

Влияние на примесите от желязо върху електролитите за анодна обработка при сплавните желязно-никелово-кобалтово-манганови покрития

Пламен Кангалов, Евгени Драголов

The study showed that the nature of the anode process remains intact after the accumulation of iron; however, some quantitative changes occur. They are successfully compensated by the extending processing time in increased anode density.

Key words: influence, iron, anodic treatment

ВЪВЕДЕНИЕ

Анодните процеси на металните електроди в разтвор на електролити по своята същност се явяват процеси на електрохимическата корозия. Затова те са широко разглеждани в литературата за металната корозия.

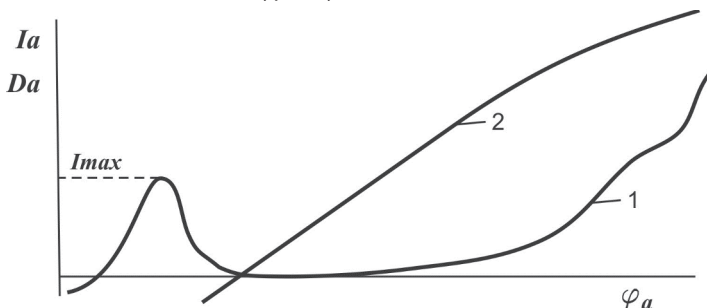
По литературни данни не са известни изследвания и обяснения за изменението на електролита за анодна обработка, които свързват недостатъчната му технологична крайност с извършващите се на анодната повърхност електрохимични процеси.

Целта на това изследване са тези процеси, без които няма да бъде възможно определянето по научен път допустимите концентрации на примесите от желязо.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Като основен метод за изследване на анодните процеси е прието построяването и анализирането на анодните поляризационни зависимости (криви), които дават връзката между потенциала на анода φ_a и тока протичащ през анода I_a . [4] Последната величина може да бъде заменена с анодната токова плътност.

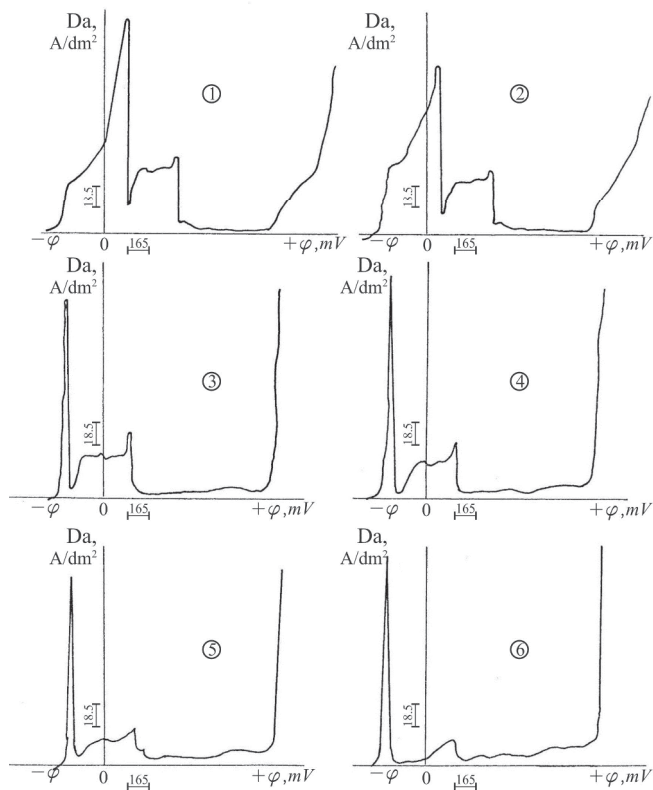
Известно е, че обикновения полярограф не притежава „идеални“ потенциостатични характеристики, както електронния потенциостат. Затова е необходимо да се вземат специални мерки, за да не се влошават и да се подобрят въпросните характеристики при провеждането на опитите. Една от тези мерки, според [2] е ограничаването на работния ток, което налага да се работи с малка площ на електрода. Независимо от това линейността на задаването на потенциала бе контролирана и се установи, че тя е задоволителна (фиг.1).



Фиг. 1. Потенциодинамична крива на анодната поляризация (1) и линия на разгъването на потенциала във времето (2)

Постепенното натрупване на примеси от желязо в производствения електролит за анодна обработка, в опитите, се заменя с добавяне на железен сулфат, при което кривите се снемат няколко пъти при всяко количество на $FeSO_4$. Повторяемостта е

много добра, с изключение на максималното значение на тока, предшествашо пасивирването.



Фиг.2. Потенциодинамични криви на анодната поляризация при съдържание на желязо в електролита за анодна обработка, както следва:

- | | | |
|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1. 3,00 g/dm ³ | 3. 18,432 g/dm ³ | 5. 37,420 g/dm ³ |
| 2. 4,00 g/dm ³ | 4. 27,534 g/dm ³ | 6. 42,760 g/dm ³ |

На фиг.2 са показани серия анодни поляризация криви при количество на желязо от 3,0 ÷ 42,76 g/dm³. Такъв род криви са характерни със стръмни участъци, т.е. спадане плътността на тока при по-нататъшно увеличаване на анодния потенциал. Това е свързано с настъпването на явлението анодно пасивирване.[3]

Според [1] при потенциалите, съответстващи на крайния ляв участък на кривите (от нулевото до максималното значение на токовата плътност) протича активно разтваряне на анода под формата на ферийони. Вследствие пресищане на електролита в непосредствена близост до металната повърхност кристализира железен сулфат, който заедно с другите неразтворими продукти на анодния процес, блокира повърхността и я прави пасивна от гледна точка на електродния процес. По тази причина токът рязко спада. Следва участък на пълно пасивирване, за който е характерна неустойчивост на тока. По вдясно е интервалът с най – малка активност на електролитната повърхност, при който анодния корозионен процес (разтваряне) протича с ниска скорост. В литературата този участък, отговарящ на най-малка плътност на тока е наречен «участък на най-добра пасивност». Най-вдясно на кривите е

участъкът с увеличаваща се плътност на тока, което показва, че пасивното състояние е нарушено. Електрическата енергия се използва за разтваряне и отделяне на кислород, като това състояние е наречено «транспасивиране». [3]

В производствени условия анодната обработка се извършва при едновременно разтваряне на кислород, т.е. при състояние на транспасивност, което се достига скокообразно от момента на пасивирането при достигане максимума на потенциала на тока. Само изкуствено задържане, чрез потенциостатично захранване на електролизния процес, дава възможност да се проследят участъците на падащата и минимална плътност на тока.

Ако се проследят кривите на фиг.2 се вижда, че натрупването на желязо довежда до закономерни изменения в техния ход, но по принцип характерът им се запазва. Те си остават криви на пасивирането. Следователно основните процеси, характерни за пасивиращите се системи протичат независимо от примесите на желязо. Разликата следва да се търси в тяхното количествено съотношение и времето на протичането им.

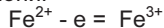
Ако се проследят последователно кривите от малко към голямо съдържание на желязо се вижда, че потенциалът на пасивирането (при максимума на тока) се изтегля в ляво, т.е. пасивирането настъпва при по-ниска енергетична граница. Това се обяснява с по-лесното пресищане на околоанодния слой на електролита със сярна киселина и изкристализирането му, с което се блокира част от анодната повърхност.

Друго характерно изменение в кривите при преминаване от малко към голямо съдържание на желязо е постепенното преместване началото на последния стръмен участък към по-висок потенциал. При този потенциал става разрушаване (пробив) на пасивната покривка и започва транспасивирането. Вероятно при малко съдържание на желязо в електролита и по-голяма концентрация на киселината в него, когато е още нов, пасивната покривка е по-тънка и нейният пробив става при по-малък аноден потенциал.

Следователно при голямо съдържание на желязо в 30% сярна киселина състоянието на най-пълно пасивиране продължава по-дълго в условията на провежданите опити.

Друга характерна особеност на кривите, която се проявява с натрупването на железни йони, е появата на хоризонтална площадка (стъпало), предшестваща транспасивния участък. Както се вижда, височината на стъпалото закономерно нараства от първата към последната крива. По своята форма то наподобява граничен дифузионен ток.

Процесът, който е възможен в конкретни условия при тези потенциали, е окисляването на феройоните до ферийони:



С постепенното обогатяване на електролита с феройони горната реакция протича по-интензивно, което води до увеличаване височината на стъпалото.

Увеличаването на силата на тока, респективно количеството електричество, изразходващо се за окисляването на феройоните, намалява активното разтваряне на метала и отделянето на кислород. По тази причина електролитът действа по-слабо.

За да се компенсира това пренасищане на електролита с желязо следва да се работи при увеличена плътност на тока и продължителност на обработката.

ИЗВОДИ

1. Проведеното изследване показва, че характерът на анодния процес се запазва при натрупване на желязо, но настъпват количествени изменения, които успешно се компенсират с удължаване времето на обработка при повишена анодна плътност.

2. При голямо съдържание на желязо в 30 % сярна киселина състоянието на най-пълно пасивиране продължава по-дълго.

3. При по-голямо съдържание на желязо и при максимален аноден ток пасивирането настъпва при по-ниска енергетична граница.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Стойков С.Н., Стоянов В.А. Възстановяване на детайлите чрез пожелезяване, Русе, 1988.

[2] Драголов Д.Н., Изследване на техническия процес на пожелезяване с променливотоково захранване при възстановяване на детайли от бронетанковата и автомобилна техника, В.Търново, 1989.

[3] Стойков С.Н., Изследване на анодните процеси при подготовка на детайлите за нанасяне на твърди железни покрития, Сборник доклади на Окръжна научно-техническа конференция, Русе, 1983.

[4] Мутафчиев Ц.Х., Приложна електрохимия, Техника, София, 1964.

За контакти:

доц. д-р инж. Пламен Ганчев Кангалов – Русенски университет “Ангел Кънчев”, катедра “Ремонт, надеждност и химични технологии”, тел. +359 (82) 888 – 701, e-mail: kangalov@uni-ruse.bg

инж.Евгени Драголов Драголов, ПГЕ „А.С.Попов”-гр.В.Търново, сл.тел.+359 (62) 644-971, e-mail: edragolov@yahoo.com

Докладът е рецензиран.