

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ЖИДКОСТНОГО БЕЗЭЛЕКТРОЛИЗНОГО МЕТОДА ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Жидкостные безэлектролизные процессы химико-термической обработки, как было показано нами ранее /1/, а также работами других авторов /2,3/, протекают электрохимическим путем. В данной работе на основе обобщения накопившегося экспериментального материала по насыщению в жидких средах изложены основные теоретические принципы жидкостного безэлектролизного метода насыщения, осуществляемого в солевых расплавах с дозавками порошкообразных веществ.

Изучение электрохимических свойств расплавов солей показывает их принадлежность к классу электролитов, составляющие которых находятся в виде ионов. Известно, что жидкость вблизи температуры кристаллизации по своей структуре и свойствам ближе к твердому телу, чем к газу /4/. Это позволяет сделать вывод об упорядоченном расположении ее частиц в зависимости от тех же сил связи, что и в твердом теле. Распространение теории совершенных ионных растворов /5/ на расплавленные соли не дает возможность описать поведение реальных расплавов, поскольку эта теория не учитывает ни электростатических особенностей каждого иона, ни наличия в расплаве ковалентной связи. Эта связь позволяет подразделить атомные катионы расплава на две группы. К первой группе относятся катионы натрия, магния, кальция, марганца, железа и др. - (K_1^{n+}) , связь которых с анионами кислорода, хлора и фтора носит преимущественно ионный характер. Ко второй принадлежит катионы кремния, фосфора, алюминия, бора и т.п. - (K_2^{m+}) , имеющих большую величину энергии ковалентной связи с анионами кислорода, хлора и фтора. Катионы этой группы относят к виду сеткообразующих. Ковалентная связь проявляется в образовании сложных анионов типа $(K_{(2)X}O_y)^{z-}$, устойчивость которых зависит от окружающих их катионов Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} и т.п. /4/.

Более точное представление о поведении смеси расплавленных солей дает понятие о микронеоднородности, примененное О.А.Есиным при рассмотрении свойств силикатных расплавов /6/, которое

учитывает особенности каждого иона. Согласно этому представлению расплав представляет собой микронеоднородный электролит, состоящий из простых катионов первой группы и анионов (кислорода, хлора, фтора и др.), а также сложных комплексных анионов $(K_{(2)X}O_y)^{-}$, устойчивость которых зависит от природы K_I^{n+} . При этом катионы K_I^{n+} , анионы O^{2-} , Cl^- , F^- и $(K_{(2)X}O_y)^{-}$ образуют группировки, встречающиеся, как правило, чаще, чем по закону случая. Следовательно, электропроводность в расплавленных солях обеспечивается, главным образом, подвижностью катионов K_I^{n+} .

Электролитическая природа расплавов солей позволяет рассматривать их взаимодействие с твердыми веществами при безэлектролитном насыщении как электрохимическое.

При погружении в расплав двух электрохимически неоднородных веществ (B_1 и B_2) между электролитом и каждым из веществ устанавливается свой равновесный потенциал, величина которого зависит от температуры, природы веществ и электролита. Чем больше работа выхода ионов взятого вещества в расплав, тем больший отрицательный потенциал оно принимает, и наоборот. При этом осуществляется перенос и восстановление ионов более электроотрицательного вещества (например, B_1) на поверхности менее электроотрицательного (B_2) /3/ и образование диффузионного слоя, если это возможно по диаграмме состояния взятых компонентов. Наличие контакта между B_1 и B_2 изменит установившуюся скорость переноса массы. Вследствие различного количества остаточных электронов в B_1 и B_2 они перетекают от более электроотрицательного к менее электроотрицательному веществу, что нарушает равновесие между веществами и расплавом. Уменьшение числа остаточных электронов на поверхности B_1 сдвинет равновесный электродный потенциал этого вещества в положительную сторону и вызовет дополнительный выход B_1^{n+} в расплав. Избыточная концентрация электронов на поверхности B_2 также сместит его равновесный электродный потенциал (только в отрицательную сторону), тормозя выход ионов B_2^{n+} в расплав и обеспечивая восстановление ионов расплава и B_1 на поверхности B_2 .

Таким образом, при контакте двух электрохимически неоднородных веществ в электролите функционирует гальванический элемент типа:

V_1
(анод)

Электролит
(расплав)

V_2
(катод)

Более электроотрицательное вещество, на поверхности которого протекает анодный процесс, названо анодным активизатором. Следует отметить, что интенсивность окислительно-восстановительного процесса при наличии контакта между веществами значительно превосходит интенсивность этого процесса без контакта и зависит, главным образом, от разности значений равновесных электродных потенциалов веществ.

Для сопоставления окислительно-восстановительной активности веществ в электролите нами применен ряд напряжений, в котором каждый предшествующий член ряда (слева направо) заряжается положительно при контакте с любым последующим:

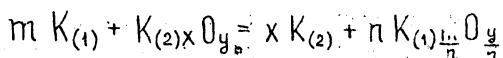
(+) $V_1, V_2, V_3 \dots V_n$ (-)

В ряду откладываются значения равновесных потенциалов различных веществ, измеренные относительно выбранного электрода сравнения в конкретных условиях (электролит, температура, давление).

Степень смещения электродных потенциалов веществ, составляющих гальванический элемент, оценивается путем построения поляризационных диаграмм, связывающих потенциал с плотностью тока, протекающего через границу раздела вещество-расплав.

Характерным для процессов насыщения из жидких сред является применение порошкообразных веществ в качестве анодных активизаторов. Площадь поверхности этих веществ значительно превышает площадь обрабатываемой поверхности, что обуславливает протекание анодного процесса с минимальным перенапряжением. Поэтому смещением электродного потенциала анодного активизатора в процессе работы гальванических пар практически можно пренебречь. Следовательно, интенсивность жидкостных безэлектролизных процессов насыщения определяется, главным образом, скоростью протекания катодной реакции, обеспечивающей образование атомов насыщающего элемента. В процессе насыщения на катоде преимущественно восстанавливаются катионы первой группы (K_1^{n+}), а на аноде - сложные комплексные анионы ($K_{(2)x}O_y$)^{z-} с образованием окисла и выделением атомарного кисло-

рода, который адсорбируется анодным веществом, образуя с его составляющими окислы. Не исключается также возможность непосредственного восстановления этих окислов на катоде. Восстановленные атомы (K_I) химическим путем восстанавливают атомы насыщающего элемента или атомы анодного вещества из их окислов:



Интенсивность протекания катодного процесса зависит от соотношения площадей анодного активизатора и обрабатываемой поверхности. Уменьшение размера частиц порошкового вещества (увеличение площади его поверхности) обуславливает протекание катодного процесса с минимальным перенапряжением.

Однако уменьшение размера порошковых частиц должно иметь определенный предел, поскольку увеличение площади контакта анодного активизатора с расплавом обуславливает и наиболее быстрое их растворение. А в случае если порошковое вещество не содержит насыщающего элемента, то возможно даже изменение вида насыщения.

Интенсификация катодного процесса может быть достигнута за счет увеличения концентрации порошкового вещества, что в свою очередь также увеличивает площадь поверхности анода. Следует заметить, что при этом уменьшается расстояние между частичками анодного вещества в расплаве и создаются условия для более компактного их распределения в объеме электролита.

Следовательно, интенсивность протекания катодной реакции зависит:

- а) от разницы значений равновесных электродных потенциалов насыщаемого элемента и порошкового вещества;
- б) от характера поляризационных кривых анода и катода;
- в) от величины частиц анодного вещества и концентрации его в расплаве.

Варьируя вышеуказанные факторы, можно регулировать количество насыщающих атомов на поверхности катода, тем самым задавая необходимый фазовый состав или поверхностную концентрацию насыщающего элемента в диффузионном поле.

Для нормального протекания электродных реакций порошковые вещества - анодные активизаторы должны отвечать следующим требо-

ваниям:

- 1) обладать большей электроотрицательностью по отношению к насыщаемым материалам и образующимся диффузионным покрытиям;
- 2) обладать малой степенью поляризуемости в данном электролите при конкретной температуре насыщения;
- 3) иметь температуру плавления, превышающую рабочую температуру процесса насыщения;
- 4) удельный вес их должен быть близок к удельному весу электролита, что создает условия для равномерного распределения анодного активизатора по всему объему ванны. В обратном случае равномерное распределение может быть достигнуто путем варьирования температуры процесса и состава электролита;
- 5) обладать полной или частичной электронной проводимостью.

Однако даже выполнение этих требований во многих случаях не обеспечивает высокую интенсивность протекания процессов насыщения. Поэтому интенсификация жидкостных процессов в некоторой степени может быть решена, по меньшей мере, двумя путями. Во-первых, за счет использования анодных активизаторов, содержащих насыщающий элемент. Это обеспечивает образование в расплаве ионов низкой валентности, которые либо непосредственно восстанавливаются на катоде при малом перенапряжении, либо требуют для своего восстановления меньшего количества восстановившихся ранее катионов $K(I)^{n+}$. Во-вторых, жидкостные процессы можно интенсифицировать путем синтеза анодных активизаторов. Синтезировать их с образованием механической смеси или спеканием конгломерата нецелесообразно, так как заметного увеличения интенсивности насыщения не происходит вследствие усреднения электродных потенциалов составляющих веществ.

По нашему мнению, синтез анодных активизаторов необходимо проводить выплавкой "активных" лигатур, которые содержат в своем составе Mg, Al, B, Mn, Si, Ti, Ca, имеющих высокую свободную энергию образования окислов, и металлы с низкой температурой плавления окислов. Состав выплавляемых лигатур должен соответствовать стехиометрическому соотношению элементов химического соединения согласно диаграмме состояния выбранной системы. Это позволяет получить новые анодные активизаторы с соответствующими электрохимическими свойствами. Как правило, такие соединения легко измельчаются, что облегчает получение частичек необходимого

размера.

В заключение следует отметить открывающиеся возможности по повышению эксплуатационных характеристик формирующихся диффузионных покрытий путем их микролегирования, которое осуществляется электрохимическим восстановлением насыщающего элемента и металла анодного вещества из их оксидов. Таким же путем могут быть получены и различные комплексные диффузионные покрытия.

Л и т е р а т у р а

1. Ляхович Л. С., Косачевский Л. Н., Долманов Ф. В., Крукович М. Г. МИТОМ, № 2, 1972.
2. Илющенко Н. Г., Анфиногенов А. И., Корнилов Н. Д. В сб. "Труды 3-го Всесоюзного съезда по физической химии и электрохимии расплавленных солей и шлаков". Свердловск, 1966.
3. Илющенко Н. Г., Анфиногенов А. И., Беляева Г. И., Плотникова А. Ф., Корнилов Н. И. В сб. "Жаростойкие и теплостойкие покрытия", "Наука", 1969, 105-120.
4. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. "Металлургия", 1966.
5. Темкин М. И. ЖФХ, 105, 1946.
6. Есин О. А. "Изв. АН СССР", ОХН, 6, 561, 1948.