

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ ЖЕЛЕЗНЕНИЯ

*Институт прикладной физики АН РМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

В настоящее время все большее применение находят интенсивные технологии нанесения гальванических покрытий. Наиболее распространены методы катодного выделения металлов в перемешиваемом электролите, в проточных системах. Широко применяются композиционные электрохимические покрытия с включением дисперсных частиц, где также необходимо перемешивание. В этих условиях особое значение приобретает стабильность параметров электродной системы, в том числе особенности электрохимического поведения анодных материалов, сохранения исходных размеров анодов, что позволяет получать равномерные покрытия и экономить материалы и электроэнергию.

Достаточно распространенным и имеющим хорошие перспективы является процесс железнения, который широко применяется для восстановления и упрочнения деталей машин, в особенности как основа (матрица) композиционных покрытий, обладающих целым рядом эксплуатационных характеристик, очень часто не достигаемых другими методами. Поэтому представляется важным исследование анодного поведения основных материалов, используемых для электродов при железнении. Материалы для анодов выбираются на основе следующих критериев: кинетика электрохимических процессов и энергетические показатели в целом определяются свойствами материалов, применяемых при изготовлении электродов, и поэтому анодные потенциалы должны быть невелики, продукты растворения не должны загрязнять электролит, а сами материалы должны быть достаточно доступными и относительно недорогими.

С этой точки зрения наиболее подходящими для электрохимического железнения являются железо и его сплавы, а также графит. В настоящей работе выполнено исследование анодного поведения железа, стали, чугуна и, для сравнения, графита, которые используются в техпроцессах электроосаждения. Сделана попытка установить связь между выходом по току со свойствами поверхностной пленки, формирующейся на аноде из сплавов железа с различным содержанием углерода.

Методика

В качестве исследуемых материалов были выбраны армко-железо, конструкционная углеродистая сталь марки Ст.3, серый чугун марки СЧ 18-36, а также графит. Армко-железо обладает тем преимуществом, что это технически чистое железо (99,99%) и практически не загрязняет электролит вследствие выделения примесей при анодном растворении, и обычно рекомендуется для изготовления анодов. Однако повышенные требования к его чистоте приводят к возрастанию стоимости электродов. Конструкционная сталь марки Ст.3 самая обычная и распространенная и доступна в виде проката любого профиля. Ее состав: С – 0,14-0,22%; Si – 0, 7-0,3%; Mn – 0,3-0,65%; Cr ~0,3%; $\Sigma S + P < 0,1\%$. Известно, что при таком содержании углерода возможно образование в стали не более 3% (масс) цементита – карбида Fe_3C в виде свободной фазы. В чугуне при содержании углерода более 2% цементит Fe_3C является термодинамически неустойчивой фазой, которая разлагается с выделением графита, пластинчатого или шаровидного, что и определяет механические свойства чугуна [1]. Для целей настоящей работы важно было выявление различий в анодном поведении чугуна в сравнении со сталью, возникающих из-за наличия свободного графита, а также значительного количества силицидов и карбидов, включенных в металлическую матрицу. Графит в экспериментах использовали как нерастворимый и инертный по отношению к процессу осаждения материала.

Анодные электроды были выполнены в виде пластин размером $10 \times 10 \text{ мм}^2$, заднюю и боковую поверхности которых изолировали лаком, обеспечивая таким образом постоянство рабочей поверхности и стабильность условий электролиза. Катодом, на котором происходило осаждение железа, служила стальная пластина с площадью примерно равной площади анода.

Перед экспериментом электроды подготавливали по обычной методике с зачисткой шлифовальной бумагой и последующим обезжириванием [2]. Потом электроды закрепляли на специальной державке и погружали в стакан с электролитом емкостью 0,5 литра так, чтобы над ними оставался слой жидкости 1–2 см. Стакан с электролитом и погруженными электродами помещался в термостат, где поддерживалась температура $50 \pm 2^\circ\text{C}$.

В качестве электролитов железнения использовали обычные электролиты на основе 1,5 М растворов хлористого и серноокислого железа, выбранные как типичные представители обычно используемых электролитов, отличающихся характером действия на поведение анодов. Электролиты приготавливали на дистиллированной воде из реактивов марки «хч».

При определении скорости анодного растворения и выхода металла по току источника тока использовали потенциостат П-5848. Диапазон изменения плотности тока составлял $2\text{--}20\text{ А/дм}^2$, что характерно для интенсивных режимов электрохимического осаждения железа. Опыты проводили в гальваностатическом режиме в течение времени, достаточного для съема $\sim 20\text{--}30$ мг железа, что обеспечивает приемлемую точность гравиметрических измерений.

С помощью потенциостата П-5848 определяли также изменение анодного потенциала в условиях поляризации в гальваностатическом режиме с использованием хлорсеребряного электрода в качестве электрода сравнения.

Убыль металла при анодном растворении определяли гравиметрическим методом. Количество пропущенного электричества определяли с помощью известного медного кулонометра [3]. Предполагая, что часть металла может переходить в раствор в виде трехвалентного железа (Fe^{3+}), его количество определяли по результатам титрования аскорбиновой кислотой в присутствии роданида калия перед опытом и после его окончания [4]. Выход по току двухвалентного железа рассчитывали как отношение измеренной убыли массы анода к теоретически возможной. Выход по току η в расчете на образование трехвалентного железа определяли как отношение массы Fe^{3+} в объеме электролита ($\Delta c \cdot V$) к потере массы электрода, рассчитываемой в соответствии с законом Фарадея $\Delta m_{\text{Fe}^{3+}}$:

$$\eta = \frac{\Delta c \cdot V}{\Delta m_{\text{Fe}^{3+}}} = \frac{(c_k - c_n) \cdot V}{C_{\text{Fe}^{3+}} \cdot Q},$$

где $\Delta c = c_k - c_n$ – разность концентрации трехвалентного железа в растворе до и после титрования, г/л, V – объем электролита в ячейке, л, $C_{\text{Fe}^{3+}}$ – электрохимический эквивалент для реакции образования Fe^{3+} , г/Кл, Q – пропущенный заряд, Кл.

В случае протекания единственной электродной реакции ионизации железа в двухвалентной или трехвалентной форме соответствующие расчеты должны давать выход по току, равный 1 (100%). В качестве электродной реакции, протекающей на графитовом аноде, предполагается окисление ионов двухвалентного железа до трехвалентного. Так как причины образования Fe^{3+} в объеме раствора, определяемого титрованием, могут быть разными, то указанное соотношение не обязательно выполняется.

Обсуждение результатов

Как следует из табл. 1, при анодном растворении железа Армко и стали Ст.3 в хлоридном электролите выход металла по току остается практически постоянным и равным примерно 67% во всем диапазоне плотностей тока. При увеличении содержания углерода в железе (то есть при переходе от практически чистого железа к чугуна) отмечается существенное снижение выхода по току (более чем в 2 раза при плотностях тока более 10 А/дм^2). Как указывалось выше, в чугунах углерод присутствует в иной форме, чем в стали, и, следовательно, такое снижение скорости анодного растворения железа может быть результатом образования поверхностной пленки из гидроксидов и продуктов селективного растворения фаз – частиц графита и карбидов, входящих в состав растворяющегося сплава, и которая существенно влияет на кинетику и параметры анодного растворения [5], в частности способствуя появлению трехвалентного железа в растворе, начиная с плотности анодного тока, равной 10 А/дм^2 (табл. 2, рис. 1).

По результатам анализа рабочего электролита на наличие трехвалентного железа можно судить о полноте протекания анодного растворения в соответствии с предполагаемой электродной реакцией. Полученные данные позволяют заключить, что трехвалентное железо полностью отсутствует в электролите при анодном растворении железа и стали, а его содержание в растворе при обработке чугуна не соответствует массовым потерям, определяемым весовым методом (рис. 1). Так, если выход по току, определенный "весовым" методом для чугуна, составляет 46,5% при $i = 15\text{ А/дм}^2$ и 31,0%

при $i = 20 \text{ A/дм}^2$, то определенный по содержанию ионов трехвалентного железа в растворе он равнялся всего лишь 5,6% и 26,7% соответственно.

Таблица 1. Анодный выход по току (η , %) железа, определенный весовым методом, в различных электролитах

Плотность тока $i_a, \text{A/дм}^2$	Хлоридный электролит						Серноокислый электролит					
	Армко		Ст.3		СЧ 18-36		Армко		Ст.3		СЧ 18-36	
	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)
2	67,2	100,8	67,2	100,8	68,1	102,1	71,0	106,5	63,7	95,6	61,4	92,1
5	66,9	100,3	66,9	100,3	65,8	98,7	65,5	98,3	63,3	95,0	49,5	74,3
10	66,8	100,2	66,0	99,0	60,3	90,4	26,3	39,4	31,9	47,8	19,6	29,4
15	66,1	99,2	66,1	99,2	46,5	69,7	13,1	19,7	7,1	10,6	26,9	40,3
20	65,9	98,9	66,2	99,3	31,0	46,5	13,8	20,7	6,3	9,5	29,0	43,5

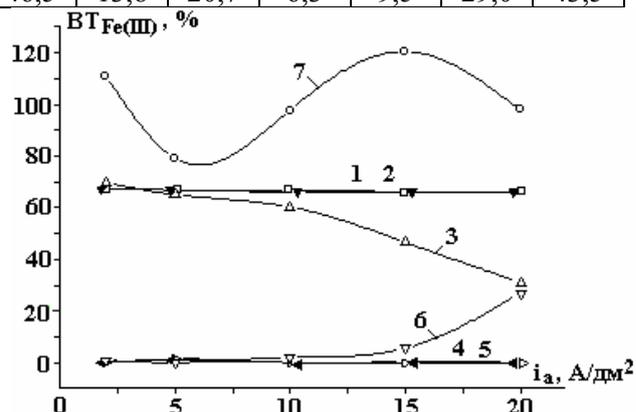
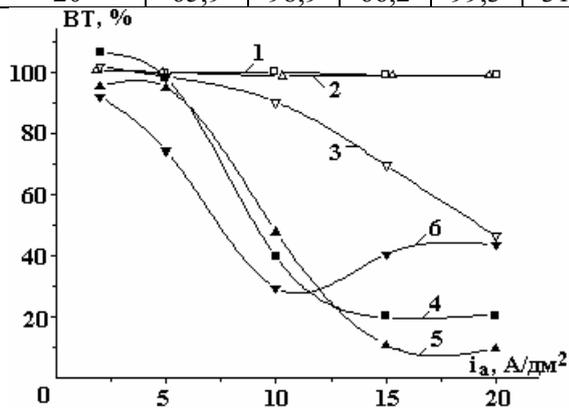


Рис. 1. Выход по току в расчете на образование Fe^{3+} при анодном растворении железа Армко (1, 4), стали Ст.3 (2, 5) и чугуна СЧ 18-36 (3, 6) в хлоридном электролите, определенный по потере массы (1-3) и по содержанию в растворе Fe^{2+} (4-6)

Рис. 2. Выход по току при анодном растворении железа Армко (1, 4), стали Ст.3 (2, 5) и чугуна СЧ 18-36 (3, 6) в хлоридном (1-3) и сульфатном (4-6) электролитах в расчете на образование Fe^{2+}

Поскольку выход по току в хлоридном электролите во всех случаях не превышал 68% и в растворе практически отсутствует Fe^{3+} , то в действительности наблюдаемое несоответствие закону Фарадея связано с неверным допущением об основной электродной реакции, протекающей на аноде, то есть реально протекающей реакцией является реакция с образованием Fe^{3+} , что и подтверждается данными табл. 1 и рис. 2, где представлены выходы металла по току в пересчете на образование Fe^{2+} .

Такое поведение указанных анодов в хлоридном электролите не является необычным, поскольку, как известно из практики высокоскоростного анодного растворения металлов в нейтральных электролитах на основе хлоридных солей, такой электролит является активирующим и ионизация железа протекает с его переходом в раствор в двухвалентной форме [6].

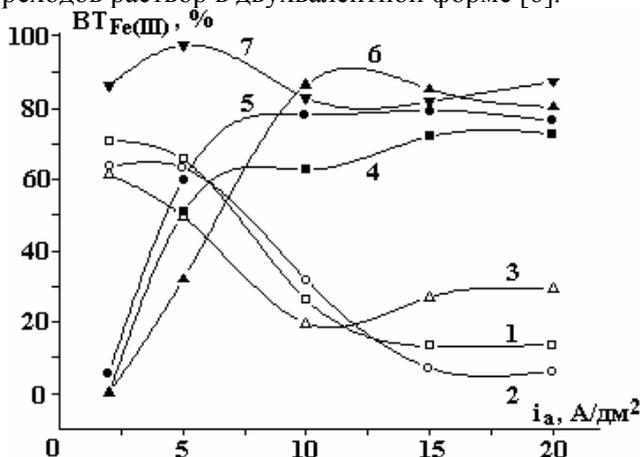


Рис. 3. Выход по току в расчете на образование Fe^{3+} при анодном растворении железа Армко (1, 4), стали Ст.3 (2, 5) и чугуна СЧ 18-36 (3, 6) в сульфатном электролите, определенный по потере массы (1-3) и по содержанию в растворе (4-6).

Таблица 2. Выход по току трехвалентного железа в различных электролитах (по содержанию в растворе)

Плотность тока i_a , А/дм ²	Хлоридный электролит			Серноокислый электролит		
	Армко	Ст.3	СЧ 18-36	Армко	Ст.3	СЧ 18-36
2	0	0,2	0	0	5,5	0
5	0,9	0,9	0	50,7	60,0	32,0
10	0	0	2,2	62,7	78,3	86,6
15	0,3	0	5,6	72,1	79,4	85,4
20	0	0	26,7	72,9	76,4	80,4

Таблица 3. Анодные потенциалы (φ_a мВ) анодных материалов

Плотность тока i_a , А/дм ²	Хлоридный электролит				Серноокислый электролит			
	Армко	Ст.3	СЧ 18-36	Графит	Армко	Ст.3	СЧ 18-36	Графит
2	-310	-300	-440	+510	-440	-480	-480	+576
5	-288	-270	-400	+810	-400	-450	+560	+1780
10	-272	-240	-370	+1510	+1720	+1720	+1520	+1980
15	-264	-230	-360	+1590	+1816	+1720	+1640	+2020
20	-264	-200	-340	+1660	+1912	+1760	+1700	+1320

Полученные значения хорошо коррелируют с данными по содержанию трехвалентного железа в растворе. Если предположить, что при достижении ~ 10 А/дм² на чугуне начинается выделение кислорода, то тогда следует допустить возможность доокисления Fe^{2+} в растворе или адсорбированном на аноде (при протекании реакции ионизации железа) атомарным кислородом до Fe^{3+} . Поскольку последняя реакция происходит с обменом одного электрона, реальная эффективность доокисления Fe^{2+} до Fe^{3+} существенно ниже, чем показано в табл. 2.

Поляризационные измерения показали, что потенциалы анодов из железа Армко, стали Ст.3 и чугуна при обработке в хлоридном электролите отрицательные во всем диапазоне исследованных плотностей тока (табл. 3), причем у чугуна потенциал смещен в более отрицательную область.

Поведение исследованных анодных материалов в серноокислом электролите существенно отличается от описанного выше. В начальной части рассматриваемого диапазона плотностей тока ($2-5$ А/дм²) скорость анодного растворения железа Армко и стали Ст.3 достигает практически тех же значений, что и в хлоридном электролите, но затем скорость их растворения и выход по току резко снижаются и при $15-20$ устанавливаются на почти постоянном уровне: для железа Армко $\sim 13-15\%$, для стали $\sim 9-11\%$ (рис. 3). Анодное растворение чугуна в целом показывает ту же тенденцию, но снижение выхода по току начинается уже с самого начала – с $61,4\%$ при 2 до $\sim 20\%$ при 10 А/дм² и далее несколько повышается до уровня $\sim 27-29\%$.

Анализ на содержание трехвалентного железа в сульфатном растворе показывает наличие большого количества трехвалентного железа. Расчетный выход по току в этом случае достигает $50-60\%$ уже при 5 А/дм² и далее даже $70-80\%$. Для чугуна выход по току, определенный таким образом, достигает даже $80-87\%$ (табл. 2). Следовательно, при высоких плотностях тока растворение этих электродных материалов происходит с высокой скоростью, но это противоречит результатам определения потери массы электродов.

Анодные потенциалы железа Армко и стали резко возрастают от $-400 - 480$ мВ до 1700 мВ и более, то есть достигают потенциалов выделения кислорода. У чугуна этот переход в область положительных потенциалов происходит уже при $i = 5$ А/дм². Отсюда следует, что при низких плотностях тока анодное растворение анодных материалов происходит с образованием ионов двухвалентного железа и выходом по току, близким к 100% (табл. 1), а при последующей пассивации и сдвиге потенциалов в область выделения кислорода происходит доокисление значительного количества двухвалентного железа до трехвалентного.

Наблюдаемый рост выхода по току для чугуна в диапазоне $15-20$ А/дм² (который не сопровождается изменением концентрации трехвалентного железа (табл. 2)), по-видимому, объясняется также выделением кислорода. Образование на чугуне смешанной гидроксидно-сульфатно-графитовой пленки, экранирующей, но слабо связанной с поверхностью анодного металла, приводит к снижению скорости анодного растворения. Эта пленка разрушается активно выделяющимся кислородом.

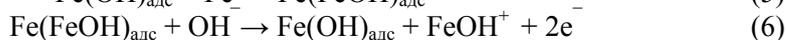
При протекании процесса растворения металлов по электрохимическому механизму должно наблюдаться фарадеевское соотношение между количеством продуктов растворения и количеством пропущенного электричества. При анодной поляризации при отсутствии окислителей единственной электродной реакцией ионизации железа должно быть образование катионов в двух- или трехвалентной форме и выход по току должен быть равен 100% [7]. Проведенные исследования показали, что не всегда имеет место такое соответствие между количеством электричества и количеством растворенного металла, что может быть обусловлено сложностью процесса анодного растворения железа, протекающего с образованием на поверхности металла пассивирующих пленок, растворением металла по химическому механизму [8], со стадийным протеканием процесса [9].

Бокрис предположил, что процесс растворения железа осуществляется через стадии:



где стадия (2) является замедленной [10].

Однако он рассматривал и механизм Хойслера, который представил процесс растворения железа в кислых растворах, протекающим через следующие стадии:



где $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{адс}}$ – поверхностный комплекс, автоматически ускоряющий растворение железа [10].

В основе общепринятых механизмов растворения железа в кислых растворах лежит представление об участии ионов OH^- или комплексов включающих гидроксил-ионы в этом процессе. Различие электрохимических характеристик отдельных стадий процесса может быть связано со структурой металла, с составом раствора и с участием анионов раствора в процессе растворения железа [11]. Возможно, что ионы OH^- , требуемые для растворения железа, частично могут вытесняться с поверхности анионами раствора, что в общем случае может ингибировать процесс. Однако анионы сами могут участвовать в процессе анодного растворения и влиять на скорость растворения железа, при определенных условиях увеличивая ее. Обнаруженное различие в выходах по току при растворении железа в хлоридных и сульфатных растворах, позволяет предположить, что в процессах растворения железа в кислых растворах участвуют ионы OH^- (или содержащие эти ионы комплексы) и анионы раствора.

В случае железа Армко и стали Ст.3 при обработке в сульфатном электролите на поверхности электрода формируется пленка, включающая оксид Fe_xO_z с дефицитом по металлу. Увеличение содержания углерода в сталях способствует увеличению доли оксида с дефицитом по кислороду, вследствие чего на поверхности возникает пленка, например $\text{Fe}_2\text{O}_{3-y}$ нестехиометрического состава. Свойства этой пленки могут меняться с изменением плотности тока. Пленка может утолщаться, а состав оксида приближаться к стехиометрическому. При этом может изменяться и электронная проводимость пленки, электрохимическая неоднородность поверхности. Выделение кислорода на различных структурных составляющих может изменять электрофизические свойства пленок и приводить к изменению выхода по току для реакции растворения металла.

На графитовом аноде могут протекать только две электродные реакции: окисление железа (II) до железа (III) и выделение кислорода. Как в хлоридном, так и в сернокислном электролите потенциалы графитового электрода лежат в положительной области и достигают величин 800–2020 мВ (табл. 3).

Определение выхода по току для реакции окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} по содержанию в растворе дает одинаковые результаты для обоих электролитов примерно 27–40% (табл. 4). Какой-либо явной зависимости выхода по току от плотности тока не отмечается. Поэтому, видимо, следует полагать, что основная электродная реакция, протекающая на графитовом электроде, – это выделение кислорода, а доокисление железа до трехвалентной формы является дополнительной реакцией или же вторичным эффектом выделения свободного кислорода. Вопрос о конкретном механизме образования Fe^{3+} в данном случае не является принципиальным, так как принципиально важным с точки зрения эффективности процесса железнения является нежелательное увеличение его концентрации.

Основываясь на полученных данных, можно рекомендовать для использования в качестве анодов для железнения в хлоридном электролите в диапазоне плотностей тока 2–20 А/дм² все исследуемые материалы, кроме графита. В сернокислном электролите железнения в качестве растворимых

анодов можно использовать Армко-железо и сталь Ст.3 при плотностях тока 2–5 А/дм² и чугуны при плотности тока ~ 2 А/дм².

Таблица 4. Выход по току трехвалентного железа на графитовом электроде (по содержанию в растворе)

Электролит	Плотность тока i_a , А/дм ²				
	2	5	10	15	20
Хлоридный	37,0	26,3	32,6	40,1	32,6
Серноокислый	28,8	32,6	27,6	27,3	29,1

Графит предпочтительно использовать в качестве анода при проточном железнении при плотностях анодного тока не выше 2 А/дм² и с последующим восстановлением образующегося трехвалентного железа до двухвалентного.

ЛИТЕРАТУРА

1. Материалы в машиностроении. Выбор и применение /Справочник в 5-ти томах. Под общ. ред. И.В.Кудрявцева. М.: Машиностроение. Т. 2.Конструкционные стали. 1967. 496 с. Т. 4. Чугун. 1968. 248 с.
2. Петров Ю.Н., Гурьянов Г.В., Бобанова Ж.И. и др. Электролитическое осаждение железа. Кишинев, Штиинца, 1990, 300 с.
3. Ямпольский А.И., Ильин В.А. Краткий справочник гальванотехника. Л.: Машиностроение. 1967. 267 с.
4. Шарло Г. Методы аналитической химии. Ч.2. Количественные анализы неорганических соединений. М.: Химия. 1969. С. 1175–1176.
5. Румянцев Е.М., Оше Е.К. О влиянии содержания углерода в сталях на выход при их анодном растворении // Электрохимия. 1994. Т. 20. № 4. С. 545–547.
6. Давыдов А.Д., Козак Е. Высокоскоростное электрохимическое формообразование. М.: Наука. 1990. 272 с.
7. Скорчелетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. Л.: Химия, 1973. 530с.
8. Княжева В.М., Колотыркин Я.М., Кружковская А.А. О механизме растворения хромникельмарганцевых сталей в серной кислоте // Защита металлов. 1970. Т. 6. № 3. С. 265–273.
9. Молодов А.М. Уравнение временной зависимости эффективной валентности при стадийном растворении металлов // Электрохимия, 1970. Т. 6. С. 365–368.
10. Бокрис Дж., Дамьянович А. Механизм электроосаждения металлов // Современные аспекты электрохимии. М.: Мир. 1967. С. 259–387.
11. Колотыркин Я.М. Влияние анионов на кинетику растворения металлов // Успехи химии. 1962. Т.31. № 3. С. 322–335.

Поступила 28.03.06

Summary

Anodic current density influence of on current efficiency of iron (II) and iron (III) and on potential change of anodes from steel St.3, Armco-iron, pig-iron and graphite in chloride and sulfate iron plating electrolytes is studied. It is shown, that in chloride iron plating electrolyte it is possible to use all investigated materials, with the exception of graphite, as soluble anodes in a range of current densities of a 2–20 А/дм². In sulfate iron plating electrolyte it is possible to use Armco-iron and steel St.3 as soluble anodes at current densities 2-5 А/дм² and pig-iron at current density of approximately 2 А/дм². Graphite can be used as the insoluble anode at current densities not higher than 2 А/дм².