

И.Г. Дьяков, А.Р. Наумов

К ВОПРОСУ ОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ ПРИ АНОДНОМ НАГРЕВЕ В ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА АММОНИЯ

*Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова,
ул. 1-го Мая, 14, г. Кострома, 156961, Россия*

Введение

Электролитный нагрев представляет собой один из способов скоростного нагрева, при котором обрабатываемая деталь является катодом или анодом относительно водного раствора электролита. При этом становится возможной модификация поверхностного слоя материалов (цементация, нитроцементация, азотирование) с уменьшением шероховатости поверхности и сглаживанием острых кромок изделий. Компоненты электролитов, используемых в качестве рабочей среды, должны обеспечивать достаточную электропроводность раствора и содержать модифицирующий химический элемент. В качестве «электропроводного» компонента наиболее распространен хлорид аммония; в его растворах хорошо изучены закономерности растворения железного анода [1]. Предложен возможный механизм образования поверхностной полупроводящей оксидной пленки [2], установлены зависимости выхода железа по току от концентрации электропроводящего компонента и от приложенного напряжения [1].

В ряде работ изучались факторы, влияющие на эффективность анодного электролитного нагрева. Так, в [1] обсуждается вопрос о влиянии параметров электролита (концентрация веществ, температура электролита) и напряжения на выход железа по току. В [3] показано, что в качестве возможного показателя старения и работоспособности электролита может служить оптическая плотность раствора. Основным методом количественного определения железа в этих работах была объемная фотоколориметрия. Выполнена количественная оценка убыли хлорида и нитрата аммония в процессе анодного нагрева, но без указания методики проведения анализов [4].

Вопрос о химизме анодного электролитного нагрева не получил должного освещения в литературе. Отсутствие работ, посвященных теории электрохимических процессов данного явления, связано с рядом причин. Во-первых, порядок толщины парогазовой оболочки, в которой происходят основные химические реакции, оценивается в литературе как 10^{-5} м, что позволяет судить о протекающих процессах лишь по изменению концентрации реагентов и продуктов. Во-вторых, введение в систему аналитических реактивов, свидетельствующих об изменении концентрации того или иного вещества в электролите, может изменить ход отдельных реакций. Поэтому, изучение динамики старения электролита в процессе нагрева традиционными аналитическими методами связано с преодолением ряда проблем принципиального свойства.

Понимание механизма превращений позволит более эффективно управлять поведением системы в целом. Поэтому данная работа посвящена изучению процессов, связанных с изменением концентрации веществ в электролите на основе хлорида аммония, и определению времени работоспособности электролита.

Методика проведения эксперимента

Анодный нагрев проводился в условиях естественной конвекции [5]. Выбор данной электролитической ячейки обусловлен относительно малым количеством используемого электролита (1,6 л) и высокой степенью стабильности температуры образца. В качестве электролита во всех экспериментах использовался 10 %-ный водный раствор хлорида аммония. Выбор состава обусловлен хорошей электропроводностью растворов и способностью солей аммония термически разлагаться до летучих продуктов, не образуя диэлектрических или полупроводящих «налетов» на поверхности анода.

Образцы цилиндрической формы диаметром 10 мм и длиной 10 мм из стали 45 при обработке погружались в электролит на всю длину. Напряжение нагрева поддерживалось на уровне 200 В и фиксировалось вольтметром ЛМ-01. Продолжительность обработки первых 4-х образцов составила 3, 5, 10 и 15 минут. После отключения напряжения электролит сливался из рабочей камеры. Еще 6 деталей обрабатывались по 10 мин без смены электролита. Таким образом, время работы электролита варьировалось от 3 до 60 минут.

Для определения ионов железа в растворенной форме использовался фотоколориметрический метод анализа. Измерения оптической плотности электролита проводились после отстаивания раствора и его декантации. Для определения общего содержания железа в электролите использовалась методика гравиметрического анализа [6]. При определении содержания ионов аммония в растворе использовалась цветная реакция с реактивом Несслера (нижний предел обнаружения ионов: 0,05 мг в 1 мл пробы) [7]. Определение концентрации иона хлора проводилось аргентометрическим способом. рН-Фактор измерялся с помощью ионометра «Экотест 2000». Результаты измерений приведены в табл. 1.

Таблица 1. Зависимости концентрации ионов железа и аммония от времени

Время, мин	0	3	5	10	15	60
Концентрация железа (III) в пробах, мг/мл (фотоколориметрический метод)	0	–	–	0,0012	0,0039	0,012
Концентрация железа (III) в пробах, мг/мл (гравиметрический метод)	0	0,026	0,038	0,042	0,081	–
Изменение массы образца, приведенной к объему раствора, мг/мл	0	0,0046	0,025	0,033	0,057	–
Концентрация ионов аммония в пробах, г/л	33,64	31,04	27,41	21,19	18,19	11,85
Концентрация ионов хлора в пробах, г/л	66,36	59,48	58,53	58,12	56,27	56,05
рН	5,50	5,85	3,65	3,30	3,00	2,45

Результаты и их обсуждение

В работах, посвященных исследованию изменения концентрации железа в растворе электролита при анодном нагреве, использовался фотометрический метод анализа, основанный на переводе определяемого элемента в окрашенное соединение и измерении оптической плотности раствора. Так в работе авторов [1] было показано, что использование фотоколориметрического метода позволяет определять полную концентрацию ионов железа.

В то же время, данные [3] свидетельствуют о том, что после определенного порогового значения содержания железа в растворе оптическая плотность последнего изменяется незначительно. Таким образом, можно предположить, что данные фотоколориметрии будут некорректно отражать содержание железа в тех случаях, когда растворение анода сопровождается образованием осадка с мутнением раствора.

Поэтому в данной работе определение содержания ионов железа проводилось гравиметрическим методом, а фотоколориметрия использовалась для анализа только растворенных форм железа. Содержание ионов железа в растворенной форме в электролите по данным фотоколориметрии на два порядка меньше по сравнению с данными гравиметрического анализа. Представляется, что большая часть железа, вышедшего в раствор с поверхности образца, находится в электролите в виде суспензии и в коллоидно-дисперсной форме гидроксо соединений железа (II) и (III). При комнатной температуре гидролиз поступающих в раствор ионов железа представляет собой обратимый многоступенчатый процесс, протекающий преимущественно по первой ступени. Количество образующегося практически нерастворимого (произведение растворимости $3,8 \cdot 10^{-38}$) гидроксида железа (III) чрезвычайно мало. Однако условия проведения анодного нагрева (высокая плотность теплового потока из парогазовой оболочки в электролит, растворение анода и увеличение концентрации Fe^{3+}) позволяют предположить, что равновесие смещается в сторону образования нерастворимых оксо- и гидроксоформ железа. Реакция гидролиза Fe^{3+} сильно эндотермична ($\Delta_r H^\circ = 37$ кДж), поэтому повышение температуры способствует усилению гидролиза и увеличению доли нерастворимых форм.

Попутно отметим, что преимущественное накопление железа в нерастворимых формах делает возможным регенерацию промышленных электролитов при помощи декантации.

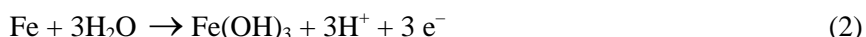
Превышение массы железа, вышедшего в раствор, над изменением массы образца составляет величину порядка 0,1 г/мин, что свидетельствует о протекании дополнительного электрохимического

процесса на поверхности образца, не связанного с растворением материала анода. Наиболее вероятным является образование оксидной пленки на поверхности образца по механизму аналогичному высокотемпературной коррозии [8]. Образующаяся пленка обладает дефектной решеткой, что делает возможным транспорт ионов железа из образца в раствор и кислорода, растворенного в воде, в поверхностный слой материала:



Растворение железа с поверхности анода может происходить как с образованием Fe^{2+} так и Fe^{3+} . Предпочтительным должен быть механизм растворения с образованием Fe^{2+} как промежуточной стадии, поскольку этому процессу отвечает меньшее значение электрохимического потенциала. Однако, ионов железа Fe^{2+} в растворе не обнаружено. В этом случае, необходимо учитывать возможность одновременного протекания нескольких электрохимических реакций.

В обобщенной форме реакция растворения материала анода может быть записана как:



Здесь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – идеализированная запись множественных форм $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_x$ и $\text{FeOOH}(\text{H}_2\text{O})_x$.

В табл. 2 приводится выход железа по току, определяемый по накоплению железа в растворе для реакции (2).

Таблица 2. Выход железа по току

Время, мин	Выход по току, %
3	2,9
5	8,3
10	6,1
15	11,9

Выход железа по току не превышает 12 % за все время проведения эксперимента (таблица 2). Такие значения выхода по току подтверждают предположение о протекании иных электрохимических реакций с участием электропроводящих компонентов раствора.

Образующийся на поверхности анода поверхностный раствор внедрения кислорода, состав которого качественно соответствует формуле Fe_3O_4 , может взаимодействовать с хлоридом аммония, находящимся в парогазовой оболочке по механизму, приводящему к растворению с образованием хлоридов железа (II) и (III). В дальнейшем возможно окисление иона железа (II) в растворе до железа (III).

Одновременно с растворением железа в системе протекает ряд других не менее важных процессов, связанных с компонентами электролита. Поэтому, полная схема электрохимических реакций должна включать в себя так же реакции, ответственные за изменение концентрации ионов хлора и аммония.

Результаты исследования проб электролита на содержание в нем ионов аммония представлены на рис. 1. Общая тенденция к уменьшению содержания NH_4^+ особенно заметна на начальном этапе нагрева. Дальнейшее увеличение времени работы электролита не ведет к существенному снижению концентрации ионов аммония.

Заметного диффузионного насыщения азотом поверхности обрабатываемой детали в данных условиях не происходит, так как концентрация насыщающего элемента NH_4^+ в парогазовой оболочке недостаточна. Уменьшение концентрации ионов аммония в прианодной области связано с действием электрического поля. Кроме того, не представляется возможным участие аммония в катодных реакциях. Следовательно, уменьшение концентрации ионов аммония можно объяснить только их испарением в атмосферу со всей свободной поверхности электролита.

На рис. 2 представлена динамика изменения концентрации ионов хлора в процессе анодного электролитного нагрева по результатам аргентометрического анализа [6]. Уменьшение концентрации ионов хлора на 16% преимущественно происходит в первые три минуты работы электролита. На этом отрезке времени их концентрация уменьшается на 16,7 г/л. За все последующее время работы электролита убыль ионов хлора составляет 4,3 г/л.

В [2] считается, что основным переносчиком заряда через парогазовую оболочку является ион хлора. Если следовать аналогии анодного электролитного нагрева с классическим электролизом, то необходимо предположить, что на аноде должна протекать электрохимическая реакция окисления ионов с образованием молекулярного хлора. Однако, во время проведения нагрева нет никаких признаков выделения хлора в виде газа.

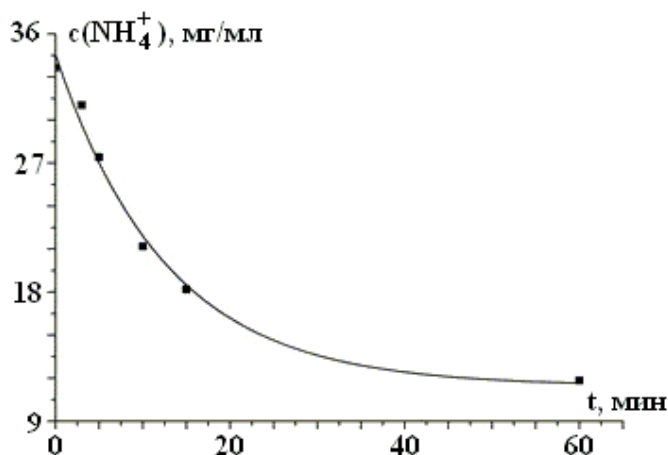


Рис. 1. Изменение концентрации ионов аммония

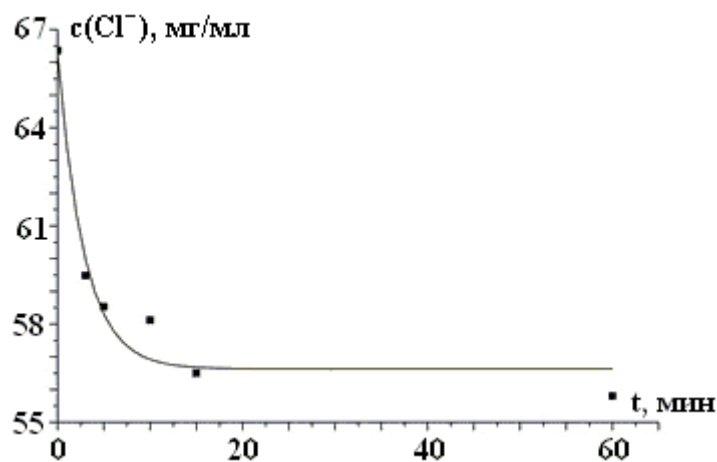
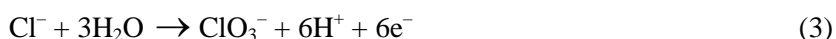


Рис. 2. Изменение концентрации хлорид-ионов

Предположим, что с поверхности раздела фаз пар-жидкость испаряется гидратированный ион хлора $\text{Cl}^- \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При достижении поверхности анода гидратный комплекс распадается. Часть «свободных» ионов Cl^- удаляется из парогазовой оболочки в атмосферу, где рекомбинирует с ионами аммония, так же присутствующими в оболочке. Образовавшийся хлорид аммония оседает на стенках электрохимической ячейки, образуя белый налет. Остальная часть ионов участвует в следующей электрохимической реакции:



Эта реакция может протекать как по много-, так и по одноступенчатому механизму. Образующийся хлорат-ион разлагается на аноде с выделением молекулярного кислорода:



Образующийся кислород может участвовать в окислении поверхности образца. В парогазовой оболочке не образуется неустойчивый гипохлорит-ион. Суммирование реакций (3) и (4) дает реакцию выделения кислорода:



В таком случае, ион хлора совершает замкнутый цикл электрохимических превращений. Поэтому уменьшение концентрации ионов хлора можно объяснить лишь испарением молекулярного

хлора из оболочки. Предполагаемый замкнутый цикл электрохимических реакций позволяет объяснить стабилизацию содержания хлора в электролите, но оставляет открытым вопрос об удалении хлора в первые минуты эксплуатации электролита.

Важным фактором, определяющим возможность диффузионного насыщения поверхности, является температура детали при анодном электролитном нагреве [9].

Во всем временном интервале средняя температура образцов колеблется в интервале от 843 до 865°C. Зависимости температуры от времени не обнаружено. Таким образом, в исследованном интервале времени процесса анодного нагрева температура не зависит существенным образом от изменения концентрации ионов аммония или хлора. Наиболее вероятно, что электропроводность раствора, косвенным образом определяющая температуру анода, главным образом определяется ионами хлора, убыль которых, как отмечалось выше, невелика.

В заключение рассмотрим динамику изменения рН электролита, которая является фактором, отражающим суммарные изменения в растворе. Значение рН среды определяется действием трех процессов:

- уменьшение содержания ионов аммония в электролите, что должно приводить к увеличению рН;
- накопление в электролите ионов железа смещает равновесие в сторону уменьшения значений рН;
- накопление в электролите ионов водорода вследствие протекания реакций (1), (2), (6).

Изначально среда раствора электролита слабокислая (рН = 5,50) вследствие гидролиза ионов аммония:



В целом, с увеличением времени работы электролита кислотность среды повышается: если после 3 минут работы рН = 5,85, то после 60 минут – рН = 2,45 (рис. 3).

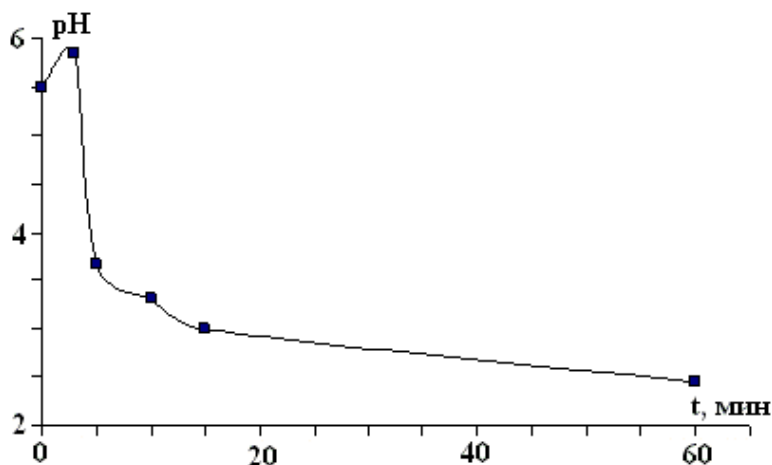


Рис. 3. Изменение рН раствора электролита

Протекание реакций (1)–(3) и (6) приводит к монотонному возрастанию концентрации ионов водорода. В начальный момент времени, когда растворение материала образца только начинается, значительное уменьшение концентрации ионов аммония приводит к увеличению рН электролита с 5,50 до 5,85 в первые 3 мин. обработки. При дальнейшей обработке (более 15 мин.) изменение рН не превышает 0,5 единиц, так как в растворе устанавливается динамическое равновесие между растворимыми и нерастворимыми формами железа.

Таким образом, изменение кислотно-основного баланса электролита, отражает изменение состава электролита на первоначальном этапе обработки и не может быть фактором, определяющим старения электролита.

Выводы

1. Предложена схема реакций, протекающих при анодном электролитном нагреве стальных деталей в водном электролите на основе хлорида аммония. Определена динамика изменения состава электролита в течение времени обработки.

2. Обнаружено, что ионы железа находятся в электролите преимущественно в форме суспензии гидроксосоединений железа (II) и (III). Доля растворимых соединений железа составляет менее 5 % от общего содержания в растворе.

3. Показано, что ион хлора обеспечивает перенос заряда от оболочки к аноду, участвуя в цикле электрохимических реакций, возвращающих его в прианодную область электролита. Его удаление из раствора осуществляется рекомбинацией с ионами аммония в парогазовой оболочке с последующей эвакуацией хлорида аммония из зоны нагрева.

4. Изменение pH электролита отражает процессы, связанные с накоплением в растворе ионов водорода, железа и удалением ионов аммония.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ганчар В.И., Згардан И.М., Дикусар А.И. Анодное растворение железа в процессе электролитного нагрева. // Электронная обработка материалов. № 4. 1994. С. 56–61.
2. Belkin P.N., Ganchar V.I., Davidov A.D., Dikuser A.I., Pasinkovskii E.A. Anodic Heating in Aqueous Solutions of Electrolytes and its Use for Treating Metal Surfaces // Surface Engineering and Appl. Electrochem. 1997. № 2. P. 1–15.
3. Белихов А.Б., Михайленко М.А. Исследование старения растворов электролита для анодного нагрева // Вестник Костромского государственного университета им. Н.А.Некрасова. 2004. № 2. С. 16–19.
4. Белкин П.Н. Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов. М.: Мир, 2005.
5. Дьяков И. Г., Шадрин С.Ю., Белкин П.Н. Особенности анодного нагрева при свободном движении электролита // Электронная обработка материалов. 2004. № 4. С. 9–14.
6. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн.1. Титриметрические и гравиметрический методы анализа. М.: Дрофа, 2002.
7. Вода питьевая. Методы анализа / Шалаев В.Н. М.: Издательство стандартов, 1984.
8. Зайцев В.А., Сухотин А.М., Хорошайлов В.Г., Реснер Э. Высокотемпературная коррозия малоуглеродистой стали в условиях электроплазменной обработки // Электронная обработка материалов. 1983. № 5. С. 56–58.
9. Белкин П.Н., Белихов А.Б. Стационарная температура анода нагреваемого в водных электролитах // Инженерно-физический журнал. 2002. Т. 75. № 6. С. 19–22.

Поступила 12.12.05

После доработки 01.12.06

Summary

The paper is devoted to exploration of change of composition of electrolytes at anodic electrolytic heating. Possible chemical reactions in an electrochemical system and the mechanism of their passing surveyed. Factors of ageing of electrolyte and the estimated time of efficiency are determined.
