокислых фторидных электролитах процесс катодного восстановления ионов металлов и их смеси протекает в диффузионной ($E_{\text{эф}}$ 10,0-19,9 кДж/моль) и диффузионно-кинетической ($E_{\text{эф}}$ 37,4-47,4 кДж/моль) областях. В интервале температур 30-50 $^{\circ}\text{C}$ процесс катодного восстановления ионов рения, вольфрама, молибдена и их смеси осложнен за счет образования фторидных и сульфатных малоподвижных комплексов металлов или осадка оксидов металлов на катоде.

В аммонийно-сульфатных серноокислых электролитах в интервале температур 20-40 $^{\circ}\text{C}$ процесс катодного восстановления ионов Ni, Re, W, Mo и их смеси протекает в кинетической области ($E_{\text{эф}}$ 41,6-110,6 кДж/моль). В интервале температуры 40-50 $^{\circ}\text{C}$ значение эффективной энергии активации (58,2 кДж/моль) катодного восстановления ионов W свидетельствует о кинетическом характере протекания процесса, а для ионов Ni, Re и смеси всех ионов металлов процесс катодного восстановления ограничен диффузионными затруднениями ($E_{\text{эф}}$ 8,3-33,2 кДж/моль). В интервале температур 40-50 $^{\circ}\text{C}$ процесс катодного восстановления ионов Mo осложнен образованием на поверхности катода осадка оксидов.

Определен выход по току (ВТ) металлов в процессе их катодного восстановления в зависимости от состава электролита, катодной плотности тока. В серноокислых фторидных электролитах ВТ металлов выше, чем в аммонийно-сульфатных серноокислых растворах.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Каблов Е. Н., Толораия В. Н., Орехов Н. Г. Монокристаллические никелевые ренийсодержащие сплавы для турбинных лопаток ГТД // Металловедение и термическая обработка металлов. - № 7. - 2002. - С. 7 - 11.
- 2 Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Литейные жаропрочные никелевые сплавы для перспективных авиационных ГТД // Технология легких сплавов. - 2007. - № 2. - С. 6-16.
- 3 Luo Yushi, Li Jia-rong, Liu Shi-zhong, Sun Feng-li, Han Mei, Cao Chun-xiao. Влияние Re на длительную прочность монокристаллических суперсплавов при повышенной температуре и высоких напряжениях // J. Nonferrous Metals. - 2005. - № 11. - Р. 15. Кит.: рез. Англ.
- 4 Sakurai Shingo, Maburi Efendi, Murata Yoshinori, Koyama Toshiyuki, Morinaga Masahiko. Диффузия тугоплавких элементов в тройных сплавах Ni-X-Y (X, Y=Co, Re, Ru, W). Diffusion of refractory elements in (X, Y: Co, Re, Ru, W) ternary alloys // Defect and Diffus. Forum. - 2008. - № 273-276. - С. 572-576. Англ.
- 5 Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению. М.: Техносфера, - 2006. - 216 с.

6 Поветкин В.В., Ковенский И.М., Устиновщikov Ю.И. Структура и свойства электролитических сплавов. – М.: Наука, - 1992. - 255 с.

7 Лосев А.В., Петрий О.А. Суспензионный и псевдооживленный электроды // Итоги науки и техники. Электрохимия. - 1979. - Т.14. - С.42.

8 Краткий справочник химика. Под ред. Лурье М.С. Л.: Госхимиздат, - 1956.

9 Горбачев С.В. Влияние температуры на электролиз как кинетический метод исследования природы электрохимических процессов // 4-ое совещания по электрохимии: сб. трудов - Москва, 1959. - С.61-71.

10 Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. - М.: Высшая школа, 1973. - 480 с.

11 Физическая химия. Под ред. К.С.Краснова. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 529.

12 Agapova L.Ya., Abisheva Z.S., Ponomareva E.I., Kilbayeva S.K., AYTEKEEVA S.N. Deposition of Electrolytic Coatings Based on Rhenium-tungsten Alloys from Aqueous Solutions // Non-ferrous Metals. 2011. No. 1. P. 12-16.

REFERENCES

1 Kablov E. N., Toloraiya V. N., Orekhov N. G. *Monokristallicheskie nikelnye renijsoderzhashhie splavy dlya turbinnykh lopatok GTD* (Monocrystalline nickel alloys containing rhenium for turbine blades of GTE (gas turbine engines))// *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov = Physical metallurgy and heat treatment of metals*. 2002. 7. 7 - 11. (in Russ.)

2 Kablov E.N., Petrushin N.V., Svetlov I.L., Demonis I.M. *Litejnye zharoprochnye nikelnye splavy dlya perspektivnykh aviacionnykh GTD* (Casting refractory nickel alloys for advanced aviation GTE) // *Tekhnologiya legkikh splavov = Technology of light alloys*. 2007. 2, 6-16. (in Russ.)

3 Luo Yushi, Li Jia-rong, Liu Shi-zhong, Sun Feng-li, Han Mei, Cao Chun-xiao. Influence of Re on durability of single-

crystal superalloys at elevated temperatures and high voltages. *J. Nonferrous Metals*. 2005. 11. 15 (in Chinese).(resume in Eng.)

4 Sakurai Shingo, Maburi Efendi, Murata Yoshinori, Koyama Toshiyuki, Morinaga Masahiko. Diffusion of refractory elements in (X, Y: Co, Re, Ru, W) ternary alloys. *Defect and Diffus. Forum*. 2008, 273-276, 572-576. (in Eng.)

5 Gamburg Yu.D. *Gal'vanicheskie pokrytiya: spravochnik po primeneniyu* (Galvanic coatings: a handbook on the application). Moscow: Techno-sphere, 2006. 216. (in Russ.)

6 Povetkin V.V., Kovenskii I.M., Ustinovshchikov Yu.I. *Struktura i svoystva ehlektroliticheskikh splavov* (Structure and properties of electrolytic alloys). Moscow: Nauka, 1992. 255. (in Russ.)

7 Losev A.V., Petrij O.A. *Suspenzionnyy i psevdoozhivlenyy elektrody* (The Suspension and fluidized electrodes). Itogi nauki i tehniki. Ehlektrokhimiya = The results of science and technology. Electrochemistry, 1979. 14. 42. (in Russ.)

8 *Kratkij spravochnik khimika*. Pod red. Lur'e M.S. (Quick Reference chemist. Ed. Lurie). Leningrad: Goskhimizdat. 1956. (in Russ.)

9 Gorbachev S.V. *Vliyaniye temperatury na ehlektroliz kak kineticheskij metod issledovaniya prirody ehlektrokhimicheskikh protsessov* (Effect of temperature on electrolysis as a method for studying the kinetic nature of the electrochemical processes). 4 soveshchanie po ehlektrokhimii: sb. trudov (4th meeting on electrochemistry: proceedings). Moscow, 1959. 61-71. (in Russ.)

10 Stromberg A.G., Semchenko D.P. *Fizicheskaya khimiya* (Physical chemistry). Moscow: Vysshaya shkola (The high school). 1973. 480 (in Russ.)

11 *Fizicheskaya khimiya* (Physical chemistry). Under the editorship of K.S.Krasnov. Moscow: Vysshaya shkola (The high school). 1982. 529. (in Russ.)

12 Agapova L.Ya., Abisheva Z.S., Ponomareva E.I., Kilbayeva S.K., AYTEKEEVA S.N. Deposition of electrolytic coatings based on rhenium-tungsten alloys from aqueous solutions. *Non-ferrous metals*. 2011. 1. 12-16. (in Eng.)

Түйіндеме

Мақалада мембранды электролиз жағдайында күкірт қышқылды фторидтік және аммонийлі-сульфаттық электролиттерден Ni, Re, W, және Mo иондарының катодтық тотықсыздану кинетикасының зерттеулер нәтижелері келтірілген. Катодта үрдістің жүру уақытына тәуелді бөлінетін сутегі мөлшерін өлшеумен негізделген волюмометр әдісімен, метал иондарының жеке және олардың қосылыс түрінде катодтық тотықсыздану үрдісінің кинетикасы зерттелді. 20-50 °C температура аралығында метал иондарының жеке және олардың қосылыс түріндегі катодтық тотықсыздану үрдісінің тиімді активтену энергиясы ($E_{\text{тиімді}}$) мен парциалды ток тығыздығының мәндері есептелген. Күкірт қышқылды фторидтік электролиттерде метал мен метал қоспаларының иондарының катодтық тотықсыздану үрдісі диффузиондық ($E_{\text{тиімді}}$ 10,0-19,9 кДж/моль) және диффузионды-кинетикалық аймақта ($E_{\text{тиімді}}$ 37,4-47,4 кДж/моль) жүретіндігі анықталды. Re, W, Mo және олардың қоспаларының иондарының катодтық тотықсыздану үрдісі, 30-50 °C температура аралығында фторидтік және сульфаттық жай жүретін метал кешендерінің түзілуі немесе катодта оксид тұнбаларының бөлінуі әсерінен қиындайды. Ni, Re, W, Mo және олардың қосылыстарының иондарының катодтық тотықсыздану үрдісі, аммонийлі-сульфаттық күкірт қышқылды электролиттерде 20-40 °C температура аралығында кинетикалық аймақта жүреді ($E_{\text{тиімді}}$ 41,6-110,6 кДж/моль). 40-50 °C температура аралығында W иондарының катодтық тотықсыздануының тиімді активтену энергиясының мәні (58,2 кДж/моль) үрдістің кинетикалық сипатта жүретіндігін көрсетеді, ал Ni, Re иондары және барлық металдар қоспаларының иондары үшін катодтық тотықсыздану үрдісі диффузиондық қиындықтармен ($E_{\text{эф}}$ 8,3-33,2 кДж/моль) шектеледі. Олардың катодтық тотықсыздану үрдісінде электролиттің құрамына, катодтық ток тығыздығына байланысты металдардың ток бойынша шығымы (ТШ) анықталған. Металдардың ток бойынша шығымы күкірт-қышқылды фторидтік электролиттерде, күкірт-қышқылды аммонийлі-сульфаттық электролиттермен салыстырғанда жоғары.

Түйін сөздер: кинетика, никель, рений, вольфрам, молибден, ерітінділер, катодтық тотықсыздану, парциалды ток тығыздығы, ток бойынша шығым, активтену энергиясы.

Summary

The results of research of kinetics of Ni, Re, W and Mo ions cathodic reduction from sulfuric acid fluoride and ammonium sulphate electrolytes in conditions of membrane electrolysis are presented in the article. The kinetics of cathodic reduction processes was studied for ions of metals individually and at their joint presence by volumetry method based on measure of amount of hydrogen evolved at the cathode depending on the process time. The values of the partial current densities and effective activation energy (E_{eff}) of the processes of cathodic reduction of metals ions, and their mixtures in the temperature range 20-50 °C were calculated. It was found that in the sulfuric fluoride electrolytes the process of cathodic reduction of metals ions and their mixtures proceeds in the diffusion (E_{eff} 10,0-19,9 kJ/mol) and in the diffusion-kinetic (E_{eff} 37,4-47,4 kJ/mol) fields. In the temperature range of 30-50 °C the process of cathodic reduction of ions of Re, W, Mo and their mixtures is complicated because of formation of fluoride and sulfate inactive metals complexes or sedimentation of oxides on the cathode. In the temperature range of 20-40 °C in the ammonium sulfate-sulfuric acid electrolyte the process of cathode recovery of ions of Ni, Re, W, Mo and their mixtures flows in the kinetic region (E_{eff} 41,6-110,6 kJ/mol). In the temperature range of 40-50 °C the value of effective activation energy (58.2 kJ/mol) of cathodic reduction of W ions indicates on the kinetic nature of the process, and for ions of Ni, Re and mixtures of all metals ions the cathode recovery process is limited by diffusion difficulties (E_{eff} 8,3-33,2 kJ/mol). The current efficiency (CE) of metals at their cathodic reduction was determined depending on the composition of the electrolyte and cathode current density. The cathodic CE of metals from sulfuric acid fluoride electrolytes is higher than from ammonium sulphate solutions.

Key words: kinetics, nickel, rhenium, tungsten, molybdenum, solutions, cathodic reduction, partial current density, current efficiency, activation energy

Поступила 18.12.2015.