

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

Пламен Кангалов, Евгени Драголов

*The ability of lead dioxide to react slowly with sulfuric acid, yielding lead sulfate is used in the study. This lead sulfate falls in the form of sludge at the bottom of the tub without exerting any influence on the properties of the electrolyte.*

**Key words:** anodic treatment, chlorine, anode slime

### ВЪВЕДЕНИЕ

Анодната обработка на детайлите от земеделската и автотракторна техника при възстановяване чрез желязно-никелово-кобалтово-манганови покрития решава три основни задачи: отделяне на тънък повърхностен слой метал, почистване повърхността от неразтворими продукти и създаване на тънък пасивен филм.[1,3] Последните две задачи се решават при анодното почистване, благодарение на отделящия се на детайла кислород. Тази реакция протича при висок положителен потенциал, който се явява като необходимо условие за качествено изпълнение на анодното почистване.

Такива изследвания, за влиянието на примесите от хлор върху електролитите за анодна обработка са правени от българските учени Ст.Стойков, В.Стоянов и Д.Драголов, които са патентовали метод за регенериране на замърсени с хлорни йони електролити.[4] Тези изследвания са били свързани обаче с анодна обработка на детайли преди напластяването им с покрития от чисто желязо. [5]

Целта на изследването е влиянието на примесите от хлор върху електролити за анодна обработка на детайлите преди напластяването им с желязно-никелово-кобалтово-манганови покрития.

### ИЗЛОЖЕНИЕ

Методиката за изследване се свежда до създаване на условия за протичане на реакция при висок положителен потенциал по време на анодното почистване. [6] За тази цел в качеството на критерии се използва анодният потенциал, чрез записване на кривата „потенциал-време“, чрез полярограф. При постоянна плътност на тока  $4 \text{ kA/m}^2$ , обикновено използвана в производствени условия.[3] Хлорът се въвежда в 30 % сярно-кисел електролит във форма на разтвор на натриев хлорид, с определена концентрация и разтвор на сярна киселина. По такъв начин при добавянето на хлор-съдържащ разтвор в изследвания електролит концентрацията на сярната киселина се поддържа постоянна, а концентрацията на хлора се увеличава пропорционално на обема на прилетия разтвор.

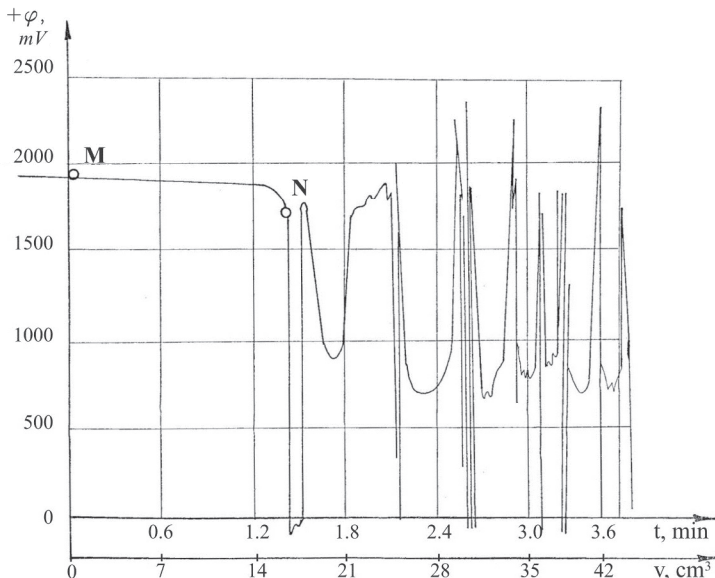
В началото анодът се поляризира в чист разтвор на сярна киселина с висок положителен потенциал, при което се отделя кислород, като приетата плътност на тока обезпечава тези условия. След това се включва запис на потенциала на диаграмна книжна лента, като едновременно се налива разтвор на натриев хлорид в работния електролит със строго постоянна и определена скорост.

Анодният образец се изработва от стомана 50Г във форма на цилиндрично тяло и се поставя в стъклена тръба с епоксидна смола. Челото на тялото служи за работна повърхност на електрода.

На фиг.1 е показана диаграмата „потенциал-време“ (едновременно «потенциал-концентрация на хлора») за стомана 50Г. Концентрацията на хлора в изследвания електролит се увеличава неравномерно при равномерно (линейно) увеличаване на количеството прелят разтвор на натриев хлорид. Тя може да се определи за каквото и да е обем с помощта на уравнението:

$$x = 60,67 \frac{C \cdot v}{(V + v) \cdot 100}$$

където  $x$  - концентрацията на хлор в работния електролит;  
 $C$  - концентрацията на хлор в прелетия разтвор;  
 $V$  - начален обем на работния електролит;  
 $v$  - обем на прелетия разтвор с концентрация на хлор.



Фиг.1. Зависимост „потенциал-време“ за стомана 50Г незакалена  
 $\varphi$  - потенциал на анода;  $t$  - време в min при  $V = 300 \text{ cm}^3$ ;  $v = 40 \text{ cm}^3$ ;  $C = 180 \text{ g/l NaCl}$

Подаването на хлор-съдържащ разтвор с концентрация на хлор започва в т. М. Както е видно, до тази точка и непосредствено след нея, на определен участък потенциалът запазва устойчиво положително значение. При това на анодната повърхност се извършва разтваряне на метала по реакцията  $\text{Me}-3\text{e}=\text{Me}^{3+}$ , отделяне на газообразен кислород  $2\text{H}_2\text{O}=\text{O}_2+4\text{H}+4\text{e}$  и образуване на повърхностен окисен филм. Кислородът механически разкъсва и отнася анодният шлам, с което сам почиства повърхността, като тя придобива светло-сив «стоманен» цвят. В точка N потенциалът рязко спада по посока на отрицателните стойности, отделянето на кислород се прекратява и повърхността на анода става тъмна. Известно време потенциалът се запазва отрицателен и постоянен, а след това рязко преминава към положителните стойности. Както се вижда в началото колебанията на потенциала са непостоянни, а в следствие преминават в периодически с едностранно увеличение на амплитудите.

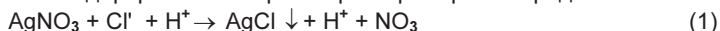
Описаното явление може да се обясни с активиращото действие на хлорните йони. Хлорът при постепенно натрупване в електролита започва да измества от защитния окисен филм, благодарение на което потенциалът достига, при дадени плътности на тока, високо положително значение с отделяне на кислород. [3] След това реакцията, при която се образуват метални оксиди със защитни свойства се заменя с реакцията, при която се получават добре разтворими хлориди, които не осигуряват защита на материала. Потенциалът намалява, отделянето на кислород се прекратява за сметка на активното разтваряне, а повърхността почернява.

Периодическото колебание може да се обясни по следния начин: след активното пасивиране на анода от йоните на хлора интензивността на разтваряне на метала рязко се възвръща, в следствие на протичане на пренасищане на електролита в прианодния слой с железен сулфат. Образувалите се кристали на железен сулфат покриват повърхността на анода и те сами прекратяват или забавят по-нататъшното разтваряне, в резултат на което отново се увеличава положителния потенциал. Образването на тънък филм отново е подложено на активиращото действие на хлора. По-нататък процесът периодически се повтаря. В такъв случай точка N може да се приеме като критична, съответстваща на пределна концентрация на хлора, след достигането на която анодът се активизира. За стомана 50Г тя съответства на 5,4 g/l.

По-нататъшните изследвания за пределна концентрация на хлорни йони за стоманите 65Г, 45, 40Х 18ХГТА съответстват на резултатите получени от Ст. Стойков [2], в съответната последователност: 3,8; 5,2; 8,4 и 9,5 g/l. Те потвърждават, че участъкът MN от графиките на потенциала може да служи като критерий за устойчивостта на съответните марки стомани против активиращото действие на хлорните примеси.

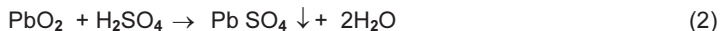
Поради това, че няма изследване за премахване на хлорните йони от електролита за анодна обработка, изследването бе насочено към търсене на начини и методи за отстраняване на същите. На практика електролит с концентрация на хлорни йони по-висока от 1 g/l се подменя с нов. [1] Подмяната е не само икономически неизгодна, но е свързана и със замърсяване на околната среда. Целта на изследването е да се предложи вариант за поддържането на хлорните йони в електролита за анодна обработка на основата на 30 % сярна киселина, който да стане управляем фактор.

Теоретично това може да бъде постигнато при използването на съединения, чрез които е възможно отстраняването на хлорните йони във вид на неразтворима утайка или пък превръщането им в газообразен хлор. [3] За първи път от по-горе отбелязаните варианти в практиката се използва утаяване със сребърен нитрат. Той свързва хлорните йони под формата на неразтворим сребърен хлорид.

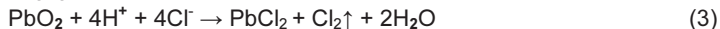


При това в разтвора остават нитратни йони, наличието на които е нежелателно в електролита, поради което в случая този метод е неприложим, а сребърният нитрат е скъп и дефицитен.

За разрешаването на проблема се окава подходящ вторият метод – отстраняване на хлорните йони чрез отделяне във вид на газ. Използва се способността на оловния диоксид да реагира бавно със сярната киселина, при което се получава оловен сулфат:



Полученият оловен сулфат пада във вид на утайка на дъното на ваната, без да оказва някакво влияние върху свойствата на електролита. Съдържащите се в сярната киселина хлорни йони ускоряват превръщането на оловния диоксид в оловен сулфат. В резултат на това те се изразходват, превръщайки се в молекулярен хлор. В основата на това е сложен окислително-редукционен процес, който най-общо може да бъде изразен така:



По-високата стойност на потенциала на редоксид двойката PbO/ PbO<sub>2</sub> и в сравнение с този на Cl<sub>2</sub>/2Cl<sup>-</sup> дава възможност за протичане на процесите от уравненията (3 и 5) на дясно в посока на окисляването на хлорните йони. Тази теоретична постановка бе експериментално проверена за електролит на 30 % сярна киселина. Целта е да се получи отговор на следните въпроси:

- възможно ли е снижаване концентрацията на хлорни йони под 1 g/l?
- какво е влиянието на температурата и разбъркването върху характера на про-

тичащите процеси?

- до колко неизбежното присъствие на двувалентни железни йони в електролита влияе отрицателно върху процеса – отстраняване на хлорни йони от електролита.

Експерименталните изследвания са извършени в лабораторни условия. Електролита от 30 % сярна киселина в обем 60 ml се приготвя от химически чиста сярна киселина и дестилирана вода. Разбъркването и нагряването става с магнитна бъркалка със скорост  $800 \text{ min}^{-1}$ . Контролът относно съдържанието на хлорни йони се извършва чрез обемен анализ по остатъчен аргентометричен метод подходящ при определянето на хлорни йони в кисела среда. За замърсяване на електролита с хлорни йони е използван железен двухлорид в количество, което отговаря на концентрация на хлорни йони 2 g/l. В случаите, когато електролитът трябва да бъде чист от железни йони, се използва натриев хлорид. Тъй като електролитът за анодна обработка съдържа и железни йони, то внасянето им е направено чрез разтваряне на железен прах.

От изследванията се установи, че съдържанието на двувалентни железни йони намалява скоростта на отстраняване на хлорните йони. Вероятно, това се дължи на процеса на превръщане на двувалентните железни йони в тривалентни. В кисела среда, която създава 30 %-та сярна киселина, двувалентното желязо е много устойчиво на окисляване.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

От направените експерименти могат да бъдат направени следните изводи:

1. Изследването показва, че в определен участък в кривата (фиг.1) потенциалът запазва устойчиво положително значение и благодарение на това се разкъсва и отнася анодния шлам, с което се очисти повърхността.

2. При постоянно си натрупване в електролита хлорът измества кислорода от защитния окисен филм и за отстраняване на хлорните йони се използва метода на отделянето им във вид на газ.

### **ЛИТЕРАТУРА**

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

[2] Стойков С.Н. К явления примесей хлора на технологическите и електрохимическите свойства електролита анодной очистки перед осталиванием, Научни трудове, НИМЕС, 1984, том 13.

[3] Стоянов В.С. Изследване подготовката и напластяването на детайли от селскостопанската техника при възстановяване с пожелезяване, Кандидатска дисертация, Русе, 1983.

[4] Стойков С.Н., Стоянов В.С., Драголов Д.Н. Метод за регенериране на замърсени с хлорни йони водни разтвори на сярна киселина използвани за електрохимично пасивиране, Институт за изобретения и рационализации ИНРА, Удостоверение №84706/10.05.1989г., София, 1989.

[5] Павлиянова А., Стойков С.Н., Стоянов В.С. Отстраняване на хлорни йони от сярноокисел електролит за анодна обработка преди пожелезяване, ВТУ "А. Кънчев", Русе, 1986, том XXVIII, серия 1, стр.257.

[6] 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