

Теоретическое обоснование возможности анодного травления восстанавливаемых деталей автомобилей в сернокислом электролите цинкования

Ю.А. Захаров¹, И.А. Спицын², Г.А. Мусатов¹

¹Пензенский государственный университет архитектуры и строительства

²Пензенская государственная сельскохозяйственная академия

Аннотация: Проведение анодного травления деталей непосредственно в рабочем электролите цинкования позволит существенно сократить время на предварительную подготовку восстанавливаемой поверхности к осаждению и повысить стабильность результатов по обеспечению качества покрытия. Механизм анодного травления поверхностей восстанавливаемых деталей машин в сернокислом электролите цинкования подобен травлению в электролитах, содержащих сульфат-ионы, то есть под воздействием процесса формирования оксидной пленки и параллельного электрохимического растворения её анионами. Качество гальванических покрытий восстанавливаемых деталей машин цинком обеспечивается анодным травлением на необходимую глубину до возникновения устойчивой пассивации и последующим покрытием поверхности сплошной пассивной пленкой.

Ключевые слова: анодное травление, пассивная пленка, плотность тока, адсорбция, пассивирование, потенциал.

Анодное травление представляет собой электрохимическую обработку, во время которой происходит удаление оксидных пленок, растворение дефектного поверхностного слоя металла, выявляя его структуру [1-3]. При этом на анодной поверхности образуется шлам, состоящий из продуктов травления, и в электролит попадают ионы двухвалентного железа. При достижении определенного (критического) значения плотности анодного тока начинается процесс пассивирования поверхности, то есть покрытие поверхности пассивной пленкой, сопровождающийся резким повышением напряжения и снижением силы тока. Происходит бурное выделение мелких пузырьков кислорода, очищающих шлам с поверхности анода.

Чем меньше пузырьки кислорода, тем быстрее срывается шлам. Уменьшение размера пузырьков возможно повышением анодной плотности тока. Однако превышение определенного значения анодной плотности тока ведет к чрезмерной флуктуационной активности кислорода и к нарушению

целостности защитной пассивной пленки [1, 4-6].

На процесс анодного растворения металлов оказывают влияние размеры, форма и границы зерен (субзерен) кристаллической решетки, наличие дефектов и загрязнений, а также металлическая основа и графитовые включения. Максимальная скорость растворения металла наблюдается вдоль границ участков неметаллических включений. Так анодное растворение чугуна протекает несколько активнее около границ включений графита, форма и размеры которых влияют на скорость растворения. Например, включения пластинчатого графита способствуют более глубокому проникновению электролита [1].

Анодная обработка чугунов вызывает определенные затруднения, связанные с накоплением трудноудаляемого шлама на поверхности травления. Такая ситуация обусловлена более глубоким растворением поверхности чугунов вдоль графитовых включений, что приводит к образованию шлама неравномерной толщины, удаление которого из более глубоких участков поверхности весьма затруднительно [1-3, 7-9].

Процесс растворения чугунов кроме перечисленных факторов в значительной мере зависит от природы и состава электролита, в котором осуществляется анодная обработка. Так анодное растворение чугунов в сернокислых электролитах имеет свои особенности и характеризуется двумя основными направлениями процессов [1, 4-5, 10-11]:

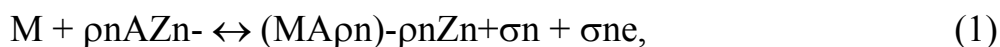
1. Анионы, наиболее родственные металлу, формируют с ним промежуточные комплексы, имеющие слабую связь с кристаллической решеткой и, поэтому, переходящие в электролит.

2. Анионы, которые не способны образовать промежуточные комплексы, могут адсорбироваться на поверхности и занимать свободное место, тем самым снижая активность растворения металла.

Эти представления легли в основу общей схемы участия анионов в

анодном растворении металлов. Схема включает три основных стадии:

1. Хемосорбция иона Az^-



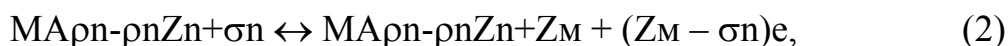
где Zn – валентность аниона, $n = 1, 2, \dots, n$;

ρ – количество компонент электролита, у которых ионы задействованы в электродном процессе;

σ – электронный заряд, израсходованный на образование химической связи;

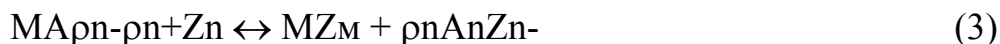
$(MA\rho n) - \rho n Zn + \sigma n$ – промежуточный комплекс.

2. Ионизация промежуточного комплекса и переход его в раствор



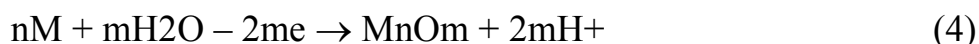
где Z_M – валентность металла.

3. Химическое преобразование промежуточного комплекса в растворе, при котором анионы регенерируют.



Анодное растворение металлов описывается двумя реакциями:

1. Образование окисной пленки на аноде при взаимодействии металла с кислородом воды



2. Химическое растворение этой пленки в подкисленном после реакции (4) электролите



Скорость формирования оксидной пленки определяется плотностью тока и протекает с увеличением ионов H^+ .

Для обеспечения электронейтральности около электродов происходит рост концентрации H^+ и Az^- , а, следовательно, скорость растворения пассивирующей окисной пленки обусловлена величиной плотности тока.

Процесс анодного травления железа в серноокислом электролите также

сопровождается окислением железа и параллельным растворением полученной окисной пленки сульфат-ионами [1, 10-11]. При критической анодной плотности тока формирование оксидной пленки происходит быстрее растворения металла, то есть возникает устойчивая пассивация. Причем, скорость перехода от анодного растворения к пассивации обуславливается анодной плотностью тока и концентрацией сульфат-ионов в электролите.

В общем случае пассивирующая пленка это тонкий слой кислорода, который адсорбировался на поверхности металла. Кислород снижает активность анодной поверхности и защищает её от взаимодействия с внешней средой.

Механизм пассивации поверхности анода в электролитах, содержащих сульфат-ионы может быть описан двумя теоретическими моделями[1, 10]:

1. Пассивация обуславливается защитой поверхности окисным слоем металла. Ток растворения запассивированного металла постоянен и эквивалентен скорости растворения окисного слоя под воздействием сульфат-ионов. Однако, потенциалы, при которых формируется окисный слой, не совпадают с потенциалами активации и пассивации.

2. Пассивация обусловлена особым характером адсорбции ионов кислорода. То есть многократное замедление растворения металла анода достигается при малой степени покрытия поверхности металла анионами.

Растворение поверхности металла носит неравномерный характер и на скорость процесса наибольшее влияние оказывают участки повышенной активности [1, 12]. Эти же участки имеют большую предпочтительность и при адсорбции ингибирующих анионов (если они присутствуют в растворе). При этом сила адсорбции должна превышать силу связи анионов с электролитом, и они закрывали активные участки, препятствуя растворению.

При пассивации металла в качестве блокирующих анионов выступают молекулы кислорода воды. Взаимодействие с кислородом при небольших

значениях анодного потенциала подобно гидратации и стимулирует процесс растворения металла. Одновременно доля молекул воды диссоциирует в ходе адсорбции, а образующиеся ионы кислорода блокируют активные центры поверхности. Это считается началом пассивации поверхности. Рост количества адсорбированного кислорода стимулирует формирование двухмерных зародышей, что значительно влияет на механизм анодного растворения. Исследования показывают, что кинетика формирования двухмерного зародыша окисла больше всего зависит от величины анодного потенциала по сравнению с адсорбцией пассивирующих частиц [1, 10-13]. В конечном счете, на поверхности металла формируется, сплошной мономолекулярный слой, обеспечивающий полную пассивацию.

Кроме того, даже при активном состоянии электрода поверхность может быть в некоторой степени запассивирована и эта степень зависит от величины потенциала [1, 10-11, 14].

Таким образом, можно сделать следующие теоретические предположения:

1. Механизм анодного травления поверхностей восстанавливаемых деталей машин в сернокислом электролите цинкования подобен травлению в электролитах, содержащих сульфат-ионы, то есть под воздействием процесса формирования оксидной пленки и параллельного электрохимического растворения её анионами.

2. При достижении анодной плотности тока определенного (критического) значения, а электродом определенного значения потенциала, происходит смена активного растворения поверхности устойчивой пассивацией, сопровождающейся формированием мономолекулярной пассивной пленки.

3. Качество гальванических покрытий восстанавливаемых деталей машин цинком обеспечивается анодным травлением на необходимую

глубину до возникновения устойчивой пассивации и последующим покрытием поверхности сплошной пассивной пленкой.

4. Анодное растворение чугуна в сернокислом электролите цинкования будет происходить как у обычной пассивирующейся системы.

То есть, проведение анодного травления восстанавливаемых деталей машин в сернокислом электролите цинкования, вполне возможно.

Литература

1. Захаров Ю.А. Совершенствование технологии восстановления посадочных отверстий корпусных деталей проточным электролитическим цинкованием: дис. ... канд. техн. наук: 05.20.03: защищена 20.12.01: утв. 26.04.02 / Захаров Юрий Альбертович. Пенза, 2001. 170 с.

2. Захаров Ю.А., Ремзин Е.В., Мусатов Г.А. Основные дефекты корпусных деталей автомобилей и способы их устранения, применяемые в авторемонтном производстве // Инженерный вестник Дона, 2014, №4 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N4y2014/2584.

3. Захаров Ю.А., Спицын И.А., Ремзин Е.В., Мусатов Г.А. Устройство для гальваномеханического осаждения покрытий на внутренние цилиндрические поверхности деталей автомобилей // Инженерный вестник Дона, 2014, №4 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N4y2014/2676.

4. Schwarz Guenter, K. // Oberflaeche Surface. 1984. 25. №6. P.165.

5. D'Angelo, M.P. // Plat and Surface Finish. 1986. 73. №9. P.20.

6. Захаров Ю. А., Рылякин Е. Г., Семов И. Н. Восстановление посадочных поверхностей корпусных деталей машин проточным гальваническим цинкованием // Молодой ученый. 2014. №17. С. 58-62.

7. Захаров Ю. А., Рылякин Е. Г., Семов И. Н. Восстановление корпусных деталей гальваническим цинкованием // Актуальные вопросы современной науки. Научный журнал. № 4 (4). 2014. С. 11-16.



8. Захаров Ю.А., Ремизов Е.В., Мусатов Г.А. Анализ способов восстановления корпусных деталей транспортно-технологических машин и комплексов // Молодой ученый. 2014. №19. С. 202-204.

9. Захаров Ю.А., Ремизов Е.В., Мусатов Г.А. Преимущества гальваномеханического осаждения металлов при восстановлении деталей мобильных машин // Молодой ученый. 2015. №1. С. 66-68.

10. Захаров Ю.А., Спицын И.А., Ремзин Е.В., Мусатов Г.А. К вопросу о совершенствовании гальванических способов восстановления деталей мобильных машин // Модели, системы, сети в экономике, технике, природе и обществе. 2014. №4(12). С. 99-104.

11. Захаров Ю.А., Спицын И.А., Ремзин Е.В., Мусатов Г.А. Совершенствование технологического процесса гальванического цинкования деталей транспортно-технологических машин и комплексов // Модели, системы, сети в экономике, технике, природе и обществе. 2014. №4(12). С. 105-111.

12. Захаров Ю.А., Мусатов Г.А. Оценка качества гальванического покрытия деталей автомобилей // Современные научные исследования и инновации. 2015. № 2 URL: web.snauka.ru/issues/2015/02/46872.

13. Захаров Ю.А., Мусатов Г.А. Предварительная подготовка поверхности деталей машин к гальваническому осаждению покрытий // Современные научные исследования и инновации. 2015. № 2 URL: web.snauka.ru/issues/2015/02/46539.

14. Пат. 2155827 РФ, МПК: 7С 25D 5/06 А. Устройство для электролитического нанесения покрытий / И.А. Спицын, Ю.А. Захаров; заявитель и патентообладатель ФГОУ ВПО "Пензенская государственная сельскохозяйственная академия" (RU). № 99115796/02, заявл. 16.07.1999; опубл. 10.09.2000, Бюл. № 25. – 8 с.

References

1. Zakharov Yu.A. Sovershenstvovanie tekhnologii vosstanovleniya posadochnykh otverstiy korpusnykh detaley protochnym elektroliticheskim tsinkovaniem [Improvement of technology of restoration of landing openings of case details flowing electrolytic galvanizing]: dis. ... kand. tekhn. nauk: 05.20.03: zashchishchena 20.12.01: utv. 26.04.02. Zakharov Yuriy Al'bertovich. Penza, 2001. 170 p.
 2. Zaharov Yu.A., Remzin E.V., Musatov G.A. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2014, №4 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N4y2014/2584.
 3. Zaharov Yu.A., Spicyn I.A., Remzin E.V., Musatov G.A. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2014, №4 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N4y2014/2676.
 4. Schwarz Guenter, K. Oberflaeche Surface. 1984. 25. №6. pp.165.
 5. D'Angelo, M.P. Plat and Surface Finish. 1986. 73. №9. pp.20.
 6. Zakharov Yu. A., Rylyakin E. G., Semov I. N. Molodoy uchenyy. 2014. №17. pp. 58-62.
 7. Zakharov Yu.A., Rylyakin E.G., Semov I.N. Aktual'nye voprosy sovremennoy nauki. Nauchnyy zhurnal. № 4 (4). 2014. pp. 11-16.
 8. Zaharov Yu.A., Remizov E.V., Musatov G.A. Molodoy uchenyj. 2014. №19. pp. 202-204.
 9. Zaharov Yu.A., Remizov E.V., Musatov G.A. Molodoy uchenyj. 2015. №1. pp. 66-68.
 10. Zaharov Yu.A., Spicyn I.A., Remzin E.V., Musatov G.A. Modeli, sistemy, seti v ehkonomie, tekhnike, prirode i obshchestve. 2014. №4(12). pp. 99-104.
 11. Zaharov Yu.A., Spicyn I.A., Remzin E.V., Musatov G.A. Modeli, sistemy, seti v ehkonomie, tekhnike, prirode i obshchestve. 2014. №4(12). pp. 105-111.
 12. Zaharov Yu.A., Musatov G.A. Sovremennye nauchnye issledovaniya i innovacii. 2015. № 2 URL: web.snauka.ru/issues/2015/02/46872.
 13. Zaharov Yu.A., Musatov G.A. Sovremennye nauchnye issledovaniya i
-



innovacii. 2015. № 2 URL: web.snauka.ru/issues/2015/02/46539.

14. Pat. 2155827 RF, МПК: 7С 25D 5/06 А. Ustroystvo dlya elektroliticheskogo nanoseniya pokrytiy [The device for electrolytic drawing coverings] I.A. Spitsyn, Yu.A. Zakharov; zayavitel' i patentoobladatel' FGOU VPO "Penzenskaya gosudarstvennaya sel'skokhozyaystvennaya akademiya" (RU). № 99115796/02, zayavl. 16.07.1999; opubl. 10.09.2000, Byul. № 25. 8 p.