

Особенности поведения в ртути электродного материала из никеля

А. С. Мусина, Г. А. Кальменова*, Н. А. Мухамединова,
Г. У. Байташева

Казахский государственный женский педагогический университет,
Алматы, e-mail: mussina_as@mail.ru
*ТОО Научно-производственное объединение "Ана Жер", Казахстан,
Алматы, e-mail: galia-almat@mail.ru,

Получены данные об особенностях поведения никеля в ртути, необходимые при разработке высокочувствительных ртутно-пленочных микроэлектродов из никеля для решения задач эколого-аналитического контроля объектов окружающей среды.

Ключевые слова: *контакт-детали, микроэлектрод, ртутная пленка, амальгамирование.*

Применение ртути в тех или иных областях науки и техники определяется растворимостью в ней металлов. Поэтому для практических целей и теоретических исследований особое внимание привлекают инертные к ртути металлы. В частности, при выборе материалов для коммутирующих приборов и индикаторных микроэлектродов необходимы сведения о коррозионной стойкости в ртути используемых металлов и сплавов.

Сведения о поведении в ртути металлов семейства железа и сплавов на их основе в литературе практически отсутствуют, хотя они широко применяются в качестве материалов при изготовлении контактов в ртутных герконах и в опытно-конструкторских разработках новых типов приборов с улучшенными рабочими параметрами при создании ртутно-пленочных индикаторных микроэлектродов для электрохимических методов анализа.

Исследованию коррозионной стойкости труднорастворимых в ртути материалов, в частности никеля, предшествует разработка условий формирования качественного, устойчивого ртутно-пленочного покрытия. Для получения таких данных необходимо осуществить предварительную химическую подготовку поверхности никеля. Разработанные составы травильного и полировального растворов позволяют провести качественную предварительную подготовку поверхности никеля перед нанесением ртутно-пленочного покрытия, устойчивость которого является показателем чистоты обработанной поверхности. Качество поверхности образца на стадиях химической подготовки оценивали также и на основании данных анализа травильного и полировального растворов после обработки, а также визуальным наблюдением за состоянием поверхности. После химической обработки определяли содержание никеля в растворе. Состояние поверхности образца изучали с помощью микроскопа с одновременной фиксацией на фотопленке. Заключение о пригодности разработанных

© А. С. Мусина, Г. А. Кальменова, Н. А. Мухамединова, Г. У. Байташева,
2014

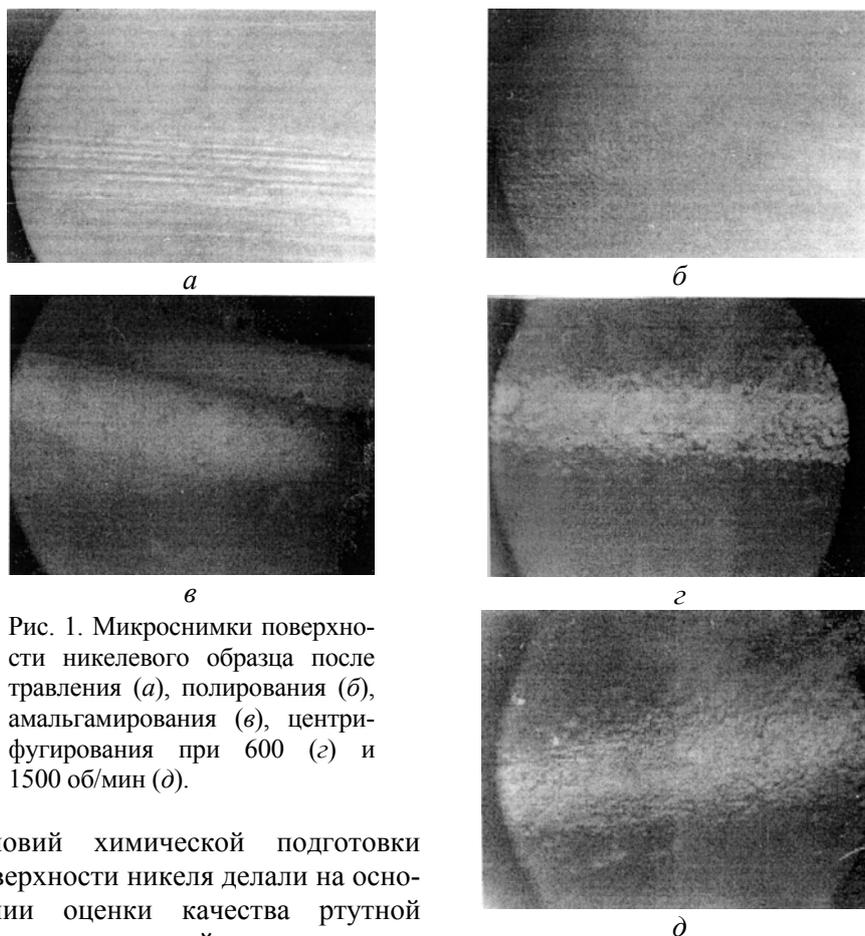


Рис. 1. Микроснимки поверхности никелевого образца после травления (а), полирования (б), амальгамирования (в), центрифугирования при 600 (г) и 1500 об/мин (д).

условий химической подготовки поверхности никеля делали на основании оценки качества ртутной пленки, полученной при последующем амальгамировании. На рис. 1 приведены снимки поверхности никеля после травления, полирования, амальгамирования и центрифугирования.

Исследования коррозионной стойкости труднорастворимых в ртути металлов и выявление закономерностей ее изменения обусловлены необходимостью иметь надежные сведения об их растворимости L [1]. В качестве материала для изготовления контакт-деталей особое внимание привлекают металлы семейства железа. Из этой группы металлов объектом

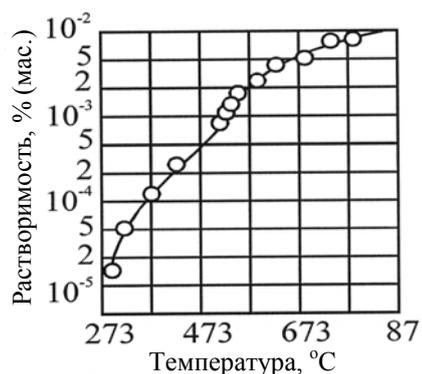
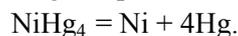


Рис. 2. Кривая ликвидуса, полученная по данным Янга и Пальмана [8].

Т а б л и ц а 1. Растворимость никеля в ртути при комнатной температуре

| Растворимость, % (мас.) | Литература |
|-------------------------|------------|
| $5,9 \cdot 10^{-4}$ | [2] |
| $1,4 \cdot 10^{-4}$ | [3] |
| $2,0 \cdot 10^{-5}$ | [4] |
| $2,0 \cdot 10^{-6}$ | [5] |
| $2,0 \cdot 10^{-3}$ | [6] |
| $1,5 \cdot 10^{-5}$ | [1] |
| $6,5 \cdot 10^{-4}$ | [7] |

исследования выбран никель, наиболее активный по отношению к ртути [1]. В амальгаме он образует твердую фазу интерметаллического соединения (ИМС) состава NiHg_4 , устойчивого в области температур до 498 К, выше которой оно распадается по перитектической реакции на элементный никель и ртуть. Это подтверждает вид кривой ликвидуса (рис. 2): при 498 К имеет место небольшой скачок растворимости, вызванный распадом ИМС NiHg_4 по реакции



Растворимость никеля при комнатной температуре невелика, причем наблюдается значительное расхождение в данных различных авторов (табл. 1). Как следует из таблицы, определенная различными авторами растворимость находится в пределах $2,0 \cdot 10^{-6}$ — $2,0 \cdot 10^{-3}\%$ (мас.).

Изучена коррозионная стойкость никеля в ртути и исследован процесс его растворения в области температур 373—573 К. Наряду с коррозионной стойкостью, уделено внимание и кинетике растворения металла в ртути. На рис. 3 приведены кинетические данные о растворимости никеля в ртути при температурах 373, 423, 473 и 573 К. В начальный период растворение протекает согласно закономерностям реакции первого порядка: наблюдается постепенное нарастание содержания металла в ртути по мере увеличения продолжительности контакта. Скорость реакции описывается уравнением

$$dC/dt = KS/M(C_8 - C),$$

где C , C_8 — концентрации металла за время t и при насыщении; K — константа скорости реакции; S — площадь поверхности образца; M — масса применяемой ртути.

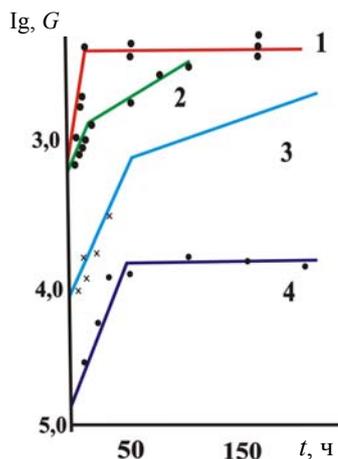
Прямолинейная зависимость $\lg C_{\text{NiHg}_4}—t$ через определенный для каждой температуры промежуток времени претерпевает излом, причем далее при 373 и 573 К не наблюдается увеличения количества никеля, перешедшего в ртуть, а при 423 и 473 К содержание металла в ртути продолжает расти и после точки излома, но с меньшей, чем на первом участке, скоростью. В табл. 2 приведены значения констант скоростей растворения никеля на первом (K_1) и втором (K_2) участках кинетической кривой, содержание металла в точке излома (C_+) и известные литературные данные по растворимости в ртути (L) при указанных температурах [8].

Найденная из зависимости $\lg K—1/T$ энергия активации E_A растворения никеля в интервале температур 373—573 К не превышает 3 кДж/моль, что указывает на диффузионный характер процесса растворения никеля в ртути. Надо полагать, что процесс в этих условиях лимитируется скоростью

Т а б л и ц а 2. Показатели процесса растворения никеля в ртути

| Температура, К | Растворимость никеля L , $\cdot 10^{-4}\%$ (мас.) | | Константы скорости растворения, с^{-1} | |
|----------------|--|-------------|--|------------------|
| | Наши данные [9, 10] | По Янгу [8] | $K_1 \cdot 10^6$ | $K_2 \cdot 10^6$ |
| 373 | 1,60 | 1,0 | 5,24 | — |
| 423 | 9,61 | 3,0 | 5,44 | 9,44 |
| 473 | 16,50 | 5,0 | 6,22 | 12,75 |
| 573 | 56,20 | 30,0 | 21,67 | — |

Рис. 3. Кинетические кривые растворения никеля в ртути при температурах 573 (1), 473 (2), 413 (3) и 373 К (4) в логарифмических координатах.



отвода атомов никеля от твердой поверхности в объем ртути. Кинетическая кривая растворимости никеля в ртути при 373 К указывает на то, что на границе раздела металл—ртуть через 48 ч устанавливается равновесие. По-видимому, в этих условиях образуется ИМС, которое кристаллизуется на поверхности твердого металла.

Завышенные относительно соответствующих L [9] значения растворимости, определенные из кинетических кривых при 423 и 473 К, можно объяснить образованием пересыщенных растворов никеля в ртути вследствие замедленности стадии кристаллизации ИМС. Рост содержания никеля после точки излома (C_+) при 423 и 473 К свидетельствует о том, что поверхность образца не полностью закрывается слоем твердой фазы ИМС и на открытых участках продолжается растворение металла в ртути. При этом скорость кристаллизации ИМС меньше скорости растворения металла, вследствие чего последний продолжает накапливаться в ртути.

Полученные данные согласуются с результатами исследования растворения урана в ртути [10], на основании которых сделан вывод о том, что на поверхности растворяющегося материала может происходить образование ИМС.

При температуре 573 К после излома кривой увеличения концентрации никеля не наблюдается. Из данных о зависимости растворимости никеля в ртути от температуры, выраженных в координатах $\lg C - 1/T$, были рассчитаны тепловые эффекты. При изученных температурах эта зависимость описывается двумя прямыми, что отражает наличие фазовых превращений на поверхности никеля при температуре выше 473 К — распад $NiHg_4$. Теплота растворения в области 474—573 К составляет 41 кДж/моль, что и определяется тепловым эффектом реакции растворения ИМС $NiHg_4$, а второй участок 3 кДж/моль соответствует процессу растворения элементарного никеля в ртути.

Таким образом, процесс растворения никеля при контакте его с ртутью зависит от особенностей взаимодействия с жидкометаллической средой и от фазового состава образующихся продуктов на поверхности образца, которые и определяют коррозионную стойкость материала. При этом существенное влияние на установление равновесия на границе раздела металл—ртуть оказывают также кинетические параметры скорости реакции кристаллизации твердых фаз в объеме ртути и на поверхности образца.

Полученные данные об особенностях растворения никеля в ртути могут быть использованы при разработке высокочувствительных ртутно-пленочных микроэлектродов из никеля для решения задач эколого-аналитического контроля объектов окружающей среды.

1. Мусина А. С. Теоретические и технологические основы создания жидкометаллических герконов и индикаторных электродов из новых материалов: Дис. ... д-ра техн. наук. — Алматы, 2003. — 256 с.
2. Диффузия, фазовые превращения, механические свойства металлов и сплавов: Сб. ст./ Под ред. М. Е. Блантера. — М.: ВЗМИ, 1975. — Ч. 1. — 112 с.
3. Захаров А. М. Промышленные сплавы цветных металлов. — М.: Металлургия, 1980. — С. 190—194.
4. Диковский Я. М. Магнитоуправляемые контакты / Я. М. Диковский, И. И. Капралов. — М.: Энергия, 1970. — 153 с.
5. Агеев Н. В. Природа металлических фаз // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1995. — 1. — С. 1629—1634.
6. Научно-технический отчет. Исследование путей создания миниатюрных переключателей цепей НИП с сигналами малого уровня. — Каунас, 1987. — 87 с.
7. Ширинских А. В. Изучение возможности использования твердой фазы для получения покрытия на фосфат-силикат-ртутьсодержащих системах / [А. В. Ширинских, С. П. Бухман, Г. А. Смирнов, М. И. Григорьева]. — Алма-Ата: Наука, 1985. — 65. — С. 114—120.
8. Jangg G. Die Löslichkeit einiger Übergangsmetalle in Quecksilber / G. Jangg, H. Z. Palman // Metallkunde. — 1973. — Bd. 54. — S. 364—369.
9. Мусина А. С. Изучение кинетических особенностей растворения никеля в ртути / А. С. Мусина, А. А. Ланге, С. П. Бухман // Металлы. — 1988. — № 4. — С. 69—71.
10. Мусина А. С. Особенности растворения никеля в ртути / А. С. Мусина, А. А. Ланге, С. П. Бухман // XI Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. — Черногоровка, 1996. — С. 180—181.

Особливості поведінки в ртуті електродного матеріалу з нікеля

А. С. Мусіна, Г. А. Кальменова, Н. А. Мухамедінова,
Г. У. Байташева

Одержано дані про особливості поведінки нікеля в ртуті, необхідні при розробці високочутливих ртутно-плівкових мікроелектродів з нікелю для вирішення задач еколого-аналітичного контролю об'єктів оточуючого середовища.

Ключові слова: контакт-деталі, мікроелектрод, ртутна плівка, амальгування.

Features of conduct of the electrode material of nickel in mercury

A. S. Musina, G. A. Kalmenova, N. A. Muhametshina, G. A. Baytasheva

It is established. what is data on features of behavior of nickel in mercury are necessary when developing highly sensitive mercury and film microelectrodes from nickel for the solution of problems of ekologo-analytical control of objects of environment.

Keywords: contact details, microelectrode, mercury film, amalgamation.