

УДК 621.357:669.24

ПОСЛЕЭЛЕКТРОЛИЗНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ХРОМА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РАЗМЕРНОЙ ОБРАБОТКЕ НИКЕЛЬХРОМОВОГО СПЛАВА ЖС6У

В. В. Саяпова

vilija08@mail.ru

ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет» (УГАТУ)

Поступила в редакцию 12.01.2013

Аннотация. Исследовалось анодное растворение хрома при электрохимической размерной обработке никель-хромового сплава ЖС6У. Выявлено, что природа электролита влияет на то, в какой степени окисления растворяется хром: в нитратных электролитах хром ионизируется только в шестивалентной форме, в электролитах на основе хлорида натрия хром растворяется как в шестивалентной, так и в трехвалентной форме. Установлено, что в электролитах на основе нитрата натрия шестивалентный хром преимущественно находится в растворе, при анодной обработке в 15%NaCl хром (III) накапливается в шламе. С увеличением количества пропущенного электричества во всех электролитах увеличивается концентрация ионов хрома.

Ключевые слова: электрохимическая обработка; электролит; хромат-ионы; количество электричества, шлам.

При поляризации высокими плотностями тока весьма интересно выявить, каким образом осуществляется ионизация отдельных компонентов сплавов, и определить, в виде каких соединений находятся компоненты в растворенном виде и в шламе. Кроме того, анализ электролита на содержание в нем компонентов сплавов позволяет судить о том, равномерно или селективно происходит анодное растворение сплавов [1, 2]. Результаты анализа способствуют, таким образом, раскрытию механизма анодных процессов при высоких плотностях тока.

В связи с этим проводили исследования по изменению концентрации хрома в различных электролитах после электрохимической размерной обработки (ЭХО) никельхромового сплава ЖС6У. В исследуемом сплаве содержание легирующего компонента хрома составляет 8,75 %. В процессе электролиза электролит претерпевает изменения: с увеличением количества пропущенного электричества через систему катод–инструмент–электролит–анод в электролите накапливаются продукты анодных и катодных реакций, вторичных химических реакций (растворимые и нерастворимые), оказывающие влияние на основные параметры ЭХО и ухудшающие, как правило, технологические показатели процесса. Накопление токсичного шестивалентного

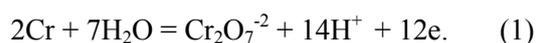
хрома в растворе в результате анодной обработки никельхромовых сплавов приводит к ухудшению технологических характеристик ЭХО, а также к нежелательным экологическим последствиям, приводящим к нарушению норм техники безопасности и охраны окружающей среды [3, 4]. Отработанные электролиты после ЭХО никельхромовых сплавов содержат Cr(VI) до 3 г/л, большее количество токсичного шестивалентного хрома выявляется в промывных водах. Шлам после отделения раствора также токсичен вследствие накопления в нем ионов Cr(VI) в адсорбированном состоянии. Поэтому необходимо исследовать динамику накопления ионов Cr (III) и Cr (VI), входящих как в раствор, так и в шлам.

Анодное растворение сплава ЖС6У проводили в условиях, имитирующих реальный процесс ЭХО. Применялась специальная установка, представляющая собой ячейку из органического стекла, где между анодом и катодом с помощью индикатора часового типа устанавливался межэлектродный зазор, через который с определенной скоростью прокачивался электролит методом вытеснения сжатым воздухом. Необходимая скорость прокачки создавалась изменением давления в системе.

Электрохимическая размерная обработка жаропрочного сплава ЖС6У проводилась в раз-

личных электролитах: 8%NaNO₃; 15%NaNO₃; 15%NaNO₃+5%NaCl; 15%NaCl. Химический состав шламов после ЭХО сплава ЖС-6У исследовался рентгеноспектральным методом на электронном микроскопе JSM-64901LV фирмы JEOL (Япония). Концентрацию хрома в электролитах после электрохимической обработки определяли по стандартным методикам [5] на фотоколориметре КФК-2-УХЛ4.2 и на атомно-абсорбционном спектрофотометре АА-6800 фирмы Shimadzu с пламенным атомизатором.

Ранее было показано влияние хрома на высокоскоростное анодное растворение жаропрочных сплавов на никелевой основе [2, 6], поэтому интересно проследить, в какой форме и в каком количестве накапливается хром при электрохимической размерной обработке сплава ЖС6У. В процессе ЭХО никельхромовых сплавов в растворах солей хлорида и нитрата натрия ионы хрома(VI) растворяются по реакции:



Известно, что в водном растворе существующее равновесие между хромат- и бихромат-ионами в кислой среде смещается в сторону образования $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$, а в щелочной – в сторону CrO_4^{-2} . Так как при ЭХО никельхромовых сплавов используются нейтральные растворы солей, рН которых увеличивается по мере проработываемости, то в электролитах токсичный шестивалентный хром присутствует в виде хромат-ионов CrO_4^{-2} .

При электрохимической размерной обработке никельхромовых сплавов хром может переходить в раствор не только в шестивалентной, но и в трехвалентной форме. Поэтому было проведено исследование по определению концентрации хрома при анодной обработке никель-хромового сплава ЖС6У в электролитах в разных степенях окисления. С этой целью ионы трехвалентного хрома окислялись до шестивалентного состояния персульфатом аммония, и в растворе, и в шламе определялась общая концентрация хрома при количестве пропущенного электричества ($Q = 3 \text{ А}\cdot\text{ч/л}$). Результаты исследований приведены в табл. 1. Наибольшая концентрация хрома обнаружена после ЭХО сплава в 15%NaCl. Установлено, что чем больше скорость анодного растворения [6], тем больше концентрация хрома в электролитах.

Выявлено, что природа электролита влияет не только на выходные параметры электрохимической обработки исследуемого сплава, но и

на то, в какой степени окисления растворяется хром. Как видно из рис. 1, в нитратных электролитах хром из сплава ионизируется только в шестивалентной форме, в электролитах на основе хлорида натрия хром растворяется как в шестивалентной, так и в трехвалентной форме.

Таблица 1
Скорость съема ЭХО сплава ЖС6У и изменения концентрации хрома общего в различных электролитах

Электролит	8%NaNO ₃	15%NaNO ₃	15%NaNO ₃ +5%NaCl	15%NaCl
W, мм/мин	0,4	0,55	0,64	0,8
C _{Cr(общ)} , г/л	0,052	0,067	0,075	0,084

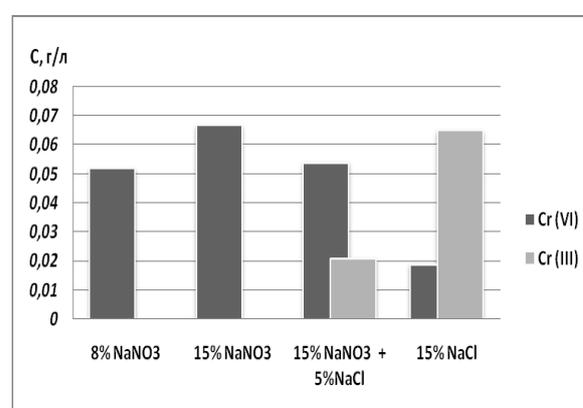


Рис. 1. Изменения концентрации Cr(VI) и Cr(III) в различных электролитах

Ввиду того, что хром может находиться как в растворе, так и в шламе в виде гидроксидов или в адсорбированном состоянии, пробы отбирались в растворе при отделении шлама и в электролите, который подкислялся кислотой с одноименным ионом для полного перевода шлама в раствор. В таком подкисленном электролите определялась общая концентрация хрома как в трехвалентном, так и в шестивалентном состоянии. Выявлено, что после электрохимической обработки сплава ЖС6У в электролитах на основе нитрата натрия хром преимущественно находится в растворе, при анодной обработке в 15%NaCl хром накапливается в шламе (рис. 2).

Для исследования динамики изменения количества шлама, образованного после ЭХО жаропрочного сплава ЖС6У в различных электролитах проводили осаждение шламов (время осаждения 24 ч, объем электролита 500 мл).

Как видно из табл. 2, после ЭХО в 15% NaCl шлама образуется в 3 раза больше, чем в нитратных электролитах. Это связано не только

с тем, что в электролитах на основе хлорида натрия жаропрочные никельхромовые сплавы хорошо растворяются и образуют много шлама, который содержит оксиды и гидроксиды основных компонентов сплава, таких как никель, кобальт, железо, титан, алюминий. В электролитах на основе хлорида натрия хром растворяется преимущественно в трехвалентной форме, который также накапливается в шламе в виде $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ($\text{IP}_{\text{Cr}(\text{OH})_3} = 6,3 \times 10^{-31}$). Повышение концентрации шлама в электролите при рабочем зазоре меньше 0,3–0,4 мм нарушает стабильность процессов анодной обработки. Как правило, величина допустимой зашламленности электролита в зависимости от величины межэлектродного зазора колеблется в пределах 6–15 г/л. При анодной обработке никельхромовых сплавов типа ЖС в электролитах на основе хлорида натрия высокая зашламленность ухудшает качество обработки, снижает скорость съема.

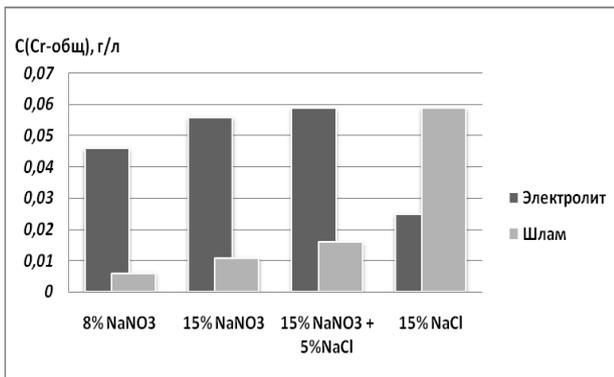


Рис. 2. Изменения концентрации хрома в растворе и в шламе

Таблица 2
Количество шлама, образованного после ЭХО сплава ЖС-6У в различных электролитах

Электролит	8%NaNO ₃	15%NaNO ₃	15%NaNO ₃ +5%NaCl	15% NaCl
V _{раствора} , мл	460	450	420	380
V _{шлама} , мл	40	50	80	120

Выявлено, что природа электролита влияет не только на выходные параметры электрохимической обработки, но и на внешний вид, структуру и скорость осаждения шлама. Шлам, образующийся после ЭХО жаропрочных сплавов на основе нитрата натрия коллоидный, темно-зеленого цвета, легко осаждается. Совсем по-другому ведет себя шлам, образованный после ЭХО сплава ЖС6У в 15%NaCl: шлам мелкодисперсный, болотно-зеленого цвета, осаждает-

ся очень медленно. В электролитах на основе нитрата натрия основная часть шлама осаждается через 30 мин, после ЭХО сплава в 15%NaCl только через 3 ч достигается максимальное осаждение. Результаты динамики осаждения шлама в различных электролитах приведены на рис. 3

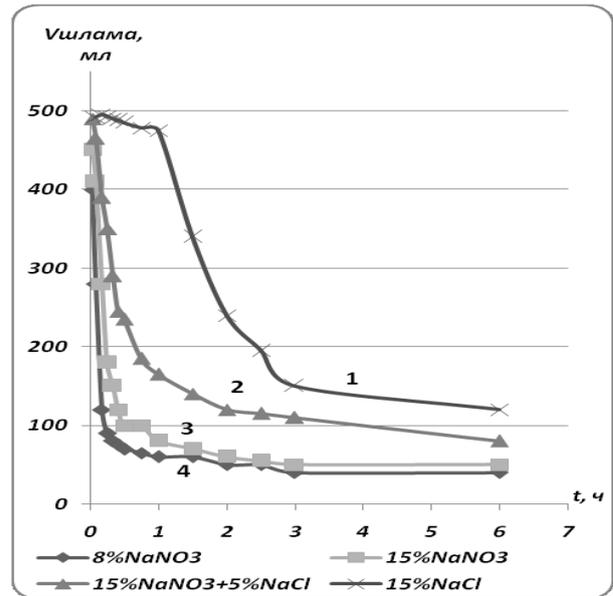


Рис. 3. Динамика осаждения шлама, образованного после ЭХО сплава ЖС6У в различных электролитах:
1 – 15%NaCl;
2 – 15%NaNO₃+5%NaCl;
3 – 15%NaNO₃;
4 – 8%NaNO₃

Отмытый и высушенный шлам исследовали на элементный состав. В табл. 3 приведены результаты рентгеноспектрального анализа шламов после электрохимической размерной обработки никельхромового сплава ЖС6У в различных электролитах.

Таблица 3
Химический состав шламов после электрохимической обработки сплава ЖС6У в различных электролитах, %

	Ni	Cr	Co	W	Ti	Al	O
8%NaNO ₃	38,9	3,1	6,3	4,7	1,5	3,4	34,8
15%NaNO ₃	39,3	3,3	7,5	3,2	1,6	3,5	37,1
15%NaNO ₃ +5%NaCl	41,2	3,5	6,5	3,2	1,7	3,5	37,0
15%NaCl	41,3	5,5	7,4	2,6	2,1	2,5	35,4

Как видно из табл. 3, шламы после ЭХО сплава ЖС6У имеют разнообразный состав. Наибольшее количество хрома обнаружено в

шламе, после электрохимической обработки сплава ЖС6У в 15%NaCl.

Рассмотрим изменение концентрации Cr(VI) в растворе по мере прорабатываемости электролитов. Как видно из рис. 4, во всех электролитах с увеличением количества пропущенного электричества концентрация Cr(VI) возрастает.

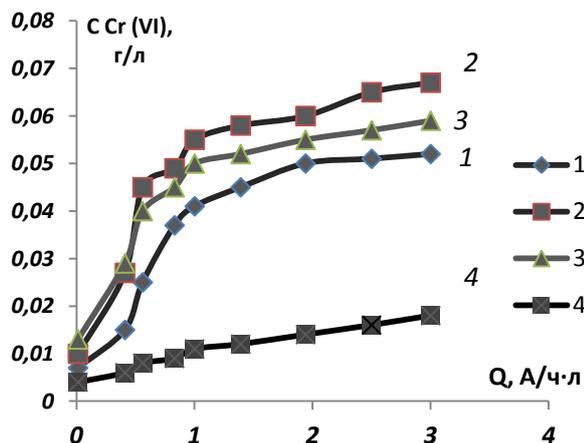


Рис. 4. Изменение концентрации Cr(VI) в растворе при ЭХО сплава ЖС6У в процессе прорабатываемости электролитов:

- 1 – 8% NaNO₃; 2 – 15% NaNO₃;
3 – 15% NaNO₃+5% NaCl;
4 – 15% NaCl

В 15%NaCl концентрация шестивалентного хрома в растворе минимальная, наибольшая концентрация хрома (VI) после поляризации сплава ЖС6У обнаружена в растворе 15% нитрата натрия. При исследовании динамики накопления Cr(VI) в растворе в комбинированном электролите 15%NaCl+6%NaNO₃ выявлено, что с увеличением количества пропущенного электричества концентрация Cr(VI) также возрастает (кривая 3), но значения концентрации ниже, чем в 15%NaNO₃. Отсюда можно сделать вывод, что хром в шестивалентной форме больше растворяется при электрохимической обработке в однокомпонентном 15%-м нитратном электролите, чем в электролитах с добавками хлорида натрия.

На рис. 5 показана динамика накопления ионов хрома(III) входящего как в раствор, так и в шлам после электрохимической обработки никель-хромового сплава ЖС6У в различных электролитах. Как видно из рисунка, с увеличением количества пропущенного электричества происходит увеличение ионов трехвалентного хрома, который больше накапливается в шламе.

Чем больше скорость съема, тем, соответственно, и выше общее содержание ионов хрома(III) в электролитах. Наибольшая скорость съема зафиксирована при электрохимической обработке никель-хромового сплава ЖС6У в 15%NaCl, и концентрация ионов хрома(III) при всех значениях количества пропущенного электричества максимальная в данном электролите. В однокомпонентных нитратных электролитах ионы Cr³⁺ отсутствуют: это обусловлено тем, что в электролитах на основе NaNO₃ идет транспассивное растворение, поэтому хром переходит в раствор в шестивалентном состоянии.

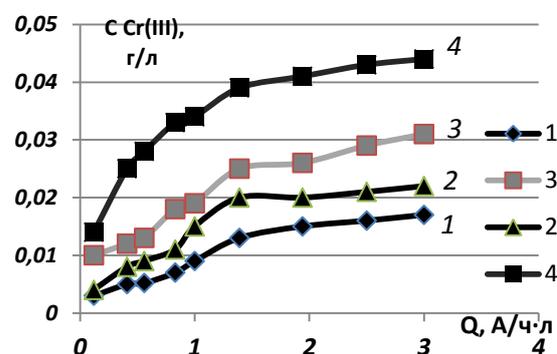


Рис. 5. Изменение концентрации Cr(III) в растворе при ЭХО сплава ЖС6У в процессе прорабатываемости электролитов:

- 1 – 15% NaNO₃+5% NaCl (раствор);
2 – 15% NaNO₃+5% NaCl (шлам);
3 – 15% NaCl (раствор);
4 – 15% NaCl (шлам)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при анодном растворении жаропрочного сплава ЖС6У легирующий компонент хром ионизируется как в шестивалентной, так и в трехвалентной форме в зависимости от природы электролита. При электрохимической размерной обработке никель-хромового сплава ЖС6У в однокомпонентном электролите на основе хлорида натрия наблюдается высокая скорость съема, но образуется большое количество шлама, который трудно осаждается и ухудшает выходные параметры ЭХО. В нитратных электролитах наблюдается увеличение ионов токсичного шестивалентного хрома. Накопление Cr(VI) как в электролите, как и в адсорбированном состоянии в шламе, является экологически неблагоприятным фактором. Как известно, проработанные технологические растворы, содержащие шестивалентный

хром, представляют собой один из наиболее загрязненных и токсичных видов стоков. При решении экологических проблем по очистке электролита от Cr(VI) [4, 7], электрохимическую обработку никельхромовых сплавов типа ЖС рекомендуется проводить в составных электролитах на основе нитрата натрия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кирияк Е. Н., Давыдов А. Д. Анодное растворение сплавов хрома с вольфрамом при высоких плотностях тока // *Электронная обработка материалов*. 1980. № 1. С. 17–20.
2. Амирханова Н. А., Саяпова В. В., Балмасов А. В., Лилин С. А., Пименова Н. И. Сравнительная характеристика высокоскоростного анодного растворения жаропрочных сплавов типа ЖС // *Электронная обработка материалов*. Кишинев: Штиинца, 1997. № 5–6. С. 36–38.
3. Аржитарь О. А., Дикусар А. И., Петренко В. И., Петров Ю. Н. Анодное растворение хрома в нейтральных растворах при высоких плотностях тока // *Электронная обработка материалов*. Кишинев: Штиинца, 1974. № 6. С. 9–14.
4. Амирханова Н. А., Саяпова В. В. Сравнительная характеристика реагентных методов удаления токсичного шестивалентного хрома из электролитов ЭХО // *Экология и промышленность России*. 2013. № 5. С. 42–43.
5. Марченко З. А. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 398 с.
6. Саяпова В. В., Амирханова Н. А., Устюжанина С. В., Гордеев В. Ю. Анодное растворение никельхромового сплава ЖС6У в различных электролитах // *Вестник СГАУ: науч. журн. Самарск. гос. авиац. ун-та*. 2012. Вып. 3 (34), ч. 1. С. 181–186.
7. Смирнов Д. Н., Генкин М. С. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов. М.: Metallurgy, 1980. 196 с.

ОБ АВТОРЕ

Саяпова Вилия Вильдановна, доцент каф. общей химии. Дипл. химик (БГУ, 1980). Канд. техн. наук по технол. электрохим. производств (ИГХТУ, 1993). Иссл. в обл. электрохим. размерной обраб. сплавов и экологич. проблем ЭХО.

METADATA

Title: After electrolyzing changes concentration ion of chromium in electrochemical treatment nickelchromium alloy ZjS6U.

Authors: V. V. Sayapova.

Affiliation: Ufa State Aviation Technical University (UGATU), Russia.

Email: vilija08@mail.ru.

Language: Russian.

Source: Vestnik UGATU (scientific journal of Ufa State Aviation Technical University), vol. 17, no. 4 (57), pp. 76–80, 2013. ISSN 2225-2789 (Online), ISSN 1992-6502 (Print).

Abstract: Studied the anodic dissolution of chromium in electrochemical processing nickelchromium alloy ZjS6U. Revealed that the nature of the electrolyte influences the extent to which the oxidation is dissolved chromium: chro-

mium in nitrate electrolytes ionizes only hexavalent form, electrolytes based on sodium chloride is dissolved in chromium hexavalent and the trivalent form. Found that in electrolytes sodium nitrate based primarily hexavalent chromium in solution, the anodic treatment in 15%NaCl chromium (III) is accumulated in the sludge. As the number of the missing electricity in all the electrolytes increases the concentration of chromium ions.

Key words: electrochemical treatment; electrolyte; concentration; ion; chromium; the amount of electricity; sludge.

References (English transliteration):

1. E. N. Kipriyak and A. D. Davidov, "Anodic dissolution of alloys from chrome with tungsten at high solidity of current," (in Russian), *Elektronnaya Obrabotka Materialov*, no. 1, pp. 17–20, 1980.
2. N. A. Amirhanova, V. V. Sayapova, A. V. Balmasov, S. A. Lilin, and N. I. Pimenova, "Comparative description of high-speed anodic dissolution of heat-resistant alloys type H-RA₂" (in Russian), *Elektronnaya Obrabotka Materialov*, no. 5–6, pp. 36–38, 1997.
3. O. A. Argintar, A. I. Dikusar, V. I. Petrenko, and U. N. Petrov, "Anodic dissolution of chrome in neutral solution at high solidity of current," (in Russian), *Elektronnaya Obrabotka Materialov*, no. 6, pp. 9–14, 1974.
4. N. A. Amirhanova and V. V. Sayapova, "Comparative description of reagent methods of moving off toxic hexavalent chrome from electrolytes E-ChT," (in Russian), *Ecologiya i Promyshlennost v Russii*, no. 5, pp. 42–43, 2013.
5. Z. A. Marchenko, *Photometrical Determination of Elements*, (in Russian). Moscow: Mir, 1971.
6. V. V. Sayapova, N. A. Amirhanova, S. V. Ustuganina, and V. U. Gordeev, "Anodic dissolution of nickel-chrome alloy H-RA6U in different electrolytes," (in Russian), *Vestnik SSAU* (scientific journal of Samar State Aviation University), no. 3 (34), part 1, pp. 181–186, 2012.
7. D. N. Smirnov and M. S. Genkin, *Wastewater purification in process of treatment metals*, (in Russian). Moscow: Metallurgiya, 1980.

About author:

Sayapova, Vilija Vildanovna, Prof., Dept. of Chemistry. Dipl. chemist (Bachkir State Univ., 1985). Cand. of Tech. Sci. (ICHTU, 1993).