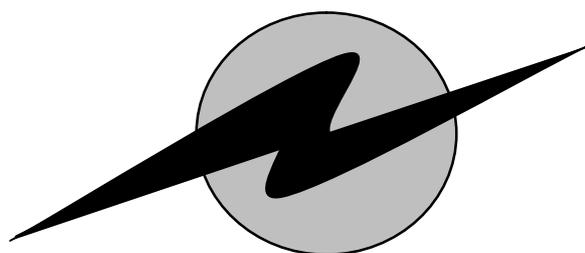


**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ  
размерная обработка  
металлов и сплавов.**

*Проблемы теории и практики*



Иваново 2006

УДК 621.9.047

Электрохимическая размерная обработка металлов и сплавов. Проблемы теории и практики: Монография/О.И.Невский, В.М. Бурков, Е.П.Гришина, Е.Л.Гаврилова, А.В.Балмасов, А.В.Носков, М.Г.Донцов. ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2006, 282 с.

В монографии представлен ряд наиболее интересных проблем в области теории и практики анодного растворения металлов и сплавов применительно к различным технологическим процессам, разрабатываемых в Ивановском государственном химико-технологическом университете и Институте химии растворов РАН в 1985-2005 гг.

В первой главе монографии показана взаимосвязь различных по природе анодных процессов и возможность их изучения и трактовки экспериментальных данных с единых позиций, учитывающих влияние физико-электрических свойств пленок, формируемых на поверхности при анодной поляризации.

Глава II, III и VI посвящены подробному и системному анализу анодного поведения различных металлов и сплавов применительно к процессам электрохимического формообразования, достижения высокого качества обрабатываемой поверхности. В главах IV и V приведены примеры использования методов математического моделирования и фрактальной геометрии в теории и практическом применении процессов электрохимического растворения.

Экспериментальные данные и их обсуждение в главе VII убедительно показывают, что концепция единой природы анодных процессов (а в перспективе анодных и катодных) является весьма плодотворной и, в конечном итоге, может привести к созданию новых технологических решений.

Принимая во внимание интерес к анодным процессам и электрохимическому формообразованию, в частности, который обусловлен появлением новых труднообрабатываемых материалов и изделий, схем формообразования и оборудования нового поколения, данную работу следует считать актуальной и своевременной.

Монография представляет интерес для специалистов-практиков, аспирантов и студентов электрохимических специальностей.

# ГЛАВА I

## АНОДНАЯ ОБРАБОТКА АЛЮМИНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ПОЛЯРИЗАЦИИ

**Невский О.И., Гришина Е.П.**

Анодная обработка поверхности металлов и сплавов является достаточно сложным разделом электрохимии как в теоретическом, так и в прикладном плане [1, 2]. Поэтому выбор методов исследования, их сочетание является важным фактором в последующей интерпретации экспериментальных данных.

В настоящей главе рассмотрен вопрос об особенностях анодной обработки алюминия в различных условиях поляризации, при этом в качестве методов изучения процессов выбрано сочетание обычно используемых электрохимических методик исследования со структурно-чувствительными: импедансной спектроскопией и фотоэлектрической поляризации. Как будет показано далее, это позволило не только подойти к решению задач ряда теоретических проблем, но и практически реализовать некоторые теоретические положения.

В работах [1, 2] подчеркивается, что теория анодной обработки металлов должна рассматривать явления анодно-анионной активации (ААА), питтингообразования, пассивации, транспассивного растворения в их взаимосвязи и единстве.

Именно такая концепция общности природы различных анодных процессов была принята нами, чтобы показать возможность их описания с помощью одних и тех же электрофизических параметров, в том числе параметров эквивалентной электрической цепи переменного тока изучаемой системы алюминий – поверхностная пленка – электролит. В свою очередь, использование электролитов различного анионного состава в сочетании с

комплексом методик для изучения поверхностных пленок позволило обосновать трактовку того или иного элемента эквивалентной схемы. В данной работе приводятся результаты исследований свойств системы алюминий – поверхностная пленка – электролит для случаев, когда режимы анодной поляризации и составы применяемых электролитов были существенно различны и зависели от целей анодной обработки алюминия, а именно для случаев травления и высокоскоростного растворения алюминия, а также его оксидирования. В качестве основного применен метод импедансной спектроскопии [3].

## **1. УСТАНОВЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКОГО СМЫСЛА ПАРАМЕТРОВ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЦЕПИ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА**

Вопрос о физической сущности параметров эквивалентной электрической цепи требует особого внимания, т.к. правильная их трактовка позволяет не только объяснить уже известные явления, но и обоснованно подойти в дальнейшем к выбору состава рабочей среды и режимов анодной обработки металлов, т.е. перейти к практической реализации результатов научных исследований.

На основании результатов измерения частотной зависимости реактивной ( $C$ ) и активной ( $R$ ) составляющих электрохимического импеданса системы алюминий – поверхностная пленка – электролит были построены годографы импеданса для алюминия, обработанного в различных растворах (рис.1). Анализ формы годографов показывает, что в области высоких частот переменного тока они имеют форму полуокружности, переходящей в прямую линию в низкочастотной области (до 1 кГц). Линейный участок и неполная окружность свидетельствуют о протекании на электроде процессов с диффузионно-кинетическими ограничениями [4, 5]. Центры по-

полуокружностей находятся ниже действительной оси абсцисс (за исключением случая обработки в растворе хлорида натрия), что характерно для систем, обладающих диэлектрическими свойствами [3, 6]. Полуокружности имеют различную кривизну, а следовательно, диэлектрические свойства исследуемой системы зависят от условий обработки. Увеличение радиуса и спрямление полуокружности свидетельствует о росте диффузионных ограничений [7].

Из изложенного выше следует, что эквивалентная электрическая цепь переменного тока (ЭЭЦ) в качестве основного элемента должна содержать диффузионный импеданс  $W$  (импеданс Варбурга), отражающий диффузионные ограничения в слое диэлектрика на поверхности электрода. Учитывая, что формируемая оксидная пленка на алюминии состоит из пористого наружного и прилегающего к металлу барьерного слоя, а именно последний обладает диэлектрическими свойствами, на основании формы полученного годографа импеданса и литературных данных [3, 8] была выбрана эквивалентная электрическая цепь переменного тока изучаемой системы (рис.2)

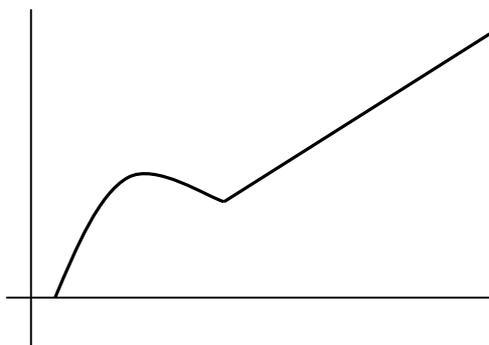


Рис.1. Годографы импеданса системы алюминий–поверхностная пленка–фоновый электролит для образцов фольги, обработанных в электролитах: 1 – NaCl; 2 – NaClO<sub>4</sub>; 3 – NaCl + NaClO<sub>4</sub>

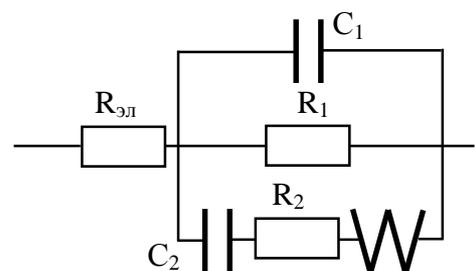


Рис. 2. Эквивалентная электрическая цепь изучаемой системы металл – поверхностная пленка – фоновый электролит

Порядок расчета параметров эквивалентной схемы описан в работе [9].

В табл. 1 приведены рассчитанные значения элементов ЭЭЦ и типа проводимости (метод фотоэлектрополяризации) поверхностных пленок, сформированных при различных условиях анодной поляризации.

Таблица 1

Характеристики поверхностной пленки на алюминии А999, подвергнутом различной обработке\*

| Вид анодной обработки<br>алюминиевого<br>электрода   | Значения параметров эквивалентной схемы |                            |                                |                                | Тип<br>проводимости<br>поверхностной<br>пленки, $V_{ФЭП}$ |
|--|---|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---|
|  | $W$ ,<br>$Ом \cdot см^2 \cdot с^{-1/2}$ | $R_1$ ,<br>$Ом \cdot см^2$ | $C_1$ ,<br>$мкФ \cdot см^{-2}$ | $C_2$ ,<br>$мкФ \cdot см^{-2}$ |   |
| Исходная воздушно-окисленная оксидная пленка (после механического шлифования)  | 8135                                    | $\rightarrow \infty$       | 0,76                           | 4,8                            | p –   |
| Отжиг исходного воздушно-окисленного образца в атмосфере аргона.<br>$T = 575 \text{ } ^\circ\text{C}$ , $\tau = 1 \text{ ч}$ .   | 18150                                   | 3987                       | 0,38                           | 1,1                            | n –   |
| Травление в растворе NaCl.<br>$J = 0,8 \text{ А/см}^2$ , $\phi = - 0,25 \text{ В}$ .   | 65                                      | $\rightarrow \infty$       | 28,1                           | 29,3                           | p –   |
| Высокоскоростное растворение в растворе NaCl.<br>$J = 4,0 \text{ А/см}^2$ , $\phi = + 1,55 \text{ В}$ .                          | 200                                     | $\rightarrow \infty$       | 7,8                            | 30,0                           | p –   |
| Оксидирование травленного в NaCl образца до $U = 460 \text{ В}$ , раствор борнокислый.   | 14062                                   | 2018                       | 0,11                           | 5,9                            | p –   |
| Обработка в горячей воде травленной в NaCl поверхности алюминия.<br>$T = 100 \text{ } ^\circ\text{C}$ , $\tau = 3 \text{ мин}$ . | 171                                     | $\rightarrow \infty$       | 1,15                           | 19,5                           | p –   |

\* j – плотность тока; t – температура;  $\tau$  - время;  $\phi$  - потенциал; U – напряжение.

Сопоставление значений этих характеристик позволило предположить физическую сущность каждого из элементов эквивалентной электрической цепи.

Анализ значений  $W$  в зависимости от вида обработки алюминия и его поверхности показывает, что импеданс Варбурга характеризует процесс переноса катионов алюминия в поверхностной пленке. Действительно, при переходе от исходного воздушно-окисленного оксида к пленке, сформированной в процессе травления или интенсивного растворения,  $W$  резко снижается, что необходимо для обеспечения заданного ионного тока (потока катионных вакансий). Снижение  $W$  происходит, по-видимому, в результате образования в поверхностной пленке алюминиевого электрода очагов с повышенной ионной проводимостью вследствие насыщения поверхностного оксида  $Cl^-$  - ионами, изменения дефектности его структуры и достижения энергии активации ионной проводимости (напряженности электрического поля в пленке).

Увеличение значения  $W$  в результате кипячения в воде травленого алюминия подтверждает предполагаемую физическую сущность этого элемента ЭЭЦ, которая согласуется с выводами работы [10] о том, что обработка в горячей воде способствует уменьшению числа переноса катиона алюминия в пленке вследствие гидратации оксида.

Сопротивление  $R_1$ , по-видимому, характеризует, согласно принятой эквивалентной схеме замещения, процесс, параллельный движению катионов металла в пленке, а именно электронный перенос в рассматриваемой электрохимической системе. Это следует из сопоставления характеристик исходной воздушно-окисленной пленки и модифицированной в результате отжига в атмосфере аргона. После такого отжига происходит смена знака фото-отклика  $V_{ФЭП}$  с положительного (p – тип проводимости) на отрицательный (n – тип проводимости), т.е. в объеме оксида начинают

преобладать анионные вакансии, вероятно, вследствие термодиффузии кислорода из анионной подрешетки в окружающую среду или в глубь металла. Анионный перенос при этом облегчен, одновременно снижается сопротивление движению сопряженных с анионными вакансиями квазисвободных электронов. Возможно, сопротивление  $R_1$  может являться одной из характеристик коррозионной устойчивости анодно сформированной поверхностной пленки в фоновом растворе при наложении на изучаемый объект переменного напряжения малой величины, что также позволяет судить об изменениях свойств пленки в процессе ее образования, при различных воздействиях на нее. При этом значение величины  $W$  (сопротивление катионному переносу) должно возрастать.

Перейдем к рассмотрению емкостных составляющих импеданса. Емкость  $C_1$ , наряду с емкостью двойного электрического слоя (д.э.с.) включает емкость пленки, причем как пористой, так и плотной (барьерной) ее части. Это следует из факта

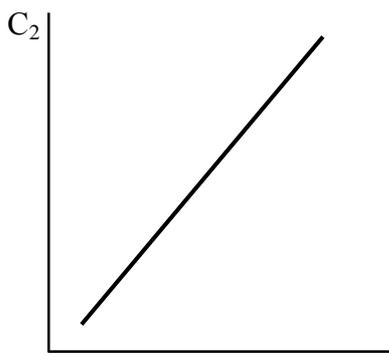


Рис. 3. Корреляционное соотношение между  $C_2$  и  $S_{уд}$  для алюминиевой фольги, травленной в хлоридсодержащих электролитах

снижения значения  $C_1$  после обработки образца в горячей воде, когда гидратации и утолщению подвергается в первую очередь именно верхний (пористый) слой пленки. Также имеет место очевидная взаимосвязь величины  $C_1$  и толщины барьерного слоя. Емкость  $C_2$  резко возрастает при травлении поверхности алюминия и

снижается при формировании оксида, причем наибольшие изменения  $C_2$  происходят в результате травления. Так, при травлении алюминия в хлоридсодержащих растворах коэффициент линейной корреляции между величиной  $C_2$  и удельной поверхностью образца  $S_{уд}$ , был не ниже 0,97 (рис.

3). Таким образом, определив параметр  $C_2$ , можно оценить степень растравливания (развитости) обрабатываемой поверхности.<sup>†‡</sup>

Параметр  $C_1$  не имеет такой ярко выраженной взаимосвязи с какими-либо физическими характеристиками обрабатываемой фольги, но аналогичная тенденция иногда прослеживается, что подчеркивает необходимость осторожного подхода к трактовке этого элемента схемы, особенно когда приходится иметь дело с растравленной поверхностью (питтингообразованием).

Параметр  $R_2$  отражает, по-видимому, сопротивление электролита в порах пленки, например, в «резистивном слое» питтинга. Отмывка травленного алюминиевого электрода в азотной кислоте с целью удаления из питтинга продуктов растворения из питтингов приводит к снижению  $R_2$ , в то время как значения остальных элементов схемы не изменяются. Однако значение  $R_2$  существенно ниже сопротивления  $R_1$ , и этот элемент схемы для всех рассмотренных здесь и далее случаев не обсуждается.

Анализ данных, представленных в табл.1, показывает, что параметр  $W$  является комплексной величиной, зависящей, во-первых, от степени дефектности структуры поверхностной пленки; во-вторых, от ее толщины; в-третьих, от степени развитости поверхности, если понимать под этим количество участков поверхности с пониженным сопротивлением ионному (катионному) переносу. Поэтому очевидна необходимость использования комплекса исследовательских методик, взаимодополняющих друг друга, для подтверждения или уточнения физического смысла того или иного ЭЭЦ.

---

<sup>†</sup>Удельная поверхность  $S_{уд}$  была определена методом эталонной порометрии Е.И. Виноградовым с сотрудником.

Далее более подробно рассмотрены процессы травления (питтингообразования), высокоскоростного растворения и оксидирования алюминия в различных электролитах.

## 2. ТРАВЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ

Процесс травления алюминия был подробно изучен в таких разных по природе электролитах, как NaCl и NaClO<sub>4</sub> [11]. Измерены (при 60°C) потенциалы питтингообразования и рассчитаны соответствующие этим потенциалам значения элементов ЭЭЦ.

Таблица 2

Взаимосвязь параметров процесса питтингообразования и физико-электрических свойств пленки, формирующейся на алюминии

| Электролит<br>травления | $\varphi$ , В (ХСЭ)        | $j$ , мА·см <sup>-2</sup> | $W$ , Ом·см <sup>2</sup> ·с <sup>-1/2</sup> | $C_2$ , мкФ·см <sup>-2</sup> |
|-------------------------|----------------------------|---------------------------|---|------------------------------|
| NaCl                    | ( $\varphi_{ст} = -0,95$ ) | 0                         | 8135  | 4,8                          |
|                         | область - 0,80             | 0,1                       | 2207  | 51,8                         |
|                         | - 0,65                     | 0,5                       | 2474  | 30,8                         |
|                         | - 0,50                     | 23,5                      | 1702  | 29,0                         |
|                         | - 0,40                     | 46,0                      | 788   | 27,2                         |
|                         | - 0,30                     | 150                       | 596   | 21,2                         |
|                         | <b>- 0,20</b>              | <b>250</b>                | <b>328</b>                                  | <b>16,4</b>                  |
| NaClO <sub>4</sub>      | ( $\varphi_{ст} = -0,70$ ) | 0                         | 8135  | 4,8                          |
|                         | область - 0,40             | 0,02                      | 5995  | 7,8                          |
|                         | <b>- 0,20</b>              | <b>3,5</b>                | <b>6490</b>                                 | <b>13,3</b>                  |
|                         | 0,00                       | 16,5                      | 2925  | 22,5                         |
|                         | + 0,10                     | 65                        | 2194  | 47,9                         |
|                         | + 0,20                     | 150                       | 2250  | 98,9                         |

Из приведенных в табл. 2 данных следует, что анодная потенциостатическая поляризация приводит, независимо от состава электролита, к росту ионной проводимости пленки, что выражается в снижении  $W$  и увеличении ионного тока. Очевидно, что динамика развития питтингов определяется природой аниона. В растворе  $\text{NaClO}_4$  параметр  $W$  имеет в целом более высокие значения, и для достижения тех же значений тока, что и в хлоридном растворе, требуются более положительные потенциалы. Это можно объяснить тем, что в растворе перхлората натрия формируется более толстая и менее дефектная пленка, а емкость  $C_2$  при этом имеет значения  $1,8 \div 2,0 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$  и  $0,9 \div 1,3 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$  соответственно для растворов  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaClO}_4$ . Можно предположить, что хлорид-ионы, внедряясь в исходный оксид и становясь «структурными», способствуют формированию пленки с более дефектной структурой, в результате чего катионный перенос облегчается, причем в хлоридном растворе перенапряжения  $0,15 \text{ В}$  достаточно для резкого изменения свойств пленки и возникновения тока.

Различия в величине диффузионных ограничений после наложения поляризации как в пленке, не подверженной питтингообразованию, так и в «резистивном слое», в самом питтинге (параметр  $W$  – величина комплексная), приводят к различию зависимостей «ток – время» процесса травления алюминиевой фольги. При поляризации в хлоридном растворе ток неуклонно возрастает во времени вследствие увеличения числа образовавшихся питтингов и появления новых. Это подтверждается визуальными наблюдениями и увеличением параметра  $C_2$  в рассматриваемом интервале времени обработки. Напротив, в перхлоратном растворе происходит затухание развития питтингов во времени: через  $20 - 40 \text{ с}$  после наложения потенциала ток снижается и стабилизируется. Емкость  $C_2$  незначительно зависит от потенциала в процессе развития питтингов и даже через  $5 - 10 \text{ с}$  поляризации практически не изменяется.

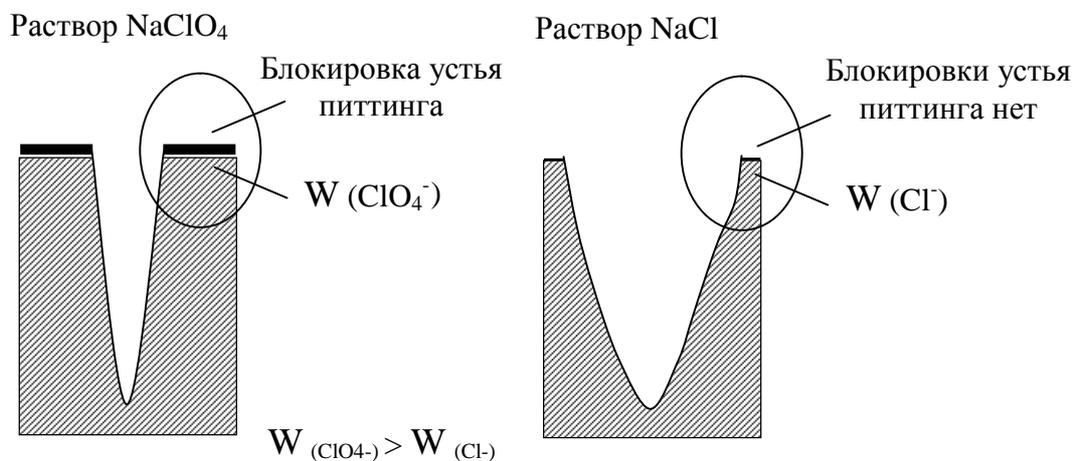


Рис. 4. Различия в форме питтинга и величинах параметра  $W$  при анодной поляризации в растворах  $\text{NaClO}_4$  и  $\text{NaCl}$

Различия в свойствах пленок приводят к тому, что в растворе перхлората натрия питтинги имеют игольчатую форму, их число с ростом анодного потенциала увеличивается (параметр  $S_2$  возрастает). В растворе  $\text{NaCl}$  питтинги укрупняются при увеличении положительного потенциала, их слияние превалирует над зарождением новых питтингов, в результате чего емкость  $S_2$  снижается. Сопоставляя эти данные со значениями  $W$  и силой ионного тока, можно предполагать более высокую ионную проводимость «резистивного слоя» в питтинге, образованном в растворе  $\text{NaCl}$ .

Вероятно, различия в форме питтингов обусловлены «блокировкой» устья питтинга в перхлоратном растворе, что в значительно меньшей степени выражено, если анодный процесс осуществляется в растворе  $\text{NaCl}$  (рис. 4).

Приведенные данные позволяют трактовать потенциал питтингообразования как потенциал, при котором в результате воздействия анионов электролита достигается такая дефектность структуры исходного оксида, которая обеспечивает возможную для данных условий ионную (катионную) проводимость и стимулирование процесса зарождения питтинга. Роль анодного потенциала заключается в создании такой напряженности

электрического поля в пленке, которая будет достаточна для обеспечения процесса адсорбции анионов электролита с последующим их внедрением и созданием условий для ионного переноса в объеме пленки.

### **3. ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В ХЛОРИДНОМ И НИТРАТНОМ РАСТВОРАХ**

Одним из видов анодной обработки алюминия и его сплавов является электрохимическая размерная обработка (ЭХРО), когда требуется получить сложно-профильное изделие (например, элементы топливной аппаратуры). Растворение может идти как в активной, так и в транспассивной области поляризационной кривой; при этом обычно используются нитратный, хлоридный электролиты, а также их смеси. Отличительной особенностью ЭХРО в хлоридных растворах является бóльшая скорость растворения алюминия по сравнению с нитратными в равных условиях поляризации при сравнительно низком качестве обрабатываемой поверхности. Представляло интерес выявить причину такого различия и установить взаимосвязь формы поляризационной кривой с электрофизическими свойствами поверхностных пленок, а также оценить энергетику процесса растворения путем рассмотрения параметров ЭЭЦ с учетом установленного нами физического смысла этих параметров.

Данные, представленные на рис.5, позволяют объяснить возрастание ионного тока с увеличением анодного потенциала, в первую очередь, изменением сопротивления катионному переносу  $W$  в пленке, формируемой в процессе растворения алюминия, по сравнению с исходным воздушно-окисленным оксидом на поверхности электрода. Так, возрастание тока в интервале потенциалов  $-0,8 \div 0,00$  В для  $\text{NaCl}$  и  $-0,65 \div 1,5$  В для  $\text{NaNO}_3$  обусловлено образованием очагов с повышенной ионной проводимостью

– питтингов, поскольку параметр ЭЭЦ  $S_2$  значительно возрос по сравнению с исходным значением. Интенсивность питтингообразования значительно выше в растворе, содержащем  $Cl^-$  ионы, на что указывает уменьшение положительной  $V_{фЭП}$  (табл. 3), отражающей степень нестехиометричности пленки с р-типом проводимости.

Чем больше центров с ионной проводимостью возникает на поверхности электрода, тем меньше значение  $V_{фЭП}$  (аналогично вышерассмотренному случаю с травлением отожженной в аргоне алюминиевой фольги, когда с поляризацией и питтингообразованием уменьшалась отрицательная фотоЭДС, либо наблюдалась инверсия знака фотоЭДС).

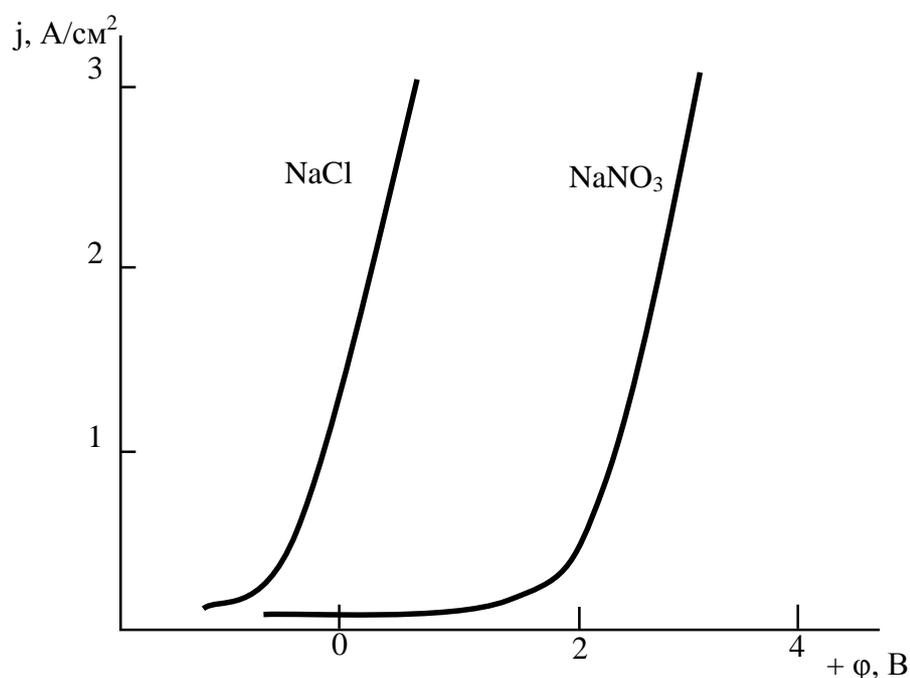


Рис. 5. Анодные поляризационные кривые алюминия в хлоридном и нитратном растворах при 25°C

Таблица 3

Значения параметров ЭЭЦ и  $V_{\text{ФЭП}}$ , полученные для границы раздела алюминиевый электрод-электролит после обработки в хлоридном и нитратном электролитах при 25°C \*

| Электролит        | $\varphi_{(\text{хсэ})}$ , В | Параметры эквивалентной схемы |                              |   | + $V_{\text{ФЭП}}$ , мкВ |
|-------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|---|--------------------------|
|                   |                              | $C_1$ , мкФ·см <sup>-2</sup>  | $C_2$ , мкФ·см <sup>-2</sup> | $W$ , Ом·см <sup>2</sup> ·с <sup>-1/2</sup> |                          |
| NaCl              | -0,5                         | 5,9                           | 82,0                         | 373   | 140                      |
|                   | 0,0                          | 7,3                           | 86,0                         | 80,5  | 65                       |
|                   | 0,5                          | 9,2                           | 75,6                         | 157   | 80                       |
|                   | 1,0                          | 5,6                           | 55,6                         | 184   | 80                       |
|                   | 1,3                          | 5,4                           | 51,1                         | 219   | 80                       |
| NaNO <sub>3</sub> | 0,5                          | 3,6                           | 9,2                          | 758   | 290                      |
|                   | 1,0                          | 4,2                           | 13,0                         | 512   | 560                      |
|                   | 1,5                          | 4,9                           | 15,0                         | 550   | 1115                     |
|                   | 2,0                          | 4,2                           | 6,6                          | 720   | 1500                     |
|                   | 3,0                          | 3,1                           | 3,2                          | 1442  | 140                      |
|                   | 3,5                          | 2,8                           | 3,2                          | 1837  | 130                      |

\* Электрофизические свойства исходной воздушно-окисленной оксидной пленки:  $W = 3460 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1/2}$ ,  $C_1 = 1,5 \text{ мкФ}\cdot\text{см}^{-2}$ ,  $C_2 = 1,0 \text{ мкФ}\cdot\text{см}^{-2}$ ,  $V_{\text{ФЭП}} = + 320 \text{ мкВ}$ ,  $\varphi_{\text{ст}(\text{NaCl})} = - 0,80 \text{ В}$ ,  $\varphi_{\text{ст}(\text{NaNO}_3)} = - 0,65 \text{ В}$ .

При дальнейшем увеличении потенциала в обоих электролитах количество питтингов на поверхности снижается. Это находит подтверждение в уменьшении значения  $C_2$ , визуально можно наблюдать укрупнение питтингов в NaCl, а при поляризации в нитратном растворе поверхность при 3,0 ÷ 3,5 В становится блестящей, иногда с единичными питтингами, т.е. при поляризации в NaNO<sub>3</sub> можно достичь состояния, когда вся по-

верхность вращающегося дискового электрода работает практически как один питтинг. Сопротивление фазовой пленки и «резистивного» слоя в питтингах увеличивается,  $W$  возрастает, на дне питтинга появляется блеск. Вместе с тем ток продолжает возрастать при увеличении потенциала. Возрастание тока может быть следствием повышения напряженности электрического поля в пленке, поскольку толщина пленки, судя по величине емкости  $C_1$ , практически не изменяется. Здесь, вероятно, следует иметь в виду, учитывая высокие эффективные плотности тока, возможность влияния поверхностного тепловыделения, на что косвенно указывает осцилляция тока, регистрируемая на зависимостях ток – время, особенно в области высоких анодных потенциалов [12].

Если сопоставить значения тока и электрофизические характеристики поверхностной пленки, сформированной в хлоридном и нитратном электролитах при одинаковых анодных потенциалах, можно увидеть, что во всем исследуемом интервале потенциалов для раствора  $\text{NaCl}$  характерно интенсивное питтингообразование, характеризуемое сравнительно низкими значениями  $W$ . В результате этого ионный ток в несколько раз превышает таковой для раствора  $\text{NaNO}_3$  при прочих равных условиях поляризации. Кислородсодержащие анионы  $\text{NO}_3^-$  способствуют формированию в образующихся питтингах пленки черного цвета с повышенным сопротивлением катионному переносу. Значительная величина  $V_{\text{ФЭП}}$  предполагает образование на поверхности оксидной фазы с ярко выраженными полупроводниковыми свойствами. Доля электронной проводимости такой пленки весьма значительна, поэтому требуется наложение более высокого анодного потенциала для достижения такой же плотности тока.

Таблица 4

Влияние условий поляризации на параметры анодного растворения и ЭЭЦ алюминиевого электрода.  $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

| Элек-<br>тролит   | $j$ ,<br>$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ | $\varphi$ ,<br>В | $\eta$ ,<br>% | $W$ ,<br>$\text{Om}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{c}^{-1/2}$ | $C_1$<br>$\text{мкФ}\cdot\text{с}$<br>$\text{м}^{-2}$ | $C_2$<br>$\text{мкФ}\cdot\text{с}$<br>$\text{м}^{-2}$ | $V_{\text{ФЭП}}$ ,<br>мкВ | Вид по-<br>верхно-<br>сти                              |
|-------------------|--|------------------|---------------|--|---|---|---------------------------|--|
| NaCl              | 4,0                                    | 1,5÷<br>1,6      | 115÷1<br>20   | 273  | 7,8   | 31,2  | 55                        | Серая,<br>питтинг,<br>блестя-<br>щий обо-<br>док диска |
| NaNO <sub>3</sub> | 4,0                                    | 4,0÷<br>4,2      | 140÷1<br>45   | 1875   | 4,6   | 2,5   | 190                       | Блестя-<br>щая   |

Результаты гальваностатической поляризации алюминия в этих электролитах (табл. 4) позволяют сделать аналогичные выводы о взаимосвязи свойств пленки и характера растворения. Представляет интерес влияние условий поляризации на величину анодного выхода по току, значение которого превышает 100 % (в расчете на  $\text{Al}^{3+}$ ), вероятно, вследствие перехода части катионов алюминия в степени окисления меньшей, чем III. Высокая электронная проводимость пленок, образующихся при взаимодействии нитрат-иона с поверхностью алюминия, подразумевает в общем случае более низкий выход по току при растворении алюминия. Следует учесть, что р-тип проводимости пленки предполагает наличие пар  $\text{Al}^+ \cdot \text{Al}^{3+} + 2\bar{e}$ , где  $\text{Al}^{3+}$  является электронной дыркой по отношению к  $\text{Al}^+$ . Тогда увеличение положительной фотоЭДС при обеспечении заданного ионного тока за счет большого анодного потенциала (и, вероятно, тепловыделения) для преодоления высокого сопротивления формируемой

пленки свидетельствует об увеличении числа таких пар, и, как следствие, возрастании расчетного значения выхода по току, за счет перехода части катионов алюминия из объема оксида в раствор в виде  $Al^+$ .

#### 4. ОКСИДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ: ВЗАИМОСВЯЗЬ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОКСИДНОГО ДИЭЛЕКТРИКА

Оксидирование – процесс, противоположный анодному растворению, сопровождаемый образованием на поверхности алюминия диэлектрической пленки оксида. Нами изучено формирование оксида алюминия в борнокислом электролите [13], когда свойства пленки существенно отличаются от таковых для пленок, полученных при иных условиях поляризации (табл.1).

Из данных, приведенных в табл.5, следует, что существует взаимосвязь между значениями параметров ЭЭЦ и одной из тестовых характеристик оксидного диэлектрика – током утечки  $I_{ут}$ .

Таблица 5

Свойства оксида алюминия, сформированного при различных условиях его образования и последующего воздействия

| Условия образования и воздействия на оксид  | Характеристика оксида      |  |                                |
|---|----------------------------|--|--------------------------------|
|   | $C_1$ мкФ·см <sup>-2</sup> | W, Ом·см <sup>2</sup> ·с <sup>-1/2</sup> | $I_{ут}$ , мА·дм <sup>-2</sup> |
| Формирование в борнокислом электролите $U_{\phi} = 450$ В   | 0,07                       | 67000                                    | 1,0                            |
| Формирование в борнокислом электролите (по п.1) с последующей выдержкой в ДМФА при $t = 60$ °С, $\tau = 6$ ч, $U_{\phi} = 30$ В | 0,07                       | 75000                                    | 0,8                            |
| Формирование в ДМФА при $t = 60$ °С, $\tau = 6$ ч, $U_{\phi} = 30$ В  | 0,07                       | 100000                                   | 0,2                            |

Видно, что причиной возрастания  $W$  в процессе оксидирования является, в первую очередь, увеличение толщины оксида (скорость роста оксида принималась  $1,4 \text{ нм}\cdot\text{В}^{-1}$ ). При увеличивающейся толщине оксида для обеспечения его дальнейшего роста с заданной скоростью необходимо увеличение напряженности поля  $E_p$  (и напряжения  $U_\phi$ ) в соответствии с уравнением Гюнтершульце и Бетца:

$$I = A \exp(BE_p),$$

где  $B = \frac{a^*ZF}{RT}$ ;  $A = A_0 \exp\left(-\frac{DG_0}{RT}\right)$  - константа, являющаяся мерой высоты энергетического барьера для ионного транспорта в пленке;  $\Delta G_0^*$  - стандартная свободная энергия активации ионных скачков в отсутствие внешнего электрического поля или энергия активации проводимости в отсутствие поля;  $a^*$  - эффективное расстояние активации (или половина ширины активационного барьера при симметричном барьере);  $R$  - универсальная газовая постоянная;  $T$  - температура;  $Z$  - заряд иона;  $F$  - постоянная Фарадея.

Сопротивление  $R_1$  характеризует, как предполагается, сопротивление протеканию процессов, связанных с электронным переносом как в объеме оксида, так и на границе раздела фаз. Емкость  $C_1$  практически соответствует емкости оксида и определяется его толщиной. Используя параметр  $W$  при рассмотрении процесса формирования оксидного диэлектрика, следует учитывать также изменение дефектности структуры оксида в процессе его роста, поскольку в уравнение Гюнтершульце и Бетца входит величина  $\Delta G_0^*$ , характеризующая особенности структуры оксида. Поэтому выдержка оксидированного в борнокислом электролите алюминия в инертном по отношению к оксиду диметилформамиде (ДМФА), приводит к значительному улучшению диэлектрических свойств оксида. При этом возрастает сопротивление ионному переносу в пленке  $W$ , а ток утечки

снижается. Значение емкости оксидной пленки  $C_1$  при такой обработке не изменяется, т.е. при выдержке в ДМФА в заданных условиях происходят структурные изменения, возможно, упорядочивание структуры оксида.

Сопоставляя полученные данные (табл.5), можно предполагать, что в процессе анодирования алюминия происходит возрастание сопротивления ионно-электронному переносу. При этом при увеличении толщины оксида положительная фотоЭДС  $V_{фЭП}$  увеличивается с 340 мкВ (для  $U_{ф} = 250$  В) до 740 мкВ (для  $U_{ф} = 550$  В). По-видимому, степень заполнения ловушек электронов возрастает в процессе формовки, что также должно приводить к уменьшению тока утечки. По-видимому, ток утечки имеет ионно-электронную природу, а улучшение диэлектрических свойств оксида алюминия может быть связано в значительной мере с возрастанием сопротивления ионному переносу в объеме оксида.

Таким образом, принятая в данных исследованиях концепция единой сущности процессов растворения и пассивации металлов и результаты исследования свойств пленок для различных условий поляризации, позволила обосновать физический смысл параметров эквивалентной электрической цепи изучаемой системы: алюминий – поверхностная пленка – фоновый электролит. Свою высокую информативность в сочетании с другими методами исследований показал метод импедансной спектроскопии. На примере одного металла, используя одни и те же параметры, можно описать различные анодные процессы: питтингообразование, развитие питтинга (травление), пассивацию (пассивное растворение), высокоскоростное растворение (рис. 6).

Для процессов растворения важен тот факт, что поверхностные пленки существуют во время поляризации и в значительной степени определяют динамику растворения, поскольку их свойства, изучаемые в фоновом электролите, в отсутствие сильного внешнего электрического поля,

зависят от условий их формирования: анодного потенциала и состава электролита. Это говорит также о большой роли «структурного фактора» в тех или иных явлениях анодной поляризации.

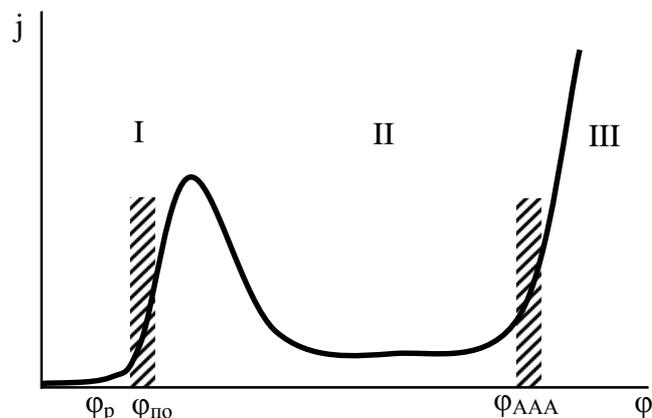


Рис. 6. Анодная поляризационная кривая в общем виде:  
область I – травление, сопровождаемое питтингообразованием;  
область II – пассивное травление (пассивация);  
область III – перепассивация (интенсивное растворение).  
 $\phi_p$  – равновесный потенциал;  
 $\phi_{по}$  – потенциал питтингообразования;  
 $\phi_{ААА}$  – потенциал анодно-анионной активации.

Представленные данные свидетельствуют об отсутствии принципиальных отличий в характере растворения алюминия при низких и высоких плотностях тока в расчете на видимую поверхность электрода. При растворении алюминия в  $\text{NaNO}_3$  удается достичь состояния, когда питтингов на поверхности практически не образуется и вся видимая поверхность представляет собой один макрориттинг. При этом роль поверхностной пленки остается столь же значимой, т.е. утверждение о «резистивном» слое как факторе, определяющем существование и развитие питтинга [14], находит экспериментальное подтверждение. По-видимому, следует также сделать предположение о том, что разграничение поляризационной кривой на области активного, пассивного и транспассивного (активированного) растворения весьма условны с точки зрения факторов, определяющих характер растворения, что согласуется с позицией авторов работ [15].

## Библиография

1. Мирзоев Р.А., Давыдов А.Д. Диэлектрические анодные пленки на металлах//В кн.: Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. Т.16. 1990. М.: ВИНТИ. С.89-143.
2. Давыдов А.Д., Кашеев В.Д. Анодное поведение металлов при электрохимической размерной обработке //В кн.: Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1974. Т.9. С.154-187.
3. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука, 1973.
4. Sluyters J.H., Oomen J.J.C.//Recuel. Trav. Chim. 1960. V.79. P.1101-1110.
5. Rehban M., Sluyters J.H. //Recuel. Trav. Chim. 1962. V.81. P.301-306.
6. Макаров В.А.//Электрохимия. 1981. Т.17. С.1353-1356.
7. Восекалнс А.В., Слайдинь Г.Я.//Электрохимия. 1978. Т.14. С.787-790.
8. Букун Н.Г., Евтушенко В.В., Укше Е.А.//Электрохимия. 1974. Т.10. С.677-681.
9. Невский О.И. , Гришина Е.П. Барьерные оксидные пленки на алюминии: Монография / Иван.гос.хим.-технол. ун-т. Иваново, 2003. 84 с.
10. Такахаси Х., Нагаяма М. //Киндзоку хёмэн гидзюцу. 1976. Т.27. С.338-343.
11. Виноградов Е.И., Невский О.И., Гришина Е.П., Белов Ю.А.//Изв. вузов. Химия и хим.технология. 1986. Т.29. С.51-53.
12. Дикусар А.И., Мустьяцэ А.Н., Ющенко С.П.//Электрохимия. 1997. Т.33. С.163-166.

13. Невский О.И., Гришина Е.П., Виноградова Т.С., Блинова Е.В. //Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т.30. С.51-53.
14. Попов Ю.А. Теория взаимодействия металлов и сплавов с коррозионно-активной средой. М.: Наука, 1995. 200 с.
15. Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В. Основы теории развития питтингов //В кн.: Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 1982. Т.9. С.88.

## ГЛАВА II

### ОСОБЕННОСТИ РАЗМЕРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЖАРОСТОЙКОГО СПЛАВА ЖС6К В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

**О.И.Невский, В.М.Бурков**

Жаростойкие и жаропрочные никельхромовые сплавы находят применение при изготовлении деталей штамповой оснастки, прессформ для литья под давлением, лопаток ГТД и других подобных изделий специального назначения. Способность никельхромовых сплавов типа ЖС сохранять высокие механические свойства при повышенных температурах (1000 °С и более) делают их одним из важнейших материалов в аэрокосмической промышленности.

Использование механических способов обработки деталей из ЖС – сплавов всегда весьма затруднительно из-за быстрого износа режущего инструмента. В связи с этим востребованность размерной электрохимической обработки никельхромовых сплавов очевидна, несмотря на утрату многих позиций ЭХРО в 90-е годы минувшего столетия как в теоретической, так и в прикладной областях знаний [1]. Не вызывает сомнений, что системное изложение экспериментальных данных по ЭХРО ЖС-сплавов, выполненных в 80 – 90-е годы на кафедре «Технология электрохимических производств» под общим руководством доктора технических наук, профессора Евгения Михайловича Румянцева, следует в настоящее время считать своевременным и полезным.

Прежде чем подойти к изучению процесса высокоскоростного растворения сплавов, в том числе жаростойких, на никелевой основе, нами в течение ряда лет было достаточно подробно исследовано анодное поведение железа и углеродистых сталей для различных условий поляризации. Основой таких исследований стало установление взаимосвязей электро-

физических характеристик аноднообразованных поверхностных пленок и ряда электрохимических и технологических параметров процесса ЭХРО. Это стало возможным благодаря использованию комплекса методик, позволяющих всесторонне оценить характер процесса растворения: импедансная спектроскопия, фотоэлектрическая поляризация, классические поляризационные измерения, оценка температурного фактора, анализ растворов на содержание и степень окисления отдельных ионов, оценка степени локализации процесса растворения в модельных условиях и, наконец, реализация возможностей разработанных составов электролитов на оригинальном электрохимическом оборудовании.

Наиболее интересные результаты этих исследований предваряют экспериментальные данные и их обсуждения, полученные в ходе изучения анодного поведения сплава ЖСбК.

## **1. НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ\***

### **1.1. Влияние анионного состава электролита**

Важнейший вывод, следующий из этого цикла исследований – влияние анионного состава электролита проявляется «через» изменение электрофизических характеристик поверхностной пленки. Высокие значения выхода по току достигаются в том случае, если поверхностная пленка обладает минимальной электронной проводимостью (минимальное значение фотоЭДС и максимальное интегральное измеренное сопротивление пленки). Одним из ярких примеров этого положения является анодное растворение сталей в хлоридно-нитратных смесях. Всегда имеет место корреляция величины проводимости пленки и выхода по току с изменением соот-

---

\* Работы по получению экспериментальных данных и их обсуждение проводились С.А. Лилиным, Е.П. Гришиной, В.И. Волковым, О.И. Невским, Е.Л. Гавриловой (Мочаловой), Г.П. Корниловой, О.В. Макаровой и др.

ношения концентрации хлорид – и нитрат – ионов (табл. 1, рис. 1), причем можно выделить область преимущественного влияния того или иного аниона [2].

Таблица 1

Значения выхода по току ВТ, проводимости пленки G, фотоЭДС  $V_{ФЭП}$  при анодном растворении стали Ст3 и X18H10T  
 $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $n_{ВДЭ} = 2200\text{ об/мин}$

| Материал                | Ст3 ( $j = 16\text{ А/см}^2$ ) |        |                 | X18H10T ( $j = 5\text{ А/см}^2$ )   |        |                 |
|-------------------------|--------------------------------|--------|-----------------|---|--------|-----------------|
|                         | ВТ, %<br>( $\text{Fe}^{2+}$ )  | G, мсм | $V_{ФЭП}$ , мкВ | ВТ, %<br>( $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Cr}^{6+}$ ,<br>$\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Ti}^{4+}$ ) | G, мсм | $V_{ФЭП}$ , мкВ |
| Электролит              |                                |        |                 |   |        |                 |
| 2,5 М NaCl              | 78                             | 27     | 0               |   |        |                 |
| 1,7 М NaNO <sub>3</sub> | 10                             | 125    | - 20            |   |        |                 |
| 0,8 М NaCl              |                                |        |                 | 75  | 20     | + 10            |
| 0,6 М NaNO <sub>3</sub> |                                |        |                 | 45  | 30     | - 40            |

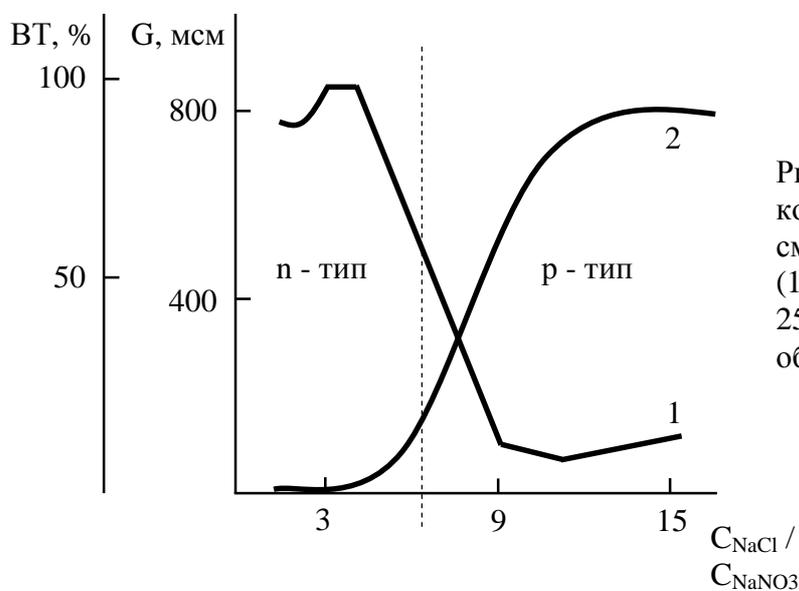


Рис. 1. Влияние соотношений концентрации NaCl и NaNO<sub>3</sub> в смеси на проводимость пленки (1) и выход по току (2) при  $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $j = 16\text{ А/см}^2$ ,  $n_{ВДЭ} = 1700\text{ об/мин}$ ,  $\tau = 60\text{ с}$

Влияние анионного состава электролита на электрофизические характеристики поверхностных пленок и динамику процесса анодного растворения подробно изучены также в работах [3, 4].

## 1.2. Влияние содержания углерода на выход по току при анодном растворении сталей

Зависимости, представленные на рис. 2, относятся к транспассивной области растворения железа и сталей, а на рис. 3 – к активной.

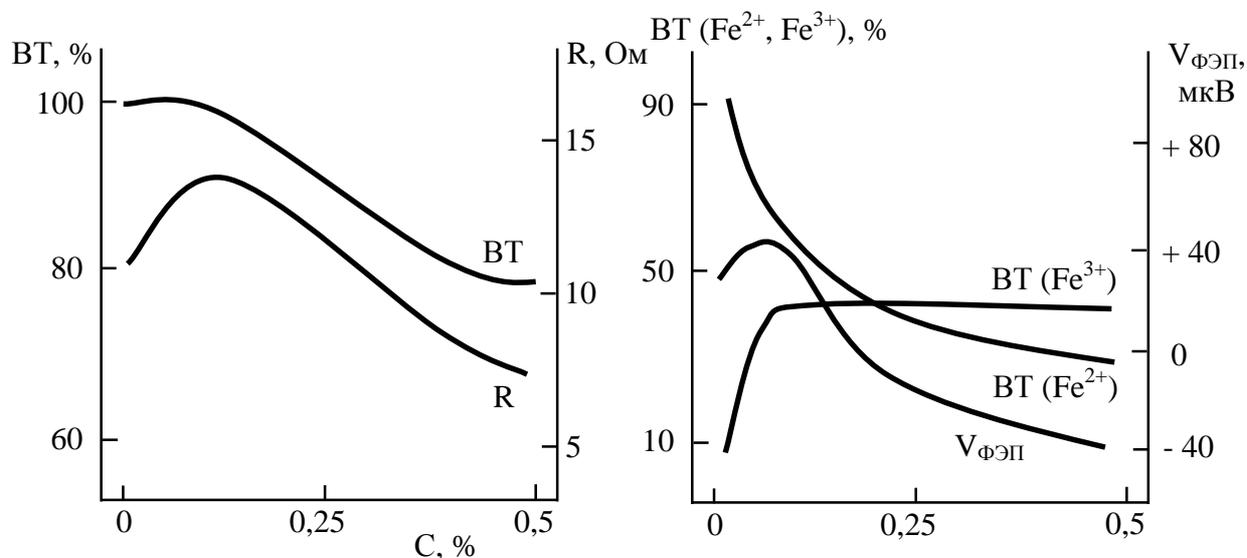


Рис. 2. Зависимость выхода по току (BT(Fe<sup>2+</sup>), BT(Fe<sup>3+</sup>)), сопротивления пленки (R), величины фотоЭДС (V<sub>ФЭП</sub>) от содержания углерода при растворении стали в 15 % растворе NaCl.  $j = 8 \text{ A/cm}^2$ ,  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n_{ВДЭ} = 2200 \text{ об/мин}$

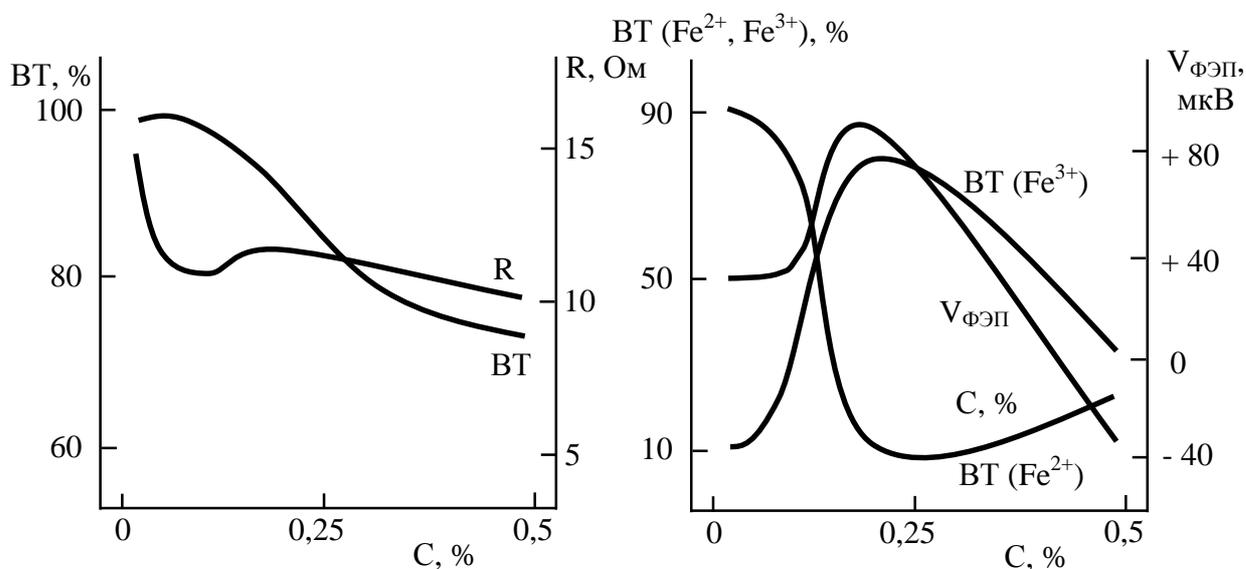


Рис. 3. Зависимость выхода по току (BT(Fe<sup>2+</sup>), BT(Fe<sup>3+</sup>)), сопротивления пленки (R), величины фотоЭДС (V<sub>ФЭП</sub>) от содержания углерода при растворении стали в 15 % растворе NaCl.  $j = 4 \text{ A/cm}^2$ ,  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n_{ВДЭ} = 2200 \text{ об/мин}$

Из приведенных данных следует, что как в активной, так и в транс-пассивной области растворения с увеличением содержания углерода в стали выход по току снижается. При этом имеет место уменьшение значений измеряемого сопротивления поверхностной пленки, сформированной в процессе анодного растворения металла. Это заставляет предположить, что величина сопротивления отражает долю электронной проводимости

пленки [5]. Естественно, что в этом случае с уменьшением сопротивления (с возрастанием доли электронной проводимости) выход по току относительно катиона будет снижаться, и часть тока будет расходоваться на побочные процессы – выделение хлора и кислорода. На возможность увеличения доли электронной проводимости с возрастанием содержания углерода в стали говорит изменение знаков фотоответа, а именно, изменение типа проводимости поверхностной пленки с р – на n – тип. Особенно ярко это проявляется в транспассивной области растворения. Если при растворении чистого железа катионы переходят в раствор в форме  $Fe^{2+}$  (примерно 90 %), то с увеличением содержания углерода в стали возрастает доля ионов  $Fe^{3+}$ . Причем в области активного растворения ход кривых изменения доли  $Fe^{3+}$ , фотоответа и сопротивления пленки в зависимости от содержания углерода в значительной степени совпадает. В области транспассивного растворения такое совпадение наблюдается только лишь при низком содержании углерода в стали. При содержании углерода свыше 0,1 % ход кривых, отражающих изменение доли  $Fe^{3+}$ , более сложный. Характер изменения сопротивления пленки и фотоответа от содержания углерода остается прежним, как в активной области. Это говорит о том, что при переходе из активной в транспассивную область растворения в пленке происходят структурные изменения, отражением которых является изменение соотношений долей  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ , а также величины фотоответа. В целом, полученные результаты согласуются с известными представлениями о типе и характере проводимости пленок в зависимости от типа и содержания легирующего элемента в нестехиометрическом оксиде [6]. По-видимому, углерод в поверхностной пленке является донором электронов, вследствие чего электронная проводимость пленки возрастает. При рассмотрении экспериментальных данных следует также учитывать, что ио-

ны хлора, встраиваясь в анионную подрешетку пленки, могут, вероятно, образовывать соединения с повышенной ионной проводимостью.

### 1.3. Влияние скорости потока электролита на степень локализации при ЭХРО сталей

При растворении стали степень окисления железа зависит от потенциала и состава электролита (рис. 4) [4]. Эти данные были использованы для объяснения результатов опытов, полученных в ячейке с протоком при определении степени локализации процесса анодного растворения Ст45. Так, при растворении Ст45 в растворе NaCl принималось во внимание, что Ст45 растворяется с переходом в раствор катионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , а суммарный выход по току равен практически 100 %. Зная количество пропущенного через ячейку электричества  $Q$  (А·с) и общий вес растворенного металла  $g$  (г), можно определить количество металла, переходящего в раствор в форме  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , и соответствующий валентности железа выход по току.

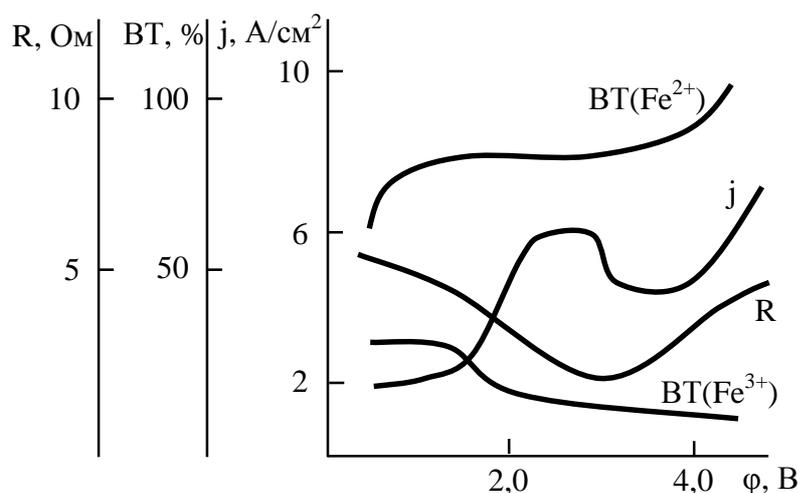


Рис. 4. Зависимость плотности тока ( $j$ ), выхода по току (ВТ), сопротивления пленки ( $R$ ) от потенциала при растворении стали Ст45 в 15 % растворе NaCl.  $t = 25$  °С,  $n_{ВДЭ} = 2200$  об/мин

Полученные таким путем значения ВТ от величины межэлектродного зазора (МЭЗ) показывают, что на малых МЭЗ (в ячейке с протоком электролита) растворение стали Ст45 в растворе NaCl при скорости про-

тока электролита 6,2 м/с происходит преимущественно в форме  $\text{Fe}^{3+}$  (рис. 5а). В интервале МЭЗ 0,2 – 0,4 мм производительность процесса определяется преимущественно плотностью тока. При увеличении МЭЗ, наряду с  $\text{Fe}^{3+}$ , в раствор переходят катионы  $\text{Fe}^{2+}$ , причем доля катионов  $\text{Fe}^{3+}$  с ростом МЭЗ уменьшается.

Это приводит к увеличению производительности процесса растворения при прочих равных условиях. Интенсивность изменения производительности становится ниже интенсивности изменения плотности тока с увеличением МЭЗ. Локализация процесса анодного растворения снижается, о чем говорит увеличение логарифмического индекса рассеяния (ЛИР).

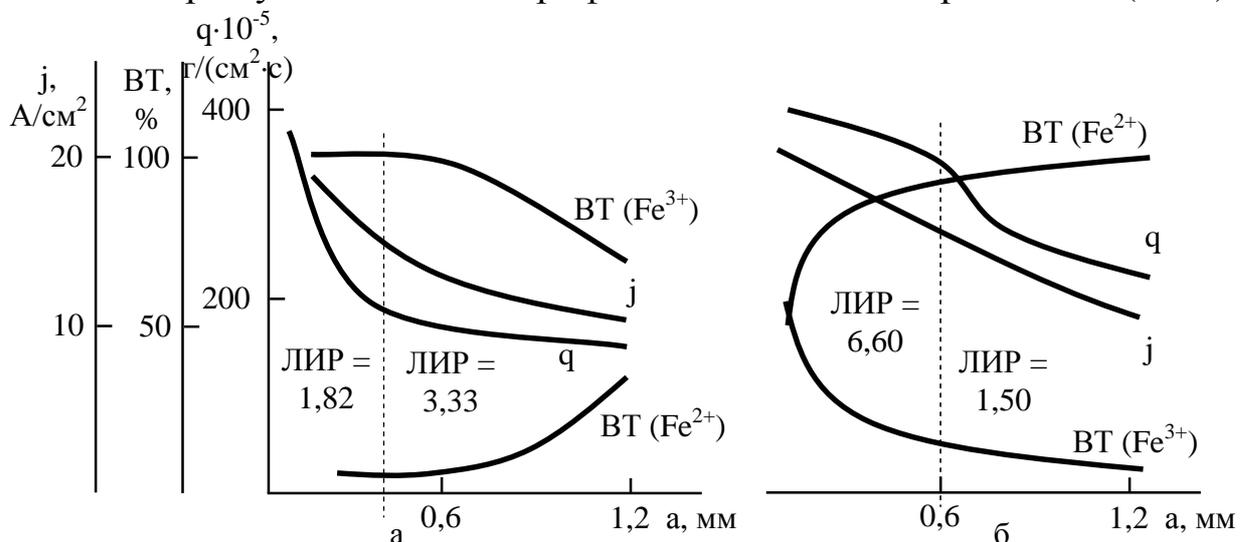


Рис. 5. Зависимость производительности процесса ( $q$ ), выхода по току  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  от величины МЭЗ для Ст45 при растворении в ячейке с протоком электролита. Электролит: 2,5 М NaCl,  $t = 25^\circ\text{C}$ , скорость протока электролита: а – 6,2 м/с; б – 17 м/с.

При более высокой скорости потока электролита (17 м/с) в интервале МЭЗ 0,6 – 1,0 мм производительность процесса определяется, как можно видеть из рис. 5б, плотностью тока, являющейся функцией сопротивления МЭЗ и анодного потенциала. Здесь переход катионов железа в раствор осуществляется практически в форме  $\text{Fe}^{2+}$ . При уменьшении МЭЗ от 0,6 до 0,2 мм доля ионов железа  $\text{Fe}^{2+}$  снижается, часть его начинает переходить в раствор в виде  $\text{Fe}^{3+}$ . В результате этого интенсивность роста про-

изводительности с уменьшением МЭЗ непропорциональна росту плотности тока. Локализация процесса растворения снижается.

Таким образом, изменение скорости потока электролита в МЭЗ может приводить к различным соотношениям между количеством железа в форме  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , следствием чего является изменение ЛИР.

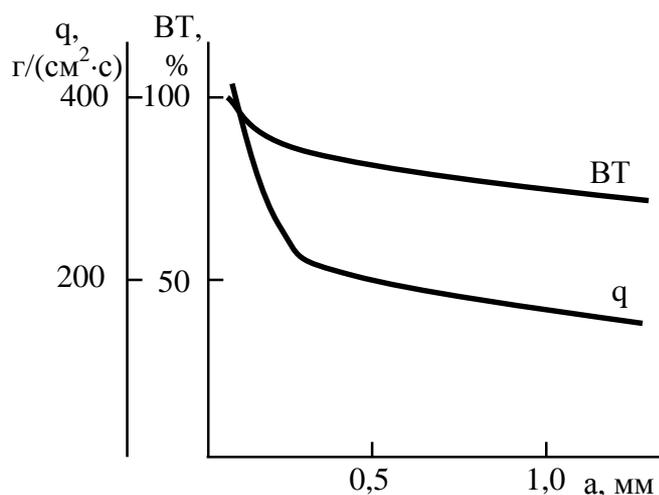


Рис. 6. Зависимость производительности (q) и выхода по току от МЭЗ при обработке стали Ст45 в электролите 1,7 М  $NaNO_3$ ,  $t = 25^\circ C$ , скорость протока электролита 17 м/с

Данное явление указывает на вероятность изменения характеристик поверхностных пленок, сформированных при различных скоростях потока электролита, и, как следствие, на их роль в условиях, приближенных к реальному процессу электрохимического формообразования. Этот фактор следует учитывать при об-

суждении вопросов, касающихся точности формообразования, а также формирования макродефектов поверхности (волнистость, струйность и т.п.).

В случае растворения Ст45 в растворе  $NaNO_3$  (рис. 6), наблюдается возрастающая зависимость ВТ с уменьшением МЭЗ, причем указанное соотношение ВТ и МЭЗ сохраняется для различных скоростей течения электролита. Изменение производительности процесса растворения с изменением МЭЗ определяется как выходом по току, так и плотностью тока. Значение ЛИР постоянно во всем исследуемом интервале МЭЗ и изменения валентности катионов железа от скорости потока электролита здесь, не происходит, растворение Ст45 в  $NaNO_3$  при высоких потенциалах преимущественно происходит в форме  $Fe^{3+}$ .

#### 1.4. Влияние катионного состава электролита на характер анодного растворения сталей

При ЭХРО сталей имеет место влияние не только анионного, но и катионного состава электролита [7, 8]. Так, при анодном растворении СтЗ путем введения в электролит NaCl соли хрома CrCl<sub>3</sub> удалось повысить выход по току по катиону Fe<sup>2+</sup> (табл. 2).

Введение в базовый электролит эквивалентного CrCl<sub>3</sub> количества хлор-ионов не привело к такому эффекту. Это позволяет предполагать, что имеет место легирование пленки катионом хрома с последующим изменением ее дефектности.

Таблица 2

Влияние катионного состава электролита на величину соотношения Fe<sup>2+</sup> / Fe<sup>3+</sup> при растворении СтЗ, j = 17 А/см<sup>2</sup>, t = 25 °С, n<sub>ВДЭ</sub> = 2200 об/мин

| Электролит                           | Соотношение Fe <sup>2+</sup> / Fe <sup>3+</sup> |
|--------------------------------------|---|
| 2,5 М NaCl                           | 1,4   |
| 2,5 М NaCl + 0,2 М CrCl <sub>3</sub> | 3,0   |

Влияние катиона металла, легирующего поверхностную пленку «из раствора», хорошо видно на примере анодного растворения стали У10 в растворе NaNO<sub>3</sub> с добавками Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup> и MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> (табл. 3).

Таблица 3

Влияние состава электролита на выход по току и фотоЭДС при растворении стали У10 j = 9 А/см<sup>2</sup>, t = 25 °С, n<sub>ВДЭ</sub> = 2200 об/мин

| Электролит  | Параметры процесса       |                        |                  |
|---|--------------------------|------------------------|------------------|
|   | ВТ(Fe <sup>2+</sup> ), % | V <sub>ФЭП</sub> , мкВ | тип проводимости |
| 1,7 М NaNO <sub>3</sub> + 0,06 М KMnO <sub>4</sub>  | 7                        | - 100                  | “n” - тип        |
| 1,7 М NaNO <sub>3</sub>   | 35                       | + 30                   | “p” - тип        |
| 1,7 М NaNO <sub>3</sub> + 0,03 М K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O | 60                       | + 10                   | “p” - тип        |

Из приведенных данных следует, что наибольшее значение выхода по току достигается при фотоЭДС, близкой к нулю, т.е. когда поверхностная пленка обладает наибольшей (в данных условиях) ионной проводимостью. По-видимому, здесь, как и в случае титана [9], имеет место соответ-

ствие с  $\text{Cr}_2\text{O}_7^-$  и несоответствие с  $\text{MnO}_4^-$  структур оксидов, образующихся при восстановлении анионов-окислителей, и исходного оксида железа. Так, косвенным подтверждением внедрения  $\text{Cr}_2\text{O}_7^-$  в состав пленок на стали, а также изменения при этом степени окисления хрома могут служить данные [8], где установлено внедрение ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  в структуру  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , причем происходит восстановление  $\text{Cr}^{6+}$  до  $\text{Cr}^{3+}$ . Оксиды  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  имеют кристаллическую решетку типа корунд, и соответствие структур, вероятно, приводит к повышению выхода по току в результате увеличения доли ионной проводимости в электронно-ионном переносе. Введение перманганата в раствор привело к возрастанию электронной проводимости пленки и снижению выхода по току относительно катиона железа. Уменьшение анодного выхода по току при растворении сталей имеет место и при легировании поверхностного оксида марганцем «из структуры» металла [10]. Авторами этой работы сделаны аналогичные предположения, объясняющие полученный эффект соотношением электронной и ионной составляющей проводимости пленки. Использование в качестве добавки к  $\text{NaNO}_3$  бихромат-иона позволило при ЭХРО нержавеющей стали X18H10T увеличить выход по току в области сравнительно низких плотностей тока (до  $5 \text{ A/cm}^2$ ) с 40-45 % до 55-100 %. При более низких плотностях тока возрастание ВТ происходит с 6-10 % до 20-35 % в расчете на  $\text{Fe}^{2+}$ . Введение бихромат-иона в электролит на основе  $\text{NaCl}$  позволило ликвидировать питтинги при ЭХРО стали X18H10T, при этом процесс проходил в режиме, подобном электрохимическому полированию.

Здесь уместно также рассмотреть другой аспект влияния состава электролита на процесс ЭХРО. Из практики известно, что свежеприготовленный электролит часто не позволяет получить требуемых технологических параметров обработки: выхода по току, производительности, качества поверхности. Электролит требует проработки, за время которой компо-

ненты материала анода перейдут в раствор и начнут оказывать влияние на процесс ЭХРО (т.е. изменится и катионный состав электролита). Известны также случаи замены одного катиона щелочного металла, как компонента электролита, на другой или совместного введения компонентов в электролит (например, производят замену  $\text{Na}^+$  на  $\text{K}^+$  или вводят в электролит  $\text{Na}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  совместно и др. комбинации) для достижения требуемого результата по точности обработки или качества поверхности после ЭХРО.

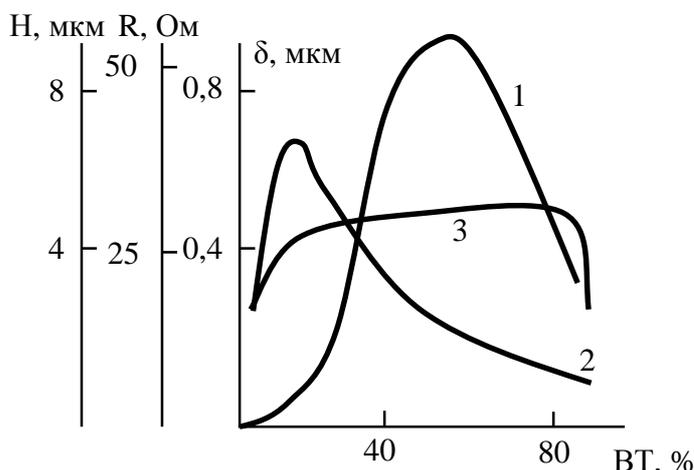


Рис. 7. Связь выхода по току (ВТ) с толщиной  $\delta$  (1), электрическим сопротивлением R (2) и шероховатостью Н (3) поверхности оксидных пленок в электролите на основе  $\text{NaNO}_3$

Таким образом, применение комплекса методик позволяет изучить взаимосвязь свойств поверхностных пленок, формируемых в ходе анодной поляризации, с рядом параметров процесса ЭХРО, в том числе технологических. Одной из работ, где выполнены

такие исследования, является работа [11], посвященная роли оксидных пленок при ЭХРО сталей. Авторами данной работы проведена оценка общего сопротивления и толщины пленок в зависимости от условий их образования, а также установлены взаимосвязи свойств пленок с выходом по току и качеством обработанной поверхности в области сравнительно высоких плотностей тока. Одна из таких типичных взаимосвязей представлена на рис. 7.

Приведенный краткий обзор экспериментальных данных показывает, что при выборе режимов ЭХРО деталей из сталей и сплавов, при подборе электролитов для обработки, следует учитывать электрофизические характеристики поверхностной пленки для каждой из систем металл –

электролит. Это является одним из необходимых условий для достижения хороших результатов как в точности копирования электрода – инструмента, так и в производительности процесса, и в качестве обработанной поверхности.

Эти представления стали базовыми при обсуждении результатов экспериментов и разработке принципов подбора электролитов для ЭХРО сложных по составу сплавов, в том числе ЖС-сплавов на никелевой основе.

## **2. АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЖАРОСТОЙКОГО СПЛАВА ЖС6К В ВОДНЫХ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ**

Жаростойкие сплавы (типа ЖС6К и ЖС6У) представляют собой многофазные системы, основные компоненты которых – твердый раствор Ni-Cr и упрочняющая  $\gamma'$ -фаза на основе Ni<sub>3</sub>Al или Ni<sub>3</sub>(Al, Ti) [12]. Основные характеристики таких сплавов обусловлены количеством  $\gamma'$ -фазы, дисперсно выделяющейся при распаде твердого раствора. Образование  $\gamma'$ -фазы сопровождается перераспределением легирующих элементов сплава, причем твердый раствор обогащается хромом и обедняется алюминием и титаном, которые переходят в  $\gamma'$ -фазу. С увеличением  $\gamma'$ -фазы в сплаве повышается его прочность и температурный уровень работы, скорость анодного растворения [13].

В технологической практике ЭХРО жаростойких сплавов достаточно проблем, требующих решения, и качество поверхности после обработки одна из важнейших. Если учесть, что в специальной литературе приводятся в основном результаты анодного растворения только отдельных компонентов сплава [14-18] или двойных и тройных систем [19-21], актуальность и практическая значимость данных исследований очевидна.

Изучая сплавы никеля с различным содержанием вольфрама, авторы работы [19] делают важный вывод о том, что не всегда действует один из принципов подбора электролитов для ЭХРО сплавов, заключающийся в том, что в состав электролита должны входить вещества, способствующие анодному растворению каждого основного компонента сплава. К таким сплавам можно лишь весьма приближенно применять подход, базирующийся на представлении о независимости растворения каждого из компонентов. К такому же выводу пришли и авторы работы [22]. Исследуя отдельно легированные стали и входящие в них компоненты (W, Mo, Ni, Fe), они определили, что индивидуальные свойства каждого из легирующих компонентов в сплаве подавляются.

Электрохимическое поведение жаростойких сталей и сплавов типа ЖС6КП, ЭИ437БУ, ЭИ 435, 12Х18Н9Т, ХН77ТЮР и других в растворах хлоридов, нитратов и хлорид-нитратных смесях исследовалось в работах [23-26]. Авторы статьи [25], изучая закономерности формирования микро-рельефа поверхности при высокоскоростном анодном растворении жаростойких сплавов определили, что в хлориде натрия происходит преимущественное растворение границ зерна, а в нитрате натрия – тела зерна. На основании этого ими был сделан вывод, что уменьшение микронеровностей будет происходить в смешанном хлоридно – нитратном электролите, оптимальный состав которого будет зависеть от содержания  $\gamma'$ -фазы в сплаве. Рекомендации к использованию хлоридно – нитратной смеси при ЭХРО жаростойких сплавов содержатся и в работах [27, 28]. Селективность при анодном растворении жаростойких сплавов в растворах хлоратов наблюдалась авторами работ [13, 29]. Причем повышение концентрации  $\gamma'$ -фазы в сплаве приводило к увеличению выхода по току, который достигал 189 % в случае растворения сплава ЖС6КП в 2 М  $\text{NaClO}_3$ . При этом было замечено, что растворение сплавов сопровождается выделени-

ем черного осадка, рентгенофазовый анализ которого показал наличие фазы  $Ni_3(Al, Ti)$ . Вышесказанное позволяет считать, что общий съём является суммой электрохимического съёма и процесса дезинтеграции, что подтверждается в работе [24]. В работе [30] также показано, что использование пассивирующих электролитов приводит к селективному растворению сплавов, т.к. упрочняющая  $\gamma'$ -фаза и твердый раствор Ni-Cr резко отличаются по своей электрохимической активности в растворах нитратов, сульфатов, хлоратов и др. Авторы работы [31] предлагают для повышения локализации процесса и устранения питтингов на участках детали, не предназначенных для обработки, вводить в раствор хлористого натрия однозамещенный фосфат калия и двузамещенный фосфат натрия. Многими исследователями [26, 32, 33] отмечается, что при обработке жаростойких сплавов повышение температуры приводит к резкому ухудшению чистоты обрабатываемой поверхности.

Следует отметить наиболее существенные противоречия, встречающиеся в литературе относительно обработки жаростойких сплавов на никелевой основе в водных растворах электролитов. Одним из таких противоречий являются данные о выходе по току. Как указывается в работах [34, 35], при обработке сплавов типа ЖС6К выход по току не превышает 100 % как в хлоридном, так и в нитратном электролитах. Эти данные не согласуются с результатами работ [13, 36], где выход по току при растворении подобного сплава существенно выше. Одной из причин разногласий является то, что подбор состава электролита проводился исходя из наличия тех или иных компонентов в сплаве, что в конечном итоге не приводит к положительным результатам. Хорошо известно, например, что никель не растворяется в щелочах, а в нитратах его выход по току чрезвычайно мал. В то же время такие компоненты сплава, как вольфрам или молибден, растворяются преимущественно в растворах щелочей. Сам сплав

ЖСбК, как следует из литературных данных, интенсивно растворяется как в растворах хлоридов, так и в нитратах. По-видимому, следует ориентироваться не столько на элементный состав сплава, сколько на физико-электрические и электрохимические свойства образующейся в процессе растворения поверхностной пленки сплава, которая обладает характеристиками, отличными от таковых для отдельных компонентов.

### **2.1. Изучение анодного растворения сплава ЖСбК в электролитах различного состава в условиях, моделирующих процесс ЭХРО**

Для ЭХРО жаростойких сплавов на никелевой основе, как отмечалось выше, применяются преимущественно водные растворы нитрата натрия или нитрат-хлоридные смеси. Именно эти электролиты были использованы как базовые при анодной поляризации образцов из сплава ЖСбК на установке с протоком электролита в условиях, моделирующих процесс ЭХРО, в режиме импульсного растворения с вибрацией электрода [37]. При обсуждении опытных данных принималось во внимание, как качество обработанной поверхности, так и локализация процесса растворения. Качество поверхности (степень развитости) оценивалось по значению удельной емкости электрода, измеренной в фоновом растворе на частоте переменного тока 500 Гц (преимуществом такого метода является его оперативность при вполне достаточной для данного вида экспериментов точности оценки), а также путем определения значения степени шероховатости  $R_a$ .

Предварительные опыты показали, что при обработке сплава в водных нитратных, хлоридных и нитрат-хлоридных электролитах, по-видимому, трудно ожидать и высокой локализации процесса и, тем более, хорошего качества поверхности после обработки. Этот вывод справедлив для самых различных концентраций и соотношений компонентов раство-

ра. Те незначительные положительные отличия, имеющие место при ЭХРО в нитрат-хлоридных смесях, далеки от требований, предъявляемых к обработанной поверхности.

В связи с этим была поставлена серия опытов с целью изыскания компонентов электролита, в том числе органических, позволяющих повысить сопротивление поверхностной пленки ионному переносу. В качестве добавок электролиты содержали кислородсодержащие анионы-окислители, высокомолекулярные спирты, амины и другие компоненты, используемые в практике электрохимической анодной обработки металлов и сплавов для повышения технологических показателей процесса. При этом преимущество было отдано электролитам на основе нитрата натрия, поскольку при ЭХРО в этих растворах следует ожидать более высокой точности копирования электрода-инструмента (ЭИ), меньшей вероятности растравливания необрабатываемых участков поверхности детали. Однако принимался во внимание и тот факт, что в нитрат-хлоридных электролитах с добавками можно, по-видимому, получить после обработки более качественную поверхность.

Результаты, проведенной в этом направлении серии экспериментов показали целесообразность использования в качестве одного из компонентов электролита триэаноламина  $C_6H_{15}O_3$  (ТЭА) (табл. 4). При использовании водно-ТЭА электролита повышается локализация процесса растворения, значительно улучшается качество обработанной поверхности, на что указывает сравнительно низкая удельная емкость электрода и показатель шероховатости  $R_a$  [38].

Положительным свойством ТЭА является его способность при анодном растворении металлов формировать на электродной поверхности пленку с высоким омическим сопротивлением, что снижает вероятность селективного растворения сплава. Образуя с рядом компонентов сплава

устойчивые комплексы (например, с Ni  $K_{\text{нест}} = 8,12 \cdot 10^{-4}$  [39]), ТЭА снижает зашламленность электролита, что немаловажно при работе на малых МЭЗ, причем следует ожидать, что зашламленность не будет превышать допустимую при длительном сроке эксплуатации электролита. При взаимодействии с водой ТЭА образует подвижный катион ТЭАН<sup>+</sup> [40], что обеспечивает достаточно высокую электропроводность водно-органической смеси, в сравнении со многими другими рекомендуемыми органическими добавками.

Таблица 4

Показатели анодного растворения сплава ЖСБК в водно-ТЭА электролите на основе нитрата натрия.

Удвоенная амплитуда вибрации ЭИ = 0,06 мм,  $P_{\text{вх}} = 0,1$  МПа,  $t = 23$  °С

| Электролит                             | $U_{\text{ср}}$ , В | $q \cdot 10^3$ , г/(см <sup>2</sup> ·с)<br>$a_{\text{эфф}} = 0,05$ мм | ЛИР $a_{\text{эфф}} =$<br>0,05 – 0,13 мм | Качество поверхности                     |                |  |
|--|---------------------|---|--|--|----------------|--|
|  |                     |   |  | $S_{\text{уд}}$ ,<br>мкФ/см <sup>2</sup> | $R_a$ ,<br>мкм | Внешний вид<br>поверхности                                 |
| 0,6 М NaNO <sub>3</sub>                | 8                   | 2,4   | 10                                       | 40,5                                     | 9,3            | Темно-серая, рыхлая, питтинг                               |
| 0,6 М NaNO <sub>3</sub><br>+ 3,8 М ТЭА | 8                   | 0,97  | 3,4                                      | 21,7                                     | 0,49           | Металлический блеск, неравномерный сьем, небольшой питтинг |

Следует отметить также негорючесть ТЭА, высокую температуру кипения (360 °С), сравнительно низкую токсичность [41]. Основным недостатком при использовании водно-ТЭА электролита является низкая производительность ЭХРО при прочих равных условиях ведения процесса.

Использование нитрат-хлоридных смесей в качестве базового электролита с добавками ТЭА привело к незначительному улучшению качества поверхности по сравнению с нитратным раствором, позволило повысить скорость растворения. Локализация процесса осталась примерно на том же уровне, за исключением низких напряжений.

Поскольку сравнительно низкая электропроводность и высокая вязкость водно-ТЭА растворов может служить препятствием при их техноло-

гическом использовании, была сделана попытка улучшить свойства этой водно-органической смеси путем нейтрализации ТЭА кислотой с образованием триэтаноламмоний-иона. Кислотность растворов при этом изменяется с  $\text{pH} = 10,5 - 11,5$  до  $\text{pH} = 7 - 8$ . Оказалось, что электропроводность при этом существенно возрастает как за счет образования значительного количества триэтаноламмоний-иона, так и за счет снижения вязкости электролита. Скорость растворения сплава при сохранении уровня качества обработанной поверхности увеличивается.

Предварительные исследования также показали, что улучшение качества поверхности тесно связано с изменением электрофизических характеристик формируемой в процессе растворения поверхностной пленки. Сопротивление пленки, сформированной в водно-ТЭА электролите, возрастает по сравнению с водным раствором нитрата натрия, электроемкость снижается, поверхность приобретает блеск.

Все это позволило определить дальнейшее направление исследований, как в научном плане, так и для уточнения составов электролитов и режимов ЭХРО сплава на реальном электрохимическом оборудовании.

С точки зрения изучения особенностей растворения сплава, в водных и водно-органических растворах представляло интерес в первую очередь исследовать электролиты, в которых технологические параметры процесса и характеристики поверхностной пленки значительно отличаются. Такими электролитами, например, являются  $0,6 \text{ M NaNO}_3$  и  $0,6 \text{ M NaNO}_3 + 3,8 \text{ M ТЭА}$ . На сравнении особенностей растворения сплава ЖСбК (а также никеля) в этих электролитах построена большая часть обсуждений.

## 2.2. Установление взаимосвязей электрофизических свойств поверхностных пленок с характером анодного растворения сплава ЖС6К в водных и водно-органических растворах электролитов на основе нитрата натрия

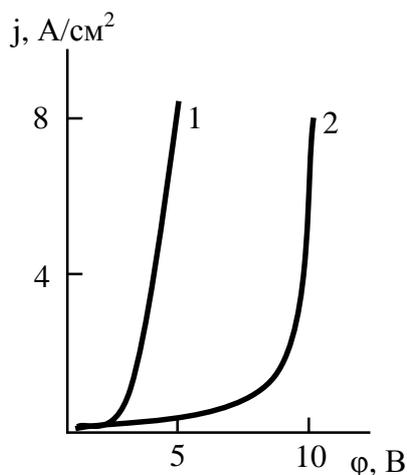


Рис. 8. Потенциостатические поляризационные кривые для сплава ЖС6К в электролитах: 1 - 0,6 М NaNO<sub>3</sub>; 2 - 0,6 М NaNO<sub>3</sub> + 3,8 М ТЭА. t = 25 °С, n<sub>ВДЭ</sub> = 2200 об/мин, τ<sub>опыта</sub> = 60 с

Поляризационные кривые, полученные на вращающемся дисковом электроде из сплава ЖС6К в водном и водно-органическом электролитах, представленные на рис. 8, показывают, что наличие ТЭА в растворе приводит к значительному снижению скорости анодного растворения при прочих равных условиях поляризации. Снижение интенсивности растворения может быть вызвано (как в случае алюминия и титановых сплавов [9])

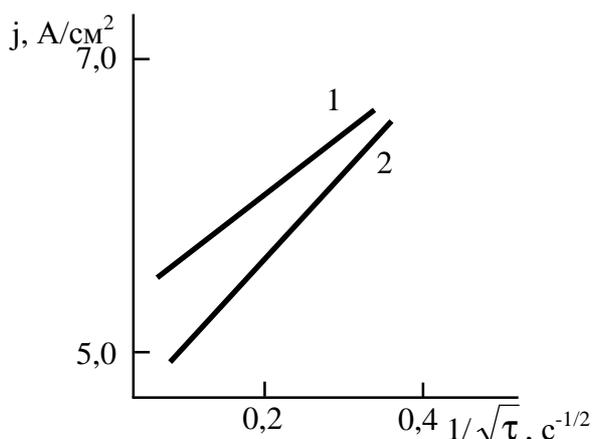


Рис. 9. Зависимость  $j - 1/\sqrt{\tau}$  при поляризации сплава ЖС6К: 1 - 0,6 М NaNO<sub>3</sub> + 3,8 М ТЭА; φ = 10 В; 2 - 0,6 М NaNO<sub>3</sub>; φ = 4 В

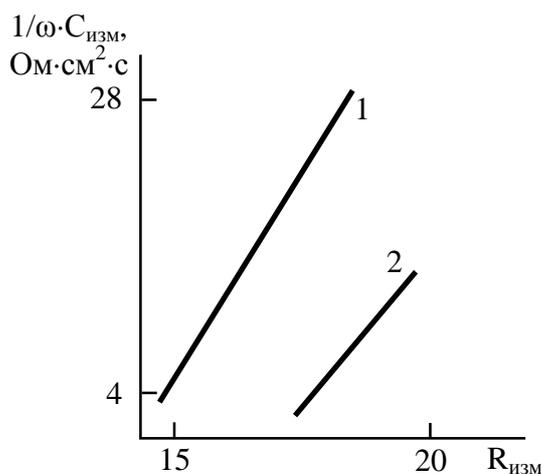


Рис. 10. Годограф системы сплав - пленка - фоновый электролит при поляризации сплава ЖС6К: 1 - 0,6 М NaNO<sub>3</sub> + 3,8 М ТЭА; φ = 10 В; 2 - 0,6 М NaNO<sub>3</sub>; φ = 4 В

диффузионно-миграционными ограничениями, на что указывает линейный характер зависимости  $j - 1/\sqrt{\tau}$  (рис. 9), а также вид годографа системы металл - пленка - фоновый электролит (рис. 10), из которого следует, что одним из основных элементов эквивалентной схемы замещения элект-

трохимической ячейки должен быть диффузионный импеданс Варбурга [42].

Эквивалентная электрическая схема изученной системы **сплав – пленка – фоновый электролит** (рис. 11) подробно рассмотрена в работе

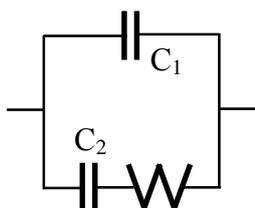


Рис. 11. Рассматриваемая электрическая эквивалентная схема системы **сплав – пленка- фоновый электролит**

[43] и включает в себя наиболее значимые элементы: импеданс Варбурга  $W$ , характеризующий сопротивление катионному переносу в пленке, емкость  $C_1$ , которая преимущественно определяется толщиной пленки, емкость  $C_2$ , определяемая степенью развитости поверхности. Значения параметров эквивалентной схемы для ряда анодных потенциалов приведены в табл. 5.

Таблица 5

Электрофизические характеристики поверхностных пленок, сформированных на сплаве ЖС6К в различных условиях поляризации<sup>†</sup>

| Параметры эквивалентной схемы                                      | Анодный потенциал $\phi$ , В                |                             |      |                             |                   |      |
|--|---|-----------------------------|------|-----------------------------|-------------------|------|
|  | 1,0   | 2,5                         | 3,0  | 3,5                         | 7,0               | 10,0 |
| Анодное растворение в водном растворе 0,6 М NaNO <sub>3</sub>      |   |                             |      |                             |                   |      |
| $W$ , Ом·см <sup>2</sup> ·с <sup>-1/2</sup>                        | 103   | 140                         | 218  | 226                         | ---               | ---  |
| $C_1$ , мкФ/см <sup>2</sup>  | 17,2  | 12,0                        | 13,2 | 14,5                        | ---               | ---  |
| $C_2$ , мкФ/см <sup>2</sup>  | 4450  | 2520                        | 390  | 97                          | ---               | ---  |
| + $V_{ФЭП}$ , мкВ  | 0   | 0                           | 16   | ---                         | ---               | ---  |
| Анодное растворение в растворе 0,6 М NaNO <sub>3</sub> + 3,8 М ТЭА |   |                             |      |                             |                   |      |
| $W$ , Ом·см <sup>2</sup> ·с <sup>-1/2</sup>                        | 646   | ---                         | 424  | ---                         | 524               | 537  |
| $C_1$ , мкФ/см <sup>2</sup>  | 7,8   | ---                         | 6,8  | ---                         | 8,6               | 8,5  |
| $C_2$ , мкФ/см <sup>2</sup>  | 14,8  | ---                         | 46,7 | ---                         | 14,6              | 12,4 |
| + $V_{ФЭП}$ , мкВ  | 32  | ---                         | 32   | ---                         | 40                | 128  |
| Исходная поверхностная пленка                                      | $W$ , Ом·см <sup>2</sup> ·с <sup>-1/2</sup> | $C_1$ , мкФ/см <sup>2</sup> |      | $C_2$ , мкФ/см <sup>2</sup> | + $V_{ФЭП}$ , мкВ |      |
|  | 754   | 5,1                         |      | 10,3                        | 15                |      |

<sup>†</sup> Здесь и далее: эксперименты по изучению анодной поляризации ЖС-сплавов выполнены О.К. Жоховой и О.И. Невским, методика расчета параметров эквивалентной электрической схемы разработана Е.П. Гришиной, В.Д. Смирновым, О.И. Невским, В.И. Волковым.

Из представленных данных следует, что изменение свойств пленки происходит в результате взаимодействия воздушно-окисленного оксида с анионами электролита при наложении внешнего электрического поля. При поляризации в водном растворе нитрата натрия значительное снижение  $W$ , обеспечивающее рост ионного тока, происходит в результате интенсивного питтингообразования. Максимальная развитость поверхности электрода имеет место при низких потенциалах, о чем свидетельствует высокое значение параметра  $C_2$ . С увеличением потенциала питтинги, по видимому, укрупняются, поскольку  $C_2$  снижается. Емкость  $C_1$  изменяется по сравнению с емкостью  $C_2$  незначительно, т.е. толщина пленки с ростом потенциала претерпевает, вероятно, незначительные изменения. Снижение плотности тока в водно-органическом электролите при одном и том же потенциале (или необходимости увеличения анодного потенциала для достижения одинаковой плотности тока) связано в значительной степени с возрастанием торможения катионному переносу в поверхностной пленке. Параметр  $W$  здесь имеет существенно большее значение, чем в аналогичных условиях для водного раствора нитрата натрия. Качество поверхности при этом улучшается. Поверхность электрода при потенциалах 5 – 10 В блестящая, емкость  $C_2$  имеет значения, близкие для исходной поверхности, что согласуется с вышеприведенными результатами по измерению шероховатости.

Таким образом, осуществление анодного процесса в водно-органическом электролите приводит к снижению селективности растворения сплава ЖСБК, поскольку в присутствии ТЭА скорость перехода отдельных компонентов сплава в электролит выравнивается, вследствие формирования на поверхности электрода (а также в приэлектродной зоне) пленок с повышенным сопротивлением ионному переносу. В результате процесс обработки протекает в режиме, подобном электрохимическому

полированию. Пленка при этом в значительной мере обогащена никелевой составляющей сплава, на что указывает достаточно высокое значение положительной фотоЭДС (как будет показано далее,  $V_{\text{ФЭП}}$  поляризованного никелевого электрода в зависимости от состава электролита имеет значение + 200 – 400 мкВ). При обработке в водном растворе нитрата натрия происходит «легирование» пленки компонентами сплава, оксиды которых обладают проводимостью n – типа (например, титан, вольфрам [44]), по видимому, в большем процентном соотношении, что приводит к общему снижению положительной фотоЭДС (табл. 5). Действительно, в этом случае  $V_{\text{ФЭП}}$  имеет значения близкие к нулю в широком интервале потенциалов. В ряде опытов значения  $V_{\text{ФЭП}}$  были отрицательны (до – 25 мкВ) вследствие неоднородности сплава по составу. Отрицательные значения  $V_{\text{ФЭП}}$  имели место при обработке сплава в ячейке с протоком электролита, когда легирование происходило, вероятно, особенно интенсивно.

Из данных табл. 5 видно, что при анодной поляризации имеет место явление возрастания сопротивления катионному переносу  $W$  с ростом ионного тока. При этом качество поверхности после обработки улучшается. С одной стороны, рост тока в этом случае можно объяснить увеличением напряженности электрического поля в пленке с повышением потенциала. Однако следует учитывать и явление поверхностного тепловыделения. Характерным признаком существенного влияния поверхностного тепловыделения на динамику растворения является возрастание амплитуды осцилляций тока с увеличением анодного потенциала (рис. 12) [45, 46]. Аналогичные взаимосвязи были получены в гальваностатических условиях поляризации, где определялся также выход металла по току (табл. 6).

Таблица 6

Параметры процесса растворения сплава ЖС6К и поверхностной пленки при гальваностатической поляризации  
 $j = 7 \text{ А/см}^2$ ;  $Q = 25 \text{ А}\cdot\text{с}$ ;  $t = 25 \text{ }^\circ\text{С}$ ;  $n_{\text{ВДЭ}} = 2200 \text{ об/мин}$

| Состав электролита                | Параметры пленки                                    |       |       |                               | Выход по току, % | Внешний вид поверхности               |
|-----------------------------------|---|-------|-------|-------------------------------|------------------|---------------------------------------|
|                                   | $W, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1/2}$ | $C_1$ | $C_2$ | $V_{\text{ФЭП}}, \text{ мкВ}$ |                  |                                       |
| 0,6 М $\text{NaNO}_3$             | 290   | 9,5   | 150   | + 20                          | $115\pm 2,5$     | Темно-серая, в питтингах              |
| 0,6 М $\text{NaNO}_3$ + 3,8 М ТЭА | 694   | 9,1   | 10,3  | + 110                         | $110\pm 2,0$     | Гладкая, блестящая, небольшой питтинг |

Оказалось, что выход по току практически одинаков для обоих растворов. Таким образом, эффект выравнивания поверхности в водно-органическом электролите, в данном случае, не должен быть связан с устранением дезинтеграции  $\gamma$ -фазы, которая, согласно работе [13], является

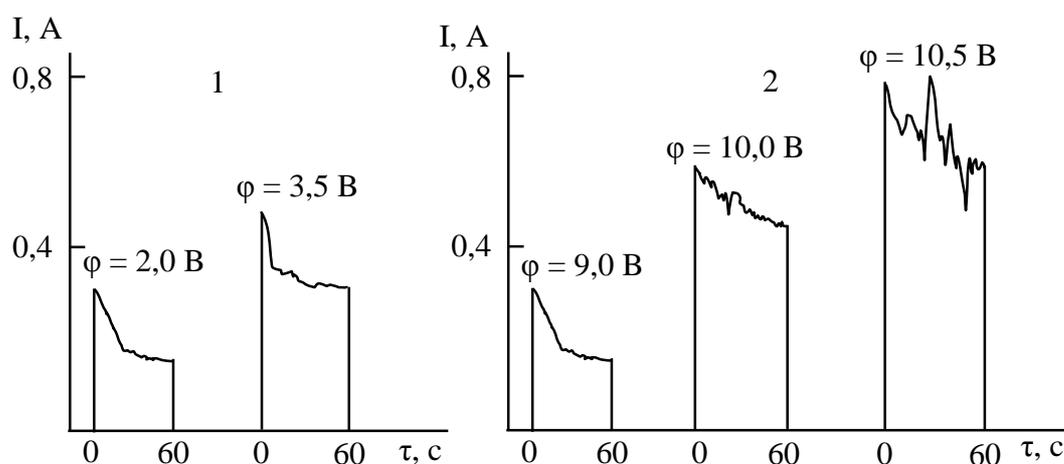


Рис. 12. Изменение вида осцилляций тока при различных потенциалах поляризации сплава ЖС6К в электролитах: 1 - 0,6 М  $\text{NaNO}_3$ ; 2 - 0,6 М  $\text{NaNO}_3$  + 3,8 М ТЭА

причиной аномально высокого значения выхода по току при растворении сплава в водном растворе нитрата натрия. В данном случае, превышение выхода по току 100 % (для обычно принимаемых степеней окисления компонентов сплава) может быть обусловлено переходом ряда компонентов в более низкой степени окисления с последующим химическим до-

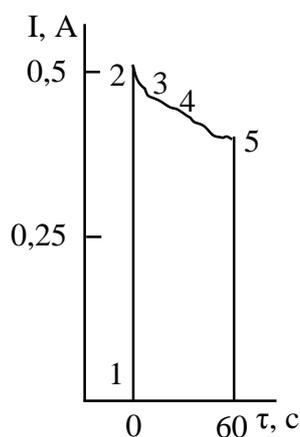
окислением в растворе [24]. Полученные результаты по измерению выхода по току согласуются с данными работы [34].

Из данных табл. 6 видно, что сопротивление катионному переносу  $W$  в пленке при переходе от водного к водно-органическому электролиту возрастает. Заданная плотность тока обеспечивается повышением анодного потенциала (увеличением напряженности электрического поля в пленке). Качество поверхности при этом улучшается, на что объективно указывает резкое снижение емкости  $C_2$ , причем емкость  $C_1$  остается практически неизменной, что говорит о постоянстве толщины пленки. Значение положительной фотоЭДС возрастает, что является следствием обогащения поверхности электрода никелевой компонентой и хромом, а также указывает на увеличение вероятности образования пар типа  $Ni^+ - Ni^{2+}$  или  $Al^+ - Al^{3+}$ , где катион с большей степенью окисления выступает как электронная дырка.

### **2.3. Изучение зависимостей ток – время при потенциостатической поляризации сплава ЖС6К в водном и водно-органическом растворах нитрата натрия**

Анализ зависимостей ток – время указывает на существенное влияние формируемых в ходе анодной поляризации поверхностных пленок на характер растворения сплава ЖС6К.

При наложении потенциала ток мгновенно возрастает в результате резкого снижения сопротивления ионному переносу в пленке – значение  $W$  уменьшается в несколько раз по сравнению с исходной пленкой (рис. 13).



| Номер точки | Параметры пленки  |                         |                         |                               |
|-------------|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------------|
|             | $W, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1/2}$ | $C_1, \text{ мкФ/см}^2$ | $C_2, \text{ мкФ/см}^2$ | $V_{\text{ФЭП}}, \text{ мкВ}$ |
| т.1         | 754   | 5,1                     | 10,3                    | + 15                          |
| т.2         | 45  | 8,2                     | 3200                    | 0                             |
| т.3         | 100   | 10,2                    | 5500                    | 0                             |
| т.4         | 180   | 10,5                    | 6200                    | 0                             |
| т.5         | 266   | 11,2                    | 95,0                    | + 25                          |

Рис. 13. Изменение тока и электрофизических свойств пленки при растворении сплава ЖС6К в 0,6 М  $\text{NaNO}_3$   $\varphi = 4$  В,  $t = 22$  °С,  $n_{\text{ВДЭ}} = 2200$  об/мин

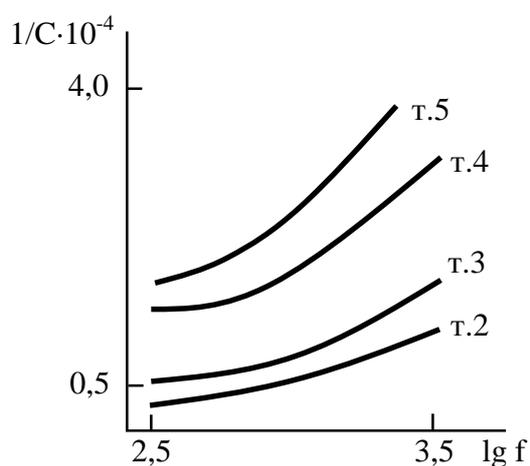


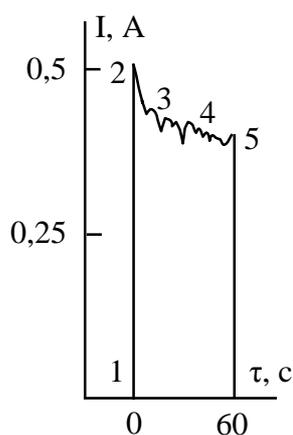
Рис. 14. Зависимость электроемкости от частоты переменного тока. Электролит 0,6 М  $\text{NaNO}_3$ ;  $\varphi = 4$  В

О возникновении большого числа питтингов сразу после наложения потенциала говорит значительное увеличение емкости  $C_2$ , что подтверждается также визуальным наблюдением за состоянием поверхности электрода. Толщина пленки в процессе растворения, по-видимому, существенно не меняется. В процессе растворения ток

несколько снижается одновременно с увеличением  $W$ , развитость поверхности, согласно значениям  $C_2$ , возрастает и достигает максимума в интервале 5 – 30 секунд. Вероятно, торможение ионному переносу вызвано возрастающим во времени сопротивлением поверхностной пленки из продуктов анодного растворения. На наличие диффузионных ограничений указывает, как отмечено выше, линейный характер зависимости  $I - 1/\sqrt{\tau}$ . То что эти ограничения вызваны в значительной мере поверхностной пленкой, подтверждается очевидным изменением параметра  $W$  во времени. Пленка, по-видимому, имеет сложный состав, а именно, оксидно-солевой. На это указывает отсутствие линейности в зависимости  $1/C - \lg f$  во всем

временном интервале (рис. 14), а также чрезвычайно слабый сигнал  $V_{ФЭП}$  на значительном отрезке кривой ток – время.

Анодное растворение сплава в водно-органическом электролите имеет отличный от рассмотренного выше случая характер, хотя кривая ток – время в этом электролите сходна с кривой, снятой в водном растворе  $NaNO_3$  (рис. 15).



| Номер точки | Параметры пленки                            |                             |                             | $V_{ФЭП}$ , мкВ |
|-------------|---|-----------------------------|-----------------------------|-----------------|
|             | $W$ , Ом·см <sup>2</sup> ·с <sup>-1/2</sup> | $C_1$ , мкФ/см <sup>2</sup> | $C_2$ , мкФ/см <sup>2</sup> |                 |
| т.1         | 754   | 5,1                         | 10,3                        | + 15            |
| т.2         | 414   | 3,6                         | 6,2                         | + 50            |
| т.3         | 460   | 4,0                         | 13,5                        | + 64            |
| т.4         | 490   | 7,1                         | 13,0                        | + 75            |
| т.5         | 537   | 8,5                         | 12,4                        | + 128           |

Рис. 15. Изменение тока и электрофизических свойств пленки при растворении сплава ЖС6К в 0,6 М  $NaNO_3$  + 3,8 М ТЭА  
 $\varphi = 10$  В,  $t = 22$  °С,  $n_{ВДЭ} = 2200$  об/мин

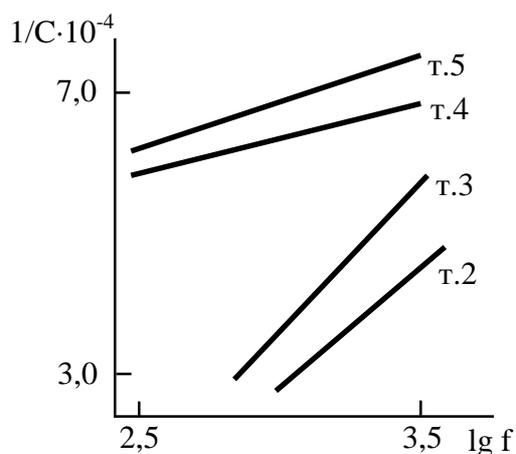


Рис. 16. Зависимость электроемкости от частоты переменного тока. Электролит 0,6 М  $NaNO_3$  + 3,8 М ТЭА;  
 $\varphi = 10$  В

Следует отметить, что значения  $W$  здесь гораздо выше во всем исследуемом временном интервале растворения. В начальный момент времени, когда ток резко возрастает, по периферии дискового электрода образуется гладкий блестящий ободок, а не питтинги, как это было в водном растворе. Наряду с растворением,

в этой области происходит, вероятно, процесс формирования и роста оксидной пленки в центре диска, на что указывает снижение как емкости  $C_1$ , так и  $C_2$  (эффект «выглаживания» поверхности). В дальнейшем

снижение тока вызвано преимущественно диффузионно-миграционными ограничениями в пленке, о чем говорит линейный характер зависимости  $I - 1/\sqrt{\tau}$ . То, что эти ограничения имеют место в твердой фазе, подтверждается качественной взаимосвязью величины тока и значения импеданса Варбурга. На оксидный характер поверхностной пленки, в отличие от водного раствора электролита, указывает линейность зависимости  $1/C - \lg f$  для каждого из рассмотренных участков кривой ток – время (рис. 16).

Можно предположить, что оксидный характер пленок при растворении сплава ЖСбК в водно-органическом электролите в определенной степени обусловлен образованием комплексных соединений компонентов сплава с ТЭА, что изменяет состав приэлектродной зоны.

#### **2.4. Исследования элементного состава поверхностной пленки**

С целью подтверждения ряда положений, сформулированных выше при обсуждении экспериментальных данных по растворению сплава ЖСбК в различных условиях, было проведено исследование элементного состава поверхностной пленки методом Оже – спектрограмм.<sup>‡</sup>

Анализ спектрограмм (табл. 7) показывает, что содержание никеля в верхних слоях пленки, образованной в водно-органическом электролите, превышает таковое в случае водного раствора нитрата натрия. То же самое можно сказать и про содержание в пленке хрома. Оксиды никеля и хрома обладают проводимостью р-типа. Очевидно, что для пленок, сформированных в этих условиях, должно быть присуще большее значение положительной фотоЭДС, что и наблюдается на опыте.

---

<sup>‡</sup> Исследования пленок методом Оже-спектроскопии выполнены в институте физической химии АН СССР (ИФХ РАН) на электронном спектрометре фирмы «Riber» LAS – 600 (Франция) специалистом отдела противокоррозионной защиты В.Н. Алексеевым С.А. Лилиным, ведущим научным сотрудником ИХР РАН.

Свойства пленки определяются в основном никелевой и хромовой компонентами сплава, поскольку их влияние в пленке решающее, несмотря на обогащение поверхностного слоя оксидами титана и вольфрама.

Таблица 7

Величины откликов Оже-спектрограмм (мм) для поверхностных пленок на ЖСбК при поляризации в водном и водно-органическом электролитах

| Элемент                                       | Номер слоя |     |     |     |     |
|---|------------|-----|-----|-----|-----|
|   | 1          | 2   | 3   | 4   | 5   |
| 0,6 М NaNO <sub>3</sub> ; φ = 4,0 В           |            |     |     |     |     |
| C   | 140 – 160  |     |     |     |     |
| Ni  | 23         | 69  | 84  | 138 | 268 |
| N   | 77         | 66  | 63  | 77  | 121 |
| W   | 8          | 22  | 60  | 64  | 80  |
| Cr  | 23         | 19  | 22  | 23  | 64  |
| Ti  | 9          | 9   | 16  | 16  | 31  |
| O   | 144        | 160 | 82  | 98  | 80  |
| 0,6 М NaNO <sub>3</sub> + 3,8 М ТЭА; φ = 10 В |            |     |     |     |     |
| C   | 675        | 586 | 216 | 99  | 135 |
| Ni  | 69         | 84  | 130 | 191 | 260 |
| N   | 165        | 132 | 143 | 83  | 83  |
| W   | 176        | 96  | 72  | 56  | 80  |
| Cr  | 52         | 39  | 45  | 64  | 48  |
| Ti  | 16         | 18  | 18  | 16  | 22  |
| O   | 260        | 224 | 120 | 106 | 114 |

Факт наличия в пленке азота говорит о том, что нитрат-ион принимает непосредственное участие в анодном процессе. Содержание углерода в пленке, образованной в водно-органическом электролите, значительно выше, особенно в ее верхних слоях, в то время как для водного раствора содержание углерода сохраняется на уровне «фона». То же следует отметить и для азота. Все это заставляет предполагать прямое участие органического компонента электролита – ТЭА – в анодном процессе и включение его в состав поверхностной пленки. На основании представленных данных можно также предположить, что фазовым пленкам в водно-органическом электролите присущ оксидный характер в большей степени, чем для водной среды. Действительно, величина откликов компонентов

сплава и кислорода в целом значительно превышает значения откликов этих элементов на Оже-спектрограммах для пленок, сформированных при поляризации в водном растворе нитрата натрия.

Аналогичные результаты были получены С.А. Лилиным с коллегами для случая анодной поляризации сплава ЖС6К в 0,5 М  $\text{NaNO}_3$  при различной длительности обработки [47]. В частности, имело место внедрение в пленку азота, возрастание концентрации в пленке никеля и уменьшение кислорода в результате ее послойного травления.

Результаты работы [47] показали также, что в ходе растворения распределение каждого элемента по толщине пленки практически не изменяется, т.е. пленка «движется» в глубь металла без изменения концентрационных профилей входящих в ее состав элементов. По-видимому, ионный перенос в пленке и «переработка» металла в оксид осуществляются по вакансионному механизму [48-50].

Таким образом, данные Оже-спектров полностью согласуются с предположениями и выводами, сделанными выше относительно особенностей растворения сплава ЖС6К в водных и водно-органических средах.

## **2.5. Роль температурного фактора при анодном растворении сплава ЖС6К**

Предположение о том, что повышенное сопротивление пленки при поляризации компенсируется интенсивным тепловыделением на межфазной границе, требует подтверждения, что было сделано путем измерения поверхностной температуры непосредственно в процессе анодной поляризации сплава.<sup>§</sup>

Из рис. 17 и данных табл. 8 следует, что интенсивность тепловыделения и поверхностная температура определяются ионным током и анод-

---

<sup>§</sup> Эксперименты по определению поверхностной температуры выполнены в Институте прикладной физики АН Республики Молдова под руководством А.И. Дикусара и А.Н. Молина.

ным потенциалом. При этом очевидна взаимосвязь электрофизических характеристик поверхностной пленки с поверхностной температурой, поскольку свойства пленки в значительной степени определяют необходимое значение анодного потенциала для достижения той или иной скорости растворения.

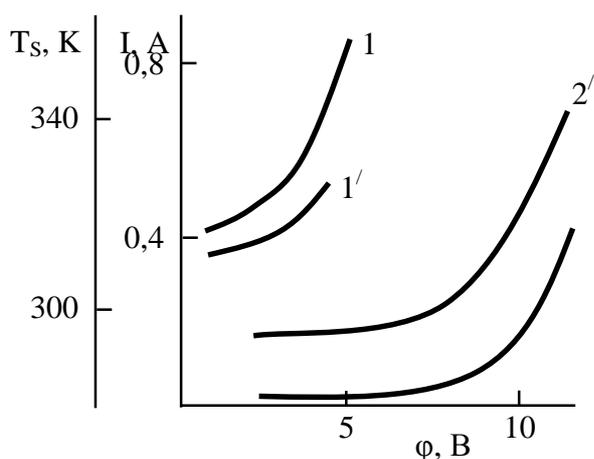


Рис. 17. Зависимости тока (1,2) и поверхностной температуры (1', 2') от анодного потенциала сплава ЖС6К в электролитах: 1, 1' - 0,6 М NaNO<sub>3</sub>; 2, 2' - 0,6 М NaNO<sub>3</sub> + 3,8 М ТЭА; T<sub>0</sub> = 296 К, τ<sub>опыта</sub> = 30 с

Сказанное можно достаточно убедительно подтвердить, сопоставляя изменения свойств пленки в процессе поляризации сплава в водном и водно-органическом растворах электролитов с изменениями тока и температуры на межфазной границе. Действительно, для достижения одинакового значения плотности тока в случае водно-

органического электролита требуется больший анодный потенциал, и, как следствие, имеет место более высокая поверхностная температура. Можно предполагать также, что вязкость приэлектродного слоя имеет здесь не меньшее значение, и ее увеличение ухудшает условия теплообмена, что также способствует разогреву поверхности электрода.

Таблица 8

Изменение поверхностной температуры в процессе анодной поляризации сплава ЖС6К.

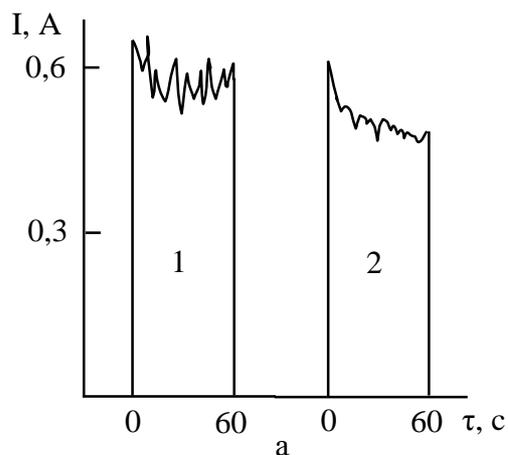
(Температура электролита в объеме T<sub>0</sub> = 298 К)

| Электролит                             | φ, В | I <sub>ср</sub> , А | τ, с | T <sub>s</sub> , К |
|--|------|---------------------|------|--------------------|
| 0,6 М NaNO <sub>3</sub>                | 5,0  | 0,70                | 10   | 304                |
|  |      |                     | 20   | 316                |
|  |      |                     | 30   | 338                |
| 0,6 М NaNO <sub>3</sub><br>+ 3,8 М ТЭА | 11,0 | 0,76                | 10   | 307                |
|  |      |                     | 20   | 328                |
|  |      |                     | 30   | 359                |

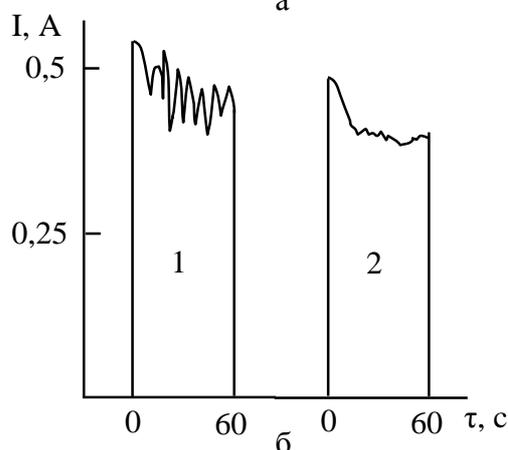
Учет явления поверхностного тепловыделения позволил объяснить такие интересные и важные в практическом отношении факты, как увеличение анодного тока при снижении интенсивности перемешивания электролита и влияние температуры на характер растворения. Так, снижение скорости вращения диска приводит к возрастанию ионного тока (особенно в начальной стадии растворения), причем наиболее ярко это проявляется в процессе анодного растворения сплава в водно-органическом электролите (рис. 18). При снижении числа оборотов диска возрастает амплитуда колебаний тока, что может служить свидетельством увеличения интенсивности выделения тепла в связи с ухудшением условий теплообмена в приэлектродной зоне. В пользу такого предположения свидетельствуют результаты исследований электрофизических свойств пленок. Возрастание тока связано с уменьшением сопротивления пленки  $W$ , количество питтингов возрастает, качество поверхности ухудшается (питтинги в данном случае наблюдаются и на поверхности, образованной в водно-органическом электролите), о чем объективно свидетельствует увеличение емкости  $C_2$ . Поверхность при этом должна обогащаться оксидами таких компонентов сплава, как титан и вольфрам, поскольку снижается положительная фотоЭДС. Следует отметить, что при переходе от низких к более высоким значениям анодного потенциала осцилляция тока становится ярко выраженной.

Известен факт ухудшения качества поверхности жаростойких сплавов, если обработка проводится при повышенной температуре электролита. Это явление, как следует из табл. 9, связано со снижением сопротивления пленки катионному переносу в результате интенсивного питтингообразования (можно сопоставить значения  $W$ ,  $C_2$  и  $V_{\text{ФЭП}}$  для различных температур). Такое явление может быть следствием температурной активации процесса в результате ухудшения теплоотвода от электрода, т.е. имеют

место причины, рассмотренные выше, о чем говорит и возрастание интенсивности осцилляции тока на кривых ток – время с увеличением температуры рабочего электролита.



| Параметры пленки                                    | Скорость вращения, об/мин |          |
|---|---------------------------|----------|
|   | 1050 (1)                  | 2500 (2) |
| $W, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1/2}$ | 136                       | 288      |
| $C_2, \text{ мкФ}/\text{см}^2$                      | 170                       | 70       |
| $+ V_{\text{ФЭП}}, \text{ мкВ}$                     | 50                        | 57       |



| Параметры пленки                                    | Скорость вращения, об/мин |          |
|---|---------------------------|----------|
|   | 1050 (1)                  | 2500 (2) |
| $W, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1/2}$ | 218                       | 537      |
| $C_2, \text{ мкФ}/\text{см}^2$                      | 90                        | 12,4     |
| $+ V_{\text{ФЭП}}, \text{ мкВ}$                     | 66                        | 128      |

Рис. 18. Влияние скорости вращения дискового электрода на плотность тока и электрофизические свойства пленки: а – электролит 0,6 М NaNO<sub>3</sub>; φ = 4,5 В; б – электролит 0,6 М NaNO<sub>3</sub> + 3,8 М ТЭА; φ = 10 В

Возрастание ионной проводимости пленки при увеличении температуры электролита подтверждается результатами оценки параметра  $W$  в фоновом растворе электролита (табл. 10)\*\*.

Видно, что в отсутствие сильного электрического поля (без наложения анодного потенциала) повышение температуры фонового раствора способствует снижению сопротивления катионному переносу в пленке. Для одного и того же анодного потенциала это позволяет достичь более

\*\* В этом случае импедансный спектр был получен для одной и той же пленки, но при различных температурах «фонового» электролита.

высоких плотностей тока. Естественно, что ухудшение условий теплоотвода от электрода усилит этот эффект.

Таблица 9

Изменение свойств пленки в зависимости от температуры электролита

| Электролит   | $I_{cp}, A$<br>$\tau = 60 c$ | Т, К | Параметры пленки                      |                     |       |               | Внешний вид поверхности              |
|--|------------------------------|------|---------------------------------------|---------------------|-------|---------------|--------------------------------------|
|  |                              |      | W,                                    | $C_1$               | $C_2$ | + $V_{ФЭП}$ , |                                      |
|  |                              |      | Ом·см <sup>2</sup> ·с <sup>-1/2</sup> | мкФ/см <sup>2</sup> |       | мкВ           |                                      |
| 0,6 М NaNO <sub>3</sub><br>$\varphi = 4 B$                 | 0,32                         | 288  | 305                                   | 6,7                 | 36,0  | 25            | Светло-серая, мелкий питтинг         |
|  | 0,45                         | 303  | 215                                   | 11,8                | 70,0  | 64            | Серая, неровная, питтинг             |
|  | 0,65                         | 318  | 168                                   | 15,5                | 115   | 57            | Темно-серая, глубокий питтинг        |
| 0,6 М NaNO <sub>3</sub><br>+ 3,8 М ТЭА<br>$\varphi = 10 B$ | 0,30                         | 288  | 720                                   | 6,7                 | 16,2  | 140           | Гладкая, блестящая                   |
|  | 0,55                         | 303  | 386                                   | 9,0                 | 28,7  | 178           | Блестящая, мелкий питтинг            |
|  | 0,70                         | 318  | 252                                   | 10,4                | 34,4  | 180           | Блестящая, серые вкрапления, питтинг |

Таблица 10

Влияние температуры фонового электролита (0,1 М KNO<sub>3</sub>) на электрофизические свойства пленки, сформированной в различных условиях поляризации

| Условия образования поверхностной пленки  | Значение W при различных температурах фонового электролита |        |        |
|---|--|--------|--------|
|   | 288, К   | 298, К | 303, К |
| 0,6 М NaNO <sub>3</sub> , $\varphi = 4 B$<br>Т = 296 К, $\tau_{опыта} = 60 c$             | 270  | 226    | 206    |
| 0,6 М NaNO <sub>3</sub> + 3,8 М ТЭА, $\varphi = 10 B$<br>Т = 296 К, $\tau_{опыта} = 60 c$ | 693  | 469    | 368    |

В табл. 11 приведены энергетические параметры процесса растворения сплава ЖС6К в водном и водно-органическом электролитах, которые удалось оценить тремя методами. Эффективную энергию активации –  $A_{эфф}$  – температурно-кинетическим, из данных поляризационных измерений, энергию активации ионной проводимости –  $A_{ПР1}$  – по данным импедансных (емкостных) измерений, согласно работам [51, 52],  $A_{ПР2}$  – по измене-

нию сопротивления  $W$  от температуры рабочего электролита,  $A_{\text{ПР3}}$  – по изменению сопротивления  $W$  от температуры фонового электролита (температурно-кинетическим методом). В таблице также приведены величины энергетического барьера в отсутствие внешнего поля  $\Delta G_0^*$ .

Таблица 11

Энергетические характеристики процесса анодного растворения сплава ЖС6К

| Электролит                           | $\varphi$ , В | $A_{\text{эфф}}$ , кДж/моль | $\Delta G_{01}^*$ , кДж/моль | $\Delta G_{02}^*$ , кДж/моль | $\Delta G_{03}^*$ , кДж/моль | $A_{\text{ПР1}}$ , кДж/моль | $A_{\text{ПР2}}$ , кДж/моль | $A_{\text{ПР3}}$ , кДж/моль |
|--------------------------------------|---------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 0,6 М $\text{NaNO}_3$                | 5             | 14,6                        | ---                          | 13,3                         | 13,9                         | ---                         | 10,7                        | 11,2                        |
| 0,6 М $\text{NaNO}_3$<br>+ 3,8 М ТЭА | 10            | 37,4                        | 27,7                         | 24,8                         | 26,9                         | 25,7                        | 22,8                        | 24,9                        |

Из данных табл. 11 видно, что растворение сплава в водно-органическом электролите действительно требует больших энергозатрат для достижения той же производительности процесса, что согласуется с вышеприведенными результатами опытов. Значения  $A_{\text{ПР}}$ , полученные различными методами, незначительно различаются между собой и во всех случаях являются величинами одного порядка по отношению к  $A_{\text{эфф}}$ . Значение  $A_{\text{ПР1}}$  для водного раствора электролита рассчитать не удалось ввиду сильной развитости поверхности электрода. Факт значительного вклада  $A_{\text{ПР}}$  в эффективную энергию активации, в свою очередь, подтверждает существенное влияние поверхностной пленки, ее электрофизических свойств, на кинетические и технологические показатели процесса анодного растворения сплава ЖС6К как в водной, так и в водно-органической средах.

## 2.6. Анодное поведение никеля в водном и водно-органическом растворах нитрата натрия

Анализ экспериментальных данных о характере анодного растворения сплава на никелевой основе ЖС6К показывает, что электрохимические свойства его должны быть существенно отличны от анодного пове-

дения чистого никеля, о чем упоминалось выше. В связи с этим была проведена серия экспериментов по изучению растворения никелевого электрода в водном и водно-органическом растворах нитрата натрия.

Прежде всего, следует обратить внимание на значительные отличия в свойствах исходных (воздушно-окисленных) пленок подготовленных к эксперименту образцов из никеля и сплава (табл. 12).

Таблица 12

Электрофизические свойства исходной (воздушно-окисленной) пленки на никеле и сплаве ЖС6К

| Параметр, характеризующий пленку                    | Материал дискового электрода |            |
|---|------------------------------|------------|
|   | никель                       | сплав ЖС6К |
| $W, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1/2}$ | 6530                         | 754        |
| $+ V_{\text{ФЭП}}, \text{ мкВ}$                     | 160                          | 15         |

То есть, следует ожидать больших затруднений при растворении никеля в указанных растворах, поскольку сопротивление ионному переносу  $W$  исходной пленки на металле почти на порядок превосходит данную величину для сплава. Пленка на никеле обладает повышенной электронной проводимостью  $p$ -типа. Это подтверждается экспериментом. В водном растворе нитрата натрия растворение никеля заметно начиная с 4 – 5 В, а в водно-органическом электролите – с 15 В (рис. 19), что значительно выше потенциалов начала растворения сплава.

Значения выхода по току говорят о том, что поверхностные пленки, формируемые при анодной поляризации на никеле, обладают значительной электронной проводимостью, в данном случае  $p$ -типа. Причем при растворении никеля в водном растворе  $\text{NaNO}_3$  доля электронной проводимости выше, что согласуется с меньшим значением выхода по току.

Весьма малая величина выхода металла по току получается и при растворении никеля в гальваностатическом режиме: она не превышает 7 % для водного раствора и 14 % для водно-органического электролита при плотностях тока до  $7 \text{ А/см}^2$ . Эти величины значительно уступают выходу

по току при растворении сплава в тех же условиях поляризации. Сопротивление пленки  $W$  при этом достигает величины порядка 1300 – 1400 Ом·см<sup>2</sup>·с<sup>-1/2</sup>, а  $V_{ФЭП}$  составляет примерно + 220 - + 240 мкВ.

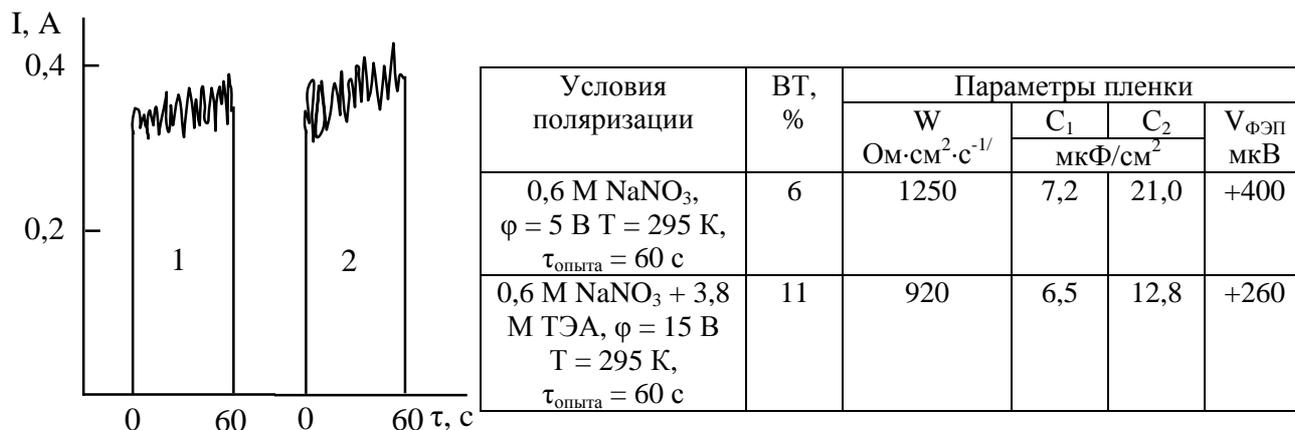


Рис. 19. Изменение тока и электрофизических свойств пленки при поляризации никеля в водном (1) и водно-органическом (2) растворах электролитов

Исходя из вышеизложенного, а также учитывая, что никель практически не растворяется в щелочных средах, чего нельзя сказать о сплаве, можно утверждать, что сплав ЖСбК обладает индивидуальными электрохимическими свойствами, т.е. его анодное поведение не определяется основой сплава – никелевой компонентой. По-видимому, причиной этого является существенное различие в электрофизических характеристиках как исходных, так и поверхностных пленок, сформированных в процессе растворения.

Наличие такой ситуации требует иного, чем в общем случае, подхода к выбору состава электролита, когда легирующий компонент, имеющий большое процентное содержание, определяет электрохимическую природу сплава. По-видимому, в этом случае плодотворной является концепция, когда анодное поведение сплава определяется электрофизическими свойствами поверхностной пленки, что требует, в общем случае, проведения экспериментов и интерпретации полученных данных в направлении, которое соответствует этим представлениям.

### 3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЭХРО СПЛАВА ЖС6К В ВОДНОМ И ВОДНО – ТЭА НИТРАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТАХ<sup>††</sup>

Приведенные выше результаты опытов, выполненные в модельных условиях на установке с протоком электролита в МЭЗ и с вибрацией исследуемого электрода в импульсном режиме технологического напряжения, дали основание прогнозировать улучшение качества обработанной поверхности, повышение точности копирования электрода – инструмента при переходе к реальной ЭХРО в условиях малых значений МЭЗ.

Таблица 13

Технологические показатели ЭХРО сплава ЖС6К  
( $a_{эфф}=0,07$  мм,  $T=293$  К,  $P_{вх}=0,03$  МПа, глубина обработки  $h=6-7$  мм)

| Электролит                          | U <sub>а</sub> , В | V <sub>ЭИ</sub> , мм/мин  | Δr <sub>1</sub> , мм | Δr <sub>2</sub> , мм | Δφ,   | R <sub>а</sub> , мкм |      | Примечание  |
|-------------------------------------|--------------------|---|----------------------|----------------------|-------|----------------------|------|---|
|                                     |                    |   |                      |                      |       | боковая              | торс |   |
| 0,6 М NaNO <sub>3</sub>             | 20                 | 0,17  | 0,15                 | 0,30                 | 0°59' | 27,8                 | 13,5 | С ростом концентрации нитрата натрия поверхность изменяется от темной, в язвах до серой, матовой                        |
| 1,2 М NaNO <sub>3</sub>             | 18                 | 0,20  | 0,12                 | 0,24                 | 0°46' | 19,9                 | 11,4 |   |
| 2,4 М NaNO <sub>3</sub>             | 15                 | 0,20  | 0,08                 | 0,16                 | 0°31' | 11,2                 | 8,7  |   |
| 0,6 М NaNO <sub>3</sub> + 3,8 М ТЭА | 30                 | Обработка затруднена вследствие сильного разогрева электролита в МЭЗ и образца при $h = 2 - 3$ мм |                      |                      |       |                      |      |   |
| 1,2 М NaNO <sub>3</sub> + 3,8 М ТЭА | 25                 | 0,15  | 0,13                 | 0,41                 | 1°50' | 2,4                  | 0,58 | Поверхность полированная, с ярко выраженной «волнистостью». В зоне обработки разогрев электролита и поверхности образца |
| 2,4 М NaNO <sub>3</sub> + 3,8 М ТЭА | 20                 | 0,13  | 0,15                 | 0,35                 | 1°18' | 1,9                  | 0,30 |   |

Однако сопоставление результатов электрохимического формообразования образцов на станке с вибрацией в импульсном режиме [37], приведенных в табл. 13 (форма и методика оценки точности копирования ЭИ показана на рис. 20), с данными, полученными в модельных условиях растворения, показывает их существенное расхождение. Так оказалось, что не оправдываются предпосылки к повышению точности при обработке в водно-органическом электролите. Это является следствием сильного разо-

<sup>††</sup> Эксперименты выполнены О.К. Жоховой и О.И. Невским на оборудовании, разработанном и изготовленном В.М. Бурковым, В.И. Волковым, В.А. Бородулиным и Е.М. Румянцевым.

грева МЭЗ в результате низкой электропроводности электролита и высокого сопротивления поверхностных пленок и приэлектродных слоев. В ряде случаев происходило закипание электролита в МЭЗ при углублении ЭИ на 2 – 3 мм.

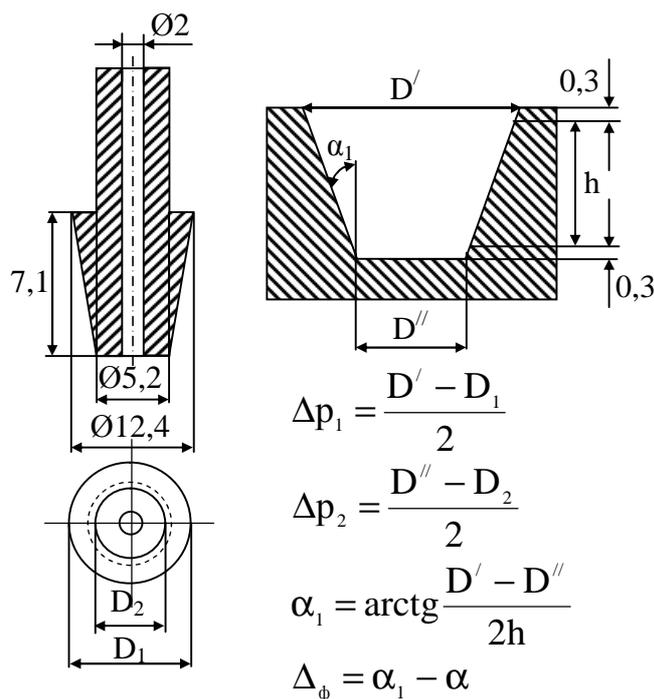


Рис. 20. Электрод-инструмент и расчет погрешности размеров ( $\Delta p$ ) и формы ( $\Delta \phi$ )

Обработка по данной схеме ведется на малых зазорах с целью достижения высокой точности, поэтому ни увеличение скорости потока электролита, ни увеличение концентрации нитрата в водно-органической смеси не было достаточно эффективным для предотвращения явления разогрева, хотя возрастание концентрации  $\text{NaNO}_3$  способствовало некоторому

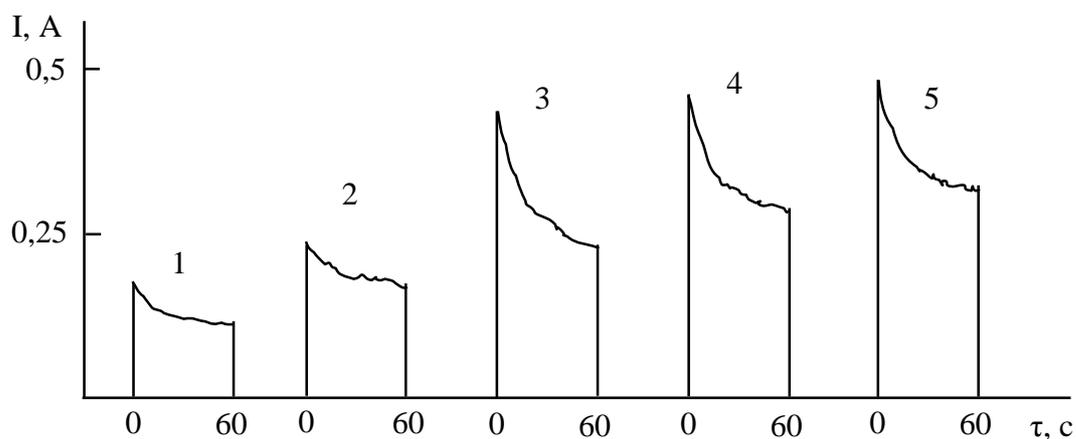
повышению точности формообразования. Обработанная в водно-органическом электролите поверхность имела металлический блеск, т.е. процесс протекал, как и в модельных условиях. Тем не менее, растворение компонентов сплава происходило неравномерно. Это привело к ярко выраженной «волнистости» поверхности, чего практически не наблюдалось при растворении сплава в ячейке с протоком электролита. Можно предполагать, что такое отличие связано с различными условиями массо- и теплопереноса в процессе ЭХРО вследствие малой величины МЭЗ, более сложной конфигурации электрода-инструмента и большей площади обработки. Массо- и теплоперенос в этом случае значительно более затруднен, что в конечном итоге приводит к неблагоприятному тепловому режиму

растворения. Для данного случая этот фактор, по-видимому, становится решающим с точки зрения точностных показателей формообразования.

Тем не менее, переход от модельных к реальным условиям ЭХРО подтвердил перспективность использования водно-органического электролита для улучшения качества поверхности. Водно-органический электролит данного состава может быть рекомендован для финишной обработки детали непрофилированным ЭИ. При этом достигается достаточно высокая чистота обработки, поскольку в случае использования электрода-инструмента небольшого диаметра (5 – 7 мм) возможно достижение весьма высоких плотностей тока и в водно-органических средах с относительно невысокой электропроводностью. Так, при обработке сплава ЖСБК ЭИ диаметром 7 мм в электролите 1,2 М  $\text{NaNO}_3$  + 3,8 М ТЭА при съеме припуска 0,5 – 1,0 мм и  $U_a = 25 - 30$  В удалось достичь высокой чистоты обработанной поверхности ( $R_a = 0,06 - 0,10$ ), что значительно выше для случая ЭХРО коническим электродом-инструментом на большую глубину.

Таким образом, очевидной стала необходимость в изменении состава электролита с целью улучшения его эксплуатационных характеристик.

Совершенствование состава водно-органического электролита включало, во-первых, существенное повышение его электропроводности. Повышение электропроводности электролита должно было привести к снижению интенсивности тепловыделения в МЭЗ, в том числе в вязком приэлектродном слое, что даст возможность снизить технологическое напряжение при сохранении скорости съема сплава с одновременным повышением точности копирования электрода-инструмента. Во-вторых, необходимо сохранить роль фазовой поверхностной пленки, высокое сопротивление ионному переносу в которой в значительной степени определяет качество обработанной поверхности.



| № кривой | Условия поляризации  | Параметры пленки                         |                     |                  |                          | Внешний вид поверхности                   |
|----------|----------------------|--|---------------------|------------------|--------------------------|---|
|          |                      | W, Ом·см <sup>2</sup> ·с <sup>-1/2</sup> | C <sub>1</sub> ,    | C <sub>2</sub> , | + V <sub>ФЭП</sub> , мкВ |   |
|          |                      |  | мкФ/см <sup>2</sup> |                  |                          |   |
| 1        | φ = 3 В<br>T = 294 К | 575                                      | 10,2                | 11,4             | 50                       | Металлический блеск, питтинги отсутствуют |
| 2        | φ = 3 В<br>T = 308 К | 468                                      | 9,2                 | 11,6             | 45                       |   |
| 3        | φ = 4 В<br>T = 294 К | 740                                      | 10,1                | 11,7             | 50                       | Гладкая, блестящая                        |
| 4        | φ = 4 В<br>T = 308 К | 496                                      | 9,2                 | 11,4             | 45                       | ---                                       |
| 5        | φ = 5 В<br>T = 294 К | 796                                      | 10,1                | 8,0              | 50                       | ---                                       |

Рис. 21. Зависимости ток – время и электрофизические характеристики пленок для различных условий растворения сплава ЖС6К в электролите 2,5 М ТЭА, нейтрализованном до рН = 5

Проблема повышения электропроводности водно-органической смеси была решена путем нейтрализации ТЭА, в результате чего образовался достаточно подвижный триэтанолламмоний-ион. Это увеличило электропроводность электролита до  $0,10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , что незначительно отличается от электропроводности обычных нитратных растворов. В таком электролите сохраняются все взаимосвязи электрофизических характеристик пленок с характером растворения и качеством поверхности. Поверхностное тепловыделение сравнимо с таковым для водных растворов нит-

рата натрия. Сохраняется высокое сопротивление поверхностной пленки, обеспечивающее хорошее качество обработанной поверхности. Это подтверждается результатами опытов, приведенных на рис. 21, и данными по измерению температуры межфазной границы при поляризации сплава (рис. 22).

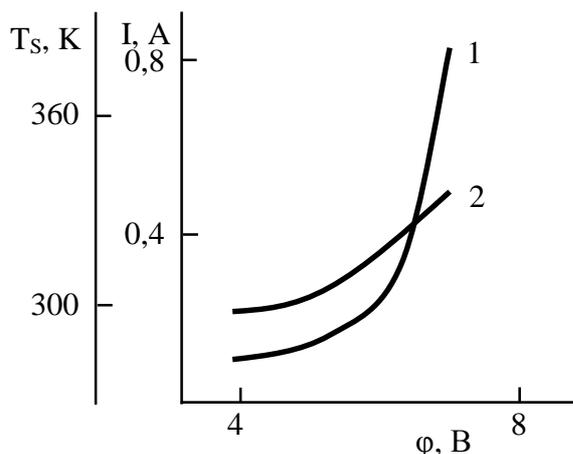


Рис. 22. Изменение тока (1) и поверхностной температуры (2) в процессе поляризации сплава ЖС6К в электролите 2,5 М ТЭА, нейтрализованном до рН = 5.  
 $T_0 = 296 \text{ К}$ ,  $\tau_{\text{опыта}} = 30 \text{ с}$

Можно предполагать, что уменьшение роли вязкого приэлектродного слоя по сравнению с электролитом  $\text{NaNO}_3 + \text{ТЭА}$  произошло в результате возрастания электропроводности приэлектродной зоны и повышения коэффициента теплоотдачи. Следствием этого явилось значительное снижение интенсивности тепловыделения в процес-

се анодного растворения сплава в водно-органическом нейтрализованном электролите. Поверхностная температура здесь близка к температуре электрода в водном электролите при прочих равных условиях поляризации.

Энергетические характеристики растворения сплава в этих условиях также согласуются с представленными здесь данными. Так, эффективная энергия активации ( $A_{\text{эфф}}$ ) процесса растворения в данном водно-органическом электролите характеризуется значением, равным 32,4 кДж/моль, что близко к ранее полученным значениям для процессов растворения сплава в водном и водно-органическом растворах нитрата натрия (табл. 11).

Таким образом, при соответствующих условиях поляризации в водно-органическом растворе оказалось принципиально возможным достичь минимальной развитости поверхности при сохранении достаточно высокой производительности процесса (табл. 14).

Производительность, энергозатраты, точностные показатели формообразования незначительно отличаются от показателей в случае использования нитратных электролитов при одновременном улучшении качества обработанной поверхности. Интенсивного разогрева электролита в МЭЗ и самого образца не наблюдается.

Эксперимент показал также возможность отдельного осуществления ЭХРО путем съема основного припуска в водном нитратном электролите с последующей «доводкой» качества поверхности в водно-органическом растворе. Точность обработки при этом может быть несколько повышена.

Таблица 14

Технологические показатели ЭХРО сплава ЖС6К коническим ЭИ  
в нитратно – водно – ТЭА электролите  
( $a_{эфф} = 0,07$  мм,  $T = 293$  К,  $P_{вх} = 0,03$  МПа, глубина обработки  $h = 6 - 7$  мм)

| Электролит  | $U_a$ ,<br>В | $V_{ЭИ}$ ,<br>мм/мин | $\Delta r_1$ ,<br>мм | $\Delta r_2$ ,<br>мм | $\Delta \phi$ , | $R_a$ , мкм |      | Примечание   |
|---|--------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------|-------------|------|--|
|   |              |                      |                      |                      |                 | боковая     | торс |  |
| 2,5 М ТЭА,<br>нейтрализован-<br>ванный до<br>рН = 5   | 20           | 0,17                 | 0,13                 | 0,28                 | $0^{039'}$      | 0,15        | 0,09 | Поверхность<br>светлая, ров-<br>ная, слабый<br>блеск |
|   | 15           | 0,13                 | 0,10                 | 0,23                 | $0^{031'}$      | 0,29        | 0,14 |  |
| Основной<br>припуск<br>1,2 М $NaNO_3$<br>$h = 6,5$ мм<br>Финишная<br>обработка<br>2,5 М ТЭА,<br>нейтрализован-<br>ванный до<br>рН = 5<br>$h = 0,5$ мм | 15           | 0,15                 | 0,10                 | 0,21                 | $0^{024'}$      | 0,32        | 0,21 | То же  |

Аналогичные результаты были получены для электродов-инструментов цилиндрической формы и «шестигранника».

Практический интерес представляет ЭХРО в водно-органическом электролите с использованием ЭИ сложного профиля (рис. 23). Оказалось, что появляется возможность значительно снизить шероховатость обработанной поверхности без ухудшения точностных показателей (табл. 15).

Таблица 15

Технологические показатели ЭХРО сплава ЖС6К  
ЭИ сложного профиля ( $a_{\text{эфф}} = 0,05$  мм,  $T = 293$  К,  $h = 4,0$  мм)

| Электролит  | $U_a$<br>В | $P_{\text{вх}}$ ,<br>МПа | $V_{\text{ЭИ}}$ ,<br>мм/мин | $\Delta p_1$ ,<br>мм | $\Delta p_2$ ,<br>мм | $\Delta p_3$ ,<br>мм | $\Delta p_4$ ,<br>мм | $\Delta p_5$ ,<br>мм | $R_a$ |
|---|------------|--------------------------|-----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------|
| 1,2 М NaNO <sub>3</sub>                             | 20         | 0,05                     | 0,15                        | 0,30                 | 0,10                 | 0,05                 | 0,15                 | 0,10                 | 8,3   |
| 2,5 М ТЭА,<br>нейтрализован-<br>ванный до<br>рН = 5 | 20         | 0,05                     | 0,13                        | 0,25                 | 0,10                 | 0,05                 | 0,18                 | 0,10                 | 0,11  |

Данный водно-органический электролит в процессе эксплуатации показал наличие высокой буферной емкости: после пропускания через электролит количества электричества до 60 А·ч/л значение рН было равно 7. Несмотря на высокую зашламленность электролита, точностные и другие показатели процесса ЭХРО практически не изменились.

По-видимому, хорошая стабильность электролита в эксплуатации обеспечивается, с одной стороны, высоким содержанием ТЭА в растворе, с другой, – применяемой схемой электрохимического формообразования – импульсно-циклической, с вибрацией ЭИ, с системой регулирования МЭЗ по двум параметрам [53].

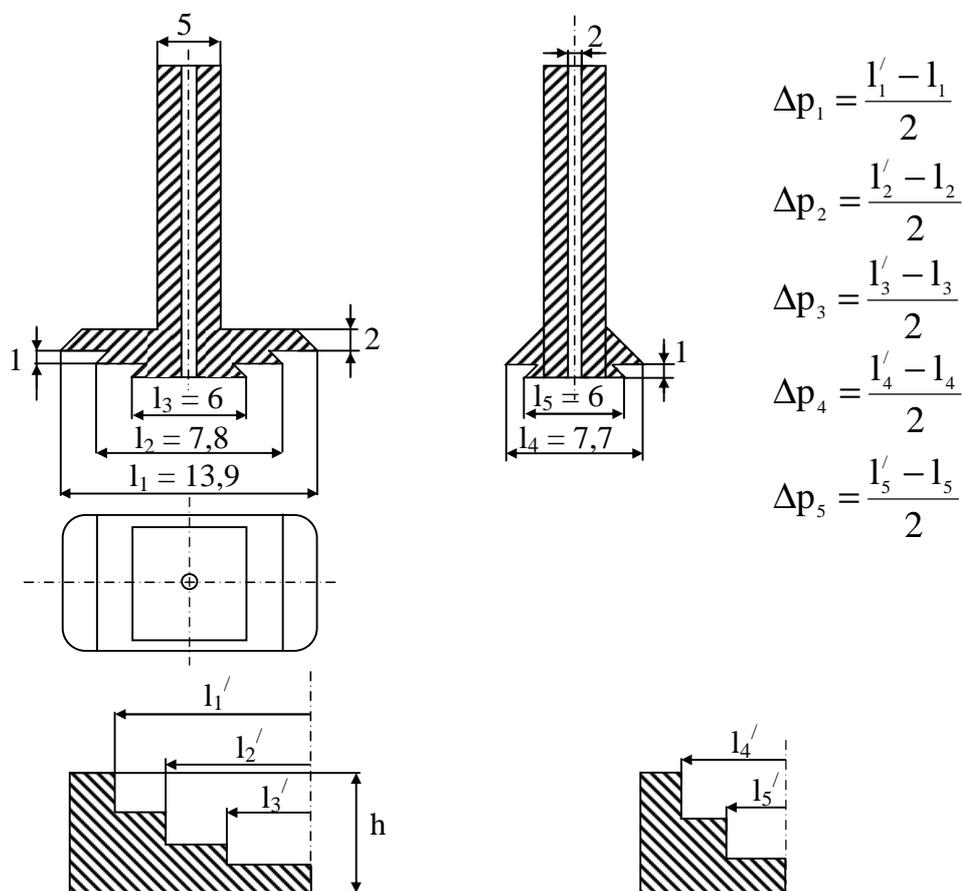


Рис. 23. Электрод-инструмент сложного профиля и методика оценки точности копирования при ЭХРО

Приведенный комплекс исследований позволил обосновать и сформулировать ряд требований к водно-органическим электролитам для ЭХРО на малых МЭЗ:

- 1) электропроводность водно-органического электролита должна быть максимально приближена к электропроводности традиционных водных электролитов, что становится возможным, если органический компонент может образовывать в растворе подвижные катионы или анионы при соответствующих химических реакциях;
- 2) в приэлектродной зоне при поляризации желательно образование двухслойной пленки (фазовая и вязкий приэлектродный слой), не вызывающей, однако, интенсивного тепловыделения;

3) температурный коэффициент активации ионной проводимости пленки должен быть сравнительно низким.

При этом основной принцип подбора состава электролита для ЭХРО любого материала заключается в комплексном подходе к решению проблемы. Необходимо сочетание поляризационных измерений и постановки эксперимента в модельных условиях с последующим переходом к реальному малогабаритному электрохимическому оборудованию, когда полученные результаты могут вновь уточняться в той же последовательности.

В ходе работы на реальном оборудовании для ЭХРО ярко проявилось влияние входного давления электролита (скорости течения электролита в МЭЗ) на интенсивность съема сплава. Снижение  $P_{вх}$  до значений 0,01 – 0,02 МПа приводило к резкому уменьшению производительности ЭХРО, несмотря на значительное тепловыделение в зазоре. Причиной снижения скорости съема, по-видимому, следует считать формирование вблизи обрабатываемой поверхности образца вязкого приэлектродного слоя продуктов растворения с повышенным сопротивлением ионному переносу. Имеющийся в этом случае эффект полирования подтверждает такое предположение. Повышение  $P_{вх}$  до 0,18 – 0,20 МПа при прочих равных параметрах ЭХРО также ведет к значительному уменьшению скорости съема. Качество поверхности при этом снижается за счет ярко выраженной «струйности». Можно предполагать, что этот эффект связан с интенсификацией теплоотвода от межфазной границы, что находится в качественном согласии с приведенными ранее результатами по влиянию скорости вращения дискового электрода на величину ионного тока (рис. 18). Даже значительное увеличение  $U_a$  (до 32 В) не приводит здесь к осязательному увеличению производительности ЭХРО; естественно, что точность копирования при этом резко снижается.

Следует заметить, что при ЭХРО в водном нитратном электролите эффект влияния  $P_{вх}$  в интервале 0,03 – 0,18 МПа проявляется в значительно меньшей степени. По-видимому, при использовании водно-органических сред в качестве электролитов следует учитывать необходимость проведения серии экспериментов на предмет изучения влияния гидродинамики потока электролита в МЭЗ, которая может изменяться от типа электрода-инструмента.

#### **4. О ВЛИЯНИИ ГИДРОДИНАМИКИ ПОТОКА ЭЛЕКТРОЛИТА В МЭЗ ПРИ ЭХРО В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ**

Учитывая вышеприведенные экспериментальные данные о взаимосвязи свойств поверхностных пленок и характера анодного растворения сплавов, можно сделать ряд предположений о причинах некоторых явлений, связанных с режимом протекания электролита в МЭЗ.

Гидродинамика электролита в МЭЗ всегда является одним из важных факторов, определяющих параметры и конечный результат ЭХРО. Нарушение стабильности гидродинамических условий приводит к появлению макрогеометрических дефектов на обрабатываемой поверхности – «струйности» и «волнистости», выступов и др. Закономерности образования макродефектов обсуждались различными авторами, причем экспериментальные данные показывают, что струйность возникает, как правило, при потенциалах транспассивного растворения [54]. Объяснение механизма возникновения струйности приведено, например, в работе [55]. Развитие во времени макродефекта связывается здесь с микроструйностью потока электролита в связи с образованием питтингов в результате локального разрушения солевой или окисной пленки в транспассивной области. Описанный механизм, как справедливо отмечено в работе [54], недостаточно убедителен. Во-первых, питтингообразование и расслоение потока микроструи имеет место и в области активного растворения, однако воз-

никновение «струйности» возможно, как отмечалось выше, когда процесс контролируется диффузионной кинетикой, т.е. в области транспассивного растворения. Во-вторых, остается неясным, почему нарушение режима течения электролита, в данном случае, турбулизация потока, в виде микроструи, приводит к изменению параметров процесса анодного растворения.

В то же время, хорошо известно, что при ЭХРО скорость потока практически всегда оказывает влияние на плотность тока, анодный потенциал, концентрацию ионов растворяющегося металла и температуру в приэлектродных слоях.

Отсюда следует, что логично предположить аналогию влияния гидродинамики и состава электролита в отношении самых различных характеристик процесса ЭХРО – локализации, вида и геометрии макродефектов, технологических параметров и т.д.

Предлагаемый здесь подход к объяснению гидродинамики потока на процесс развития макродефектов, учитывает значительную роль поверхностных слоев в процессе анодного растворения. Таким образом, можно говорить, что влияние режима течения электролита на характеристики процесса ЭХРО и формирование макродефектов проявляется через изменение электрофизических свойств поверхностных слоев.

Упрощенную физическую модель процесса электрохимического растворения можно представить следующим образом. Растворение металла идет путем непосредственного электрохимического образования и растворения поверхностной пленки. Этот процесс определяется величиной энергии активации, проводимости или миграции, зависящей от потенциала анода, температуры, состава электролита и др. Таким образом, в условиях ЭХРО процесс массопереноса должен определяться конвективной диффузией в растворе и миграцией катионов и анионов через пленку, под-

разумеая под этим движение дефектов структуры под влиянием градиента напряженности электрического поля. Очевидно, что эти два вида транспорта ионов нельзя рассматривать изолированно в силу их тесной взаимосвязи. Такое представление о составных частях массопереноса позволяет объяснить, например, тот факт, что «струйность», возникает в транспассивной области, т.е. в области диффузионных ограничений. Действительно, в областях активного и пассивного растворов поверхностные слои имеют в основном солевой и гидроокисный характер. В этом случае, стадией, определяющей процесс массопереноса, является миграция катионов металла в пленке. При переходе в транспассивную область растворения состав пленки приобретает оксидный характер, и стадией, ограничивающей массоперенос, становится конвективная диффузия. Естественно, что влияние гидродинамических факторов здесь будет проявляться сильнее.

Особенное внимание следует обратить на изменение температуры поверхностных слоев с режимом течения электролита. Как показано в предыдущих разделах, температура обрабатываемой поверхности может отличаться от температуры в объеме электролита на значительную величину. Такое изменение температуры может служить одной из главных причин пространственно-временного распределения скорости съема металла, определяемого выходом по току и потенциалом. Выделяющееся тепло в процессе анодного растворения может служить причиной изменения степени окисления ионов, переходящих в раствор, т.е. выхода по току. Изменение температуры раствора иногда приводит даже к смене типа проводимости поверхностных слоев. Рассмотрение влияния температуры с таких позиций в некоторых случаях может объяснить ее неоднозначное влияние на производительность процесса ЭХРО.

С учетом вышесказанного, целесообразно кратко рассмотреть модель процессов переноса при электрохимическом растворении металлов, учитывающую гидродинамику в МЭЗ при ЭХРО, разработанную Е. Козаком [56]. Эта модель учитывает нестационарную структуру вязкого подслоя и наличие в нем системы периодических выбросов жидкости. По мнению автора, ее применение позволяет выяснить физическую природу появления на обрабатываемой поверхности макро- и микрогеометрических дефектов, а также дает предпосылки для нового подхода и уточнений существующих моделей кинетики электродных процессов ЭХРО. Отмечается, что процесс формирования макронеровностей надо рассматривать как явление волнообразования на аноде в результате сопряжения процессов растворение – течение.

Сущность предложенной модели в том, что в квазиламинарном подслое могут иметь место процессы вязкой стабилизации и невязкие «сильные выбросы», возникающие за счет пульсации давления. Предполагается, что в турбулентном пограничном слое может существовать более или менее правильная система областей, в которой происходит разрушение подслоя, причем эта система движется вниз по потоку. Каждая область разрушений является своеобразным движущимся генератором вихрей. Экспериментально установлено, что процесс «выброс - обновление» имеет строгую периодичность, в статистическом смысле, а частота «выбросов» зависит от параметров основного течения. Кинетика электродных процессов и гидродинамика такого потока электролита связывается с явлением периодического разрушения поверхностной пленки и, как следствие, повышением скорости съема металла в местах выбросов, вследствие снятия диффузионных ограничений и перехода в режим активного растворения, что находит свое отражение в микро – и макрогеометрии обрабатываемой поверхности (рис. 24).

Вместе с тем, многочисленные эксперименты позволяют утверждать, что поверхностные слои, обладающие полупроводниковыми свойствами, всегда имеют место в процессе анодного растворения. Поэтому, вполне можно сделать предположение, что в области вязкого подслоя и в области «выброса» электрофизические свойства этой пленки различны. В связи с этим изменяется и динамика анодного растворения, которая тесно связана со свойствами поверхностной пленки.

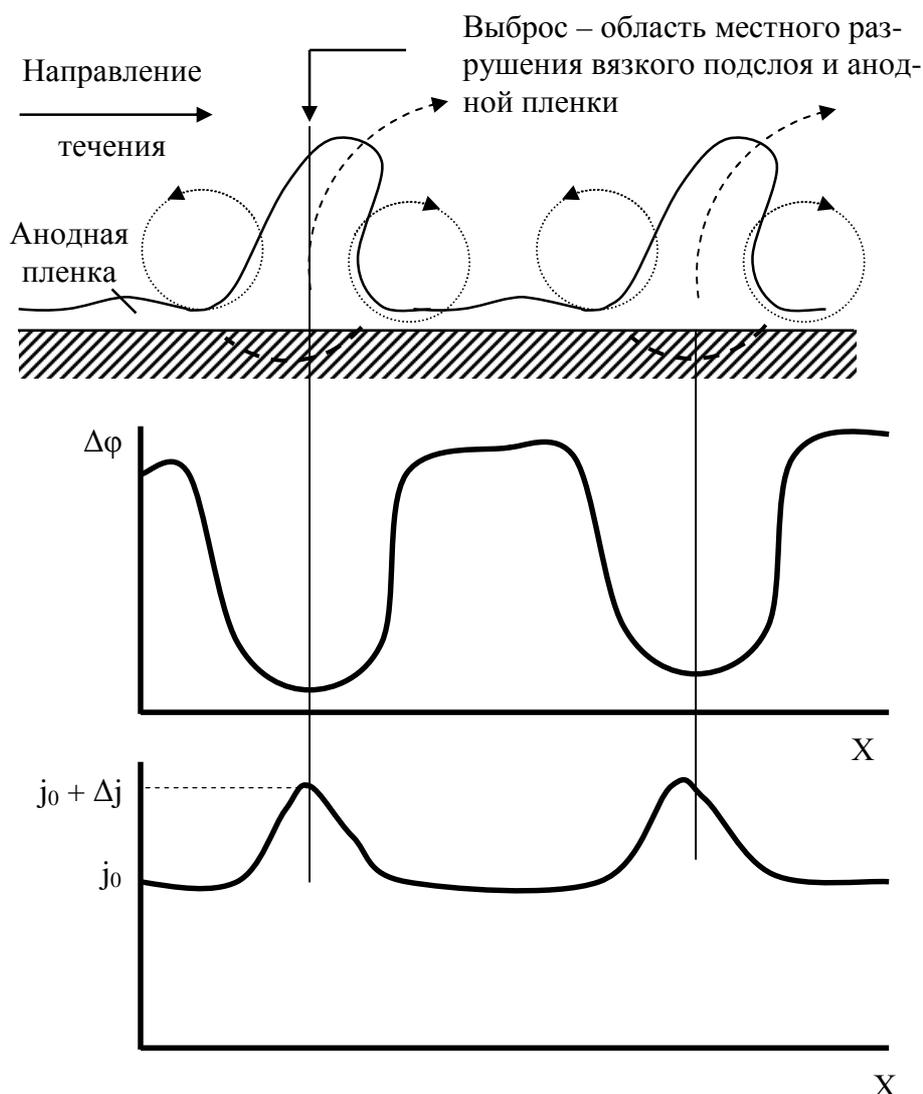


Рис. 24. Схема выброса, а также распределения анодного перенапряжения и плотности тока

Одной из важнейших причин изменения свойств пленки в этом случае следует считать различную интенсивность теплоотвода от ее поверхности. Причем характер изменения параметров, амплитуд, температуры

находится в тесной взаимосвязи со структурой потока и процессами переноса тепла. Даже незначительные колебания температуры способны вызвать сильное изменение электрической проводимости пленки или даже типа проводимости.

Такой подход к проблеме гидродинамики на процесс ЭХРО с позиций взаимосвязи электрофизических свойств пленки и гидродинамики потока «через» температуру поверхности позволит, вероятно, объяснить многие явления, имеющие место в практике анодного растворения.

Поэтому предложенная Е. Козаком модель влияния гидродинамики потока на характер анодного растворения, по-видимому, может быть применена не только для объяснения возникновения «волнистости», но и других дефектов поверхности, располагающихся не поперек, а вдоль течения потока, например «струйности». В этом случае, схема возникновения дефектов обрабатываемой поверхности и движения потока электролита может быть представлена следующим образом (рис. 25).

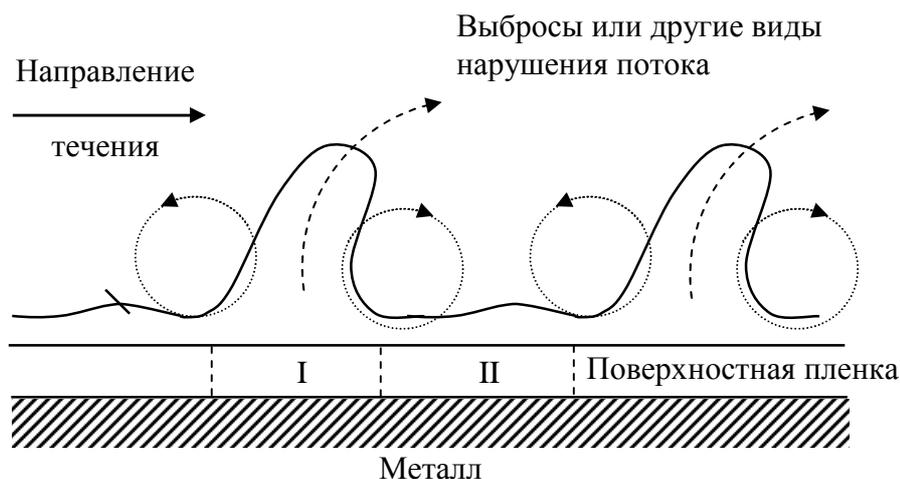


Рис. 25. Схема нарушений гидродинамики эксперимента и изменений свойств поверхностной пленки

Здесь возникновение дефектов поверхности следует связывать с изменением электрофизических характеристик пленок, их различием для областей I и II (а не их разрушением), что, в свою очередь, ведет к изменению кинетических параметров процесса ЭХРО. Согласно работе [54],

возникновение макродефектов возможно только тогда, когда процесс контролируется диффузионной кинетикой. В то же время, повышение качества обрабатываемой поверхности, имеющее место в водно-органических средах, связано именно с наличием диффузионных ограничений в вязком приэлектродном слое и миграционных в пленке. Устраняя диффузионные ограничения, с целью избежания, например, «струйности», мы неизбежно приходим к снижению качества (шероховатости) поверхности. То есть, очевидно, что при использовании в качестве рабочих электролитов водно-органических сред, необходимо значительное внимание уделять организации потока электролита в МЭЗ.

В случае жаростойких сплавов на никелевой основе эта проблема была решена путем выбора величины давления электролита на входе в МЭЗ (достаточно узкий диапазон) и использования «подпора» электролита на выходе из зазора. Однако следует подчеркнуть, что эти приемы эффективны в совокупности с используемой схемой обработки, а именно, применением импульсного режима ЭХРО в сочетании с вибрацией электрода-инструмента. Все это значит, что проблемы, возникающие при ЭХРО в водно-органических средах, представляются весьма сложными и должны решаться комплексно.

### **Библиография**

1. Физико-химические методы обработки в производстве газотурбинных двигателей: Учеб. пособие / Под ред. Б.П. Саушкина. М.: Дрофа, 2002.
2. О влиянии поверхностных пленок на характер анодного растворения при высоких плотностях тока/ Румянцев Е.М., Невский О.И., Волков В.И., Гришина Е.П.// Электронная обработка материалов. 1980. №4. С. 17-21.

3. Определение лимитирующей стадии процесса анодного растворения в хлоридном и нитратном растворах/Е.М. Румянцев, О.И. Невский, О.В. Макарова, Е.Л. Мочалова. Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1983. Т.26, вып. 12. С. 1450-1452.

4. Изучение процесса анодного растворения Ст. 45 в хлоридном и нитратном растворах/Е.М. Румянцев, О.И. Невский, О.В. Макарова, Е.Л. Мочалова. Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1984. Т.27, вып. 4. С. 431-434.

5. Румянцев Е.М., Оше Е.К. О влиянии содержания углерода в сталях на выход по току при их анодном растворении. Электрохимия, 1984. Т.20, №4. С. 545-547.

6. Оше Е.К., Розенфельд И.Л. Внутренний фотоэффект в электрохимических и коррозионных системах// Сб.: Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 1987. Т.7. С. 111-130.

7. Румянцев Е.М., Гришина Е.П., Невский О.И. Влияние анионного и катионного состава электролита на механизм анодного растворения металлов при ЭХО. В сб.: Размерная электрохимическая обработка деталей машин «ЭХО-80». Тезисы докладов Всесоюзной научно-технической конференции. Тула, 1980. С. 145-148.

8. Румянцев Е.М., Гришина Е.П., Невский О.И. Особенности выбора электролитов для ЭХО нержавеющей стали. В сб.: Состояние и перспективы развития и внедрения ЭФ и ЭХ методов обработки материалов. Материалы научно-технической конференции. Куйбышев: КуАИ, 1980. С. 27-28.

9. Румянцев. Е.М., Невский О.И., Волков В.И. Взаимосвязь состава электролита и электрофизических характеристик поверхностных слоев на аноде с точностью обработки при электрохимической обработке металлов // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1988. Т.31, №1. С. 3-19.

10. Тиранская С.М., Иващенко Н.И. О влиянии марганца на анодное растворение Ст. 55 в электролите, содержащем окислитель // Электронная обработка материалов. 1980, №4. С. 21-23.

11. Роль окисной пленки на поверхности электрода при электролитической обработке / Сугизэ Е., Сакамото Т., Фудзии С., Едзигава С., Ямакава К. // Киндзоку хемэн гидзюцу. 1981. Т.32. №8. С. 403-409.

12. Симс Ч., Хагель В. Жаропрочные сплавы/ Пер. с англ. Под ред. Е.М. Савицкого. М.: Металлургия, 1976. 568 с.

13. Петренко В.И., Дикусар А.И., Аржинтарь О.А. Влияние концентрации упрочняющей  $\gamma'$ -фазы в жаропрочных хромоникелевых сплавах на скорость их электрохимической обработки в растворах нитратов и хлоратов// Электронная обработка материалов. 1976. №4. С. 14-17.

14. Анодное растворение хрома в нейтральных растворах при высоких плотностях тока/О.А. Аржинтарь, А.И. Дикусар, В.И. Петренко, Ю.Н. Петров // Электронная обработка материалов. 1974. №6. С. 9-14.

15. Атанасянц А.Г., Савова А. Выход по току молибдена в щелочных растворах при его электрохимической размерной обработке//Электронная обработка материалов. 1977. №3. С. 5-7.

16. Мичукова Н.Ю., Паршутин В.В., Дикусар А.И. О транспассивном растворении молибдена в нейтральных и щелочных растворах// Современные проблемы электрохимического формообразования. Кишинев: Штиинца, 1978. С. 29-36.

17. Мичукова Н.Ю. Сравнительная характеристика некоторых электролитов для электрохимической обработки вольфрама//Современные проблемы электрохимического формообразования. Кишинев: Штиинца, 1978. С. 36-39.

18. Балмасов А.В., Лилин С.А., Румянцев Е.М. Влияние состава водно-спиртовых хлоридсодержащих растворов на параметры высокоскоростной

стного анодного растворения циркония и никеля/ Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т.33. №9. С. 81-84.

19. Влияние вольфрама на высокоскоростное анодное растворение сплавов с никелевой основой/А.Д. Давыдов, Е.Н. Кирияк, А.Н. Рябова, В.Д. Кащеев, Б.Н. Кабанов // Электронная обработка материалов. 1979. №5. С. 19-24.

20. Кирияк Е.Н., Давыдов А.Д. Анодное растворение сплавов хрома с вольфрамом при высоких плотностях тока// Электронная обработка материалов. 1980. №1. С. 17-20.

21. Электрохимическая обработка сплава ВК6/ А.Д. Давыдов, М.А. Моница, А.Н. Малофеева и др. // Электронная обработка материалов. 1976. №6. С. 10-13.

22. Водяницкий О.А., Моница М.А., Мороз И.И. Электрохимическое поведение легированных сталей в водных растворах неорганических солей// Физика и химия обработки материалов. 1968. №5. С. 45-51.

23. Принь Г.Н., Зайдман Г.Н., Петров Ю.Н. Закономерности высокоскоростного анодного растворения хромоникелевых сплавов в растворах хлорида натрия. Постоянный ток// Электронная обработка материалов. 1980. №4. С. 8-17.

24. Дикусар А.И., Аржинтарь О.А. Аномалии при высокоскоростном анодном растворении хромоникелевых сплавов// Теория и практика электрохимической обработки металлов. Кишинев: Штиинца, 1976. С. 3-19.

25. Дикусар А.И., Петренко В.И., Петров Ю.Н. Формирование микрорельефа поверхности при ЭХО жаропрочных никель-хромовых сплавов// Электронная обработка материалов. 1978. №2. С. 17-21.

26. О влиянии режимов ЭХО на характеристики качества поверхности и долговечность жаропрочных сплавов на никелевой основе/ С.Ф. Солодовников, А.К. Журавский, В.С. Мухин, А.М. Мыздриков // Новое в

электрохимической размерной обработке металлов: Материалы 3 Всес. конф. по ЭХРО. Кишинев: Штиинца, 1972. С. 77-79.

27. Исследование анодного растворения сплавов ЖС6У и ЖС-26 применительно к электрохимической размерной обработке/ А.Г. Атанасянц, Т.М. Кузнецова, В.А. Корниенко, В.И. Кузин // Электронная обработка материалов. 1985. №3. С. 5-8.

28. Патент 4026779 США. МКИ С 25 F 3/02. Electrolyte for Electrochemically Machining Nickel Base Superalloys / S.R. Horace. № 684054; Заявл. 6.05.76; Опубл. 31.05.77.

29. Петренко В.И., Дикусар А.И. Анодное поведение жаропрочных сплавов на никелевой основе в условиях ЭХРО// Современные проблемы электрохимического формообразования. Кишинев: Штиинца, 1978. С. 55-70.

30. Амирханова Н.А., Исламова Р.С. Исследование обрабатываемости сплава ЭИ-698 ВД применительно к ЭХО колеса турбины // Электрофизические и электрохимические методы обработки материалов. 1982. №4. С. 8-10.

31. А.с. 592562 СССР. МКИ В 25 Р 1/16. Электролит для электрохимической размерной обработки/ А.М. Зарубинский, А.В. Нечаев, Б.Н. Комаров. № 2157698/25-08; Заявл. 24.06.75; Опубл. 22.02.78. Бюл. №6.

32. Черепанов Ю.П. Электрохимическая размерная обработка металлов. Тула, 1966.

33. Корнилов Э.Н., Холпанов Л.П. Исследование некоторых закономерностей размерной электрохимической обработки металлов// Электрохимическая обработка металлов. Кишинев: Штиинца, 1971. С. 38-46.

34. Амирханова Н.А., Журавский А.К., Ускова Н.Г. Анодное растворение жаропрочных сплавов на никелевой основе в растворах солей// Электронная обработка материалов. 1972. №6. С. 19-23.

35. Корнилов Э.Н., Шетарова Г.П. ЭХО жаропрочной стали ЭП679 при пониженных плотностях тока// Технология машиностроения. 1974. Вып. 34. С. 113-125.

36. Петренко В.И. Рассеивающая способность электролитов при электрохимической обработке жаропрочных никель-хромовых сплавов// Современные проблемы электрохимического формообразования. Кишинев: Штиинца, 1978. С. 70-75.

37. Румянцев Е.М., Бурков В.М., Волков В.И. Некоторые особенности способа электрохимического формообразования с вибрацией электрода// Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т.26. №8. С. 960–963.

38. А.с. 1329927 СССР. МКИ В 25 Н 3/08. Электролит для размерной электрохимической обработки/ О.И. Невский, О.К. Жохова, Е.М. Румянцев, С.А. Лилин. № 4004469/31-08; Заявл. 13.01.86; Оpubл. 15.08.87. Бюл. №30.

39. Martell A.E. Stability Constants of Metal-ion Complexes. Section 2: Organic Ligands // The Chemical Society, Burlington House, w:1. 1964. P. 732.

40. Невский О.И. Изменение устойчивости триэтаноламинных растворов серебра и их применение для химического серебрения неметаллических материалов: Автореферат дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.03. Иваново, 1974, 28 с.

41. Вредные вещества в промышленности/ Под ред. Н.В. Лазарева. М., Л.: Химия, 1976. Т. 1-3.

42. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука, 1973. 152 с.

43. Невский О.И., Гришина Е.П.. Барьерные оксидные пленки на алюминии: Монография/ Ивановский гос. хим.-техн. ун-т. Иваново, 2003. 84 с.

44. Овчинников В.В. Теория ионной проводимости в тонких оксидных пленках при одновременном переносе анионов и катионов// Электрохимия. 1988. Т.24. Вып. 9. С. 1163-1169.

45. Дикусар А.И. Термокинетические явления при высокоскоростном электролизе// Электродные процессы и технология электрохимического формообразования. Кишинев: Штиинца, 1987. С. 5-40.

46. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Молин А.Н. Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах. Кишинев: Штиинца, 1979. 141 с.

47. Исследования изменения состава поверхностных пленок на сплаве ЖС6К при его анодном растворении/С.А.Лилин, А.В.Носков, В.Н.Алексеев, Е.К.Оше// Защита металлов. 1990. Т.26. №6. С. 830-832.

48. Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В. Основы теории развития питтингов// Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. 1982. Т.9. С. 88-138.

49. Попов Ю.А., Сидоренко С.Н., Давыдов А.Д. Основы теории пассивности металлов. Модель неравновесной межфазной границы с раствором электролита// Электрохимия. 1997. Т.33. №5. С. 557-563.

50. Алексеев Ю.В., Колотыркин Я.М. Самосогласованная кинетико-электростатическая модель стационарного растворения металла в пассивном состоянии. // Электрохимия. 1997. Т.33, №5. С. 509-522.

51. Darwish S., Ammar I.A., Khalil M. Capacity of Anodic Oxide Films on Bismuth in Various Solutions. // Corrosion. 1980. V.36, №5. P. 220-225.

52. Ammar I.A., Darwish S. and Khalil M. Galvanostatic Formation of Barrier Type Anodic Oxides. Simplified Theory of Anodization // Z. Werkstofftech. 1981. №12. S. 421-431.

53. Бурков В.М. Оптимизация гидродинамического режима течения электролита в процессе электрохимического формообразования с вибрацией электрода //Автореф. дисс...канд.техн.наук.Л., 1986. 19 с.

54. Основы повышения точности электрохимического формообразования: Монография/ Ю.Н. Петров, Г.Н. Корчагин, Г.Н. Зайдман, Б.П. Саушкин. Кишинев: Штиинца, 1977. 152 с.

55. Закономерности образования макродефектов при размерной электрохимической обработке сталей в хлоридном электролите/ Е.И.Пупков, Э.Н.Корнилов, Ю.А.Белобрагин, Ю.Ю.Покровский// Электрофизические и электрохимические методы обработки. 1974, № 7. С. 9-13.

56. Козак Е. Новая модель процессов переноса при электрохимическом растворении и вопросы гидродинамики размерной электрохимической обработки/ ISEM5, Вольфсберг, 1977, Швейцария.

# ГЛАВА III

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ВОЛЬФРАМА И СПЛАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

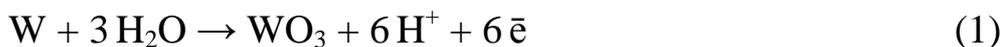
**А.В. Балмасов**

### ВВЕДЕНИЕ

Тугоплавкие металлы, в частности вольфрам и сплавы на его основе, находят широкое применение в электронике, аэрокосмическом, приборо- и машиностроении, химическом машиностроении и ряде других областей [1,2]. Большие масштабы производства и потребления этих материалов в промышленности, их особые физико-механические свойства (тугоплавкость, жаропрочность, твердость) делают чрезвычайно актуальной задачу их обработки [3]. Механическая обработка вольфрама, вольфрамсодержащих сплавов затруднительна, т.к. в этом случае необходимо использовать специальный режущий инструмент, либо предварительно нагревать металл выше температуры перехода из хрупкого состояния в пластичное [4].

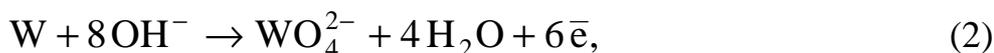
Альтернативой механообработке могут быть электрохимические методы формообразования, достоинствами которых являются высокая производительность, отсутствие напряжений и структурных изменений в поверхностном слое, отсутствие износа электрода-инструмента и т.д. Однако водные нейтральные растворы солей ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ), служащие рабочими средами при электрохимической размерной обработке (ЭХРО) большинства конструкционных металлов и сплавов, для анодной обработки вольфрама и сплавов на его основе непригодны. Это связано с особенностями электрохимического поведения вольфрама. При анодной поляризации в

водных растворах его поверхность покрывается пленкой, состоящей из оксидов, которые плохо растворимы в кислых и нейтральных средах [5,6]:



Поэтому для ЭХРО вольфрама применяются только достаточно концентрированные растворы щелочей, обычно NaOH или KOH [7-13].

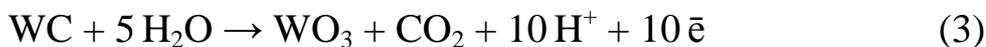
Процесс анодного растворения вольфрама в щелочных растворах описывается следующей суммарной реакцией:



т.е. протекает с большим потреблением гидроксильных ионов.

Отсутствием заметных скоростей растворения вольфрама в нейтральных растворах можно объяснить тот факт, что к настоящему времени его электрохимическое поведение в водных и водно-органических растворах солей изучено недостаточно. В то же время актуальность проведения таких исследований несомненна, т.к. вольфрам и его соединения являются компонентами многих технически важных сплавов.

ЭХРО спеченных твердых сплавов группы ВК, состоящих из карбида вольфрама и кобальтовой связки, в настоящее время осуществляется в основном в многокомпонентных щелочно-солевых электролитах с высоким значением pH [5,6,14-16], т.к. в нейтральных и кислых средах карбид вольфрама легко пассивируется [17,18]. Этот процесс описывается реакцией:



Повышение pH электролита способствует активации карбидной фазы:



Поскольку в однокомпонентных щелочных растворах пассивируется кобальт, для его активации в состав электролита вводят соли щелочных металлов (обычно нитрат или хлорид натрия).

Применение агрессивных щелочных растворов обуславливает дополнительные требования к используемому оборудованию, условиям труда и технике безопасности. Поэтому необходимо находить такие межэлектродные среды, которые исключали бы необходимость использовать в качестве компонентов электролитов для обработки вольфрама и вольфрамкобальтовых твердых сплавов сильные неорганические основания.

Использование неводных и водно-органических растворов, а также нестационарных методов обработки позволяет ослабить пассивационные процессы. Изменяя состав электролита, можно целенаправленно влиять на свойства образующихся поверхностных слоев и, соответственно, на показатели процесса ЭХРО [19].

При выборе неводных растворителей в качестве компонента электролита обычно руководствуются рядом требований [20]:

- высокая растворимость в них неорганических солей (обеспечение достаточной электропроводности растворов);
- устойчивость к окислительно-восстановительным воздействиям;
- нетоксичность и доступность органического растворителя;
- хорошая смешиваемость растворителя с водой.

Применение органических растворителей значительно увеличивает число возможных электрохимических реакций и позволяет изменять условия их протекания. Среда влияет на химические реакции за счет своих физических и химических свойств. В силу своих химических свойств растворитель, во-первых, может быть донором и акцептором различных частиц, во-вторых, для некоторых частиц он может влиять на кинетику электронного перехода [21]. Выше было отмечено, что основной причиной, за-

трудняющей обработке вольфрама и сплавов на его основе в однокомпонентных нейтральных водных растворах электролитов, является пассивация. Как видно из уравнения (1), основным поставщиком кислорода, участвующего в формировании пассивной пленки, служат молекулы воды. Поэтому применение электролитов на основе неводных растворителей для анодной обработки вольфрама и твердых сплавов представляется весьма перспективным. Так, в работе [22] рассмотрено растворение вольфрама в безводных уксуснокислых растворах в присутствии перхлората, а также в ацетатных и хлоридных растворах, содержащих уксусный ангидрид. Авторами отмечается, что в присутствии воды на поверхности анода образуются толстые оксидные пленки, а в безводных ацетатных и хлоридных растворах окисление вольфрама протекает с образованием растворимых кислородных соединений  $W(VI)$ .

Учитывая ограничения в применении растворителей из-за токсичности и экономических соображений и возможность управления физико-химическими процессами при ЭХРО, Филимоненко В. Н. и Красильников Б. А. выделили четыре класса веществ – амиды, спирты, кетоны, эфиры многоатомных спиртов, которые целесообразно использовать при ЭХРО [23-25]. По результатам своих исследований они определили пригодные для ЭХРО сплава ВК8 следующие электролиты: 10%  $NaNO_3$  в этиленгликоле; 5,6 %  $NH_4Cl$  в метилформамиде. Внедрение ЭХРО в этиленгликолевом электролите на одном из заводов позволило изготавливать фасонный твердосплавный инструмент без дополнительных финишных операций и снизить трудоемкость в три раза [26].

Однако возможность использования неводных растворов электролитов сдерживается их невысокой электропроводимостью по сравнению с водными электролитами, поскольку удельная электропроводимость определяет производительность и энергоемкость процесса, а также оказывает

влияние на локализирующую способность электролита [27]. Поэтому зачастую наиболее предпочтительным является использование водно-органических сред. Анализ литературных данных показал отсутствие систематических исследований поведения вольфрама и вольфрамкобальтовых твердых сплавов в электролитах, содержащих в качестве компонента органический растворитель.

На кафедре ТЭП ИГХТУ на протяжении ряда лет проводились исследования анодного поведения вольфрама и сплавов на его основе в водно-органических и неводных растворах электролитов [28-32]. При выборе органического компонента электролита исходили из следующих соображений. Поскольку для активации вольфрама в водном растворе необходимо высокое значение рН, желательно чтобы органический компонент обладал свойствами основания. Такими соединениями являются амины, однако низшие алифатические амины обладают высокой летучестью, что затрудняет их практическое использование.

В качестве органического растворителя нами был выбран моноэтаноламин (МЭА). Аминоспирты являются слабыми основаниями и, вследствие этого, могут способствовать растворению пассивирующих слоев на вольфраме. Кроме того, они способны образовывать с кобальтом, являющимся одним из компонентов твердых сплавов, растворимые комплексные соединения [33, 34]. Поэтому МЭА, в отличие от сильных неорганических оснований, способствует анодной активации и вольфрама, и его карбида, и кобальтовой связки. К достоинствам МЭА, с точки зрения использования в качестве компонентов электролитов для ЭХРО, можно отнести его высокую температуру кипения (172,2°C), а следовательно, низкую летучесть.

Для правильного понимания роли аминспирта в процессе анодного растворения вольфрама и сплавов на его основе необходимо было исследовать влияние МЭА на свойства водно-органического электролита.

## 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ЭХРО ВОЛЬФРАМА И ЕГО СПЛАВОВ

К свойствам раствора, влияющим на показатели ЭХРО металлов, следует отнести в первую очередь электропроводность, вязкость, рН.

Физико-химические свойства растворов, содержащих в качестве компонентов 1 М NaCl и различное количество МЭА, приведены в таблице 1. Как и следовало ожидать, вязкость растворов увеличивается с ростом содержания органического компонента. Наибольшая электропроводность наблюдается при  $C_{\text{МЭА}} = 0,1$  моль/л. Это связано с тем, что помимо ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в растворе появляются более подвижные ионы  $\text{OH}^-$ , образующиеся при взаимодействии аминспирта с водой по реакции:



При дальнейшем увеличении содержания МЭА концентрация гидроксид-ионов несколько растет, однако вследствие увеличения вязкости электролита (табл. 1) и уменьшения степени диссоциации МЭА согласно уравнению:

$$\alpha = \sqrt{K_b / C_{\text{МЭА}}}, \quad (6)$$

где  $\alpha$  – степень диссоциации МЭА;  $K_b = 2,77 \cdot 10^{-5}$  – константа диссоциации МЭА [35], электропроводность раствора уменьшается. Растворы, содержащие аминспирт, имеют щелочную реакцию, причем измеренные значения рН практически совпадают с рассчитанными по уравнению (7):

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \lg C_{\text{МЭА}}, \quad (7)$$

Следовательно, присутствие хлорида натрия не оказывает влияния на степень диссоциации МЭА.

Таблица 1

Физико-химические свойства растворов, содержащих 1 М NaCl и различное количество МЭА. T = 298 К

| $C_{\text{МЭА}}$ ,<br>МОЛЬ/Л | $C_{\text{ОН}^-}$ расч <sup>*</sup> ,<br>МОЛЬ/Л | $\text{pH}_{\text{расч}}$ | $\text{pH}_{\text{изм}}$ | Удельная<br>электро-<br>провод-<br>ность, См·м | Кинема-<br>тическая<br>вязкость<br>$\nu \cdot 10^6$ , м <sup>2</sup> /с | Плотность<br>раствора<br>$\rho$ , кг/м <sup>3</sup> |
|------------------------------|---|---------------------------|--------------------------|--|---|---|
| 0                            | $10^{-7}$                                       | 7,00                      | 6,34                     | 7,24   | 0,956   | 1045  |
| 0,1                          | 0,0017  | 11,22                     | 11,19                    | 8,20   | 0,978   | 1046  |
| 0,5                          | 0,0037  | 11,57                     | 11,55                    | 7,88   | 1,054   | 1049  |
| 1,0                          | 0,0053  | 11,72                     | 11,66                    | 6,28   | 1,113   | 1050  |
| 2,0                          | 0,0074  | 11,87                     | 11,96                    | 6,18   | 1,406   | 1052  |
| 4,0                          | 0,0111  | 12,02                     | 12,09                    | 4,61   | 2,170   | 1058  |
| 6,0                          | 0,0129  | 12,11                     | 12,25                    | 3,01   | 3,583   | 1062  |
| 8,0                          | 0,0149  | 12,17                     | 12,41                    | 1,95   | 5,854   | 1068  |

\* значения  $C_{\text{ОН}^-}$  рассчитывались по уравнению  $C_{\text{ОН}^-} = \sqrt{K_b C_{\text{МЭА}}}$

Интересные результаты были получены при измерении pH водно-аминоспиртовых растворов, содержащих сильное основание КОН. Казалось бы, в присутствии щелочи равновесие (4) должно быть сдвинуто влево, т.е. введение в водный раствор добавки МЭА практически не должно изменять концентрацию ионов  $\text{ОН}^-$ . Однако было обнаружено, что несмотря на присутствие КОН в достаточно высокой концентрации, pH растворов возрастает при увеличении содержания в них МЭА (рис. 1).

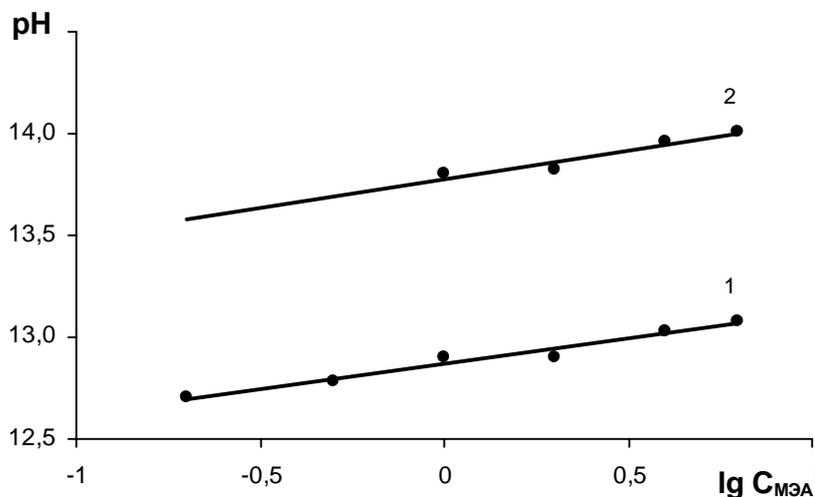


Рис. 1. Зависимость рН растворов, содержащих: 1 – 0,1 М КОН; 2 – 1 М КОН от логарифма концентрации МЭА. Т=298 К

Исходя из значений рН, можно было бы предположить некоторое увеличение электропроводности растворов, содержащих аминспирт. Однако с ростом содержания МЭА электропроводность электролитов снижается (табл. 2), что обусловлено увеличением вязкости водно-органического раствора.

Таблица 2

Влияние концентрации МЭА на удельную электропроводность водно-органических растворов, содержащих 0,1 М КОН

| Концентрация МЭА, моль/л | 0    | 0,2  | 0,5  | 1    | 2    | 4    | 6    |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\kappa$ , См/м          | 2,02 | 1,86 | 1,78 | 1,54 | 1,32 | 0,82 | 0,49 |

Тем не менее, электропроводность водно-МЭА растворов является вполне достаточной для проведения ЭХРО металлов. Их рН имеет значения около 12 (для электролитов на основе солей щелочных металлов), что благоприятствует активному растворению вольфрама и его соединений, а переход в раствор кобальта облегчается вследствие комплексообразования

с аминспиртом. Электролиты, содержащие МЭА, обладают высокой буферной емкостью, поскольку при уменьшении содержания аминспирта с 6 до 1 моль/л рН изменяется всего на 0,6 единиц. Следовательно, возможное расходование МЭА при эксплуатации электролита не должно сильно влиять на показатели процесса ЭХРО.

## **2. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВОЛЬФРАМА И СПЛАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ**

### **2.1. Анодное растворение вольфрама в водно-органических растворах электролитов**

Как отмечено выше, вольфрам в нейтральных водных растворах солей пассивируется. Это подтверждают результаты поляризационных измерений на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ). Из рис. 2 видно, что максимальное значение анодной плотности тока в водном 1 М растворе NaCl не превышает  $10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>. Введение в раствор 0,1 М МЭА приводит к активации вольфрама, анодный ток возрастает почти в 100 раз. Кроме того, ход поляризационных кривых становится более монотонным. Увеличение содержания МЭА до 6 моль/л способствует повышению скорости анодного растворения, при более высоких концентрациях МЭА анодный процесс несколько тормозится (рис.3, кр. 1). Поляризационные кривые имеют вид, типичный для случая замедленной диффузии в растворе – на них имеются площадки предельного тока. Аналогичные зависимости наблюдались при анодном растворении вольфрама в растворах щелочей [12, 36, 37].

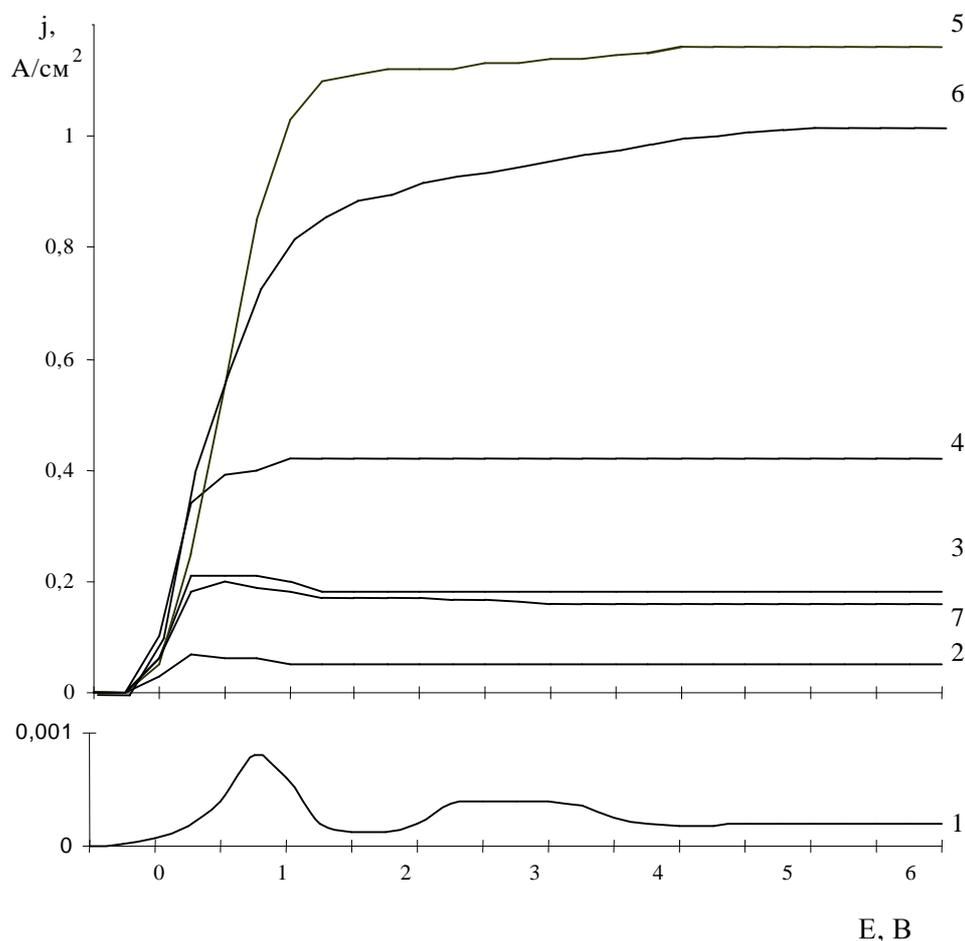


Рис. 2. Анодные потенциодинамические поляризационные кривые вольфрамового ВДЭ в электролите, содержащем 1 М NaCl и различное количество МЭА (моль/л): 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1; 5 – 6; 6 – 8. 7 – электролит, содержащий 1 М NaCl и 0,1 М NaOH.  $T=298$  К, скорость вращения электрода 1500 об/мин, скорость развертки потенциала 50 мВ/с

Величина предельного тока в водно-МЭА растворах возрастает при увеличении скорости вращения дискового электрода  $\omega$ , чего не наблюдалось в нейтральных водных растворах солей. Зависимости, построенные в координатах  $j - \sqrt{\omega}$ , представляют собой прямые, которые экстраполируются в начало координат (рис.4), что характерно для процессов, протекающих с диффузионным контролем.

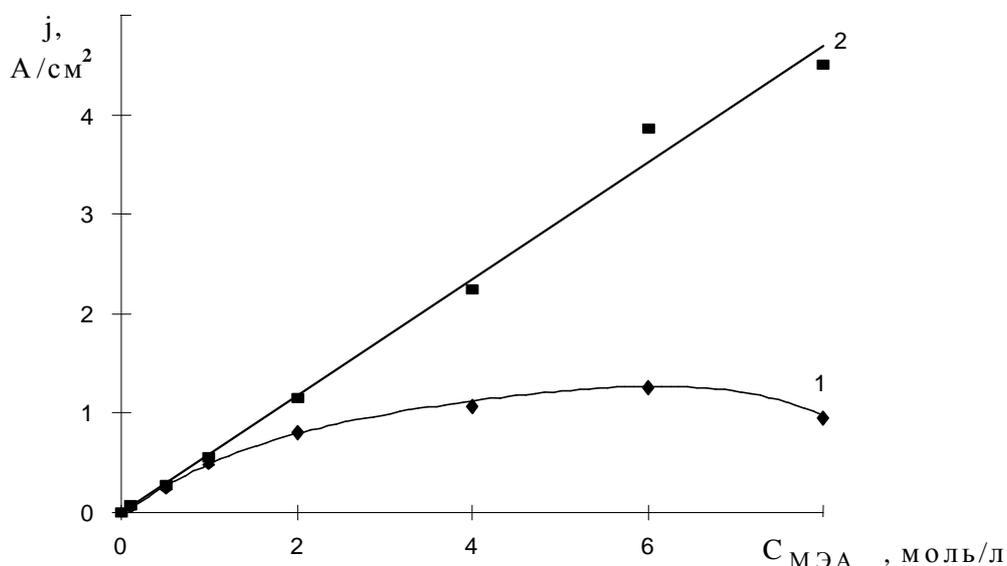


Рис. 3. Зависимость предельного тока растворения вольфрамового ВДЭ от объемной концентрации МЭА: 1 – экспериментальная кривая; 2 – рассчитанная с учетом изменения вязкости раствора.  $T=298$  К, скорость вращения электрода 1500 об/мин

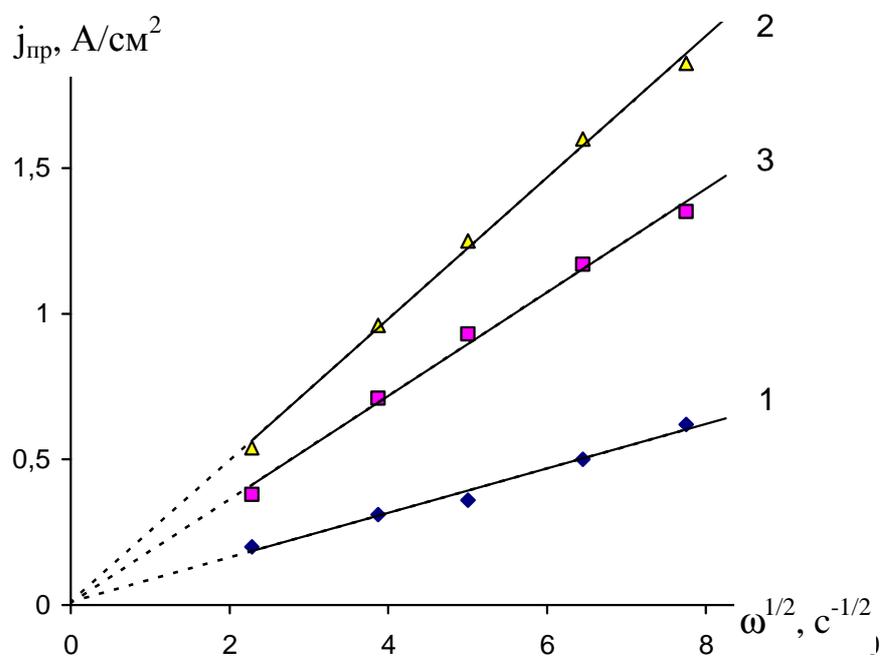


Рис. 4. Зависимость предельного тока растворения вольфрама от квадратного корня из скорости вращения электрода в электролитах, содержащих 1 М NaCl и различное количество МЭА (моль/л): 1 – 1; 2 – 6; 3 – 8.  $T=298$  К

Следует отметить, что, в отличие от щелочных растворов, в исследованных нами системах присутствовал хлорид натрия, который для реакции растворения вольфрама можно рассматривать как фоновый электро-

лит, поскольку анодные токи на вольфраме в водном растворе NaCl очень малы. Объемная концентрация активирующих ионов OH<sup>-</sup> даже в электролите, содержащем 8 моль/л МЭА, в 70 раз меньше концентрации хлорида натрия (табл. 1). Поэтому влиянием миграции гидроксид-ионов на скорость процесса можно было пренебречь. Как показано в работах [37, 38] для реакции растворения вольфрама в щелочах (уравнение 2) предельный ток, обусловленный замедленным подводом реагента к вращающемуся дисковому электроду, может быть рассчитан по уравнению:

$$j_{\text{пр}} = \frac{0,647 \cdot 6 \cdot F D_1 C_{\text{OH}^-}^0}{\delta}, \quad (8)$$

где  $\delta$  - толщина диффузионного слоя Нернста для вращающегося диска, определяемая по формуле [39]:

$$\delta = 1,61 D_2^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}, \quad (9)$$

где  $F$  – число Фарадея,  $D_1$  – коэффициент диффузии вольфрамат-ионов,  $D_2$  – коэффициент диффузии ионов OH<sup>-</sup>,  $C_{\text{OH}^-}^0$  – объемная концентрация щелочи,  $\nu$  – кинематическая вязкость раствора.

Из уравнения (8) следует, что при постоянной скорости вращения вольфрамового дискового электрода должна наблюдаться линейная зависимость  $j_{\text{пр}}$  от концентрации ионов OH<sup>-</sup>, что для водных растворов сильных оснований подтверждается экспериментально [35-38, 40].

По аналогии можно было бы предположить, что и при использовании электролитов, содержащих аминоспирт, скорость растворения вольфрама будет пропорциональна объемной концентрации гидроксид-ионов. Однако уже в растворе, содержащем 1 М NaCl + 0,5 М МЭА, плотности тока превышали значения, наблюдавшиеся в растворе 1 М NaCl + 0,1 М NaOH (рис.2), хотя даже при  $C_{\text{МЭА}} = 8$  моль/л объемная концентрация ионов OH<sup>-</sup> составляла не более 0,015 моль/л (табл.1). Вероятно, в исследованных растворах замедленной стадии-

ей процесса является подвод к электроду молекул МЭА, степень диссоциации которых вблизи поверхности увеличивается по мере расходования ионов  $\text{OH}^-$  в ходе анодной реакции. В результате около электрода равновесие (5) смещается вправо, что позволяет поддерживать концентрацию гидроксид-ионов в приэлектродном слое, достаточную для растворения вольфрама с высокой скоростью.

В этом случае анодная плотность тока должна быть пропорциональна содержанию МЭА. При малых концентрациях аминспирта такая зависимость действительно выполняется (рис.3), но уже при  $C_{\text{МЭА}}$  выше 0,5 моль/л наблюдается отклонение от прямой. Однако следует учитывать то, что вязкость растворов, содержащих аминспирт, значительно возрастает при увеличении его концентрации. Одновременно уменьшается коэффициент диффузии реагента. Согласно уравнению (8), это приводит к увеличению толщины диффузионного слоя. Таким образом, для того чтобы в наших условиях в координатах  $j_{\text{пр}} - C_{\text{МЭА}}$  получить прямую, экспериментально полученные значения токов нужно умножить на поправочный коэффициент, учитывающий изменение  $\nu$  и  $D$  при увеличении содержания МЭА:

$$k_1 = \left( \frac{\nu_B}{\nu_{\text{МЭА}}} \right)^{-1/6} \left( \frac{D_B}{D_{\text{МЭА}}} \right)^{2/3}, \quad (10)$$

где  $\nu_B$  и  $\nu_{\text{МЭА}}$  – кинематические вязкости водного и водно-МЭА растворов  $\text{NaCl}$ ;  $D_B$  и  $D_{\text{МЭА}}$  – коэффициенты диффузии МЭА при его бесконечно малой концентрации и в реальном растворе.

Поскольку  $D_{\text{МЭА}}$  был неизвестен, для расчета отношения  $D_B/D_{\text{МЭА}}$  воспользовались соотношением  $D\mu = \text{const}$  [41] (здесь  $\mu$  – динамическая вязкость раствора). Так как  $\mu = \nu\rho$  ( $\rho$  – плотность раствора), получаем:

$$k_1 = \left( \frac{\nu_B}{\nu_{\text{МЭА}}} \right)^{-1/6} \left( \frac{\nu_{\text{МЭА}}\rho_{\text{МЭА}}}{\nu_B\rho_B} \right)^{2/3}, \quad (11)$$

где  $\rho_B$  и  $\rho_{MЭA}$  – плотности водного и водно-МЭА растворов NaCl.

С учетом того, что плотность растворов изменяется незначительно (табл.1), можно записать:

$$k_1 \approx \left( \frac{v_{MЭA}}{v_B} \right)^{5/6}. \quad (12)$$

Точки, полученные при умножении коэффициента  $k_1$  на экспериментально полученные значения  $j_{пр}$ , ложатся на прямую во всем исследованном интервале концентраций МЭА (рис.3), причем коэффициент корреляции расчетных значений с линейной зависимостью составляет 0,993. Это является подтверждением замедленности диффузионной стадии электрохимической реакции. Следовательно, лимитирующей стадией процесса является подвод к электроду молекул МЭА, которые, по мере расходования  $OH^-$ -ионов, диссоциируют в прианодном слое, обеспечивая тем самым поддержание постоянного значения pH у поверхности электрода и позволяя достигнуть высоких скоростей растворения вольфрама. Уменьшение скорости реакции при концентрации МЭА выше 6 моль/л связано со значительным возрастанием вязкости электролита.

Повышение температуры электролита способствует увеличению скорости анодного растворения вольфрама как в водных, так и в водно-аминспиртовых растворах NaCl. Характер поляризационных кривых при этом не изменяется. Изучение температурной зависимости позволило рассчитать величины эффективной энергии активации процесса высокоскоростного анодного растворения вольфрама в исследованных системах.

Значение энергии активации  $A_{эф}$  в водных растворах составляет от 29 до 23 кДж/моль, что характерно для смешанного диффузионно-кинетического контроля процесса анодного растворения (табл.3). При всех значениях потенциала  $A_{эф}$  в водно-МЭА растворах ниже, чем в водных. Это свидетельствует об облегчении процесса растворения вольфра-

ма. В водно-аминоспиртовых растворах величины  $A_{эф}$  при высоких потенциалах (выше 1 В) соответствуют замедленной диффузии в растворе. Подтверждением этого служит независимость  $A_{эф}$  от потенциала анода в области предельных токов анодного растворения вольфрама.

Таблица 3

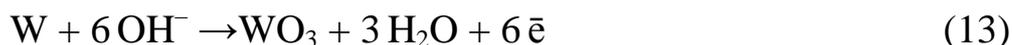
Зависимость эффективной энергии активации анодного растворения вольфрама при различных потенциалах от концентрации МЭА в электролите, содержащем 1 М NaCl

| $C_{МЭА}$ ,<br>моль/л | Энергия активации $A_{эф}$ , кДж/моль при потенциале анода, В |     |    |    |    |
|-----------------------|---|-----|----|----|----|
|                       | 0,2   | 0,4 | 1  | 2  | 3  |
| 0                     | 29  | 27  | 24 | 23 | 23 |
| 0,1                   | 15  | 13  | 12 | 12 | 12 |
| 2                     | 17  | 14  | 13 | 14 | 14 |
| 4                     | 17  | 16  | 14 | 15 | 15 |
| 6                     | 20  | 19  | 16 | 14 | 14 |

Наблюдаемую тенденцию к увеличению эффективной энергии активации с ростом содержания МЭА от 0,1 до 6 моль/л можно, по видимому, объяснить увеличением вязкости растворов, что приводит к торможению диффузионной стадии процесса.

Результаты температурно-кинетических расчетов подтверждают выводы о лимитирующем характере диффузионной стадии, полученные при исследовании зависимости скорости анодного процесса от частоты вращения дискового электрода и от концентрации МЭА. Все это позволяет однозначно заключить, что лимитирующей стадией анодного растворения вольфрама в водно-аминоспиртовых электролитах является подвод молекул МЭА к поверхности дискового электрода.

В то же время в ряде работ, посвященных анодному поведению вольфрама в щелочных растворах [6,9], отмечается заметный вклад химической реакции в анодный процесс. Реакция, описываемая обобщенным уравнением (2), протекает стадийно:



Первая стадия является электрохимической, вторая – химической реакцией. Электрохимическая реакция также протекает стадийно [6]. Причем в случае низкой концентрации гидроксид-ионов реакция (14) становится заторможенной, что приводит к пассивации вольфрама вследствие формирования оксидной пленки значительной толщины [9].

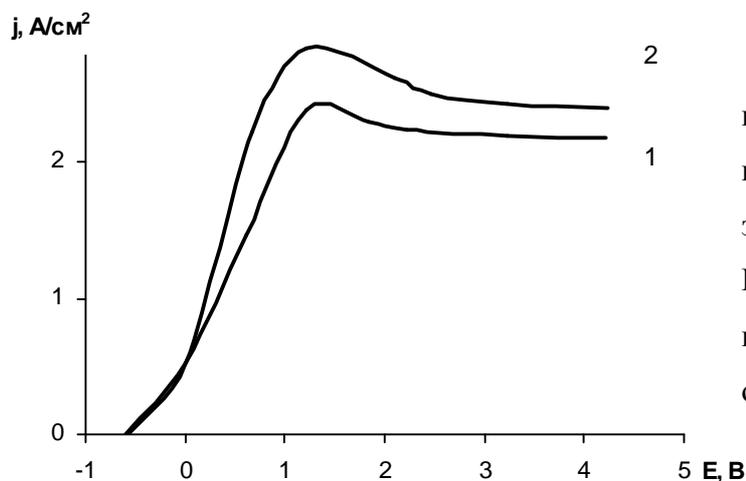


Рис. 5. Анодные потенциодинамические (50 мВ/с) поляризационные кривые вольфрамового ВДЭ в электролитах: 1 – 2 М КОН; 2 – 2 М КОН + 2 М МЭА. Скорость вращения дискового электрода 1500 об/мин, T=298 К

Как было показано в работах [35-38], на скорость анодного растворения вольфрама влияет объемная концентрация гидроксид-ионов. Исходя из малой зависимости рН растворов на базе КОН от концентрации аминспирта (рис. 1), можно было предположить, что при добавлении МЭА к водному раствору сильного основания плотность тока анодной реакции не должна измениться. Однако, как оказалось (рис. 5), введение в щелочной электролит аминспирта приводит к увеличению скорости анодного процесса.

Обнаруженный эффект более ярко выражен в растворах с небольшой концентрацией щёлочи (рис. 6).

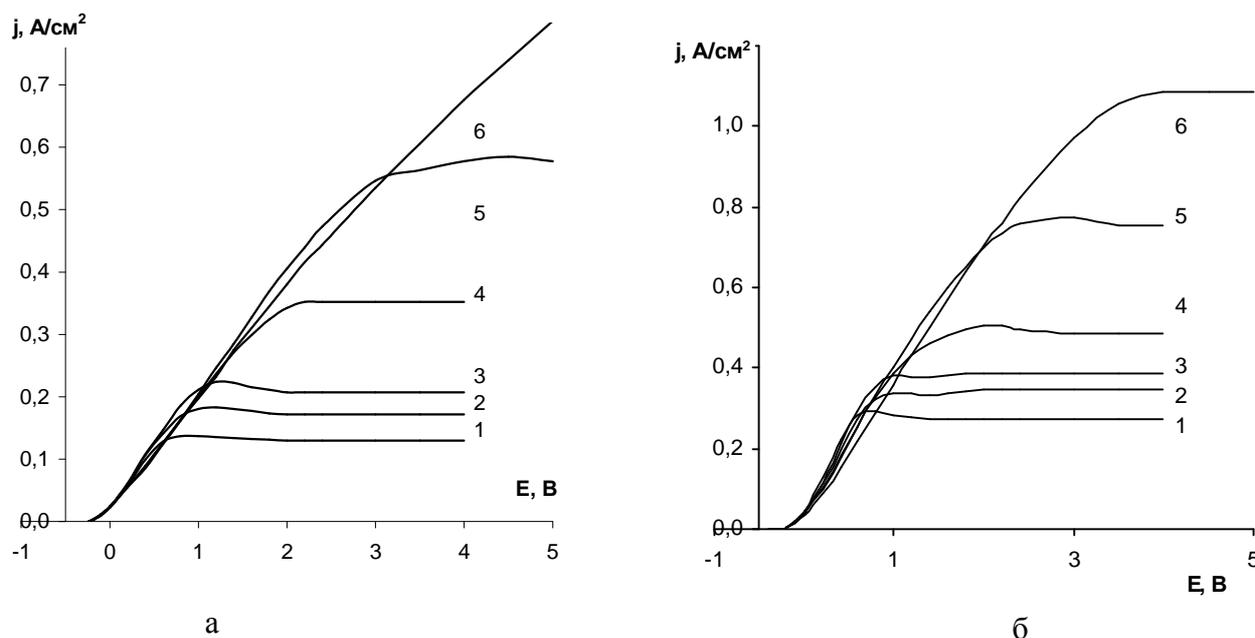


Рис. 6. Анодные потенциодинамические поляризационные кривые вольфрамового ВДЭ в электролитах, содержащих: а – 0,1 М КОН; б – 0,2 М КОН; и различное количество МЭА (моль/л): 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,5; 5 – 1; 6 – 2.  $\omega=1500$  об/мин,  $T=298$  К

Это подтверждает высказанную выше гипотезу о диссоциации МЭА в приэлектродном слое по мере расходования ионов  $\text{OH}^-$  на анодную реакцию. При изменении объемной концентрации МЭА в 10 раз в растворе, содержащем 0,1 М КОН, рН возрастает примерно на 0,2 единицы (рис. 1), что соответствует увеличению объемной концентрации гидроксид-ионов в 1,6 раза. В то же время скорость растворения вольфрама увеличивается в 3 раза (рис.6 а, кр. 2 и 5). Таким образом, аминоспирт способствует поддержанию значения рН в приэлектродном слое.

Согласно литературным данным [35-38], предельный ток, наблюдающийся на поляризационных кривых вольфрамового электрода, обусловлен замедленным подводом ионов  $\text{OH}^-$  к поверхности электрода (за исключением растворов с высокой концентрацией щелочи – более 4 М

NaOH). В случае замедленности стадии подвода реагента, в области предельного тока его концентрация у поверхности электрода стремится к нулю, поэтому можно предположить, что и в этом случае на поверхности вольфрама существует оксидная пленка.

Свойства поверхностных плёнок оказывают существенное влияние на показатели анодного процесса. В зависимости от растворимости оксидной плёнки в электролите ход процесса может меняться. При низкой растворимости поверхностного слоя происходит оксидирование поверхности, при высокой – травление. При оптимальном соотношении скоростей растворения и пассивации возможно достижение эффекта электрополирования. Существенная роль поверхностных пленок в ходе процесса анодного и химического полирования металлов отмечается в монографии С.Я. Грилихеса [42]. При анодном растворении вольфрама промежуточным продуктом является оксид  $WO_3$ , который затем химически растворяется в избытке щёлочи.

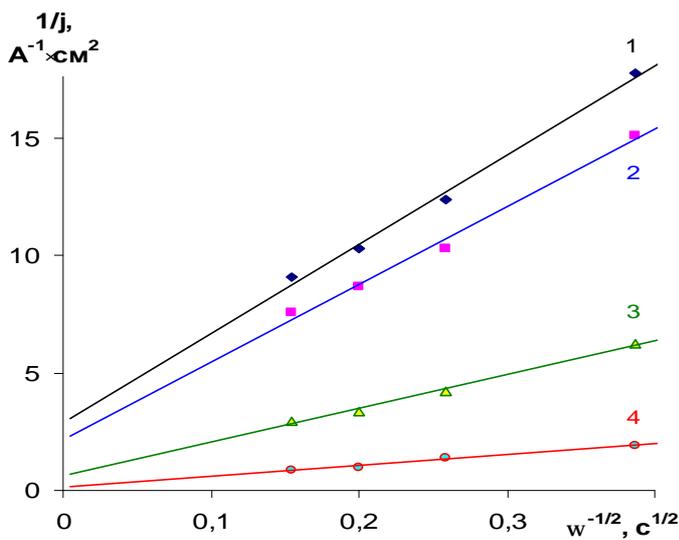


Рис. 7. Зависимости  $1/j$  от  $\omega^{-1/2}$  для вольфрамового электрода полученные в растворах содержащих: 1-3 – 0,1 М КОН, 4 – 1 М КОН. Концентрация МЭА, моль/л: 1, 4 – 0; 2 – 0,2; 3 – 1.  $E=4 \text{ В}$ ,  $T=298 \text{ К}$

Если химическая стадия влияет на общую скорость процесса наряду с диффузией, то для реакции 1-го порядка величина кинетического тока может быть определена из зависимости плотности тока от скорости вращения дискового электрода, построенной в координатах  $1/j-1/\sqrt{\omega}$ . Как видно из рис. 7, в растворе, содержащем 1 М КОН, полученная прямая экстраполиру-

ется в область вблизи начала координат, что характерно для чисто диффузионного контроля процесса.

В электролите, содержащем 0,1 М КОН вклад химической стадии намного выше, но имеет тенденцию к уменьшению с ростом содержания МЭА. Рассчитанные значения кинетических токов приведены в таблице 4.

Таблица 4

Значения кинетических токов реакции растворения оксида вольфрама в электролитах различного состава

|                      | Концентрация компонентов раствора, моль/л |                   |                 |       |
|----------------------|---|-------------------|-----------------|-------|
|                      | 0,1 КОН                                   | 0,1 КОН + 0,2 МЭА | 0,1 КОН + 1 МЭА | 1 КОН |
| $j_k, \text{A/cm}^2$ | 0,34                                      | 0,46              | 1,65            | 7,32  |

Вышесказанное положение о существенном вкладе поверхностных пленок подтверждается анализом хроноамперограмм, полученных в растворах различного состава в области высоких анодных потенциалов (рис. 8).

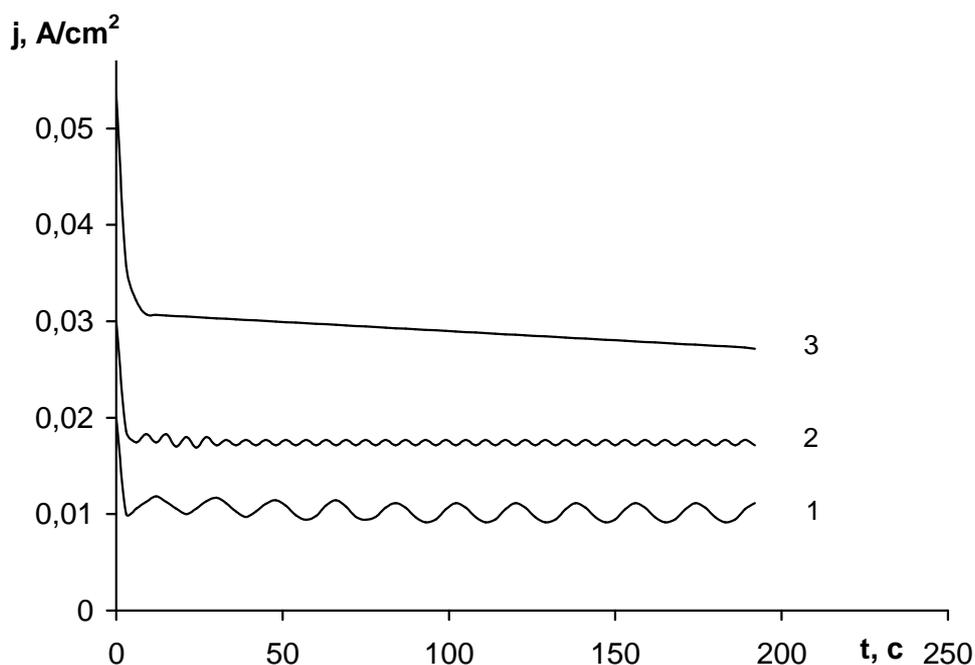


Рис. 8. Хроноамперограммы вольфрамового электрода в растворах: 1- 0,1 М КОН; 2 – 0,1 М КОН + 0,2 М МЭА; 3 – 0,1 М КОН + 1 М МЭА.  $E = 2 \text{ В}$ ,  $T = 298 \text{ К}$ , без вращения

Можно отметить, что в растворе, содержащем 0,1 М КОН, имеют место периодические колебания тока, характерные для процессов формирования и растворения пассивирующей плёнки.

Введение в электролит 0,2 М МЭА приводит к уменьшению амплитуды и увеличению частоты колебаний. В растворе, содержащем 1 М МЭА, колебаний не наблюдается, что связано с облегчением процесса растворения поверхностного слоя в ходе анодного процесса.

Дополнительные сведения о влиянии оксидных плёнок на ход анодного процесса были получены методом электродного импеданса. Как отмечено в работе [43], импедансные измерения особенно полезны для выяснения механизма анодного процесса в области предельного тока: механизма солевой пленки или акцепторного механизма. Характерный вид годографов импеданса представлен на рис. 9. Они имеют вид полуокружностей, диаметр которых увеличивается с ростом потенциала электрода. Согласно теории электродного импеданса, это свидетельствует об увеличении торможения анодного процесса. Следует отметить, что высокочастотные ветви годографов сходятся в области близких значений. Такой случай характерен для акцепторного механизма растворения металла [44]. Однако некоторая зависимость активного сопротивления, определенного на частоте 20 кГц, от анодного потенциала все же имеет место (рис. 10).

Обычно считается, что сопротивление на бесконечной частоте соответствует сопротивлению раствора. Но поскольку полученные значения увеличиваются с ростом анодного потенциала, можно считать, что эти значения включают также сопротивление поверхностного слоя, вклад которого возрастает при переходе к более положительным потенциалам.

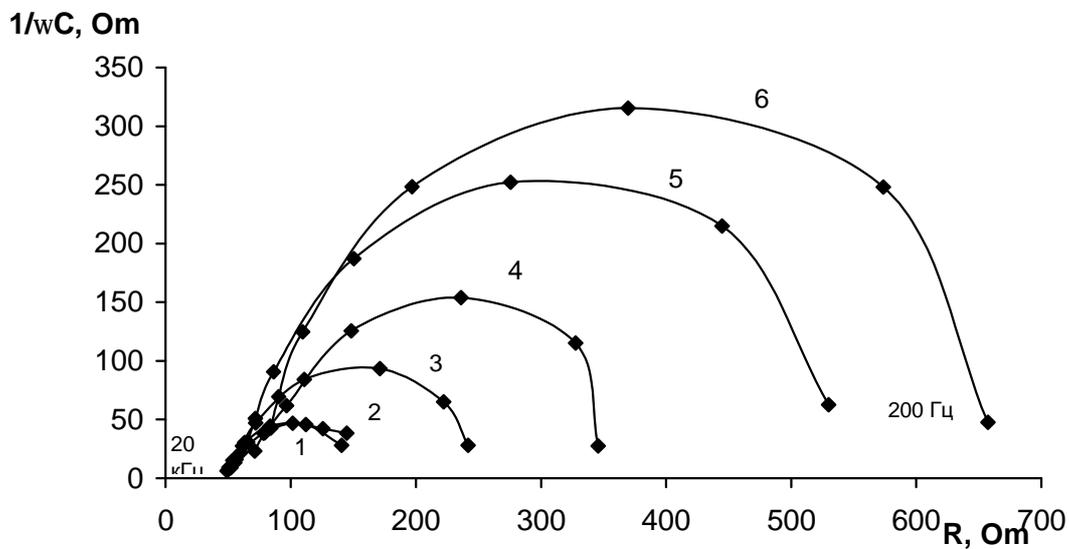


Рис. 9. Годографы импеданса вольфрамового стационарного электрода ( $d=3$  мм) в растворе 0,1 М КОН при потенциалах, В: 1 – -0,2; 2 – -0,4; 3 – -0,8; 4 – -1,2; 5 – -2; 6 – -3

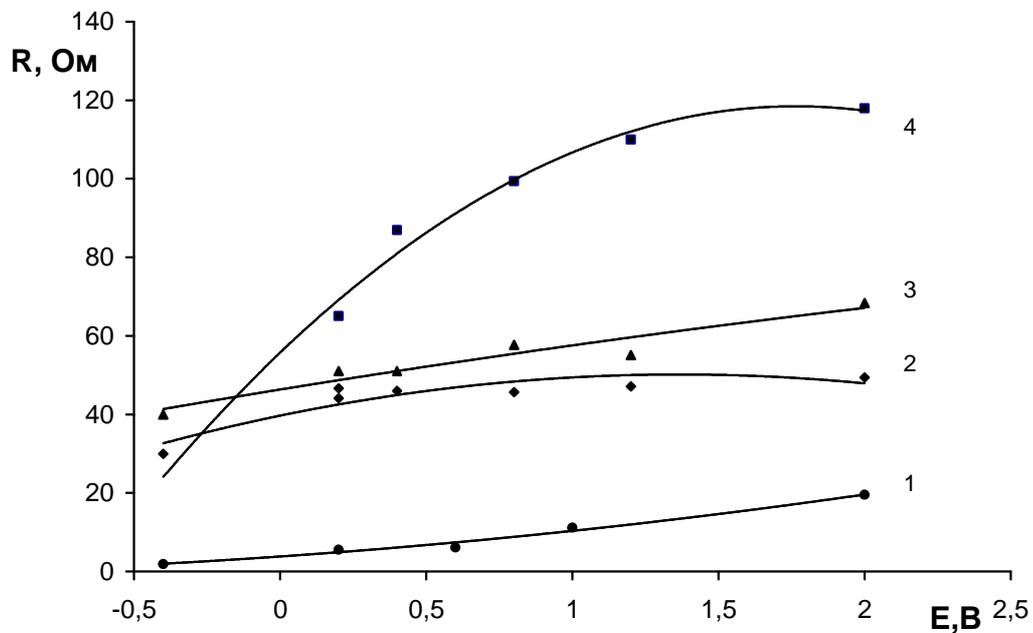


Рис.10. Зависимость активного сопротивления вольфрамового стационарного электрода на частоте 20 кГц от потенциала в растворах:

1 – 1 М КОН; 2 – 0,1 М КОН; 3 – 0,1 М КОН + 0,2 М МЭА;

4 – 0,1 М КОН + 1 М МЭА.  $T = 298$  К

Аналогичный вид имеют годографы вольфрамового электрода при анодной поляризации в растворах, содержащих вместо неорганического

основания соль щелочного металла (рис. 11). Это позволяет судить об одинаковом механизме анодного процесса в системах на базе аминспирта. При увеличении концентрации МЭА годографы смещаются вправо по оси R, что обусловлено возрастанием сопротивления электролита (табл.1). С другой стороны, годографы импеданса, полученные при измерениях, проведенных в фоновом растворе после отключения поляризации, имеют линейный характер, что позволяет рассчитать фрактальную размерность обработанной поверхности [32].

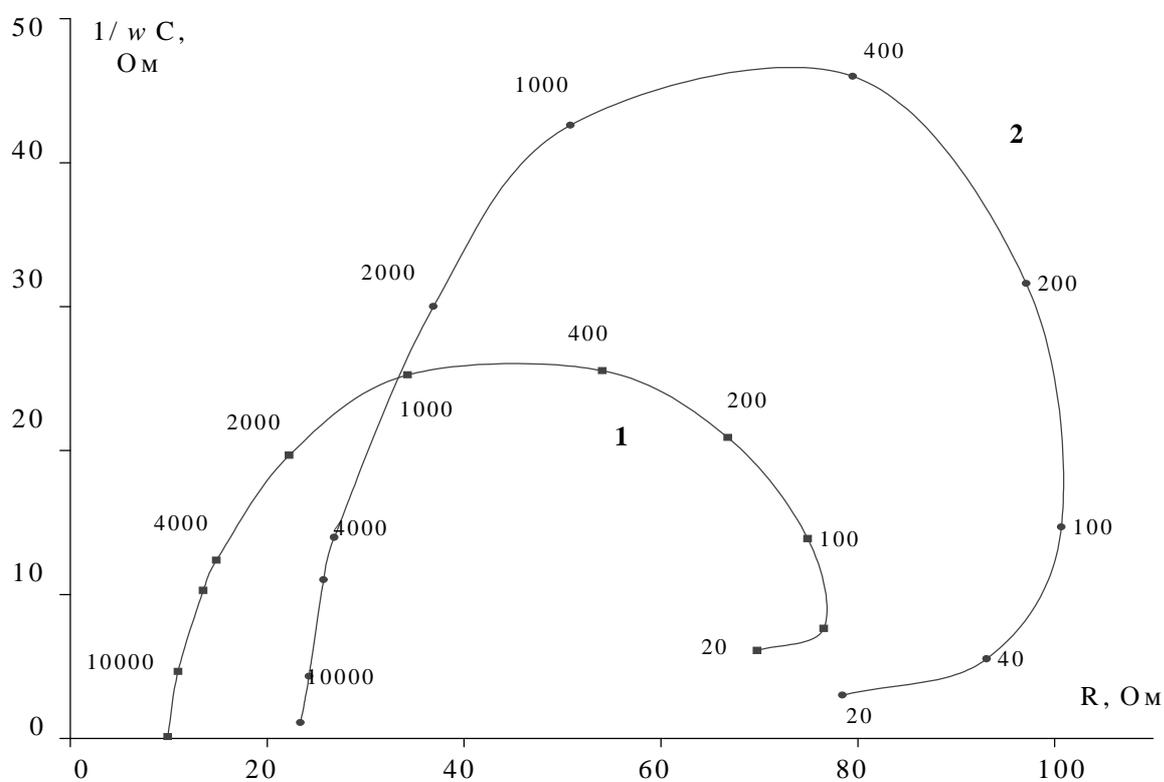


Рис.11. Годографы импеданса вольфрамового электрода ( $d=3$  мм) при потенциале  $-0,1$  В в растворах электролитов: 1 – 1 М NaCl + 1 М МЭА; 2 – 1 М NaCl + 6 М МЭА.  $T = 298$  К (Цифрами на кривых отмечены частоты переменного тока.)

Данные, полученные методом фотоэлектрополяризации, подтверждают наличие поверхностных нестехиометрических полупроводниковых пленок как на вольфраме, так и на сплаве ВК8 при всех исследованных условиях. Как следует из результатов фотоэлектрохимических измерений, на вольфраме с увеличением анодного потенциала в водном растворе 1 М

NaCl (рис.12) при низких анодных потенциалах положительный знак фотоЭДС свидетельствует о формировании нестехиометрического оксида с дефицитом по металлу [45]:

$$V_{\text{ФЭП}} = kT/e \ln [V_{\text{K}^{n+}}]^{0} / [V_{\text{A}^{n-}}]^{0}, \quad (15)$$

где  $[V_{\text{K}^{n+}}]^{0}, [V_{\text{A}^{n-}}]^{0}$  - концентрации нейтральных катионных и анионных вакансий.

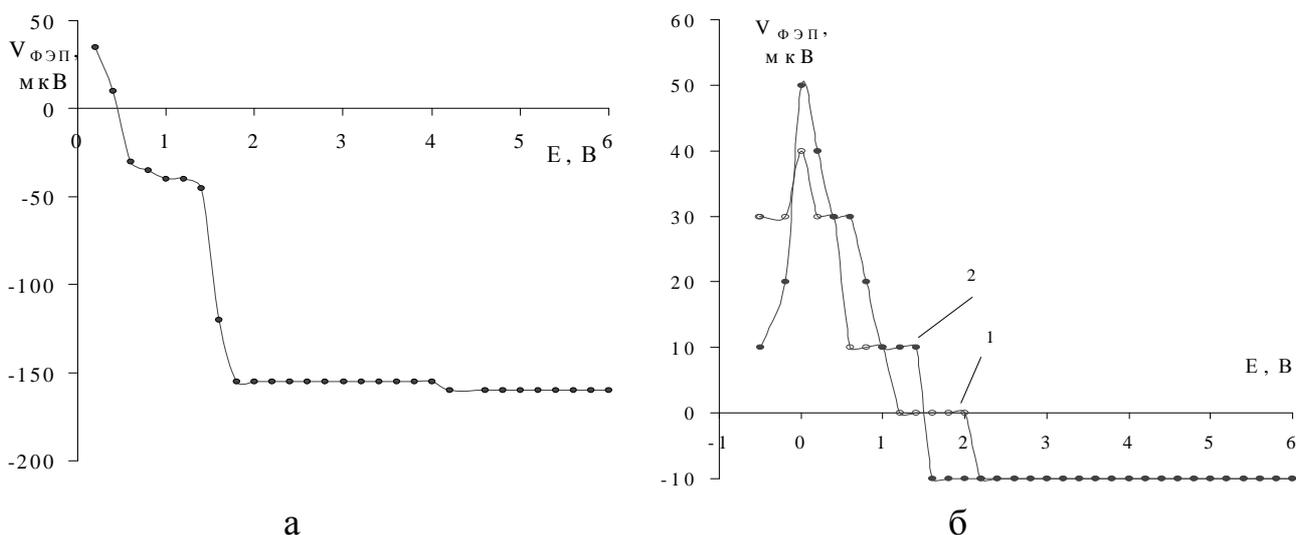


Рис.12. Зависимость ЭДС фотоэлектрополяризации вольфрамового электрода от потенциала в растворах: а) 1М NaCl; б) 1 – 1 М NaCl + 1 М МЭА; 2 – 1 М NaCl + 6 М МЭА

По мнению А.Г. Атанасянца, в щелочном растворе вблизи стационарного потенциала на вольфраме имеется полупроводниковый оксид  $WO_2$  с избытком катионных вакансий, обладающий полупроводимостью р-типа. Увеличение потенциала способствует переносу вольфрама из объема металла в поверхностный слой и заполнению катионных вакансий. В результате при потенциале пассивации (0,5 В) формирующаяся пленка проходит бездефектный эквимолекулярный состав, которому соответствует нулевое значение фотоЭДС. Инверсия знака и рост отрицательного фототовета свидетельствуют о том, что в области пассивации вольфрама формируется оксид с дефицитом по кислороду. О существовании подоб-

ного сильно разупорядоченного нестехиометрического оксида  $WO_3$  с избыточной концентрацией анионных вакансий, являющегося полупроводником n-типа, указывается в работах [7-9,12]. В этом случае реакция анодного окисления на вольфрамовом электроде в нейтральном растворе сводится к наращиванию оксидной пленки за счет переноса ионов кислорода по анионным вакансиям. В результате утолщения поверхностного оксида ток снижается, и растворение вольфрама прекращается.

В водно-аминоспиртовых растворах характер кривых фотоЭДС – потенциал для вольфрама отличается от аналогичных зависимостей в нейтральных водных растворах (рис.12). На них наблюдается сначала рост положительного фотоответа с максимумом при потенциале достижения предельного тока, а затем его уменьшение до нуля и смена знака фотоотклика. Это свидетельствует о непосредственном участии аминоспирта в процессе формирования оксидного слоя. Адсорбированные молекулы МЭА за счет комплексообразования и поставки активирующих ионов  $OH^-$  способствуют отводу ионов вольфрама из поверхностного слоя оксида в раствор. При низких потенциалах этот процесс преобладает, поэтому положительный фотоответ растет и увеличивается скорость анодного растворения. При потенциале достижения  $j_{пр}$  скорость отвода ионов вольфрама в раствор становится равной скорости их переноса через поверхностный оксид по катионным вакансиям, которая увеличивается с ростом напряженности электрического поля (т.е. потенциала электрода).

Дальнейшее смещение потенциала в положительную сторону приводит к накоплению ионов вольфрама в поверхностном слое, поскольку скорость их отвода в раствор от потенциала не зависит. В результате имеющиеся катионные вакансии заполняются и вольфрам накапливается сверх стехиометрии, о чем свидетельствует отрицательный знак фотоответа в области высоких анодных потенциалов.

Следует отметить, что величина отрицательной фотоЭДС после обработки вольфрама в электролитах на основе аминспирта на порядок меньше, чем в водном растворе NaCl. Поэтому полная пассивация электрода не наступает, хотя растворение протекает через слой поверхностного оксида. Наличие такого резистивного слоя, наряду с диффузионными ограничениями в объеме электролита, способствует достижению эффекта электрополирования, что подтверждается данными табл. 5.

Таблица 5

Качество обработки вольфрама (высота микронеровностей  $R_z$ ) в растворах, содержащих 1 М NaCl и различное количество МЭА при потенциале 4 В

|                              |      |      |      |      |      |      |      |
|------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $C_{\text{МЭА}}$ ,<br>МОЛЬ/Л | 0,1  | 0,5  | 1,0  | 2,0  | 4,0  | 6,0  | 8,0  |
| $R_z$ , мкм                  | 2,72 | 0,43 | 0,38 | 0,37 | 0,29 | 0,18 | 0,34 |

Поскольку напряженность электрического поля в пленке во впадинах меньше, чем на выступах, последние растворяются быстрее, что способствует сглаживанию микропрофиля поверхности.

Кроме того, выравнивание поверхности облегчается благодаря неравнодоступности выступов и впадин микрорельефа в диффузионном отношении, причем уменьшение толщины диффузионного слоя при увеличении скорости вращения дискового электрода способствует снижению шероховатости и повышению отражательной способности обработанной поверхности (табл. 6). Результаты, приведенные в табл. 5 и 6, свидетельствуют о положительном влиянии МЭА на качество обработанной поверхности вольфрамового электрода.

Таблица 6

Влияние гидродинамического режима на качество поверхности вольфрама после обработки в водном и водно-МЭА растворах КОН при потенциале 2 В. Т=298 К

| Состав раствора | $\omega$ , об/мин | Среднеарифметическое отклонение профиля Ra, мкм | Отражательная способность, % |
|-----------------|-------------------|---|------------------------------|
| 0,2 М КОН       | 400               | 0,384   | 49,6                         |
|                 | 900               | 0,462   | 55,6                         |
|                 | 1500              | 0,268   | 68,2                         |
|                 | 2500              | 0,261   | 72,2                         |
| 0,2 М<br>КОН+   | 400               | 0,342   | 53,9                         |
|                 | 900               | 0,280   | 61,7                         |
| 0,2 М<br>МЭА    | 1500              | 0,257   | 71,3                         |
|                 | 2500              | 0,145   | 79,1                         |

Таким образом, эффект электрополирования вольфрама в растворах, содержащих аминоспирт, обусловлен переходом процесса в режим диффузионного контроля вследствие замедленного подвода реагента, при недостатке которого на поверхности электрода формируется полупроводниковый оксидный слой. Оба этих фактора способствуют преимущественному растворению микровыступов рельефа и выравниванию поверхности металла.

## 2.2. Явления синергизма при анодном растворении вольфрама

Для активации вольфрама могут быть использованы комплексообразующие соединения. Так, соли винной и лимонной кислот используются при электроосаждении сплавов, содержащих вольфрам. В монографии

А.Т. Васько [8] отмечается, что катодное выделение тугоплавких металлов ускоряется в присутствии оксикислот (винной или лимонной), которые образуют комплексные соединения с вольфрамом и молибденом. Согласно [46, 47], вольфрам способен образовывать с цитрат-ионом прочные комплексы по реакции:



логарифмы константы устойчивости которых в зависимости от состава комплексов равны:  $\lg K_{1,1,1} = 10,21$ ;  $\lg K_{1,2,1} = 17,03$ ;  $\lg K_{1,3,1} = 21,67$ ;  $\lg K_{1,4,1} = 22,82$ . Комплексообразование может способствовать активному растворению вольфрамовых анодов. Однако плотности тока, применяемые в гальваностегии, сравнительно невелики. Анодное поведение вольфрама в электролитах, содержащих комплексообразователи, при высоких плотностях тока практически не изучено.

Поляризационные кривые вольфрамового электрода в растворах, содержащих цитрат-ионы, приведены на рис. 13. Можно отметить, что скорость растворения вольфрама в электролите на основе цитрата калия выше, чем в хлоридном растворе. Причин этого может быть две. Во-первых, вследствие гидролиза соли слабой кислоты рН электролита возрастает до 8,7. Во-вторых, становится возможным образование комплексов вольфрама с цитрат-ионами. Однако опыты, проведенные в электролите, содержащем лимонную кислоту, показали, что ток в этом случае практически такой же, как в растворе NaCl (кр. 3 и 4). Следовательно, основной причиной активации вольфрама в растворе цитрата калия при низких потенциалах является увеличение рН среды, способствующее растворению оксида вольфрама. Но даже в этом случае область активного растворения узкая, а токи в максимуме невелики. При потенциале выше 4 В ток вновь начинает расти, однако мы не могли исследовать эту область в

потенциодинамическом режиме из-за ограниченных возможностей (перегрузки по напряжению) потенциостата ПИ-50-1.

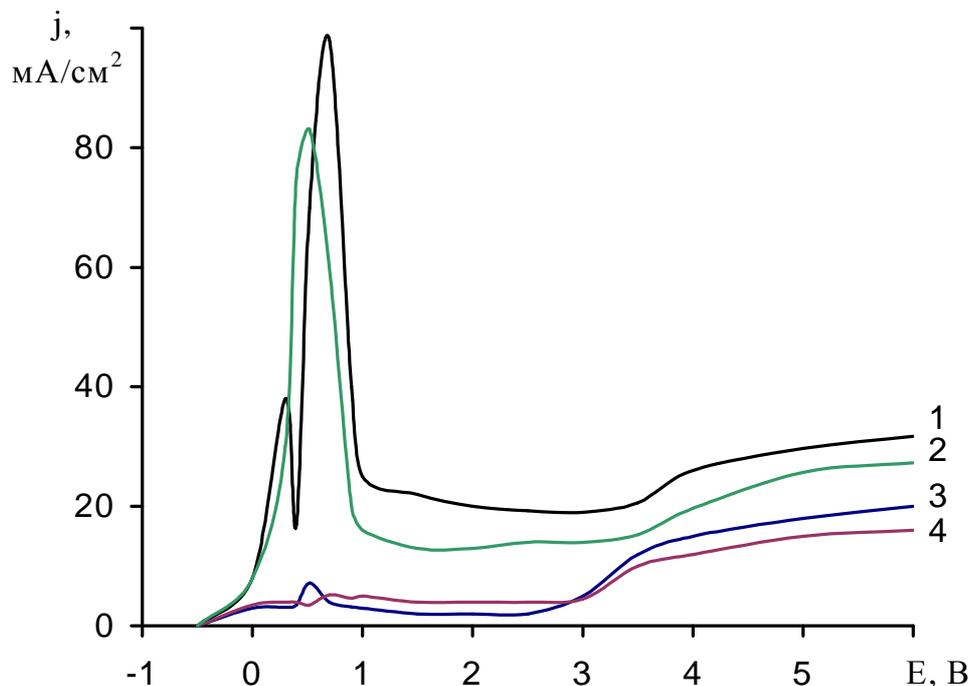


Рис. 13. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые вольфрамового электрода в растворах: 1 – 1 М  $K_3C_6H_5O_7$ ; 2 – 1 М  $NaCl$  + 1 М  $K_3C_6H_5O_7$ ; 3 – 1 М  $NaCl$ ; 4 – 1 М  $H_3C_6H_5O_7$ . Скорость вращения дискового электрода 1500 об/мин.,  $T = 298$  К

Область высоких анодных потенциалов исследовалась в гальваностатическом режиме с использованием стабилизированного источника тока Б5-50. Как видно из рис.14, в однокомпонентных растворах хлорида натрия и цитрата калия вольфрам пассивируется, о чем свидетельствует значительный сдвиг потенциала в положительную сторону из-за формирования поверхностного слоя с высоким электрическим сопротивлением.

В электролитах, содержащих одновременно хлорид- и цитрат-ионы наблюдается синергетический эффект, вольфрам растворяется с высокой скоростью при сравнительно небольших потенциалах. Следует отметить, что роль рН в данном случае незначительна, поскольку кривые, полученные в растворах, содержащих лимонную кислоту и цитрат калия, мало отличаются друг от друга.

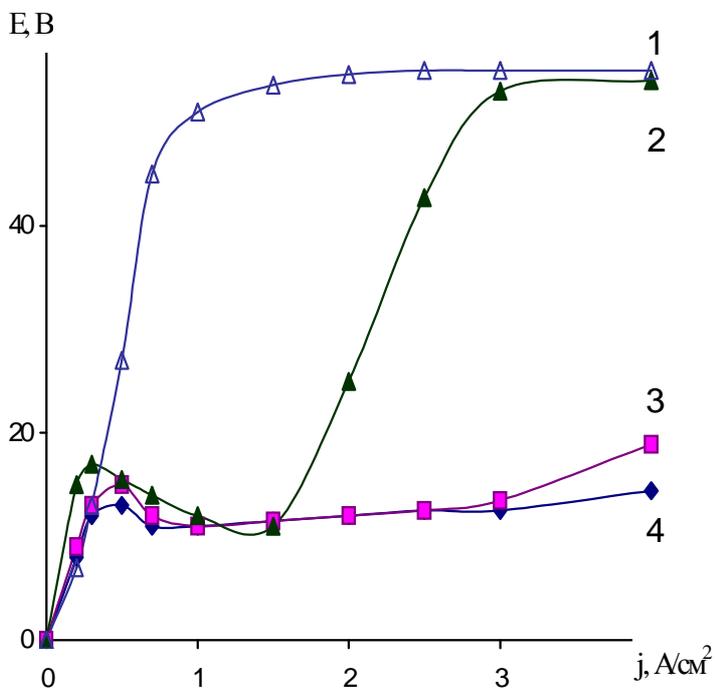


Рис. 14. Гальваностатические анодные поляризационные кривые вольфрамового электрода в электролитах:

1 – 1 М  $K_3C_6H_5O_7$ ; 2 – 1 М NaCl; 3 – 1 М NaCl+ 0,5 М  $H_3C_6H_5O_7$ ; 4 – 1 М NaCl + 1 М  $K_3C_6H_5O_7$ . T=298 К

Зависимость выхода по току от плотности тока (рис.15) подтверждает изложенные выше факты. В однокомпонентных растворах наблюдается снижение выхода по току вследствие пассивации, тогда как в двухкомпонентном электролите во всем исследованном интервале плотностей тока вольфрам растворяется с высокой скоростью.

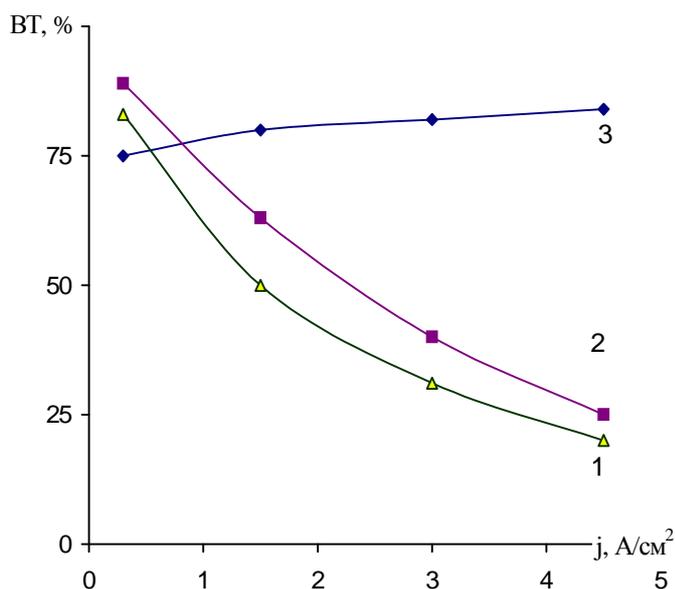


Рис. 15. Зависимость выхода по току от плотности тока при анодном растворении вольфрама в электролитах:

1 – 1 М  $K_3C_6H_5O_7$ ; 2 – 1 М NaCl; 3 – 1 М NaCl + 1 М  $K_3C_6H_5O_7$ . T=298 К

Причина наблюдаемого синергизма заключена, по-видимому, в следующем. При анодной поляризации вольфрама в растворе NaCl пассиви-

вация наступает вследствие взаимодействия с водой. В растворе цитрата калия на поверхности металла образуется прочный адсорбированный комплекс, также тормозящий растворение. Этот адсорбированный слой затрудняет взаимодействие вольфрама с водой и препятствует утолщению оксидного слоя. В результате напряженность электрического поля в поверхностной пленке возрастает. При введении в раствор хлорид-ионов, обладающих небольшими размерами, становится возможной их миграция в поверхностном слое под действием поля высокой напряженности, что способствует активации вольфрама. Хлорид вольфрама взаимодействует с цитрат-ионами с образованием хорошо растворимых цитратно-хлоридных комплексов, поэтому реакция анодного растворения облегчается.

Для подтверждения высказанных предположений были исследованы свойства поверхностного слоя с помощью метода фотоэлектронной поляризации. Как следует из табл. 6, фотоответ поверхности вольфрама в растворе NaCl отрицателен, причем его величина резко смещается в сторону отрицательных значений при токах, соответствующих пассивации. Это свидетельствует о формировании оксида с дефицитом по кислороду [45]. В результате анодный процесс сводится к утолщению оксида за счет переноса кислорода по анионным вакансиям. На поверхности видна пленка синего цвета, соответствующего нестехиометрическому оксиду вольфрама [8]. В растворе цитрата калия внешний вид электрода остается таким же, как до анодной поляризации. Амплитуда фотоЭДС на два порядка ниже, т.е. количество анионных вакансий намного меньше и рост оксидного слоя замедляется. Поэтому при введении в раствор хлорид-ионов становится возможным анодное растворение вольфрама с высокой скоростью.

Таким образом, обнаруженный эффект активации вольфрама при одновременном присутствии ионов хлорида и цитрата обусловлен изме-

нением свойств поверхностного слоя и образованием сложных комплексных частиц вольфрама.

Таблица 7

Зависимость фотоЭДС поверхности вольфрама от плотности тока в электролитах различного состава

| Состав электролита   | ФотоЭДС, мкВ, при различных плотностях тока, А/см <sup>2</sup> |      |       |       |
|--|--|------|-------|-------|
|  | 0,3  | 1,5  | 3     | 4,5   |
| 1 М NaCl   | -300   | -500 | -2800 | -3000 |
| 1 М K <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>            | -20  | -35  | -40   | -40   |
| 1 М NaCl + 1 М K <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> | -30  | -30  | -35   | -40   |

### 2.3. Анодное поведение сплава ВК8 в водно-органических растворах электролитов

Для анализа анодного поведения сплава ВК8, содержащего 92% карбида вольфрама и 8% кобальтовой связки, были получены потенциодинамические поляризационные кривые в электролитах различного состава. Как видно из рис. 16 (кр.1), в нейтральном водном растворе NaCl наблюдается несколько областей активации-пассивации сплава ВК8, что согласуется с литературными данными [5] и объясняется высокой склонностью карбида вольфрама к пассивации. При этом кобальтовая связка селективно вытравливается и качество обработанной поверхности ухудшается. Кроме того, при таком сложном характере поляризационной кривой затрудняется управление анодным процессом, поскольку незначительный сдвиг потенциала может привести к пассивации сплава. Введение в электролит NaOH способствует полному устранению пассивационных явлений (рис.16, кр.2). Однако, как уже отмечалось выше, щелочные электролиты

обладают повышенной агрессивностью, что затрудняет их промышленную эксплуатацию.

Введение МЭА в раствор NaCl приводит к тому, что уже при небольших концентрациях МЭА исчезает первый пик, соответствующий, согласно [5], растворению кобальта (рис.17). Это связано с тем, что водно-аминоспиртовые растворы имеют рН 11,8÷12,1, а из литературы известно, что кобальт пассивируется в щелочных растворах.

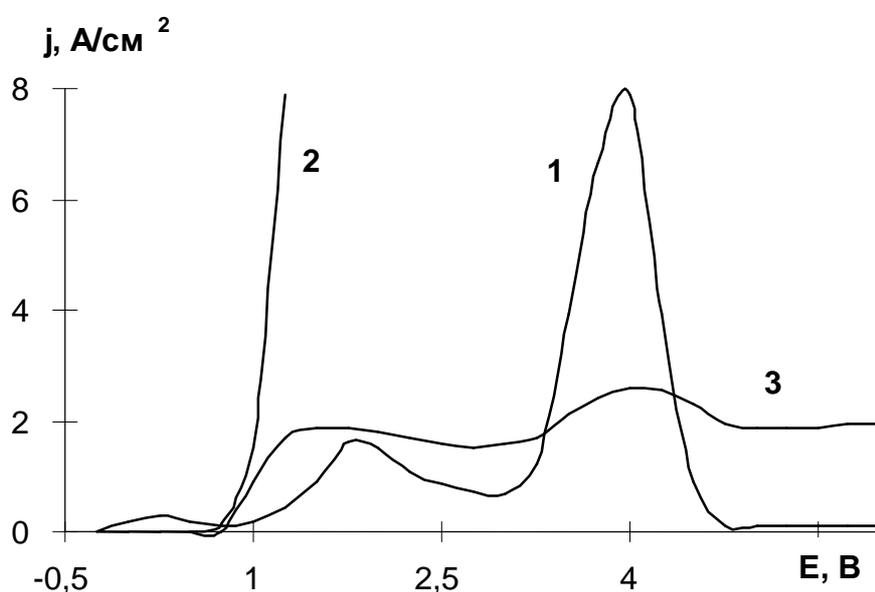


Рис.16. Потенциодинамические (50 мВ/с) поляризационные кривые анодного растворения сплава ВК8 в растворах электролитов: 1 – 2 М NaCl; 2 – 1,7 М NaCl + 2,5 М NaOH; 3 – 2 М NaCl + 4 М МЭА. Т=298 К, скорость вращения электрода 1500 об/мин

С повышением концентрации МЭА до 6 моль/л ток в области пассивации возрастает. По-видимому, это связано с активацией карбидной фазы вследствие повышения рН раствора. При концентрации МЭА 6 моль/л и выше на поляризационных кривых появляются участки предельного тока.

Анодная плотность тока начинает зависеть от скорости вращения дискового электрода, тогда как в водных растворах NaCl гидродинамика

не влияла на скорость растворения сплава. Как было показано выше, для вольфрама в аминокислотных растворах замедленной стадией процесса является подвод реагента. В этом случае на поляризационных кривых имеется область предельного тока, величина которого  $j_{пр}$  линейно зависит от  $\sqrt{\omega}$  (где  $\omega$  - скорость вращения дискового электрода), причем прямая экстраполируется в начало координат, что находится в соответствии с формулами (7, 8) для предельного диффузионного тока на вращающемся диске.

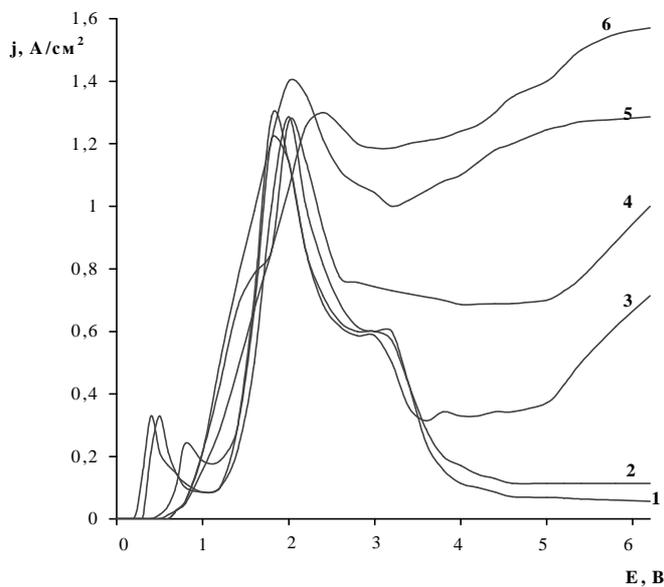


Рис.17. Потенциодинамические (50 мВ/с) кривые анодного растворения сплава ВК8 в растворах 1М NaCl с разным содержанием МЭА, моль/л: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 2; 5 – 4; 6 – 6. T=298 К, скорость вращения электрода 1500 об/мин

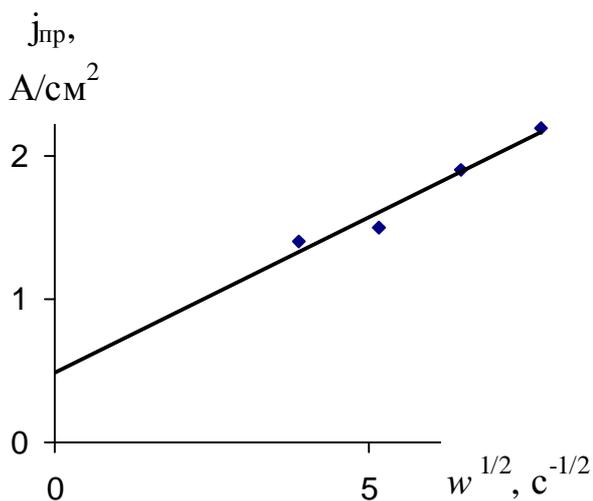


Рис.18. Зависимость предельного тока анодного растворения вольфрам-кобальтового сплава ВК8 в растворе 1 М NaCl + 6 М МЭА от квадратного корня из скорости вращения дискового электрода, T=298 К

Однако в отличие от вольфрама, прямая  $j_{пр} - \sqrt{\omega}$ , полученная на сплаве ВК8 при потенциостатических измерениях, не экстраполируется в

начало координат, хотя линейный характер сохраняется (рис.18). Причиной этого является присутствие в сплаве кобальта, который растворяется с кинетическим контролем вследствие низкого значения плотности тока обмена для реакции:



Парциальный ток, идущий на реакцию (17), не зависит от гидродинамических условий, однако при увеличении содержания МЭА (а следовательно, и ионов  $\text{OH}^-$ , образующихся при диссоциации аминспирта), скорость растворения кобальта уменьшается вследствие его пассивации в щелочных растворах, которая, однако, не является полной из-за комплексообразования кобальта с аминспиртом. В то же время скорость растворения карбида вольфрама по реакции (4) возрастает при увеличении содержания МЭА, что способствует уравниванию скоростей растворения компонентов сплава. Это обстоятельство благоприятно сказывается на качестве обработанной поверхности.

Аналогичные результаты были получены и в водно-органических электролитах на основе  $\text{NaNO}_3$ . При концентрациях моноэтаноламина 6 моль/л и выше на поляризационных кривых появляются участки предельного тока, и, в отличие от водных растворов, анодная плотность тока при высоких потенциалах начинает зависеть от частоты вращения дискового электрода ( $\omega$ ). Зависимости, построенные в координатах  $j-\omega^{1/2}$ , представляют собой прямые линии, которые не экстраполируются в начало координат (рис. 19).

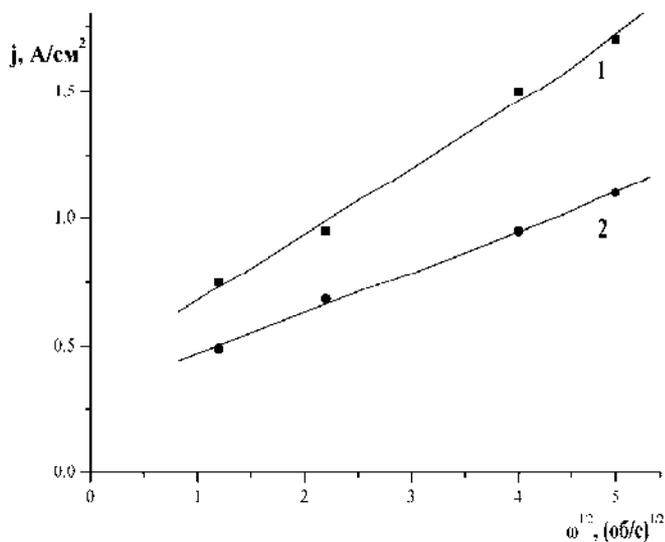


Рис. 19. Зависимость анодного тока растворения сплава BK8 в 2 М растворах NaNO<sub>3</sub> от частоты вращения дискового электрода, при различных концентрациях МЭА (М): 1 - 6; 2 - 8. E = 5 В

При увеличении концентрации МЭА выше 6 М анодная плотность тока на сплаве BK8 уменьшается (аналогично вольфраму), поскольку с ростом концентрации органического компонента значительно увеличивается вязкость электролита (табл. 1) и одновременно снижаются коэффициенты диффузии ионов в растворе. Перечисленные факты, в соответствии с работой [39], должны привести к уменьшению угла наклона зависимости  $j - \omega^{1/2}$ , что и подтверждается экспериментально (рис. 19).

Повышение температуры электролита приводит к увеличению скорости анодного растворения сплава. В водных растворах NaCl рост температуры от 25 до 60 °С способствует увеличению скорости анодного процесса в области активации и слабо влияет на плотность тока в области пассивности. Форма поляризационной кривой практически не изменяется.

В водно-органических растворах электролитов с малой концентрацией моноэтаноламина температурные зависимости аналогичны полученным в водных растворах. В то же время при концентрациях МЭА 4 моль/л и выше увеличение анодного тока с ростом температуры наблюдается на всех участках поляризационных кривых. Плотность тока в растворе, содержащем 1 М NaCl и 6 М МЭА, при 60°С примерно в два раза превышает значения, достигаемые при 25°С. Сглаженный характер кривых,

характерный для процессов электрополирования, сохраняется. Это позволяет предположить, что локальное повышение температуры в межэлектродном зазоре при проведении процесса ЭХРО в электролитах, содержащих аминоспирт, не должно заметно влиять на равномерность растворения компонентов сплава.

С помощью температурно-кинетического метода была рассчитана эффективная энергия активации процесса растворения сплава (рис.20). При увеличении содержания МЭА в растворе зависимость  $A_{эф}$  от потенциала уменьшается, что свидетельствует о возрастающей роли диффузионного контроля. При концентрации аминоспирта  $\geq 4$  моль/л величина  $A_{эф}$  находится в интервале 12-17 кДж/моль и практически не меняется с ростом потенциала.

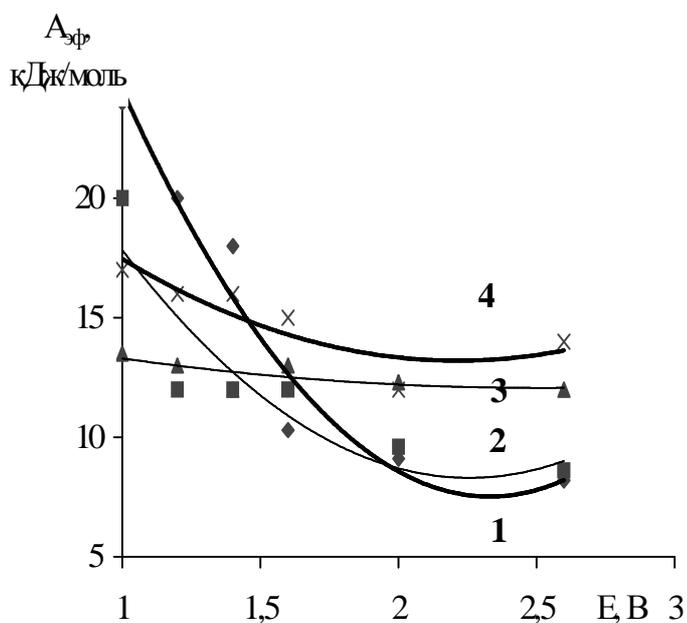


Рис.20. Зависимость эффективной энергии активации анодного растворения сплава ВК8 от потенциала в электролитах, содержащих 1 М NaCl и различное количество МЭА, моль/л: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 4; 4 – 6

Таким образом, на основании температурно-кинетических исследований и линейной зависимости анодного тока от квадратного корня из скорости вращения электрода можно заключить, что при высоких концентрациях МЭА растворение сплава ВК8 протекает с диффузионным контролем.

Другим условием равномерного растворения металлов является образование на их поверхности оксидных пленок [42]. Для оценки влияния поверхностных пленок на процесс анодного растворения сплава ВК8 нами были проведены измерения с использованием метода фотоэлектрополяризации. Как видно из табл. 8, величина фотоответа поверхности сплава сильно зависит от состава электролита и электродного потенциала. В нейтральном водном растворе  $\text{NaNO}_3$  с ростом потенциала изменяется знак фотоЭДС, причем в области потенциалов от 0,6 до 3,0 В фотоответ близок к нулю. Это свидетельствует о том, что состав поверхностного оксида близок к стехиометрическому. В нитратно-щелочном электролите с повышением потенциала также наблюдается смена знака фотоЭДС, однако область положительных значений фотоЭДС в этом случае шире. Последнее связано, по-видимому, с увеличением доли кобальта в поверхностном слое, поскольку оксид  $\text{CoO}$  является полупроводником р-типа с недостатком металла [48].

Таблица 8

Зависимость величины фотоЭДС на сплаве ВК8  
от потенциала анода в электролитах различного состава

| Состав раствора электролита                          | Величина фотоЭДС, мкВ, при потенциалах анода, В |     |     |      |     |     |     |     |
|--|---|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|
|  | 0   | 0,2 | 0,6 | 1,2  | 1,6 | 2,5 | 3,5 | 4,5 |
| 2 М $\text{NaNO}_3$ + $\text{H}_2\text{O}$           | +50   | +30 | 0   | -10  | -10 | -10 | -30 | -50 |
| 1 М $\text{NaNO}_3$ + 2 М $\text{NaOH}$              | +60   | +40 | +40 | +40  | 0   | -10 | –   | –   |
| 2 М $\text{NaNO}_3$ + 6 М МЭА + $\text{H}_2\text{O}$ | +40   | +40 | +80 | +100 | +60 | +70 | +60 | +60 |

В растворе, содержащем моноэтаноламин, фотоЭДС всегда имеет знак плюс, поскольку поверхность обогащена кобальтом вследствие тор-

можения его растворения и ускорения растворения карбидной фазы. В результате образуется поверхностный слой, способствующий выравниванию скоростей растворения отдельных компонентов сплава и улучшению качества поверхности.

Для оценки влияния добавок МЭА на качество обработанной поверхности была определена шероховатость (высота микронеровностей) электрода после обработки в водном и водно-органическом растворах  $\text{NaNO}_3$  (табл. 9).

Для сравнения аналогичные измерения проводили в опытах с нитратно-щелочным электролитом. Вопреки литературным данным [5], в последнем нам не удалось достичь высокого качества обработанной поверхности, поскольку он рекомендован для применения в диапазоне плотностей тока 50 - 100  $\text{A}/\text{cm}^2$ , а мы же старались достичь высокого качества обработанной поверхности при небольших плотностях тока, обычно используемых для электрополирования.

Из табл. 9 следует, что применение водно-органических растворов позволило заметно улучшить качество обработанной поверхности. Высота микронеровностей снижается с увеличением содержания МЭА и повышением анодного потенциала.

Исследования показали, что для анодного растворения сплава ВК8 в режиме электрополирования оптимален водно-органический электролит, содержащий 2 М  $\text{NaNO}_3$  и 8 М МЭА. Улучшение качества поверхности при увеличении концентрации органического компонента обусловлено изменением природы лимитирующей стадии процесса, а также свойств формирующихся оксидных пленок.

Зависимость качества обработанной поверхности сплава ВК8 от величины анодного потенциала в электролитах различного состава

| Состав раствора   | Шероховатость поверхности $R_z$ , мкм, при потенциалах, В |      |      |      |
|---|---|------|------|------|
|   | 1,5   | 2,5  | 3,5  | 4,5  |
| 1 М $\text{NaNO}_3$ +<br>2 М $\text{NaOH}$ + $\text{H}_2\text{O}$ | 2,07  | 5,6  | -*   | -*   |
| 2 М $\text{NaNO}_3$ + $\text{H}_2\text{O}$                        | 1,46  | 0,85 | 2,32 | 1,28 |
| 2 М $\text{NaNO}_3$ + 3 М МЭА<br>+ $\text{H}_2\text{O}$           | 1,53  | 0,89 | 1,22 | 0,84 |
| 2 М $\text{NaNO}_3$ + 6 М МЭА<br>+ $\text{H}_2\text{O}$           | 1,41  | 0,96 | 1,12 | 0,67 |
| 2 М $\text{NaNO}_3$ + 8 М МЭА<br>+ $\text{H}_2\text{O}$           | 1,32  | 0,61 | 0,60 | 0,44 |

\*Перегрузка потенциостата.

#### 2.4. Анодное поведение вольфрама и твердых сплавов в водно-органических растворах электролитов при импульсных режимах обработки

Как было отмечено во введении, одним из способов уменьшения влияния пассивационных ограничений при анодном растворении металлов и сплавов является применение импульсных режимов обработки. В ходе исследований нами использовались различные формы напряжения, соответствующие анодной области потенциалов.

Для вольфрама наложение на линейно изменяющийся потенциал переменного напряжения прямоугольной формы приводит к значительному росту тока. На поляризационных кривых при потенциале около 0,3 В появляется максимум тока (рис.21).

Его высота растет с увеличением частоты переменного напряжения (рис.22), одновременно уменьшается ширина пика.

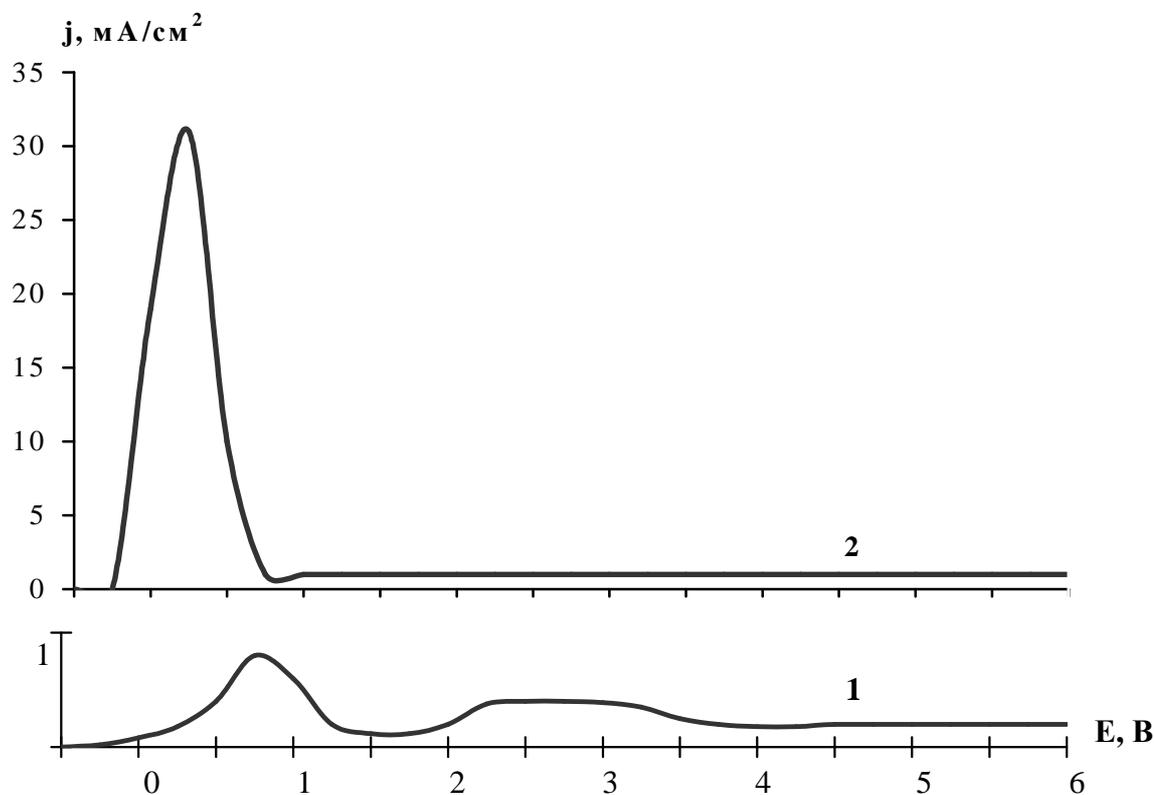


Рис.21. Поляризационные кривые анодного растворения вольфрамового ВДЭ в растворе 1М NaCl (50 мВ/с, 1500 об/мин, 298К): 1 – потенциодинамический режим (50 мВ/с); без наложения импульсов; 2 – с наложением на линейную развертку потенциала прямоугольных импульсов частотой 200 Гц, амплитудой 1 В

Увеличение амплитуды переменной составляющей потенциала приводит к некоторому росту тока в максимуме и смещению этого максимума в положительном направлении пропорционально амплитуде (рис.23). Также на кривых появляется значительная область отрицательных токов, что обусловлено, по-видимому, вентильными (выпрямляющими) свойствами поверхностного оксида вольфрама. Эффект выпрямления на вольфрамовом электроде, исчезающий при увеличении частоты переменного тока, отмечен в работе [7].

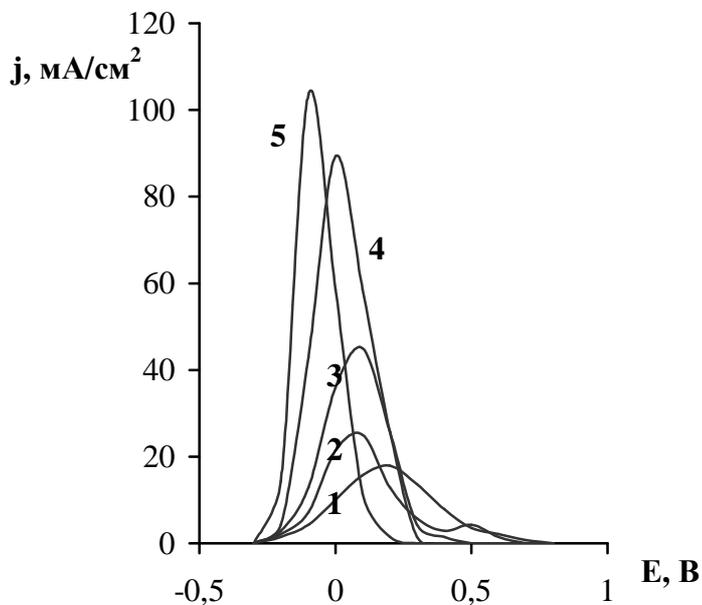


Рис. 22. Поляризационные кривые анодного растворения вольфрамового ВДЭ в 1 М NaCl при наложении на линейную развертку (50 мВ/с) прямоугольного напряжения амплитудой 1 В и частотой, Гц: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 500; 5 – 1000

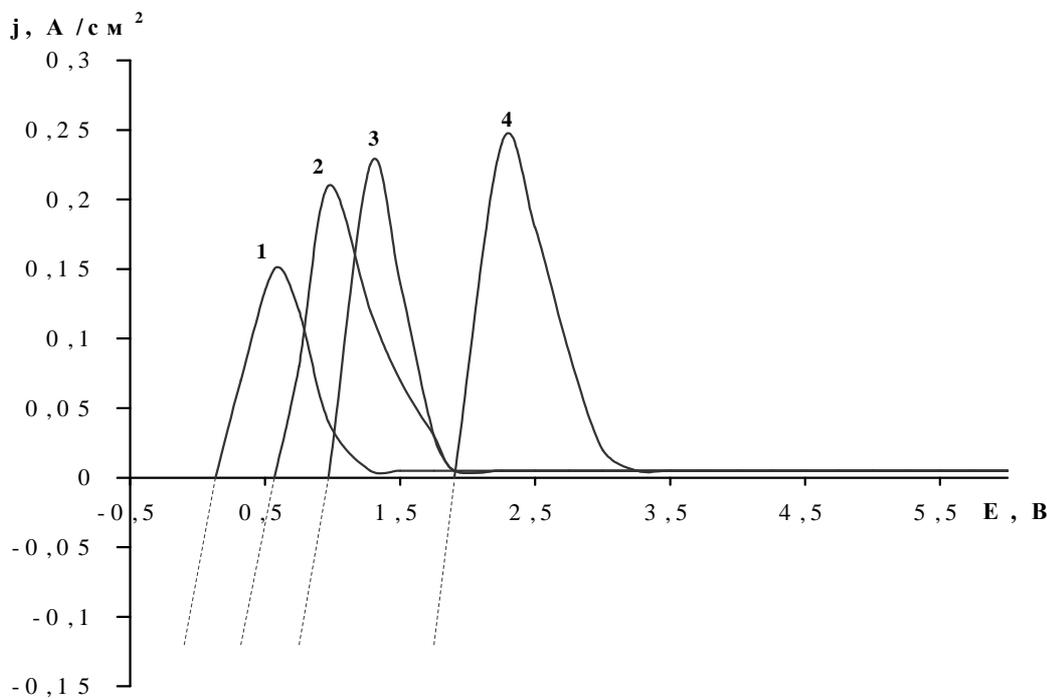


Рис.23. Поляризационные кривые анодного растворения вольфрамового ВДЭ (1500 об/мин) в растворе 1 М NaCl с наложением прямоугольного напряжения частотой 200 Гц и различной амплитудой: 1 – 2 В; 2 – 2,5 В; 3 – 3 В; 4 – 4 В

Введение в раствор хлорида натрия 0,1 М МЭА приводит к росту анодного тока при обычных режимах, однако, в отличие от водных растворов наложение переменного тока в этом случае тормозит процесс в об-

ласти низких потенциалов и практически не влияет на скорость анодного растворения вольфрама при высоких анодных потенциалах (рис. 24)

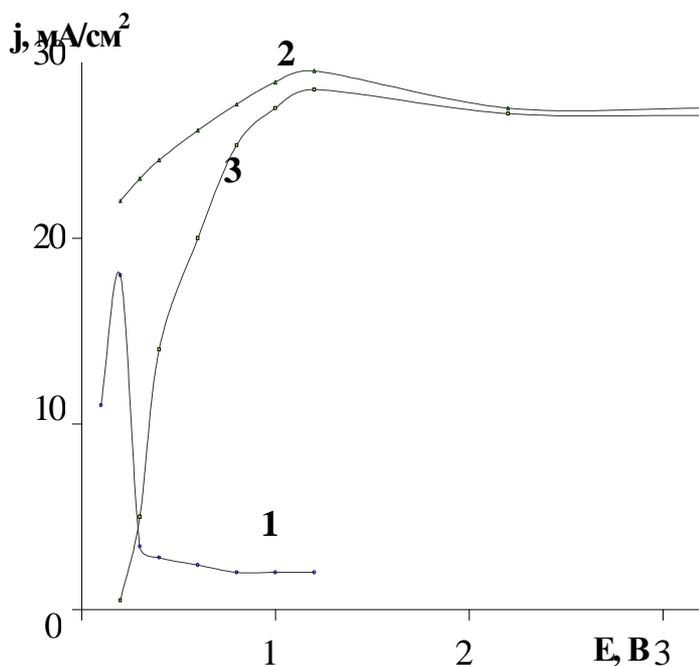


Рис. 24. Потенциостатические кривые вольфрамового ВДЭ: 1 – 1 М NaCl с наложением прямоугольных импульсов напряжения  $f=200$  Гц, амплитудой 1 В; 2 – 1 М NaCl + 0,1 М МЭА; 3 – 1 М NaCl + 0,1 М МЭА с наложением прямоугольного напряжения  $f=200$  Гц, амплитудой 1В

В случае растворения вольфрамокобальтового сплава ВК8 в водном растворе NaCl наложение на линейно изменяющийся потенциал переменного напряжения прямоугольной формы приводит к значительному сглаживанию формы поляризационной кривой (рис. 25), исчезает область пассивации, соответствующая высоким анодным потенциалам. Активирующее влияние переменного напряжения проявляется при амплитуде около 1 В.

Исследования, проведенные в потенциостатическом режиме, показали, что даже при наложении переменного напряжения хроноамперограммы, полученные в водном растворе NaCl, имеют вид, типичный для пассивирующегося металла – ток снижается во времени (рис.26, кр.1,2).

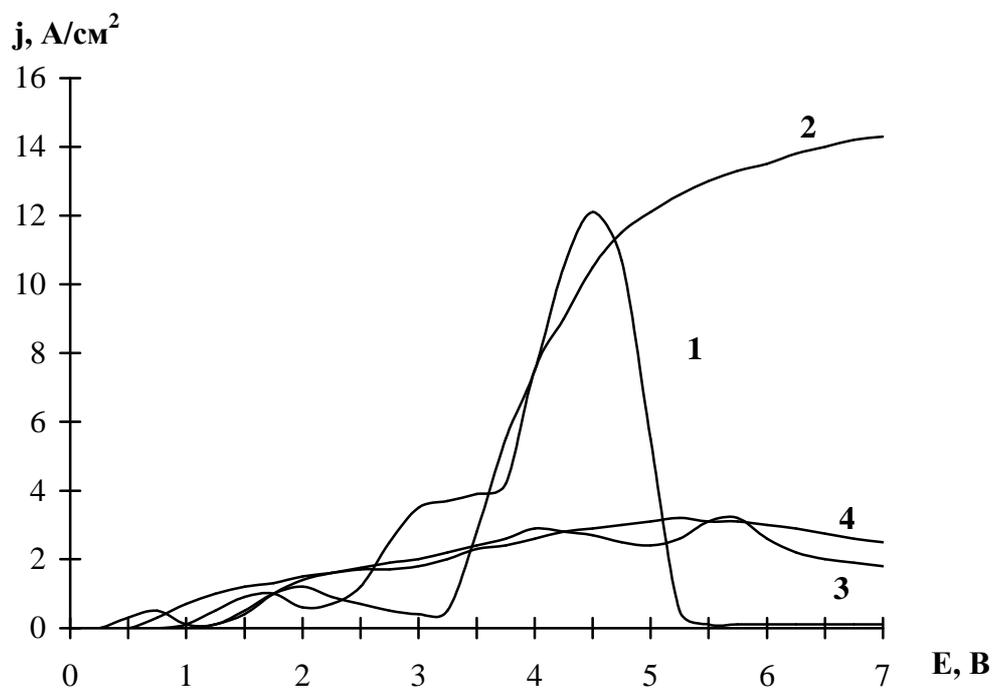


Рис.25. Потенциодинамические (50 мВ/с) поляризационные кривые анодного растворения сплава ВК8: 1, 2 – в растворе 1 М NaCl (1 – без наложения импульсов, 2 – с наложением прямоугольного напряжения амплитудой 1 В и частотой 200 Гц); 3, 4 – в растворе 1 М NaCl + 6 М МЭА (3 – без наложения импульсов, 4 – с наложением прямоугольного напряжения амплитудой 1 В и частотой 200 Гц)

Как показано в работе [5], для депассивации сплавов на основе вольфрама в растворах галогенидов необходимо применение импульсных режимов с амплитудой напряжения 90-250 В. При импульсной обработке вольфрама в слабощелочных растворах  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  для достижения полирующего эффекта также необходимо высокое напряжение порядка 140 – 150 В [49]. В этом случае требуются специальные источники питания, а также ужесточаются требования к электробезопасности оборудования.

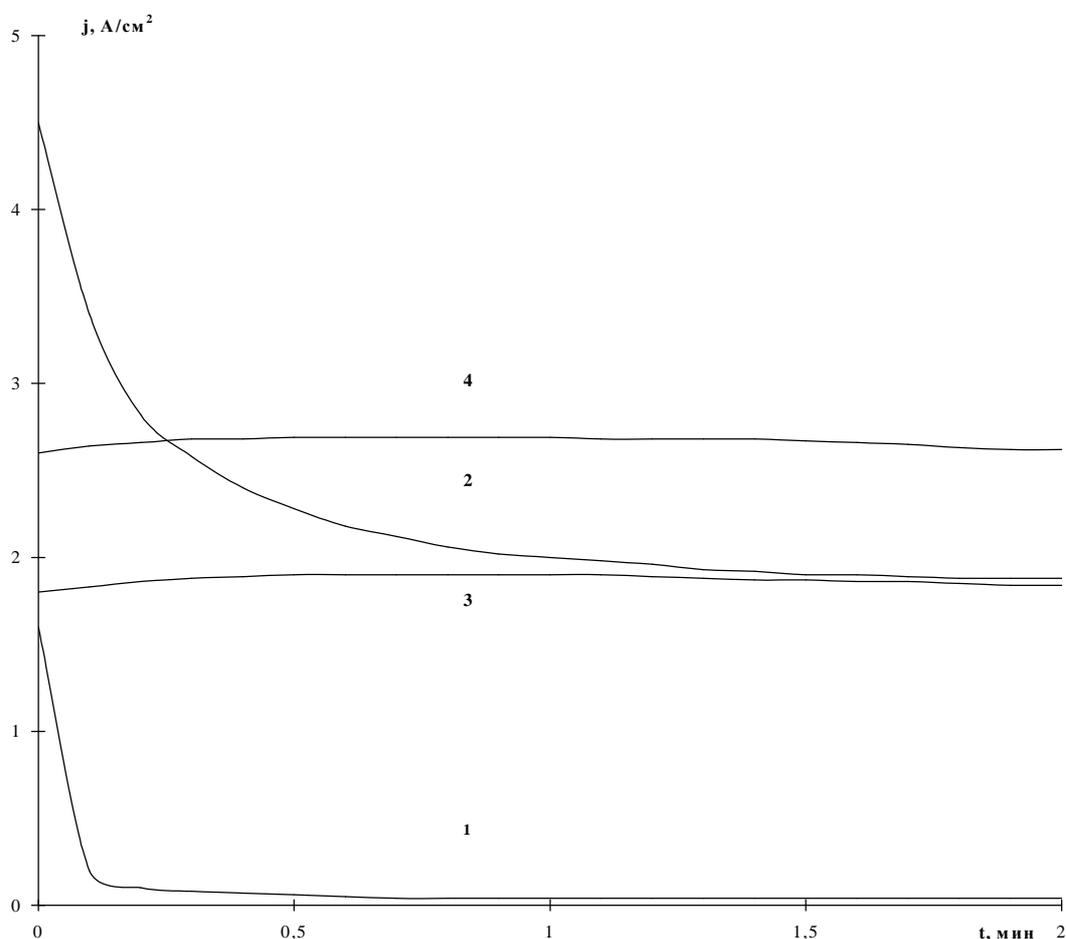


Рис. 26. Хроноамперограммы для сплава ВК8, полученные при потенциале 4 В:

1,2 – в растворе 1 М NaCl (1 – без наложения импульсов, 2 – импульсный режим с наложением прямоугольного напряжения амплитудой 1 В,  $f=200$  Гц); 3,4 – в растворе 1 М NaCl + 6 М МЭА (3 – без наложения импульсов, 4 – импульсный режим с наложением прямоугольного напряжения амплитудой 1 В,  $f=200$  Гц)

В растворах, содержащих МЭА, поляризационные кривые имеют более монотонный вид по сравнению с водными растворами NaCl (рис.25), причем наложение прямоугольных импульсов напряжения также способствует сглаживанию кривых. При потенциостатическом включении практически мгновенно устанавливается стационарный ток, величина которого возрастает при использовании импульсного режима (рис.26). В водном растворе NaCl рост тока был вызван, по-видимому, изменением свойств оксидной пленки, о чем свидетельствует более пологий ход хроноамперограммы, тогда как в водно-органическом электролите причиной

увеличения тока может быть также снижение концентрационной поляризации при нестационарном электролизе.

Импульсный режим позволяет несколько увеличить удельную скорость съема сплава ВК8 в водном растворе, тогда как в водно-органическом электролите выход по току практически не меняется (табл.10). Следует отметить, что в водном растворе хлорида натрия выход по току возрастает при увеличении анодного потенциала, что должно положительно влиять на точность обработки.

Таблица 10

Зависимость выхода по току (ВТ, %) от потенциала при обработке сплава ВК8

| Состав и концентрация электролита | ВТ, % при потенциале, В |                   |                   |                   |
|-----------------------------------|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                                   | 1,3                     | 2,3               | 3,3               | 4                 |
| 1М NaCl                           | $\frac{20}{16}$         | $\frac{23}{101}$  | $\frac{81}{91}$   | $\frac{93}{97}$   |
| 1М NaCl + 6 М МЭА                 | $\frac{110}{110}$       | $\frac{110}{106}$ | $\frac{113}{113}$ | $\frac{109}{102}$ |

(В числителе указаны значения ВТ при растворении в потенциостатическом режиме, а в знаменателе – при наложении прямоугольного напряжения.)

В электролите, содержащем аминоспирт, выход по току изменяется незначительно. Вместе с тем, в растворе, содержащем 6 М МЭА, при всех значениях потенциалов анодный выход по току, рассчитанный из условия равномерного растворения компонентов, был выше 100%. Причиной этого могло бы быть преимущественное растворение кобальта, который имеет большее значение электрохимического эквивалента ( $0,306 \cdot 10^{-3}$  г/Кл по сравнению с  $0,198 \cdot 10^{-3}$  г/Кл для карбида вольфрама). В таком случае качество обработанной поверхности должно ухудшаться. На самом же деле наблюдается противоположный эффект – после обработки в электролитах

на основе аминспирта шероховатость поверхности сплава снижается (табл.11), причем проведение процесса в импульсном режиме способствует некоторому улучшению качества обработки. По нашему мнению, причиной повышенного выхода по току может быть окисление углерода, входящего в состав карбида не до  $\text{CO}_2$ , согласно общепринятому уравнению (4), а до  $\text{CO}$  по реакции:

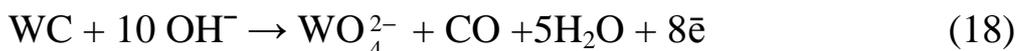


Таблица 11

Зависимость величины шероховатости поверхности  $R_z$   
сплава ВК8 от потенциала

| Состав и концентрация электролита | $R_z$ , мкм при потенциале, В |                     |                     |                     |
|-----------------------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|                                   | 1,3                           | 2,3                 | 3,3                 | 4                   |
| 1М NaCl                           | $\frac{1.03}{1.75}$           | $\frac{1.93}{2.1}$  | $\frac{1.82}{1.16}$ | $\frac{1.49}{1.41}$ |
| 1М NaCl + 6 М МЭА                 | $\frac{1}{0.9}$               | $\frac{1.05}{0.91}$ | $\frac{1.08}{0.67}$ | $\frac{1.1}{0.7}$   |

(В числителе указаны значения ВТ при растворении в потенциостатическом режиме, а в знаменателе – при наложении прямоугольного напряжения.)

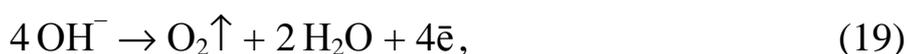
Образование  $\text{CO}$  при обработке вольфрамокобальтовых сплавов в водно-органических растворах наблюдалось в работе [24], и авторы связывали его с анодным окислением органического компонента. Однако в таком случае выход по току реакции растворения сплава должен, наоборот, уменьшаться. Обнаруженный эффект увеличения выхода по току может отчасти компенсировать рост энергозатрат при ЭХРО в водно-органических электролитах.

## 2.5. Анодная обработка твердого сплава Т15К6 в растворах электролитов

В состав сплава Т15К6 входят карбид вольфрама, карбид титана и кобальтовая связка (15% TiC, 6% Co, остальное WC). Оба карбида хорошо растворяются в растворах щелочи, а в нейтральных растворах солей пассивируются. Кобальт, как уже отмечалось выше, хорошо растворяется в последних, но не растворяется в щелочах. Поэтому в электрохимической обработке вольфрамо-кобальтовых сплавов для снижения селективности преимущественно используются двухкомпонентные растворы электролитов. Одним из компонентов служит щелочь или гидролизуемая соль слабой кислоты, устраняющая пассивацию карбидной фазы. Другой компонент – соль сильного основания и сильной кислоты, необходимая для растворения кобальтовой связки.

Используя электролиты подобного состава, мы не смогли достичь высокого качества поверхности сплава Т15К6 (табл. 12). Это, очевидно, связано с тем, что исследованные составы рекомендованы для размерной электрохимической обработки в диапазоне плотностей тока 50 – 100 А/см<sup>2</sup> при интенсивной прокачке электролита. Нам же было необходимо высокое качество обработанной поверхности при небольшой плотности тока, применяемой при электрополировании.

Можно отметить, что в щелочной среде при  $j = 0,2$  А/см<sup>2</sup> сплав практически не растворяется: выход по току составляет 2 %, что связано с большей склонностью к пассивации карбида титана по сравнению с карбидом вольфрама. По-видимому, в этих условиях преобладает реакция выделения кислорода:



потенциал которой смещается в отрицательную сторону при увеличении рН.

Режимы электролиза и показатели анодной обработки сплава Т15К6 в водных растворах электролитов<sup>\*)</sup>

| Состав электролита   | $j$ , А/см <sup>2</sup> | $\tau$ , с | ВТ, % | Внешний вид поверхности |
|--|-------------------------|------------|-------|-------------------------|
| 1,2 М NaNO <sub>3</sub> +<br>0,5 М Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 0,2                     | 300        | 90    | Светло-серый            |
|  | 0,5                     | 120        | 117   | Светло-серый            |
|  | 1,0                     | 60         | 96    | Светло-серый            |
|  | 2,0                     | 30         | 107   | Светло-серый            |
|  | 5,0                     | 12         | 83    | Светло-серый            |
| 2 М NaCl +<br>0,5 М Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                | 0,2                     | 300        | 69    | Светло-серый            |
|  | 0,5                     | 120        | 76    | Светло-серый            |
|  | 1,0                     | 60         | 102   | Светло-серый            |
|  | 2,0                     | 30         | 118   | Светло-серый            |
|  | 5,0                     | 12         | 162   | Темно - серый           |
| 1,2 М NaNO <sub>3</sub> +<br>1,3 М NaOH                            | 0,2                     | 300        | 2     | Серый с вкраплениями    |
|  | 0,5                     | 120        | 82    | Светло-серый            |
|  | 1,0                     | 60         | 109   | Светло-серый            |
|  | 2,0                     | 30         | 104   | Светло-серый            |
|  | 5,0                     | 12         | 107   | Светло-серый            |

<sup>\*)</sup> Опыты проводились в гальваностатическом режиме. Продолжительность электролиза ( $\tau$ ) выбиралась, исходя из неизменности пропущенного удельного заряда  $Q = 60$  Кл/см<sup>2</sup>.

Необычно высокий выход по току (больше 100 %) может быть объяснен выкрашиванием зерен карбидов. Именно селективное растворение сплава и является обычно основной причиной низкого качества его обработанной поверхности [50]. В случае сплава Т15К6 оно порождается различной пассивируемостью кобальта и карбидов вольфрама и титана. Использование для обработки водно-аминоспиртовых растворов, хорошо проявивших себя при ЭХРО сплавов группы ВК, также не позволило достичь высокого качества поверхности. Это связано с тем, что МЭА не

обеспечивает активации карбида титана. Исходя из того, что основным пассивирующим агентом обычно являются молекулы воды, для избежания пассивации мы решили использовать неводные растворы  $\text{NaClO}_4$  в диметилформамиде (ДМФА). Для сравнения были исследованы также водный и водно-ДМФА растворы перхлората натрия.

После обработки в водных растворах перхлората натрия металлический блеск обработанной поверхности отсутствует. Использование смешанных водно-органических растворов с различными соотношениями  $\text{H}_2\text{O}$  и ДМФА не позволяет улучшить качество обработки.

В то же время электрод, обработанный в ДМФА растворах  $\text{NaClO}_4$ , приобретает металлический блеск. Причем увеличение содержания  $\text{NaClO}_4$  до 0,33 М способствует некоторому возрастанию выхода по току (табл. 13), но при дальнейшем увеличении концентрации он снижается вплоть до полной пассивации (при концентрации  $\text{NaClO}_4 \approx 1,4$  М). Вид поверхности при этом вновь ухудшается, что может быть связано с более низкой растворимостью продуктов анодного окисления сплава по сравнению с менее концентрированными (по  $\text{NaClO}_4$ ) растворами.

Другой причиной пассивации сплава с ростом концентрации перхлората натрия могло быть повышение содержания воды в системе, т.к. в данном случае для приготовления растворов использовали  $\text{NaClO}_4$  в виде кристаллогидрата. Чтобы в этом убедиться, проводили сравнительные эксперименты с ДМФА растворами, приготовленными из предварительно осушенного  $\text{NaClO}_4$  и из кристаллогидрата. В последних при концентрации 0,7 М  $\text{NaClO}_4$  содержание воды, определяемое титрованием по методу Фишера, составило 1,96, а в первых – 0,65 %. При концентрации  $\text{NaClO}_4$ , равной 0,24 М, содержание воды в растворах составило 1,42 и 0,92 % соответственно. Как видно из табл. 13, предварительное обезвоживание соли способствует улучшению внешнего вида поверхности электрода.

Анализ значений высоты микронеровностей поверхности образцов однозначно подтверждает лучшее качество поверхности, обработанной в неводных растворах (табл. 14). Примесь воды в электролитах на основе ДМФА увеличивает шероховатость обработанной поверхности и тем сильнее, чем выше концентрация перхлората натрия.

В растворе, содержащем 0,24 М  $\text{NaClO}_4$ , высокий выход по току и минимальная шероховатость поверхности достигаются при содержании воды до 2 %.

На рис. 27 представлены полученные нами потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения сплава Т15К6 в водном и диметилформамидном растворах перхлората натрия. Как видно, в неводном электролите растворение сплава начинается при значительно более высоком потенциале, чем в водном. В отличие от многих случаев анодного растворения металлов в неводных электролитах, например [51], в наших условиях перемешивание не влияло на скорость растворения. По-видимому, в данном случае повышение качества обработанной поверхности связано с формированием покрывающего поверхностного слоя, в котором сосредоточено основное падение потенциала. Этот слой способствует выравниванию скоростей анодного растворения отдельных компонентов сплава и уменьшению шероховатости поверхности.

Режимы и показатели анодного растворения сплава Т15К6  
в диметилформамидных растворах<sup>\*)</sup>

| Состав электролита                                | $j, \text{A}/\text{cm}^2$ | $\tau, \text{c}$ | ВТ,<br>% | Внешний вид<br>поверхности |
|---|---------------------------|------------------|----------|----------------------------|
| 0,17 М NaClO <sub>4</sub> + ДМФА                  | 0,2                       | 300              | 12       | Металлический блеск        |
|   | 0,5                       | 120              | 15       | То же                      |
|   | 1,0                       | 60               | 67       | То же                      |
|   | 1,2                       | 50               | 75       | То же                      |
| 0,24 М NaClO <sub>4</sub> + ДМФА                  | 0,2                       | 300              | 2        | Темно-серый                |
|   | 0,5                       | 120              | 23       | Металлический блеск        |
|   | 1,0                       | 60               | 69       | То же                      |
|   | 1,5                       | 30               | 74       | То же                      |
| 0,24 М NaClO <sub>4</sub> (осушен-<br>ный) + ДМФА | 0,2                       | 300              | 10       | Полублестящая              |
|   | 0,5                       | 120              | 20       | Металлический блеск        |
|   | 1,0                       | 60               | 65       | То же                      |
|   | 1,5                       | 30               | 69       | То же                      |
| 0,33 М NaClO <sub>4</sub> + ДМФА                  | 0,2                       | 120              | 8        | Металлический блеск        |
|   | 0,5                       | 360              | 30       | То же                      |
|   | 1,0                       | 60               | 74       | То же                      |
|   | 2,0                       | 30               | 84       | Черный                     |
| 0,7 М NaClO <sub>4</sub> + ДМФА                   | 0,2                       | 300              | 15       | Темно-серый                |
|   | 0,5                       | 120              | 33       | Черный                     |
|   | 1,0                       | 60               | 65       | Черный                     |
|   | 2,0                       | 30               | 3        | Черный                     |
| 0,7 М NaClO <sub>4</sub> (осушенный)<br>+ ДМФА    | 0,2                       | 300              | 8        | Неравномерный блеск        |
|   | 0,5                       | 120              | 33       | Металлический блеск        |
|   | 1,0                       | 60               | 74       | Металлический блеск        |
|   | 2,0                       | 30               | 63       | То же                      |
|   | 3,1                       | 20               | 95       | То же                      |
| 1,4 М NaClO <sub>4</sub> + ДМФА                   | 0,2                       | 300              | 28       | Светло-серый               |
|   | 0,5                       | 120              | 45       | Светло-серый               |
|   | 1,0                       | 60               | 35       | Светло-серый               |
|   | 2,0                       | 30               | 20       | Светло-серый               |

<sup>\*)</sup> Опыты проводились в гальваностатическом режиме. Продолжительность электролиза ( $\tau$ ) выбиралась, исходя из неизменности пропущенного удельного заряда  $Q = 60 \text{ Кл}/\text{cm}^2$ .

Зависимость высоты микронеровностей ( $R_z$ , мкм) поверхности сплава Т15К6 от плотности тока после анодной обработки в электролитах различного состава

| Состав раствора                     | $R_z$ , мкм при плотности тока, $A/cm^2$ |     |     |      |     |     |
|-------------------------------------|--|-----|-----|------|-----|-----|
|                                     | 0,2                                      | 0,5 | 1,0 | 1,5  | 2,0 | 5,0 |
| 1,2 М $NaNO_3$ + 0,5 М $NaOH$       | 13,5                                     | 5,3 | 5,4 | -    | 6,9 | 9,1 |
| 0,24 М $NaClO_4$ (водный раствор)   | 2,4                                      | 4,4 | 6,1 | -    | 5,6 | 2,8 |
| 0,24 М $NaClO_4$ + ДМФА             | 3,9                                      | 2,8 | 2,1 | 1,75 | 1,6 | -   |
| 0,24 М $NaClO_4$ (осушенный) + ДМФА | 2,6                                      | 2,4 | 1,4 | 1,2  | 1,1 | -   |
| 0,7 М $NaClO_4$ + ДМФА              | 1,3                                      | 2,5 | 4,7 | 4,0  | 3,7 | -   |
| 0,7 М $NaClO_4$ (осушенный) + ДМФА  | 3,2                                      | 2,0 | 1,3 | 1,5  | 2,2 | -   |

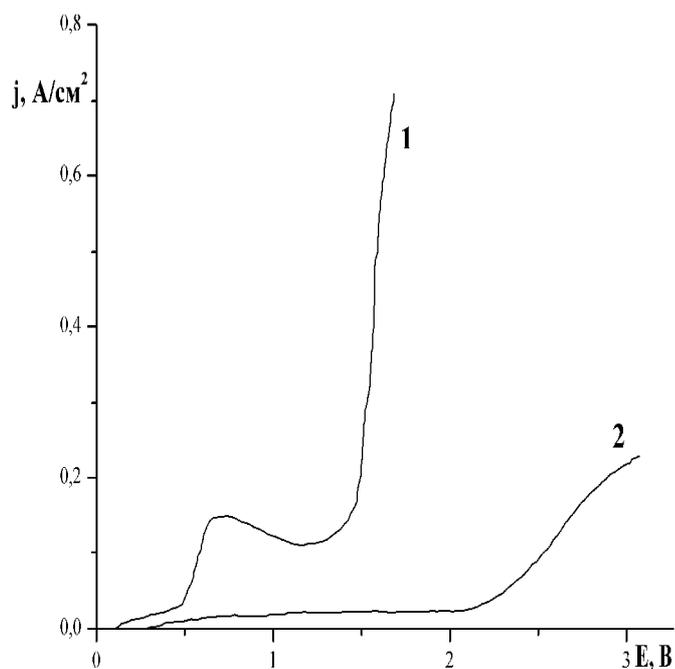


Рис. 27. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения сплава Т15К6 в растворах:

1 – 0,24 М  $NaClO_4$  +  $H_2O$ ; 2 – 0,24 М  $NaClO_4$  + ДМФА.

$T = 298$  К;  $\omega = 1500$  об/мин.,  
 $v = 50$  мВ/с

Таким образом, для проведения анодного растворения сплава Т15К6 в режиме электрополирования оптимальным оказался диметилформамидный электролит, содержащий 0,24 М  $NaClO_4$ . В этом растворе достигается лучшее качество обработанной поверхности ( $R_z = 1,1$  мкм).

### **3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЭХРО ВОЛЬФРАМОКОБАЛЬТОВОГО СПЛАВА ВК8**

#### **3.1. Локализирующие свойства водно-аминоспиртовых растворов хлорида натрия и качество поверхности сплава ВК8 после электрохимической обработки**

Нами была исследована возможность повышения локализирующих свойств хлоридсодержащих электролитов на основе моноэтаноламина при одновременном улучшении качества обработанной поверхности сплава ВК8.

Для моделирования процесса ЭХРО были проведены опыты с использованием проточной ячейки на различных межэлектродных зазорах, что позволило определить локализирующую способность электролитов. Как следует из табл. 15, значения логарифмического индекса рассеивания (ЛИР) для исследованных хлоридно-аминоспиртовых электролитов в большей степени зависят от концентрации моноэтаноламина, чем от концентрации NaCl. Увеличение содержания МЭА приводит к повышению локализирующей способности электролита.

Известно, что степень локализации процесса ЭХРО определяется двумя факторами: электропроводностью межэлектродной среды и зависимостью выхода по току от плотности тока [27]. В нашем случае оба фактора имеют место – повышение локализирующих свойств электролитов с МЭА связано с уменьшением электропроводности водно-органических электролитов при повышении содержания МЭА по сравнению с традиционными щелочно-солевыми (табл.1) и с уменьшением анодного выхода по току при увеличении межэлектродного зазора (рис.28).

Влияние состава электролита на степень локализации и качество обработанной поверхности сплава ВК8 в проточной ячейке

| Состав и концентрация электролита | ЛИР  | Высота микронеровностей, $R_z$ , мкм |      |
|-----------------------------------|------|--------------------------------------|------|
|                                   |      | Зазор, мм                            |      |
|                                   |      | 0,04                                 | 0,2  |
| 1,7М NaCl + 2,5М NaOH             | 3,04 | 5,94                                 | 5,70 |
| 2М NaCl + 1М МЭА                  | 3,46 | 0,89                                 | 1,89 |
| 2М NaCl + 6М МЭА                  | 2,74 | 1,90                                 | 1,13 |
| 1М NaCl + 6М МЭА                  | 2,76 | 1,84                                 | 1,65 |

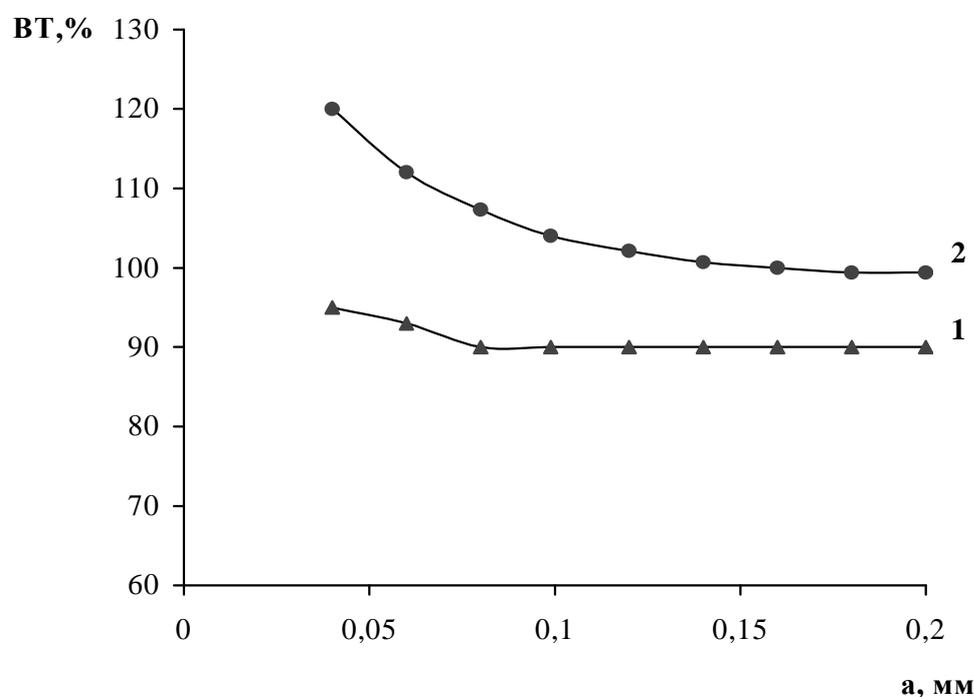


Рис.28. Зависимость выхода по току (%) растворения сплава ВК8 в проточной ячейке в зависимости от зазора в растворах: 1 – 1,7 М NaCl + 2,5 М NaOH; 2 – 2 М NaCl + 6 М МЭА

При сопоставлении данных табл. 1 и 15 можно заключить, что для величин удельной электропроводности наблюдается та же тенденция, что и для величин ЛИР водно-аминоспиртовых электролитов: уменьшение при увеличении содержания моноэтаноламина. Повышенное значение вы-

хода по току для сплава ВК8, как уже отмечалось выше, обусловлено окислением углерода до СО.

Следует отметить также тот факт, что в водно-моноэтаноламиновых электролитах величина тока уменьшается во времени (рис.29). Наиболее ярко этот эффект проявляется при малых МЭЗ и связан, по-видимому, с затруднением в прокачке вязкого электролита через межэлектродный промежуток. Поскольку процесс растворения в электролитах, содержащих МЭА, протекает с диффузионным контролем, это приводит к спаду тока.

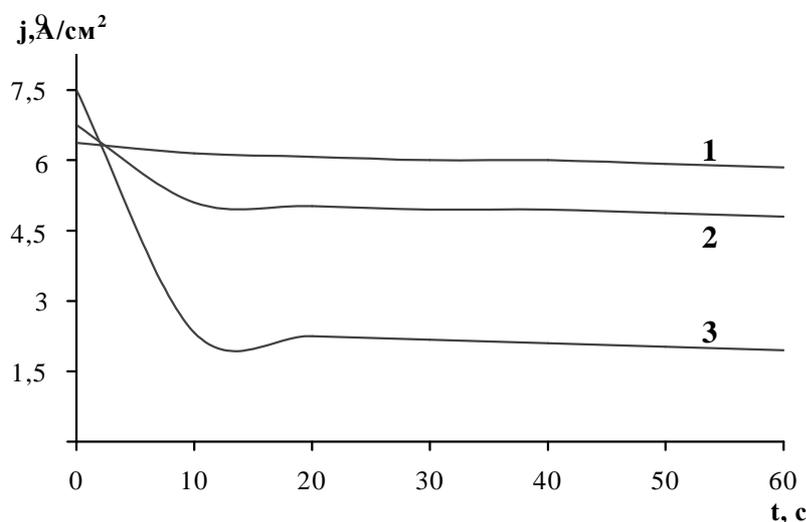


Рис.29. Зависимость тока от времени при анодной обработке сплава ВК8 при межэлектродном зазоре 0,04 мм в электролитах: 1 – 1,7 М NaCl + 2,5 М NaOH; 2 – 2 М NaCl + 1 М МЭА; 3 – 2 М NaCl + 6 М МЭА

Переход анодного процесса в режим диффузионного контроля, наряду с формированием на поверхности металла оксидной пленки, способствует выравниванию скоростей растворения компонентов сплава и улучшению качества обработанной поверхности (табл.15). В растворах с высокой концентрацией МЭА шероховатость поверхности уменьшается с ростом МЭЗ. Это должно оказывать положительный эффект при изготов-

лении фильер, поскольку на боковых поверхностях величина межэлектродного зазора выше.

### 3.2. Влияние состава раствора на технологические показатели ЭХРО сплава ВК8 в водно-органических электролитах

Нами было исследовано влияние состава электролита на такие технологические показатели ЭХРО сплава ВК8, как скорость прошивки отверстий и погрешность копирования формы электрода инструмента.

Размерная ЭХРО сплава ВК8 осуществлялась на технологическом оборудовании с вибрацией электрода-инструмента. Использовались электроды-инструменты из стали трубчатой формы диаметром 1 мм с изолированной боковой поверхностью (рис.30). Обработка велась с использованием импульсного напряжения амплитудой  $8 \div 20$  В. Давление электролита на входе в МЭЗ составляло 0,1 МПа, частота колебаний инструмента 100 Гц. В ходе эксперимента контролировались средние значения рабочего напряжения и тока.

После ЭХРО рассчитывалась погрешность копирования формы электрода-инструмента (конусность отверстия  $\alpha$ , град) по формуле:

$$\alpha = \arctg \left( \frac{D_1 - D_2}{2h} \right), \quad (20)$$

где  $D_1$  – диаметр отверстия на входе, мм;  $D_2$  – диаметр отверстия на выходе, мм;  $h$  – глубина прошивки отверстия, мм.

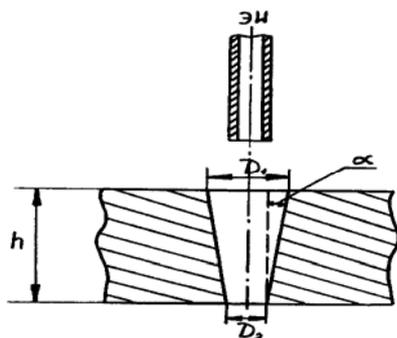


Рис.30. Образец из сплава ВК8 после прошивки сквозного отверстия

Было проведено сравнительное исследование показателей ЭХРО сплава ВК8 в щелочном и водно-аминоспиртовом растворах NaCl. Максимальная скорость прошивки, как и следовало ожидать, достигается в хлоридно-щелочном электролите (рис.31, кр.1). Она возрастает при увеличении амплитуды импульсов рабочего напряжения, однако одновременно возрастает конусность отверстий (рис.32, кр.1). Этот результат объясняется тем, что хлоридно-щелочной раствор для вольфрамокобальтового сплава является типичным активирующим электролитом.

В электролитах, содержащих МЭА, скорость прошивки ниже (рис.31, кр.2,3), по-видимому, вследствие меньшей электропроводности и меньшей объемной концентрации активирующих ионов  $\text{OH}^-$ . Вместе с тем, погрешность обработки в водно-аминоспиртовых растворах с высокой концентрацией аминспирта (6 моль/л) меньше, чем в хлоридно-щелочном электролите (рис.32, кр.2,3), что обусловлено падающей зависимостью выхода по току от величины межэлектродного зазора (рис. 28).

Исследования качества боковой поверхности полученных отверстий подтвердили правильность высказанных ранее предположений о положительном влиянии аминспирта. Как видно из табл. 16, шероховатость стенок сквозных отверстий, обработанных в водно-МЭА электролитах, ниже, чем в традиционном хлоридно-щелочном растворе. Аминспирт положительно влияет и на точность обработки – конусность полученных отверстий уменьшается. Поэтому несмотря на меньшую производительность применение электролитов на основе МЭА для ЭХРО вольфрамокобальтовых сплавов типа ВК можно считать весьма перспективным.

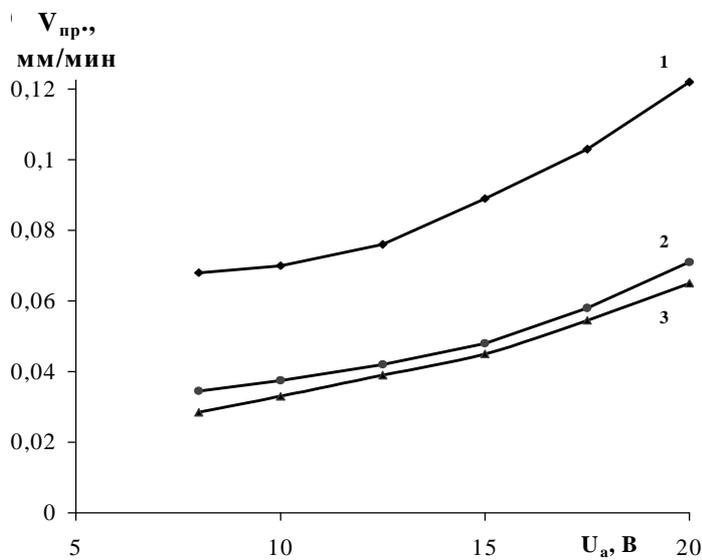


Рис.31. Зависимость скорости прошивки отверстий от амплитуды напряжения в различных электролитах: 1 – 1,7 М NaCl + 2,5 М NaOH; 2 – 2 М NaCl + 3 М МЭА; 3 – 2 М NaCl + 6 М МЭА

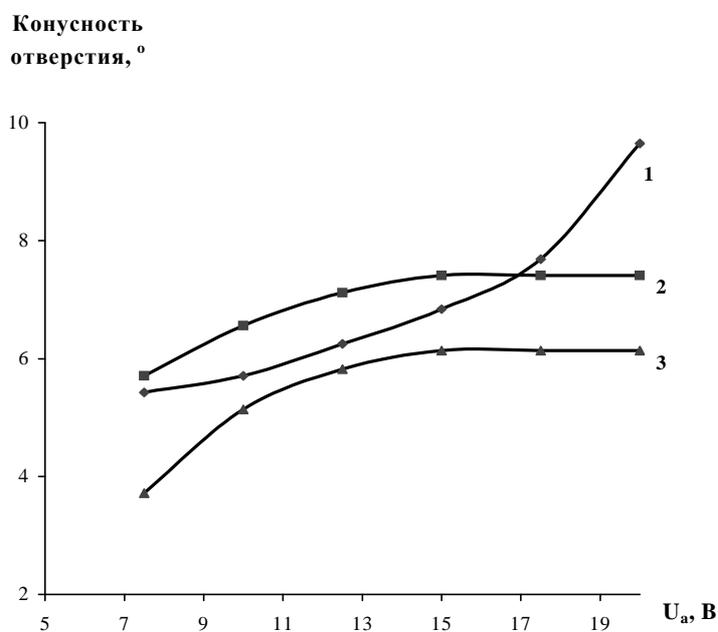


Рис.32. Зависимость конусности отверстий от амплитуды напряжения в различных электролитах: 1 – 1,7 М NaCl + 2,5 М NaOH; 2 – 2 М NaCl + 3 М МЭА; 3 – 2 М NaCl + 6 М МЭА

Таблица 16

Влияние состава электролита на показатели ЭХРО при прошивке отверстий в деталях из сплава ВК8

| Состав и концентрация электролита | Высота микронеровностей R <sub>z</sub> , мкм | Конусность отверстия, ° |
|-----------------------------------|--|-------------------------|
| 1,7 М NaCl + 2,5 М NaOH           | 3,61   | 6,8                     |
| 2 М NaCl + 6 М МЭА                | 1,82   | 5,3                     |
| 1 М NaCl + 6 М МЭА                | 1,98   | 4,5                     |

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Водно-органические растворы, содержащие аминоспирт, могут быть рекомендованы для ЭХРО деталей из вольфрама и вольфрамкобальтовых сплавов группы ВК, например, при изготовлении твердосплавных фильер для протяжки проволоки. Их недостатком является не очень высокая электропроводность, что приводит к снижению рабочей плотности тока примерно в два раза (при прочих равных условиях) по сравнению с щелочно-солевыми растворами. Однако это компенсируется рядом преимуществ таких, как больший выход по току, низкая агрессивность, высокая буферная емкость, возможность повышения качества поверхности и точности обработки.

Моноэтаноламин является одновременно и слабым основанием и комплексообразователем, поэтому способствует растворению как вольфрама и его соединений, так и кобальтовой связки. Однако он не способен активировать карбид титана. Поэтому для повышения качества обработанной поверхности изделий из сплавов группы ТК необходимо использование условно безводных электролитов на основе неводных растворителей.

Помимо изменения физико-химических свойств раствора и комплексообразования органический компонент электролита влияет на свойства поверхностных слоев, образующихся на металлах при анодной поляризации. Формирование резистивных слоев, наряду с замедленной диффузией в растворе, способствует достижению эффекта электрополирования при ЭХРО вольфрама и сплавов на основе его соединений.

## Библиография

1. Чапорова И. Н., Чернявский К. С. Структура спеченных твердых сплавов. М: Металлургия, 1975. 248 с.
2. Раковский В. С., Самсонов Г. В., Ольхов И. И. Основы производства твердых сплавов. М: Металлургиздат. 1960. 232 с.
3. Креймер Г.С. Прочность твердых сплавов. М : Металлургия, 1971. 247 с.
4. Суворов А.А. Обработка деталей из вольфрама и его сплавов. М.: Машиностроение, 1978. 134 с.
5. Паршутин В. В., Береза В. В. Электрохимическая размерная обработка спеченных твердых сплавов. Кишинев: Штиинца, 1987. 232 с.
6. Паршутин В. В., Бородин В. В. Техничко-экономические вопросы электрохимического формообразования. Кишинев: Штиинца, 1981. 128 с.
7. Васько А.Т. Электрохимия вольфрама. Киев: Техніка, 1969. 164 с.
8. Васько А.Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев: Наук. думка, 1977. 172 с.
9. Файзуллин Ф.Ф., Левин В.К. Анодная пассивация и глянецвание вольфрама в щелочных растворах. Электрохимия, 1967. Т. 3, вып. 10, С. 1225.
10. Armstrong R.D., Edmondson K., Firman R.E. The anodic dissolution of Tungsten in alkaline solutions. J. Electroanal. Chem., 1972, 40, № 1, P. 19-28.
11. Давыдов А. Д., Козак Е. Высокоскоростное электрохимическое формообразование. М: Наука, 1990. С. 198.
12. Атанасянц А. Г. Анодное поведение металлов. М: Металлургия, 1989. С. 151.

13. Мичукова Н. Ю. Сравнительная характеристика некоторых электролитов для электрохимической обработки вольфрама// В сб.: Современные проблемы электрохимического формообразования. Кишинев: Штиинца, 1978. С. 36-39.

14. Петров Ю. Н., Паршутин В. В., Лоскутов А. И. Влияние химического состава и скорости течения электролита на особенности процесса анодного растворения твердых сплавов типа ВК// Физика и химия обработки материалов. 1972. №4. С.142.

15. Паршутин В. В. Исследование электрохимической обработки твердого сплава ВК8 и его компонентов в нитратно-щелочном электролите//В сб.: Электрохимическая размерная обработка металлов. Кишинев: Штиинца, 1974. С. 117-124.

16. Петров Ю. Н., Паршутин В. В. Влияние состава твердых сплавов типа ВК на производительность процесса и чистоту поверхности при электрохимической размерной обработке// Электронная обработка материалов. 1972. №4. С. 22-25.

17. Малышев В.В., Бутов С.А. Разделение кобальта и карбида вольфрама анодным растворением твердых сплавов в растворах фосфорной кислоты// Журн. прикладной химии. 2003. Т.76. Вып.3. С. 398-401.

18. Сатывалдиев А., Сагындыков Ж., Абдукаримов А.А., Осмонканова Г.Н. Электрохимическое растворение твердых сплавов на основе карбида вольфрама// Журн. прикладной химии. 1999. Т. 72. Вып. 9. С. 1554-1555.

19. Лилин С. А. Высокоскоростное анодное растворение металлов в неводных и водно-органических растворах электролитов// Электрохимия. 1994. Т.30. № 4. С. 575-588.

20. Румянцев Е.М., Лилин С.А. ЭХРО в неводных средах – эффективный метод обработки металлов// Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1984. Т. 29. С. 80.

21. Агладзе Т.Р. Особенности коррозионных процессов в органических средах// Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. Т.9. 1982. С. 3-87.

22. Цинман А. И., Писчик Л. М. Коррозионно-электрохимическое поведение металлов в органических средах. Пассивация и анодное растворение вольфрама в уксуснокислых растворах электролитов// Электрохимия. 1979. Т.15. №1. С. 87-90.

23. Филимоненко В. Н., Красильников Б. А. Электрохимическая обработка материалов в электролитах с органическими растворителями// В сб.: Размерная электрохимическая обработка деталей машин. Тула. 1980. С.81-85.

24. Филимоненко В. Н., Красильников Б. А. Электрохимическое поведение твердого сплава ВК8 в электролитах на органической основе// В сб.: Электрохимическая обработка металлов. Межвузовский сборник. Новочеркасск: НПИ. 1980. С. 27-32.

25. Петров Ю. Н., Филимоненко В. Н., Шац Б. З., Красильников Б. А. Возможность электрохимической обработки в электролитах с органическими растворителями// В сб.: Электродные процессы и технология электрохимической размерной обработки металлов. Кишинев: Штиинца, 1980. С. 63-66.

26. Петров Ю. Н., Филимоненко В. Н., Шац Б. З. Электрохимическое формообразование поверхностей в твердых сплавах с высокой точностью// В сб.: Теория и практика электрохимической обработки металлов. Кишинев: Штиинца, 1976. С. 29-39.

27. Дикусар А. И., Энгельгардт Г. Р., Петренко В. И., Петров Ю. Н. Электродные процессы и процессы переноса при электрохимической размерной обработке металлов. Кишинев: Штиинца, 1983. 208 с.
28. Балмасов А. В., Козлова Н. Б., Лилин С. А., Румянцев Е. М. Анодное поведение твердого сплава ВК8 в водно-органических растворах электролитов// В сб.: Современная электротехнология в машиностроении. Тула: ТулГУ, 1997. С. 81-84.
29. Балмасов А. В., Козлова Н. Б., Лилин С. А., Румянцев Е. М. Анодная обработка твердого сплава Т15К6 в растворах электролитов// Защита металлов. 1997. Т.33. № 3. С. 285-288.
30. Смирнова Л.В., Балмасов А.В., Румянцев Е.М. Анодное поведение вольфрама в водно-органических растворах хлорида натрия// Электрохимия. 2000. Т. 36. №7. С. 803-807.
31. Балмасов А.В., Козлова Н.Б., Лилин С.А., Румянцев Е.М. Анодное поведение вольфрамокобальтового сплава ВК8 в водно-органических растворах нитрата натрия// Защита металлов. 2000. Т.36, №3. С. 262-265.
32. Носков А.В., Балмасов А.В., Козлова Н.Б., Лилин С.А. Фрактальные свойства поверхности вольфрама по данным импедансной спектроскопии границы раздела металл-раствор// Журн. физич. химии. Т.77. №11. 2003. С. 2081-2083.
33. Склепская Э.В., Карапетьянц М.Х. Константы нестойкости комплексов переходных металлов с моноэтаноламином, диэтаноламином, триэтаноламином и бутилдиэтаноламином// Журн. неорг. химии. 1966. Т.11. С.2749-2754.
34. Hancock E. Inorg. Chim. Acta. 1981. V.49. P.145.
35. Добош Д. Электрохимические константы. М.: Мир, 1980. С.153.

36. Давыдов А. Д., Крылов В. С., Энгельгардт Г. Р. Предельные токи электрохимического растворения вольфрама и молибдена в щелочи// Электрохимия. 1980. Т.16. №2. С. 192-195.

37. Дикусар А. И., Энгельгардт Г. Р., Мичукова Н. Ю., Петров Ю. Н. О механизме диффузионных ограничений при растворении вольфрама в концентрированных щелочных растворах// Электрохимия. 1980. Т.16. №10. С. 1553-1557.

38. Дикусар А. И., Мичукова Н. Ю., Энгельгардт Г. Р., Крылова О. А. О механизме массопереноса при анодном растворении вольфрама, молибдена и рения в щелочных растворах// В сб.: Электродные процессы и технология электрохимической размерной обработки металлов. Кишинев: Штиинца, 1980. С. 21-43.

39. Тарасевич М. Р., Хрущева Е. И., Филиновский В. Ю. Вращающийся дисковый электрод с кольцом М.: Наука, 1987. 248 с.

40. Дикусар А. И., Ющенко С. П., Киоссе Г. А., Петренко П. А.// Электронная обработка материалов. 1995. №1. С. 64.

41. Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1981. 424 с.

42. Грилихес С. Я. Электрохимическое и химическое полирование: Теория и практика. Влияние на свойства металлов. Л: Машиностроение, 1987. 232 с.

43. Ландольт Д. Процессы массопереноса при анодном растворении металлов// Электрохимия. 1995. Т.31 №3. С.228-234.

44. Magiano S., Matlosz M., Landolt D. //J. Electrochem. Soc. 1993. V.140. P.1365.

45. Оше Е. К., Розенфельд И. Л. Внутренний фотоэффект в электрохимических и коррозионных системах// Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. 1978. Т.7 С. 111-158.

46. Cruywagen J., Kruger L., Rohwer E. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1991. P. 1727.
47. Cruywagen J., Rohwer E., Wessels G. // Polyhedron. V.14. 1995. P.3481.
48. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М: Металлургия, 1976. С.38.
49. Савотин И.В., Де Силва А.К.М., Давыдов А.Д. Электрохимическое поведение вольфрама в слабощелочных растворах при высоких напряжениях// Электрохимия. 1999. Т.35. № 9. С.1090-1096.
50. Давыдов А.Д. Анодное растворение сплавов при электрохимической размерной обработке// Электронная обработка материалов. 1980. № 3. С.18-25.
51. Шпак Г.Ф., Маслов А.В., Саушкин Б.П. Электрохимическое растворение хрома в формамидных растворах  $\text{NaClO}_4$  //Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33, № 9. С. 89 - 91.

## ГЛАВА IV

### О ВЛИЯНИИ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛЕНОК НА ЛОКАЛИЗАЦИЮ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФОРМООБРАЗОВАНИЯ\*

Е.Л. Гаврилова

Широкие технологические возможности электрохимической размерной обработки такие, как независимость от твердости обрабатываемого материала, отсутствие остаточных напряжений в обрабатываемой детали, отсутствие износа электрода-инструмента определили перспективность его применения при формообразовании сложнопрофильных деталей литейно-прессовой и штамповой оснастки, лопаток газотурбинных двигателей и др. Одним из основных направлений улучшения технологических показателей является повышение локализации анодного растворения.

Анодное растворение металлов при высоких плотностях тока сопровождается образованием новой фазы на границе металл-раствор, представляющей собой солевые, гидроксидные и оксидные пленки. Производительность обработки и точность копирования формы и размера электрода-инструмента оказываются существенно зависящими от их электрофизических свойств. Возможность изменять состав поверхностных пленок в заданном направлении может значительно улучшить технологические показатели ЭХРО [1].

---

\* Работы по получению экспериментальных данных и их обсуждение проводились под руководством доцента Волкова В.И.

Поэтому основной задачей в этой области является разработка научных основ электрохимического формообразования с высокой точностью копирования ЭИ, включающей в себя разработку составов электролитов с высокой локализирующей способностью и технологических режимов обработки металлов и сплавов на электрохимическом оборудовании, работающем в импульсно-циклическом режиме с автоматическим поддержанием малого ( $0,04 \div 0,07$  мм) межэлектродного зазора.

Если в области создания оборудования для ЭХРО с высокой точностью копирования в настоящее время имеются определенные достижения, то в области разработки электролитов с высокой локализирующей способностью, обеспечивающих высокую точность копирования ЭИ, исследований явно недостаточно. По ряду объективных причин экономического характера во многих научных центрах работы в области совершенствования теоретических основ локализации процесса анодного растворения были свернуты. Существующие на сегодняшний день модели идеального анодного процесса и анодно-анионной активации не позволяют на качественно новом уровне обосновать переход к высокоточному копированию электрода-инструмента. Нами разработаны основы математической модели анодного растворения как процессов фазового перехода с образованием новой поверхностной фазы. Модель учитывает теоретически обоснованные необходимые и достаточные условия высокой локализации.

Анализ многочисленных экспериментальных работ позволяет разделить металлы на 4 группы по характеру формирования и поведения поверхностных оксидных пленок в ходе анодной поляризации:

- 1) металлы, при анодной поляризации которых в водных нейтральных растворах кислородсодержащих электролитов в области перепассивации

поверхностная пленка растворяется, точнее, нет ярко выраженной взаимосвязи свойств пленки и параметров растворения (хром, молибден, аустенитные нержавеющие стали типа X23H23M3Д3, ванадий);

2) металлы, на поверхности которых при растворении в водных нейтральных растворах кислородсодержащих электролитов в активной и транспассивной областях поляризационной кривой сохраняется тонкая оксидная пленка барьерного типа, обладающая высокой дефектностью структуры (железо “Армко”, низкоуглеродистые стали типа стали 20, 45 никель, кобальт);

3) вентильные металлы Ta, Nb, Zr, W, Ti, не растворяющиеся в водных растворах кислородсодержащих электролитов в области потенциалов, характерных для ЭХО, вследствие образования на их поверхности тонких барьерных пленок с высоким напряжением пробоя;

4) металлы, активирующиеся по питтинговому механизму: алюминий в водных нитратных растворах, а также в галоидсодержащих растворах (кроме F<sup>-</sup>) [2], титан в галоидсодержащих растворах, медь в нитратных растворах, а также металлы II группы (Zn, Cd) в галоидсодержащих электролитах.

Приведенная классификация металлов позволит учесть в моделировании трансформации поверхностной фазы свойства полупроводниковых пленок для всех групп металлов.

## 1. МОДЕЛЬ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ-РАСТВОР ПРИ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ. ПРИБЛИЖЕННОЕ РЕШЕНИЕ

С математической точки зрения задача формообразования при электрохимической размерной обработке аналогична задаче о перемещении фронта затвердевания [3], то есть является задачей Стефана. Решая уравнение потенциала квазистационарного электрического поля, в работе [4] получено уравнение кинетики изменения МЭЗ. При решении принята зависимость скорости анодного растворения от градиента электродного потенциала в МЭЗ.

Падение потенциала в электрохимическом электродном процессе происходит главным образом на границе раздела электрод-электролит [5]. Величина омической составляющей падения электродного потенциала становится существенной при образовании на электроде покрывающих слоев. Последний момент играет большую роль при электрохимическом формообразовании в пассивирующих электролитах типа водного раствора нитрата натрия, в которых поверхность анода покрывается оксидной пленкой [1]. Известно также, что двойной электрический слой на границе металл-электролит может быть представлен состоящим из двойного слоя, локализованного в металле и двойного слоя, локализованного в электролите. Двойной слой в металле возникает при несовпадении фазовых плоскостей ионов металлов и электронов в металлической фазе [5]. Дипольный двойной слой в металле становится существенным при высоких значениях анодной поляризации, характерных для электрохимического формообразования. Рассмотрим решение задачи Стефана применительно к анодному растворению при высоких плотностях тока с учетом вышеизложенного.

Принимаем, что на поверхности металлического электрода при анодном растворении формируется покрывающая пленка из продуктов

анодного растворения, толщина, фазовый состав и структура которой зависят от потенциала электрода и гидродинамики электролита в МЭЭ. Пусть система находится в квазистационарном состоянии, для которого характерно равенство скоростей выхода катионов металла в поверхностную пленку и ее растворения в электролите, то есть установившаяся толщина поверхностной пленки. Этому состоянию отвечает установившееся распределение потенциала на границе металл-электролит, в общем случае включающее в себя падение потенциала в двойном электрическом слое в металле  $j_2(x)$ , омическое падение потенциала в пленке  $j_1(x)$ , падение потенциала в двойном электрическом слое в электролите  $j_0(x)$  (рис. 1).

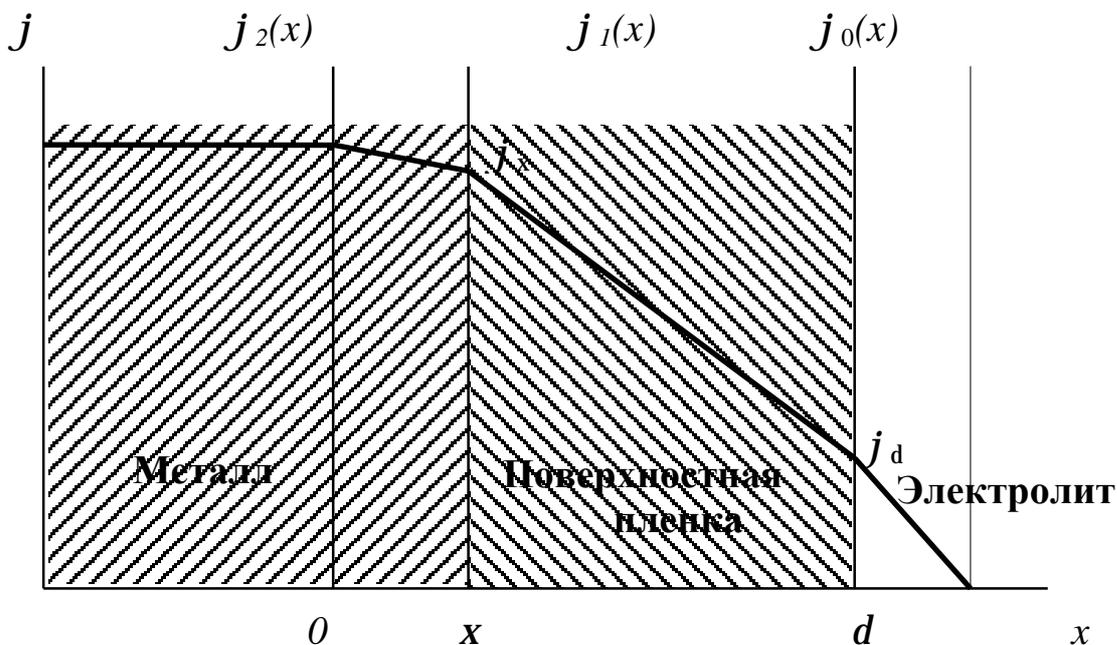


Рис. 1. Квазистационарное распределение потенциала на границе металлический анод-электролит  
 $x$  - граница раздела металл-поверхностная пленка

Такое распределение потенциала имеет место в случае малой толщины поверхностной пленки (например, толщина оксидной пленки на железе при самых различных условиях составляет от 200 до 1000 нм [5]). В рассматриваемом случае высокоскоростного растворения можно принять, что двойной электрический слой на границе пленка-электролит состоит

только из плотной части с линейным падением потенциала. При образовании поверхностного слоя большой толщины, как в случае Al, Bi, Nb, Ta, Ti, Cr (до 50000 нм) [5], падением потенциала в двойном электрическом слое пленка-электролит можно пренебречь.

Согласно работе [3] система уравнений Максвелла электромагнитного поля в межэлектродном зазоре описывается уравнениями, в которых пренебрегается током смещения и среда считается электрически нейтральной. Для квазистационарного процесса в среде электролита можно пренебречь током смещения по сравнению с током проводимости, поскольку при сравнительно малых частотах изменения электромагнитного поля в проводниках

всегда выполняется условие  $\frac{4p}{c} \vec{j} \gg \frac{ee_o}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$ . Дополнительно к этому считаем,

что электрический ток пропорционален напряженности электрического поля, а само электрическое поле имеет нулевую плотность распределенных зарядов [6]. При этом система уравнений квазистационарного электромагнитного поля (уравнения Максвелла) в МЭЗ принимает вид:

$$\text{rot } \vec{H} = \frac{4p}{c} \vec{j} ; \quad (1)$$

$$\text{div}(\vec{m} m_o \vec{H}) = 0 ; \quad (2)$$

$$\text{rot } \vec{E} = - \frac{\vec{m} m_o}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} ; \quad (3)$$

$$\text{div}(\vec{e} e_o \vec{E}) = 0 , \quad (4)$$

где  $\vec{E}, \vec{H}$  - векторы напряженности электрического и магнитного полей, соответственно;  $m$  - относительная магнитная проницаемость;  $m_o$  - магнитная постоянная;  $e$  - относительная диэлектрическая проницаемость;  $e_o$  - диэлектрическая постоянная;  $c$  - электродинамическая постоянная, равная скорости света в вакууме,  $c^2 = e_o m_o$ .

При этом вектор электрического тока

$$\vec{j} = S \vec{E}, \quad (5)$$

где  $S$  - удельная электропроводность.

Согласно уравнению (2) можно ввести векторный потенциал

$$\text{mm}_o \vec{H} = \text{rot } \vec{A}. \quad (6)$$

Из уравнения (3) следует  $\text{rot } \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$ . Тогда  $\text{rot}(\vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}) = 0$  и

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \nabla j, \quad (7)$$

где  $j$  - скалярный потенциал.

Из равенств (5 - 7) и уравнения (1) следует

$$\text{rot}(\frac{1}{\text{mm}_o} \text{rot } \vec{A}) = \frac{4ps}{c} (-\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \nabla j),$$

$$\frac{1}{\text{mm}_o} (\nabla \text{div } \vec{A} - \nabla^2 \vec{A}) = -\frac{4ps}{c^2} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \nabla(\frac{4ps}{c} j),$$

$$\nabla(\frac{1}{\text{mm}_o} \text{div } \vec{A} + \frac{4ps}{c} j) = \frac{1}{\text{mm}_o} \nabla^2 \vec{A} - \frac{4ps}{c^2} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}.$$

Векторный потенциал удовлетворяет уравнению параболического типа, если:

$$\frac{1}{\text{mm}_o} \text{div } \vec{A} + \frac{4ps}{c} j = 0, \quad (8)$$

$$\frac{1}{\text{mm}_o} \nabla^2 \vec{A} - \frac{4ps}{c^2} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = 0. \quad (9)$$

Учитывая равенство(7), получим  $\text{div } \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \text{div } \vec{A} - \nabla \nabla j$ .

Из равенства (4) и уравнения (8) следует, что

$$\text{div}(\text{mm}_o \vec{E}) = -\frac{\text{mm}_o}{c} \frac{\partial}{\partial t} (-\frac{4ps}{c} j \text{mm}_o - \text{mm}_o \nabla^2 j) = 0.$$

В итоге получим уравнение

$$\frac{1}{mm_0} \nabla^2 j + \frac{4ps}{c^2} \frac{\partial j}{\partial t} = 0. \quad (10)$$

Скалярный потенциал удовлетворяет тому же параболическому уравнению. В нашем случае скалярный потенциал  $j$  зависит от  $x$  и  $t$ . Обозначим через  $b = \frac{c^2}{4pm_0} = \frac{e_0}{4p}$ , уравнение (10) примет вид:

$$\frac{\partial j}{\partial t} = \frac{b}{ms} \frac{\partial^2 j}{\partial x^2}. \quad (11)$$

Пусть в момент времени  $t = 0$  потенциал анода скачком увеличивается до нового значения и остается постоянным (потенциостатический режим). Принимаем, что при этом фазовый состав и структура пленки не меняются. Спустя переходное время  $t$ , необходимое для формирования двойного электрического слоя в металле и в электролите, для установления новой толщины поверхностной пленки, система придет в новое квазистационарное состояние, характеризующееся новым распределением потенциала.

Учитывая, что при электрохимическом формообразовании наибольший интерес представляет нахождение зависимости, характеризующей движение границы металл-пленка ( $x$ ), ограничимся двумя слагаемыми электродного потенциала  $j_2(x)$  и  $j_1(x)$ . Тогда из уравнения (11) для плоского межэлектродного зазора потенциалы электрического поля в двойном электрическом слое в металле и в поверхностной пленке определяются уравнениями:

$$\frac{\mathcal{J} j_1(x,t)}{\mathcal{J} t} = \frac{b}{m_1 s_1} \frac{\mathcal{J}^2 j_1(x,t)}{\mathcal{J} x^2}, (t > 0; x < x < 0), \quad (12)$$

$$\frac{\mathcal{J} j_2(x,t)}{\mathcal{J} t} = \frac{b}{m_2 s_2} \frac{\mathcal{J}^2 j_2(x,t)}{\mathcal{J} x^2}, (t > 0; 0 < x < x), \quad (13)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  - магнитная проницаемость поверхностного оксида и металла;  $S_1$  и  $S_2$  - удельная электронная проводимость оксида и металла.

Начальные и граничные условия:

$$j_2(x, 0) = j_2; \quad (14)$$

$$j_2(0, t) = j_2; \quad (15)$$

$$j_1(x, 0) = j(x); \quad (16)$$

$$j_1(d, t) = j_d; \quad (17)$$

$$j_2(x, t) = j_1(x, t) = j_x. \quad (18)$$

Воспользовавшись выражением для линейной скорости съема при электрохимической размерной обработке [3]:

$$V = \frac{dx}{dt} = h_r C_V S \frac{dj_2}{dx}, \quad (19)$$

где  $h_r$  - гидродинамический фактор (критерий;  $0 < h_r < 1$ );  $C_V$  - объемный электрохимический эквивалент;  $S$  - удельная электропроводность электролита, запишем граничное условие, характеризующее фазовый переход - анодное растворение металла аналогично процессу кристаллизации:

$$\frac{\int j_2(x, t)}{\int x} - \frac{\int j_1(x, t)}{\int x} = \frac{1}{s C_V h_r} \frac{dx}{dt}. \quad (20)$$

Принимаем распределение потенциала в двойном электрическом слое металла и в поверхностной пленке в переходный период по закону Гаусса, как и при классическом решении задачи Стефана [7]:

$$j_2(x, t) = j_x + (j_2 - j_x) \operatorname{erf} \frac{x - x}{2 \sqrt{\frac{bt}{S_2 m_2}}}; \quad (21)$$

$$j_1(x, t) = j_x - (j_x - j_d) \operatorname{erf} \frac{x - x}{2 \sqrt{\frac{bt}{S_1 m_1}}}. \quad (22)$$

Выбранные функции  $j_2(x,t)$  и  $j_1(x,t)$  удовлетворяют начальным и граничным условиям (14-18). Найдем градиенты потенциала в двойном электрическом слое металла и в поверхностной пленке на границе раздела фаз:

$$\frac{\nabla j_2(x,t)}{\nabla x} = \frac{j_2 - j_x}{\sqrt{\frac{pbt}{s_2 m_2}}}, \quad (23)$$

$$\frac{\nabla j_1(x,t)}{\nabla x} = \frac{j_x - j_d}{\sqrt{\frac{pbt}{s_1 m_1}}}. \quad (24)$$

Подставим полученные значения градиентов потенциала в граничное условие (20) и найдем выражение для скорости анодного растворения.

$$\frac{dx}{dt} = h_{\Gamma} C_V S \left( \frac{j_2 - j_x}{\sqrt{\frac{pbt}{s_2 m_2}}} - \frac{j_x - j_d}{\sqrt{\frac{pbt}{s_1 m_1}}} \right). \quad (25)$$

Обозначая время формирования двойного электрического слоя в металле через  $t_2$ , а время изменения толщины поверхностной пленки через  $t_1$ , получим выражение для квазистационарной скорости анодного растворения:

$$\frac{dx}{dt} = h_{\Gamma} C_V S \left( \frac{j_2 - j_x}{\sqrt{\frac{pbt_2}{s_2 m_2}}} - \frac{j_x - j_d}{\sqrt{\frac{pbt_1}{s_1 m_1}}} \right). \quad (26)$$

Полученное уравнение устанавливает связь скорости анодного растворения металлов с электрофизическими свойствами анода (магнитной проницаемостью) и поверхностной пленки (удельной электронной проводимостью оксида).

## 2. АНАЛИЗ УРАВНЕНИЯ КВАЗИСТАЦИОНАРНОЙ СКОРОСТИ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ. ВЛИЯЮЩИЕ ФАКТОРЫ

Предложенная модель анодного растворения в отличие от модели [3, 4] дает взаимосвязь скорости анодного растворения с электрофизическими характеристиками анода и поверхностной пленки.

По существующим представлениям высокая точность копирования формы и размера электрода при ЭХРО возможна при наличии возрастающей зависимости выход по току – плотность тока. В то же время скорость анодного растворения может быть представлена в виде:

$$\frac{dx}{dt} = C_V i h h_\Gamma, \quad (27)$$

где  $h$  - выход по току.

Сопоставляя уравнения (26) и (27), можно записать

$$h_\Gamma C_V s \left( \frac{j_2 - j_x}{\sqrt{\frac{pbt_2}{s_2 m_2}}} - \frac{j_x - j_d}{\sqrt{\frac{pbt_1}{s_1 m_1}}} \right) = C_V i h h_\Gamma$$

Подставляя размерности  $[s] = 1/(\text{Ом} \cdot \text{м})$ ,  $[U] = \text{В}$  (учитывая, что  $j_2 - j_x$  - падение потенциала в двойном электрическом слое, а  $j_x - j_d$  - падение потенциала в оксиде),  $[m] = \text{Ом} \cdot \text{с}/\text{м}$ ,  $[i] = \text{А}/\text{м}^2$ , получим

$$\frac{1}{\text{Ом} \cdot \text{м}} \left[ \frac{B}{\sqrt{\frac{c \cdot \text{Ом} \cdot \text{м} \cdot \text{м}}{\text{Ом} \cdot \text{с}}}} - \frac{B}{\sqrt{\frac{c \cdot \text{Ом} \cdot \text{м} \cdot \text{м}}{\text{Ом} \cdot \text{с}}}} \right] = \frac{A}{\text{м}^2} \left[ \left( \sqrt{\frac{B \cdot A \cdot c}{A \cdot B \cdot c}} \right)_2 - \left( \sqrt{\frac{B \cdot A \cdot c}{A \cdot B \cdot c}} \right)_1 \right] =$$

$$\frac{A}{\text{м}^2} \left[ \left( \sqrt{\frac{Дж}{Дж}} \right)_2 - \left( \sqrt{\frac{Дж}{Дж}} \right)_1 \right] = i(h_2 - h_1),$$

где  $h_2$  характеризует выход по току иона данной степени окисления (соотношение работы выхода ионов разной степени окисления),  $h_1$  характеризует выход по току по кислороду (соотношение энергии активации электронной проводимости к энергии активации ионной проводимости).

Таким образом, предложенная модель может быть использована для качественной оценки влияния различных факторов, определяемых природой металла, на производительность и точность копирования электрода-инструмента. К таким факторам относятся, как видно из выражения (26),  $s_2$ ,  $m_2$  и  $s_1$ ,  $m_1$ . Из приведенной модели следует, что толщина поверхностного оксида в пассивирующем электролите равна  $\sqrt{\frac{pbt_1}{s_1m_1}}$ , т.е. прямо зависит от переходного времени  $t_1$  и обратно зависит от удельной электронной проводимости  $s_1$  и магнитной проницаемости  $m_1$  оксида.

Омическое падение потенциала в поверхностной оксидной пленке прямо пропорционально толщине пленки и обратно пропорционально удельной электропроводности оксида. Толщина пленки является функцией электродного потенциала  $j_2$  и гидродинамического фактора  $h_\Gamma$ , причем величина электродного потенциала определяет термодинамически возможную природу оксида, проявляющуюся в величине удельной электропроводности  $s_1$  и магнитной проницаемости  $m_1$ . В общем случае  $s_1$  является суммарной электронно-ионной проводимостью оксида  $s_1 = s_{\text{ион}} + s_3$ .

Как известно, высокой электронной проводимостью обладают оксидные пленки на Fe, Ni, Cr, а ионной проводимостью на Al, Bi, Nb, Ta, Ti, Ge [4]. На поверхностных пленках, обладающих ионной проводимостью, не протекают окислительно-восстановительные процессы. Практически весь анодный ток в этом случае расходуется на образование поверхностного слоя и, следовательно, при растворении оксида или при механическом удалении его с поверхности потоком электролита на анодное растворение металла. Выход по току с учетом степени окисления металла в этом случае составляет 100%. Величина ионной проводимости оксида, так же как и величина ионного тока, экспоненциально зависит от градиента по-

тенциала в пленке и, следовательно, от электродного потенциала [4]. В случае чисто электронной проводимости поверхностного оксида весь анодный ток будет расходоваться на окислительно-восстановительные процессы на границе электрод-электролит и, прежде всего, на выделение кислорода. Выход по току по металлу должен быть близок к нулю. Однако вследствие дефектности кристаллической решетки и связанной с ней нестехиометрии, увеличивающихся в результате адсорбции активирующих ионов электролита и легирования компонентами анодно-растворяемого сплава, поверхностный оксид наряду с электронной приобретает ионную проводимость, которая может возрасти при увеличении потенциала. В результате возникает пассивно-активный переход или анодно-анионная активация пассивного металла [8]. Выход по току относительно иона металла будет отличаться от нуля. Таким образом, если в случае оксида с чисто ионной проводимостью от электродного потенциала будет зависеть только величина ионного тока, то в случае оксида с электронно-ионной проводимостью как величина ионного тока, так и выход по току.

Магнитная проницаемость поверхностного оксида для большинства металлов может быть принята за 1. Только в случае железа и сталей возможно образование магнитного оксида железа с  $m > 1$ . В этом случае можно ожидать значительного уменьшения толщины поверхностной пленки, так же как и при возрастании  $S_1$ .

Толщина двойного электрического слоя в металле определяется величиной магнитной проницаемости металла  $m_2$  и его удельной электропроводности  $S_2$ . Величина  $S_2$  в значительно меньшей мере зависит от природы металла, чем  $m_2$ .

Так, диапазон изменения  $S_2$  составляет  $10^{-6} - 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , в то время как  $m_2$  магнитных металлов на 4-6 порядков выше, чем у немагнитных.

Изменение толщины поверхностного оксида при скачкообразном изменении потенциала, как следует из уравнения (26), прямо пропорционально переходному времени  $t_1$  и обратно пропорционально удельной электронной проводимости  $S_1$  и магнитной проницаемости  $m_1$  оксида. Так как  $m_1$  практически для всех металлов равно 1, то толщина поверхностного оксида определяется величиной ионной проводимости аналогично [9]. Область существования поверхностного оксида:  $0 < S_1 < S_{\max}$ . Выше было показано, что высокая локализация процесса анодного растворения, соответствующая существованию поверхностного оксида в широком интервале анодных потенциалов, характерна для определенной группы металлов. Общим свойством этих металлов является ферромагнетизм ( $m_2 \gg 1$ ) и высокое значение энергии магнитного поля (при больших плотностях тока), значительно превышающее энергию образования поверхностного оксида. Так, при плотности тока  $10 \text{ А/см}^2$  энергия магнитного поля на поверхности цилиндрического образца диаметром и длиной 1 см, рассчитанная по формуле (28) и отнесенная к 1 молю адсорбированного кислорода, для железа составляет  $2 \cdot 10^4$  кДж/моль ( $m_{\text{Fe}} = 2000 \text{ Ом}\cdot\text{с/м}$ ), для никеля  $2 \cdot 10^3$  кДж/моль ( $m_{\text{Ni}} = 200 \text{ Ом}\cdot\text{с/м}$ ), для меди 10 кДж/моль, в то время как энергия образования оксидов FeO, NiO, Cu<sub>2</sub>O соответственно равна 30,4; 27,9; 19,0 кДж/моль [10]. (Энергия магнитного поля на поверхности медного образца ниже энергии образования поверхностного оксида.)

$$Q = \frac{W}{\Gamma_{O_2} S} \quad \text{кДж/моль}, \quad (28)$$

$$\text{где } \Gamma_{O_2} \cong 5 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2, \quad W = \frac{BH}{2} V = 125 m \frac{I^2}{8\rho^2 a^2} V \text{ Дж}.$$

Здесь  $B$ ,  $H$ ,  $V$ ,  $S$  - соответствующие индукция, напряженность магнитного поля, объем и поверхность образца.

Отсюда можно заключить, что фактором, стабилизирующим поверхностный полупроводниковый оксид в широком интервале анодных потенциалов, по-видимому, является энергия магнитного поля ферромагнитных металлов.

При намагниченности насыщения магнитная проницаемость цилиндрического проводника из ферромагнетика может быть выражена в виде [11]:

$$m_2 = m_0 \left( 1 + \frac{2\pi a^2 J_{\text{нас}}}{Ir} \right) \quad (29)$$

где  $J_{\text{нас}}$  - намагниченность насыщения;  $I$  - ток, текущий по проводнику;  $a$  - радиус проводника;  $r$  - переменный радиус ( $r < a$ ).

Из выражения (29) следует, что магнитная проницаемость ферромагнитного проводника с током при высоких плотностях тока уменьшается от осевой линии к поверхности, что приводит к уменьшению скорости анодного растворения в краевой зоне. Распределение магнитной проницаемости ферромагнетика по сечению образца создает два вида обратных связей, способствующих локализации анодного растворения, как это следует из уравнения (26) и уравнения, предложенного Ю.А.Поповым [9]: первая - скорость анодного растворения прямо пропорциональна  $\sqrt{m_2}$ ; вторая - чем выше  $m$ , тем больше толщина оксида и выше его ионная проводимость.

Таким образом, предложенная модель изменения поверхностной фазы при ЭХРО позволяет прогнозировать влияние природы металла и поверхностного оксида на скорость анодного растворения.

### 3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДЕЛИ ДЛЯ ПОДБОРА ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РАЗМЕРНОЙ ОБРАБОТКИ

#### 3.1. Необходимое и достаточное условия высокой локализации при высокоскоростном анодном растворении металлов

В основу концепции подбора электролитов для ЭХРО изделий с высокой точностью копирования формы и размера электрода-инструмента положено представление о влиянии компонентов рабочего раствора на характеристики оксидно-солевой поверхностной пленки, формирующейся в процессе высокоскоростного анодного растворения металла и определяющей локализацию процесса.

Локализация процесса анодного растворения является необходимым условием реализации электрохимической размерной обработки металлов с высокой точностью копирования электрода-инструмента. Локализация анодного растворения металла может быть охарактеризована безразмерным параметром, обратным поляризационному параметру Вагнера, и положительным знаком производной выхода по току по плотности тока:

$$\frac{I}{P} = \frac{L}{c} \frac{\eta_i}{\eta_j}, \frac{\eta_h}{\eta_i},$$

где  $L$  - характерный линейный размер,

$h$  - выход по току,

$c$  - ионная проводимость.

Если параметр Вагнера характеризует изменение потенциала вблизи поверхности электрода со стороны раствора [12], то обратный ему параметр будет характеризовать изменение плотности тока со стороны анода. Высокая локализация процесса анодного растворения хорошо достигается в том случае, если поверхность металла покрыта полупроводниковой ок-

сидной пленкой. Плотность ионного тока в оксиде описывается уравнением [9]:

$$i = i_o \exp\left(\frac{aza Dj}{RT d}\right)$$

где  $a$  - половина расстояния между узлами кристаллической решетки оксида,  $d$  - толщина слоя оксида.

Очевидно выход по току тем выше, чем больше плотность ионного тока, а ионный ток максимален на малом межэлектродном промежутке, где наибольшая величина  $Dj$ . Ионная проводимость полупроводникового оксида обычно значительно ниже проводимости раствора.

Вывод о необходимости присутствия на поверхности металла полупроводникового оксида для локализации процесса анодного растворения хорошо согласуется с условиями высокой локализации, сформулированными А.Д.Давыдовым в работе [8].

Условия существования полупроводникового поверхностного оксида могут быть получены из математической модели, предложенной Ю.А.Поповым [9] и описывающей процесс анодного растворения металла, условия образования и существования поверхностного оксида. Из этой модели следует, что полупроводниковый поверхностный оксид может существовать при  $0 < c < 1$ . Если оксид обладает чисто электронной проводимостью ( $c=1$ ), то  $d = 0$ ; если полупроводниковый оксид обладает избытком металла (или анионов), то концентрация неравновесных вакансий  $N_{M_1} = 0$  и полупроводниковый оксид вырождается в ионный проводник. Устойчивыми при анодной поляризации являются полупроводниковые оксиды с недостатком металла (р-полупроводники) и недостатком анионов (n-полупроводники). По классификации оксидов, приведенной в работе [5], полупроводниками р-типа с недостатком металла, создаваемым ка-

тионными вакансиями и электронными дырками, являются:  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ , при высоких  $P_{\text{O}_2}$  (а следовательно, и при высоких анодных потенциалах) -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Полупроводниками n-типа с недостатком анионов, создаваемым анионными вакансиями и электронами, являются:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , при высоких  $P_{\text{O}_2}$  (а следовательно, и при высоких анодных потенциалах) -  $\text{TiO}_2$ , при низких  $P_{\text{O}_2}$  (а следовательно, при низких анодных потенциалах) -  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

Ограничив круг металлов практически значимыми конструкционными и инструментальными материалами, можно предположить, что устойчивостью поверхностного оксида в широком интервале анодных потенциалов обладают  $\text{Fe}$  и  $\text{Ni}$ , область потенциалов существования оксидов  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  ограничена, а оксиды  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (истинные полупроводники) и  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  (амфотерные ионные проводники) неустойчивы при анодной поляризации.

Из модели изменения поверхностной фазы при ЭХРО (26) можно предложить общий принцип подбора электролита для ЭХРО с высокой точностью копирования электрода-инструмента: либо использовать при электрохимической размерной обработке металлы с высокой магнитной проницаемостью, либо применять электролиты, при обработке в которых на поверхности металла образуется полупроводниковый оксид в широком интервале анодных потенциалов. Как следует из предложенной модели, фактором, стабилизирующим поверхностный полупроводниковый оксид в широком интервале анодных потенциалов, является энергия магнитного поля ферромагнитных металлов.

Исследования влияния компонентов электролита на показатели анодного растворения конструкционных и инструментальных сталей про-

водились на экспериментальной установке с протоком электролита и вибрацией ЭИ на малых межэлектродных зазорах.

Показатели анодного растворения металлов получали с использованием цилиндрического ЭИ на электрохимическом станке, работающем в импульсно-циклическом режиме с вибрацией электрода-инструмента и автоматическим поддержанием малого (0,04 ÷ 0,07 мм) МЭЗ [13].

Поляризационное сопротивление коррозии, характеризующее ионную проводимость оксида, определялось методом импедансной спектроскопии с помощью моста переменного тока Р 5021 в диапазоне частот 20-100 Гц [14].

О растворении поверхностной оксидной пленки на алюминии А95 и нержавеющей стали 12Х18Н10Т при поляризации в активной области ( $i_a = 0,15 \text{ А/см}^2$ ) свидетельствует резкое падение поляризационного сопротивления коррозии, измеренное методом импедансной спектроскопии в 1,18М NaNO<sub>3</sub> и характеризующее ионную проводимость оксида (табл.1).

Таблица 1

Поляризационное сопротивление коррозии металлов в воздушно-окисленном состоянии ( $R_{c_{исх}}$ ) и при анодной поляризации ( $R_{c_{пол}}$ )

| Металл      | $R_{c_{исх}}, \text{ Ом} \cdot \text{ см}^2$ | $R_{c_{пол}}, \text{ Ом} \cdot \text{ см}^2$ |
|-------------|--|--|
| А 95        | 3248,0                                       | 3,0  |
| 12Х18Н10Т   | 901,0  | 4,1  |
| 4Х5МФС      | 14,5   | 7,4  |
| 10Х11Н20ТЗР | 27,2   | 6,3  |

Следует отметить, что аналогичность электрохимического поведения стали с высоким содержанием хрома (~ 18%) чистому хрому объясняется в ряде исследований обогащением поверхностного оксида хромом.

При низком содержании хрома в сталях (~ 3 %) обогащения поверхностного оксида хромом не наблюдается.

Таким образом, высокой локализации процесса анодного растворения при высоких плотностях тока следовало ожидать в случае железа, низколегированных и углеродистых сталей, никеля и сплавов на никелевой основе и низкой локализации в случае меди, алюминия, титана и их сплавов. В табл. 2 приведены показатели электрохимической размерной обработки, а также значения логарифмического индекса рассеяния и магнитной проницаемости металлов *m*.

Таблица 2

Связь магнитной проницаемости металла с технологическими показателями анодного растворения

| Металл               | 4X5МФС     | Ст3  | Н1<br>(никель) | 12X18Н10Т | 10X11Н20ТЗР | М1<br>(медь) | А 95<br>(алюминий) |
|----------------------|------------|------|----------------|-----------|-------------|--------------|--------------------|
| $\Delta D_{cp}, мм$  | 0,63       | 0,64 | 0,66           | 1,54      | 1,66        | 2,02         | 2,04               |
| A                    | 0,75       | 0,8  | 0,8            | 1,8       | 3,0         | 3,5          | 4,1                |
| $V \cdot 10^4, см/с$ | 3,14       | 0,65 | 0,75           | 2,40      | 4,61        | 3,36         | 2,14               |
| $\mu, Ом \cdot с/м$  | 200 - 2500 |      |                | 10        |             | 1            |                    |

Как видно из табл. 2, малые значения логарифмического индекса рассеяния  $A$  ( $A = \frac{\lg(a/a_o)}{\lg(V_o/V)}$ ) [15], характеризующие высокую локализацию процесса анодного растворения, и соответствующие им малые значения отклонения размера  $\Delta D_{cp}$ , характеризующие высокую точность копирования электрода-инструмента, наблюдаются у низколегированной штамповой стали 4X5МФС, углеродистой стали Ст3 и никеля. Низкая локализация процесса анодного растворения и, соответственно, низкая точность копирования - у меди и алюминия, промежуточные значения у хромони-

келевых сталей 12X18H10T и 10X11H20T3P. Здесь в противоречии с вышесделанными заключениями находятся показатели электрохимической размерной обработки жаропрочной хромоникелевой стали 10X11H20T3P с высоким содержанием никеля. Высокое содержание в стали никеля должно обеспечить обогащение поверхностного оксида никелем и идентичность ее электрохимического поведения никелю, то есть сохранение полупроводниковой поверхностной пленки, что подтверждается данными табл.1, и высокую локализацию процесса анодного растворения.

Отсюда можно заключить, что присутствие поверхностной пленки является необходимым, но не достаточным условием высокой локализации процесса анодного растворения.

Высокая локализация процесса анодного растворения, соответствующая существованию поверхностного оксида в широком интервале анодных потенциалов, характерна для определенной группы металлов. Общим свойством этих металлов является ферромагнетизм, когда  $m_2 \gg 1$  (см. табл. 2), и высокое значение энергии магнитного поля (при больших плотностях тока), значительно превышающее энергию образования поверхностного оксида.

Аустенитно-мартенситные стали 12X18H20T и 10X11H20T3P, имеющие малую магнитную проницаемость, занимают промежуточное положение по локализации анодного растворения между ферромагнетиками и немагнитными металлами.

Согласно уравнению (26) анодное растворение ферромагнетиков, имеющих более высокое значение  $m$  должно сопровождаться не только более высокой локализацией, но и более высокой скоростью. Действительно, как видно из табл. 2, скорость анодного растворения и точность копирования при анодной поляризации стали 4X5MФС, имеющей  $m \cong$

2500 Ом·с/м, значительно выше скорости анодного растворения и точности копирования при анодной поляризации никеля, имеющего  $m \cong 200$  Ом·с/м.

Следует отметить более высокую скорость анодного растворения без значительного снижения локализации процесса при переходе от низко- и среднеуглеродистых сталей к высокоуглеродистым типа У8, У10, а также к низко- и среднелегированным сталям типа 5ХНМ, ХВГ, 20Х13, Х12. Производительность при ЭХРО малоуглеродистых и низколегированных сталей низка из-за малой величины выхода по току, но увеличивается при легировании стали. Это связано с повышением дефектности поверхностного оксида и магнитной проницаемости (табл.3).

Таблица 3

Влияние природы материала на показатели анодного растворения  
1,76 М NaNO<sub>3</sub>,  $U_a = 20$  В;  $a = 0,1$  мм

| Металл                                 | 4Х5МФС | Ст 45 | Н1    |
|--|--------|-------|-------|
| $V$ , мм/мин                           | 0,2    | 0,02  | 0,025 |
| $\Delta D$ , мм                        | 0,63   | 0,64  | 0,66  |
| $R_c$ , Ом·см <sup>2</sup>             | 4,5    | 20,2  | 3,0   |
| $B$ , Тс                               | 0,4    | 0,28  | 0,11  |
| 1,18 М NaNO <sub>3</sub> , $U_a = 4$ В |        |       |       |
| $i$ , А/см <sup>2</sup>                | 8,3    | 9,5   | 6,8   |
| ВТ, %                                  | 114    | 14    | 31    |

(Здесь  $B$ - магнитная индукция,  $B = 125ml/(2pr) \cdot 10^{-8}$ , тс).

Скорость анодного растворения металла, как следует из уравнения (26), пропорциональна магнитной проницаемости металла и электронной проводимости оксида. Максимальная производительность из рассмотренных металлов наблюдается при растворении мартенситной стали 4Х5МФС, так как у нее высокое  $m$  и низкое сопротивление  $R_c$  оксида. У

никеля малое значение  $\mu$ , но в то же время малое  $R_c$ , поэтому скорость растворения ниже.

Таким образом, повышения производительности при сохранении высокой точности копирования можно ожидать при обработке высокоуглеродистых инструментальных сталей типа У8, У10 и легированных ферритных и мартенситных сталей Х12, 4Х5МФС, 40Х13 и др. Накопление углерода в оксидной пленке при ЭХРО высокоуглеродистых сталей приводит к повышению дефектности структуры оксида и, следовательно, к повышению производительности.

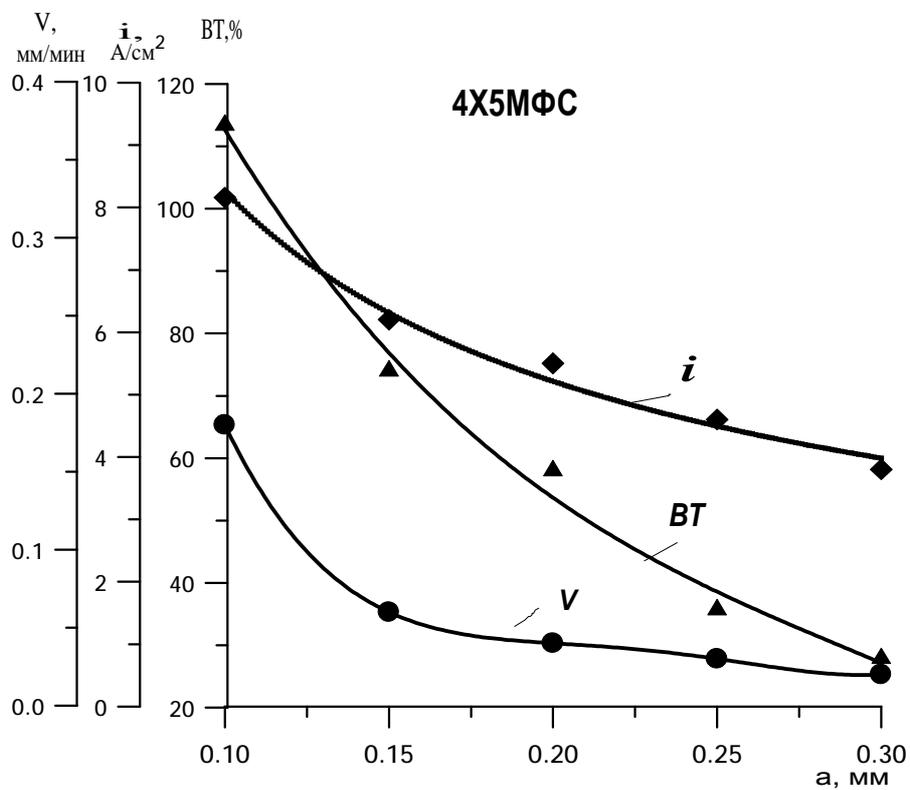
Для исследования были взяты образцы из сталей Ст 3, 4Х5МФС, никеля Н-0, алюминия А95, нержавеющей стали 12Х18Н10Т и меди М1. Первые три - ферромагнитные, вторые два парамагнитны, медь диамагнитна.

Как видно из рис. 2 - 4, высокая локализация при анодном растворении ферромагнитных металлов обусловлена резким спадом на МЭЗ как плотности анодного тока, так и выхода по току, в то время как выход по току легированных сталей значительно превышает выход по току Ст3 и никеля, что связано, по-видимому, с высокой дефектностью полупроводникового оксида. У ферромагнитных материалов падение скорости анодного растворения при переходе от зазора 0,1 мм к 0,2 мм составляет 60-70% и определяется преимущественно падением выхода по току 40-50%. В то время как у пара-, так и у диамагнитных металлов падение скорости анодного растворения (13-20%) определяется падением плотности тока (8-20%). Сопротивление поверхностных пленок на ферромагнитных материалах значительно ниже ( $\sim$  в 20 раз), соответственно ниже градиент потенциала в пленке и меньшее влияние пленка оказывает на локализацию анодного растворения. Поэтому в нитратных электролитах точность копи-

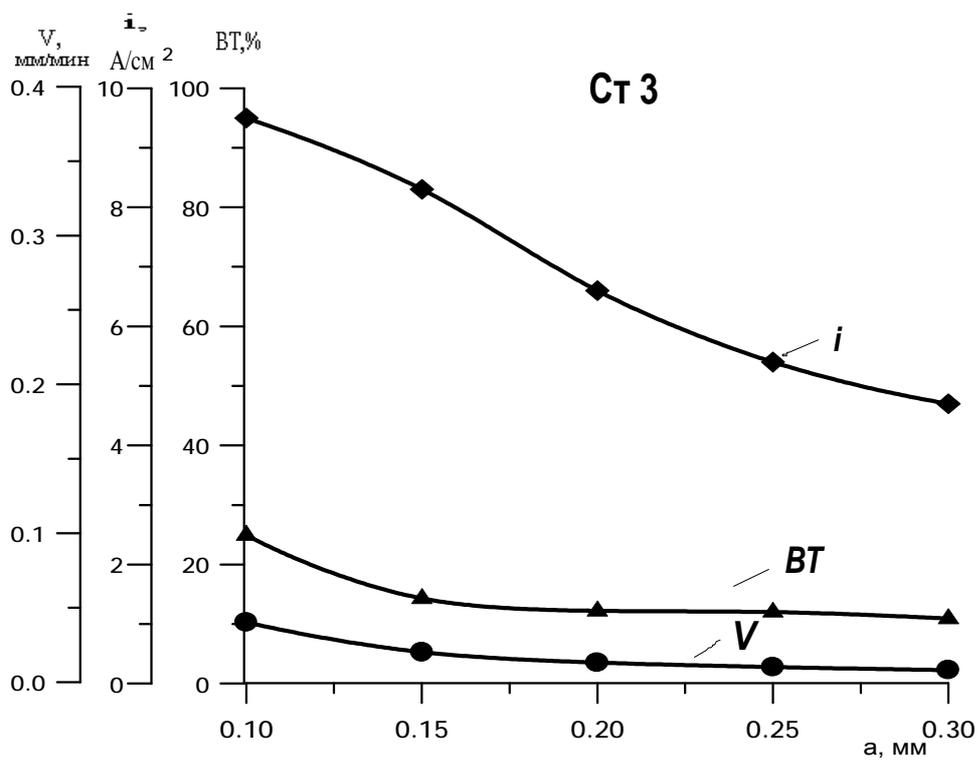
рования у ферромагнитных металлов значительно выше, чем у немагнитных.

Таким образом, необходимое и достаточное условия высокой локализации анодного растворения металлов заключаются в присутствии на поверхности анодно-растворяемого металла в широком диапазоне анодных потенциалов полупроводникового оксида и в ферромагнетизме металла.

Присутствие на поверхности сталей (анодно-растворяющихся с высокой локализацией процесса) полупроводниковой оксидной пленки ограничивает скорость анодного растворения тем больше, чем ниже дефектность оксида (как у низкоуглеродистых сталей) и ниже анодный потенциал. Падение анодного потенциала неизбежно происходит из-за нежесткости вольт-амперной характеристики источника питания при увеличении площади обработки на электрохимическом копировально-прошивочном станке. Это видно из табл. 4. Очевидно, что для повышения производительности анодного растворения сталей ферритного, перлитного и мартенситного классов нужно увеличить дефектность поверхностного полупроводникового оксида при малых анодных потенциалах.

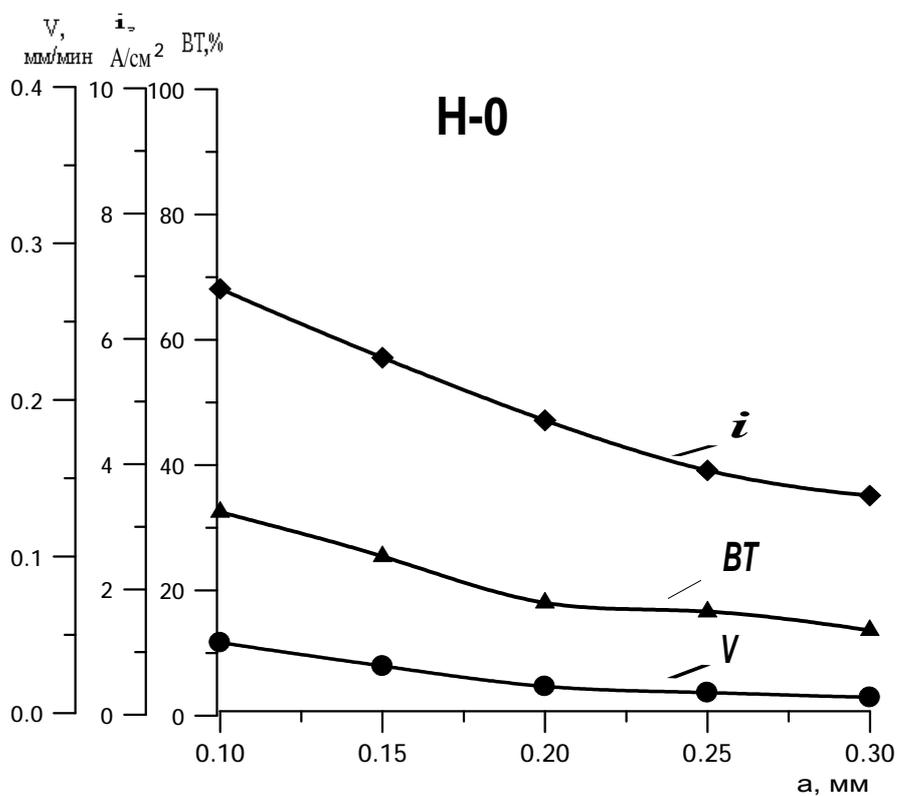


а

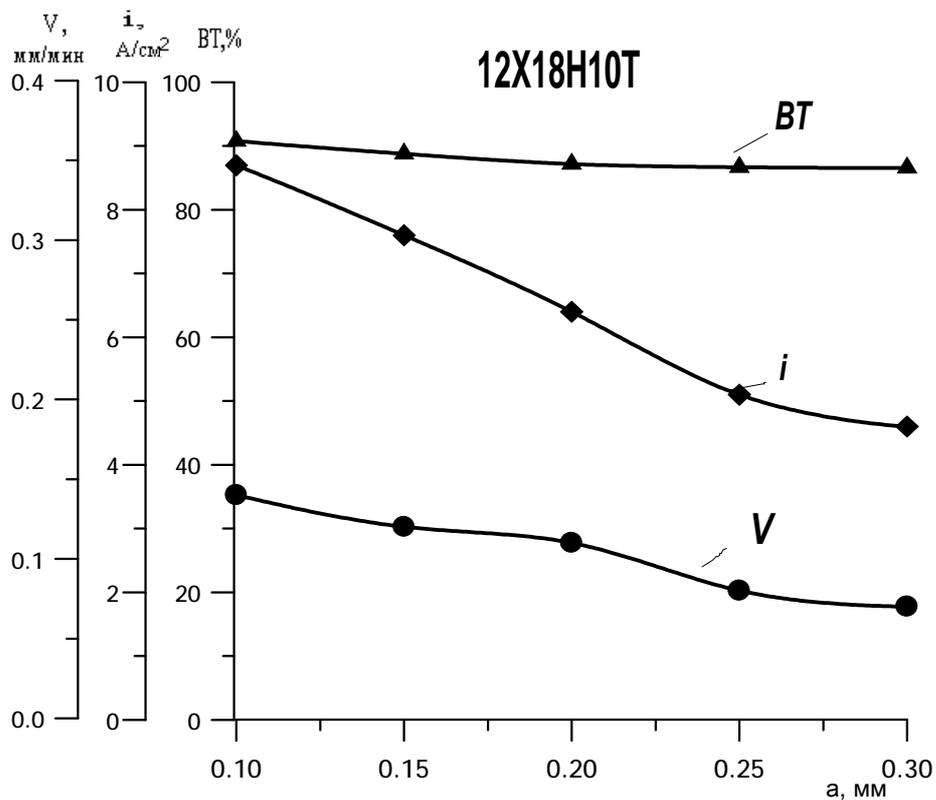


б

Рис. 2. Показатели анодного растворения сталей 4X5MΦC и Ст 3 в 1,18 М NaNO<sub>3</sub> в зависимости от величины МЭЗ:  
 а - 4X5MΦC; б - Ст 3; V, мм/мин - скорость анодного растворения;  
 i, А/см<sup>2</sup> - плотность тока; BT, % - выход по току

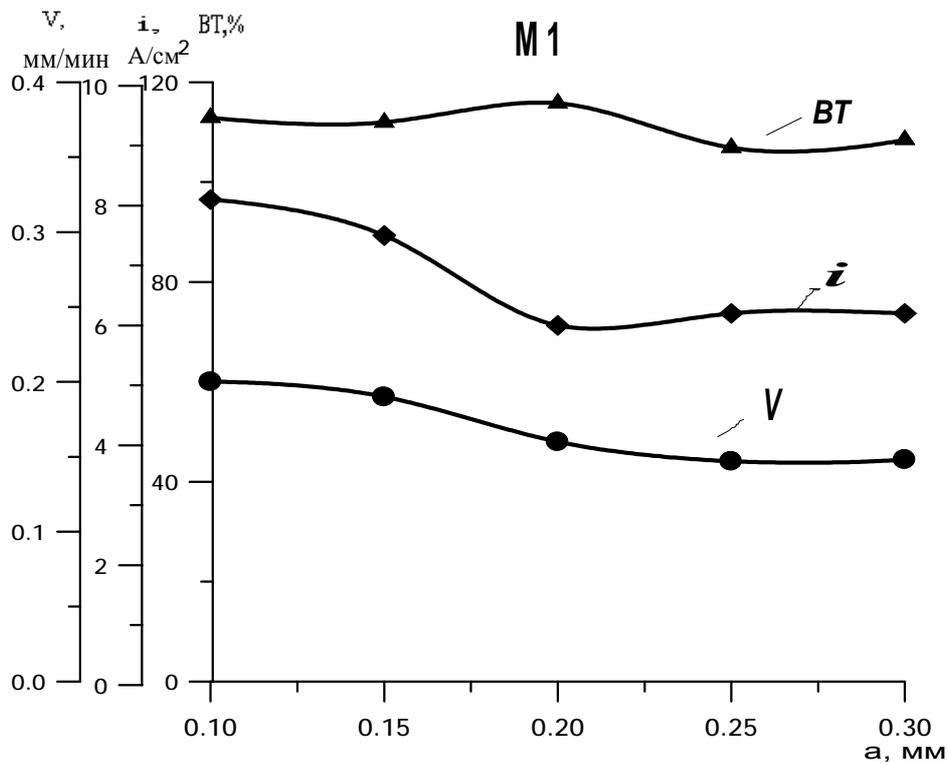


а

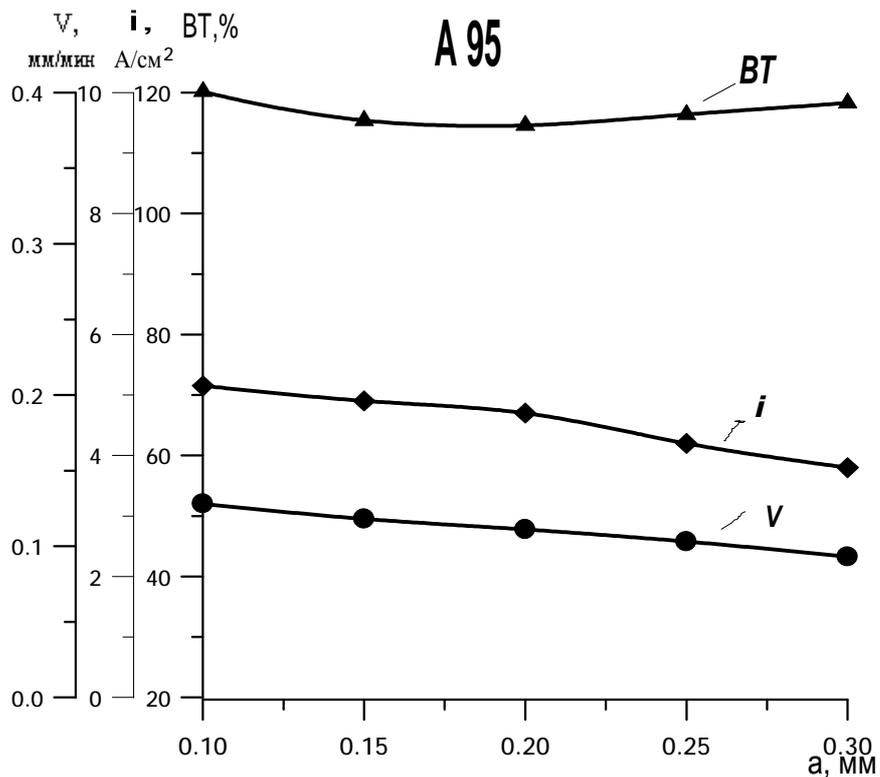


б

Рис. 3. Показатели анодного растворения никеля Н-0 и стали 12Х18Н10Т в 1,18 М  $\text{NaNO}_3$  в зависимости от величины МЭЗ:  
 а - Н-0; б - 12Х18Н10Т; V, мм/мин - скорость анодного растворения;  
 i, А/см<sup>2</sup> - плотность тока; ВТ, % - выход по току



а



б

Рис. 4. Показатели анодного растворения меди М1 и алюминия А95 в 1,18 М NaNO<sub>3</sub> в зависимости от величины МЭЗ: а - М1; б - А 95; V, мм/мин - скорость анодного растворения; i, A/cm<sup>2</sup> - плотность тока; BT, % - выход по току

Таблица 4

Зависимость скорости анодного растворения сталей  $V$ , мм/мин  
в 1,76 М  $\text{NaNO}_3$  от амплитудного напряжения  $U_a$ , В и глубины  
обработки  $H_{\text{обр}}$ , мм

| Металл | $U_a$ , В | $H_{\text{обр}}$ , мм | $V$ , мм/мин |
|--------|-----------|-----------------------|--------------|
| ст3    | 20        | 1                     | 0,02         |
|        |           | 2                     | 0,015        |
|        |           | 3                     | 0,01         |
|        | 17        | 0.5                   | 0,015        |
|        |           | 1                     | не обработ.  |
| 4Х5МФС | 20        | 1                     | 0,2          |
|        |           | 2                     | 0,2          |
|        |           | 3                     | 0,15         |
|        | 17        |                       | не обработ.  |
| ХВГ    | 20        | 1                     | 0,15         |
|        |           | 2                     | 0,05         |
|        |           | 3                     | 0,01         |
|        | 17        |                       | не обработ.  |
| У10    | 20        | 1                     | 0,06         |
|        |           | 2                     | 0,06         |
|        |           | 3                     | 0,05         |
|        | 17        | 1                     | 0,05         |
|        |           |                       | не обработ.  |

Таким образом, образование поверхностной пленки при наложении анодного потенциала связано с анодно-анионной активацией исходной поверхностной пленки воздушно-окисленного металла. Анодно-анионная активация осуществляется 3 путями:

- 1) трансформация исходной оксидной пленки в солевую. Наблюдается при анодном растворении пара- и диамагнитных металлов во всех электролитах, ферромагнитных – в электролитах с активирующим анионом;
- 2) трансформация исходной пленки в оксидную с изменением типа проводимости. Наблюдается в электролитах с кислородсодержащим анионом у пара- и диамагнитных металлов;

3) сохранение типа проводимости исходной пленки. Наблюдается в электролитах с кислородсодержащими анионами в широком интервале потенциалов у ферромагнитных металлов и сплавов.

Нами показана возможность трансформации поверхностных оксидов во времени, что связано с их релаксацией. Основываясь на математической модели фазового превращения поверхностного оксида, можно предложить уравнение для расчета времени релаксации оксида при наложении или изменении потенциала анодной поляризации.

Согласно математической модели, разработанной Ю.А.Поповым [9], толщина поверхностного оксида задается выражением  $d = \frac{1-c}{u} \frac{D_{\text{МВ}}}{q}$ , в то же время, исходя из математической модели изменения поверхностной фазы (26), толщина поверхностного оксида в выражении скорости анодного растворения металлов в пассивирующем электролите равна:

$$\sqrt{\frac{pbt_1}{s_1 m_1}}, \text{ где } t_1 - \text{ время изменения толщины поверхностной пленки;}$$

$s_1$  - удельная электронная проводимость оксида;  $m_1$  - магнитная проницаемость поверхностного оксида;  $b = e_o/(4p)$ ;  $e_o$  – электрическая постоянная.

$$\text{Отсюда } \sqrt{\frac{e_o t_1}{s_1 m_1}} = 2 \frac{1-c}{u} \frac{D_{\text{МВ}}}{q},$$

Располагая данными о величинах электронной, ионной проводимостях металлических вакансий в оксиде, скоростью анодного растворения, можно рассчитать время релаксации поверхностного оксида при наложении или изменении потенциала анодной поляризации  $t = \frac{4s_1 m_1 (1-c)^2 D_{\text{МВ}}^2}{e_o u^2 q^2}$ .

Величина ионной проводимости поверхностного оксида может быть измерена импедансным методом по параллельной схеме замещения,

а суммарная – по последовательной схеме замещения. Величина  $q$  может быть рассчитана при известной кристаллической структуре оксида. Предварительная оценка коэффициента диффузии может быть проведена по экспериментальным результатам, полученным методом ФЭП, величина  $\chi$  - отношение электронной проводимости к суммарной, полученной импедансным методом. Адекватность предложенного уравнения может быть установлена методом ФЭП.

### 3.2. Влияние органических анионов на показатели ЭХРО

Для повышения производительности анодного растворения необходимо увеличить дефектность поверхностного полупроводникового оксида при малых анодных потенциалах. В качестве отправного пункта для обоснования выбора электролита можно принять, что на оксиды, формирующиеся в процессе ЭХРО, распространяется теория Вагнера-Хауффе об изменении дефектности оксидов при высокотемпературной химической коррозии. Так, с целью повышения дефектности оксидов  $n$ -проводимости их можно легировать анионами более высокой степени окисления, а оксидов проводимости  $p$ -типа, соответственно, катионами более высокой валентности. Поверхностные оксиды на стали ферритного или мартенситного классов или ферромагнитные сплавы на железной основе типа ЮНДК по теории Вагнера-Хауффе можно легировать из раствора анионами лимонной кислоты  $C_3H_4(OH)(COOH)_3 \cdot H_2O$ , для которой  $pK_1=3,08$ ;  $pK_2=4,74$ ;  $pK_3=5,40$ , так как  $Fe_2O_3 = 2Fe^{3+} \cdot 3O^{2-}$ . Высокая концентрация цитрат-аниона не может быть применена из-за резкого ухудшения локализации процесса вследствие комплексообразования. Однако из-за большого размера цитрат-аниона он практически не легирует поверхностный оксид на Ст3 в растворе нитрата натрия (табл. 5).

Как видно из таблицы 4, значительный эффект дает введение 0,06 М лимонной кислоты в раствор 1,7 М NaCl: скорость анодного растворения увеличивается почти 1,5 раза, логарифмический индекс рассеяния снижается в 1,5 раза. При этом выход по току снижается со 100 до 55%, а плотность тока возрастает с 10 А/см<sup>2</sup> до 21 А/см<sup>2</sup>, то есть в два раза возрастает электронная проводимость поверхностного оксида.

Таблица 5

Влияние состава электролита на показатели анодного растворения Ст3 при  $a = 0,1$  мм и  $Ua=20$  В

| № п/п | Электролит  | $h$ , % | $I$ , А/ см <sup>2</sup> | $A$ | $q \cdot 10^4$ , г/(см <sup>2</sup> ·с) |
|-------|---|---------|--------------------------|-----|---|
| 1     | 1,7 М NaCl  | 100     | 10                       | 3,3 | 2,5                                     |
| 2     | 1,7 М NaCl+0,06 М Citr Ac                         | 55      | 21                       | 1,6 | 3,5                                     |
| 3     | 1,76 М NaNO <sub>3</sub>                          | 50      | 11                       | 0,8 | 1,2                                     |
| 4     | 1,76 М NaNO <sub>3</sub> +0,06 М Citr Ac          | 42      | 12                       | 0,8 | 1,2                                     |
| 5     | 1,18 М NaNO <sub>3</sub>                          | 6       | 9                        | 0,8 | 0,16                                    |
| 6     | 1,18МNaNO <sub>3</sub> +0,006 М HCOO <sup>-</sup> | 13      | 8                        | 0,2 | 0,22                                    |

Но локализация анодного растворения очень низка (ЛИР=1,6), идет питтинговое растравливание поверхности.

Производительность может быть повышена легированием поверхностного оксида из раствора. Так, скорость ЭХРО Ст 3 повышается в 1,5 раза при легировании раствора 1,7 М NaCl лимонной кислотой (0,06 М) (табл. 5). Это связано с повышением дефектности оксида цитрат-ионом Citr<sup>3-</sup> в соответствии с теорией Вагнера-Хауффе, так как на железе образуется оксид проводимости n-типа с недостатком анионов. Аналогично можно повысить производительность при ЭХРО никеля (Н1) при легиро-

вании из раствора 1,76 М NaNO<sub>3</sub> анионом Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, так как оксид Ni проводимости р-типа с недостатком металла и Cr(VI), встраиваясь в оксид, повышает дефектность структуры оксида.

Применение Citr<sup>3-</sup> - анионов в растворах нитрата натрия при ЭХРО сталей не дает эффекта, однако введение малой концентрации муравьинокислого натрия 0,1% весового в 1,18-1,8 М NaNO<sub>3</sub> увеличивает скорость обработки и точность копирования. Дефектность поверхностного оксида на Ст3 значительно повышается при введении в нитратный электролит формиат-аниона (табл. 5). При этом повышаются не только выход по току и скорость анодного растворения, но и локализация анодного растворения, о чем свидетельствует уменьшение ЛИР с 0,8 до 0,2. А при ЭХРО стали 5ХНМ при введении в 1,8 М NaNO<sub>3</sub> 0,1% HCOONa производительность повышается с 0,11 до 0,15 мм/мин; а ΔД снижается с 0,83 до 0,64 мм на глубине 7 мм.

И, что самое важное, введение малой концентрации муравьинокислого натрия 0,05 ÷ 0,1 % практически полностью устраняет снижение производительности с глубиной обработки (табл. 6) и при малых напряжениях на МЭЗ.

Таблица 6

Влияние добавки 0,01 М HCOONa на скорость анодного растворения сталей в 1,76 М NaNO<sub>3</sub> при различной глубине обработки

| Сталь              |       | 4Х5МФС |       | ХВГ   |       | У10   |       | ст45  |       |
|--------------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| U <sub>а</sub> , В | Н, мм | б/доб  | с доб | б/доб | с доб | б/доб | с доб | б/доб | с доб |
| 20                 | 1     | 0,20   | 0,30  | 0,15  | 0,20  | 0,06  | 0,08  | 0,03  | 0,06  |
|                    | 2     | 0,20   | 0,30  | 0,05  | 0,10  | 0,06  | 0,06  | 0,03  | 0,05  |
|                    | 3     | 0,15   | 0,30  | 0,01  | 0,05  | 0,05  | 0,05  | 0,02  | 0,03  |
| 15                 | 1     | н/обр  | 0,20  | н/обр | 0,01  | 0,03  | 0,05  | н/обр | 0,03  |
|                    | 2     | н/обр  | 0,20  | н/обр | 0,01  | 0,03  | 0,04  | н/обр | 0,02  |
|                    | 3     | н/обр  | н/обр | н/обр | 0,01  | 0,02  | 0,04  | н/обр | 0,01  |

Диапазон действия малой добавки муравьинокислого натрия значительно расширяется при ее введении в нитратный электролит совместно с лимоннокислым натрием.

Предполагаемый механизм действия малых концентраций формиат-аниона следующий. Анионы  $\text{НСОО}^-$ , имеющие ионный радиус 0,158 нм в конкуренции с  $\text{NO}_3^-$ , ионный радиус которых 0,189 нм [16], встраиваются в области высоких анодных потенциалов в структуру поверхностного полупроводникового оксида, создавая избыток анионов, то есть локально превращая полупроводниковый оксид в ионный проводник. Поскольку область высоких анодных потенциалов совпадает с областью малых межэлектродных зазоров, то при малой концентрации  $\text{НСОО}^-$ -ионов область с высокой ионной проводимостью будет ограничена малым МЭЗ (см. табл. 5). При совместном введении в раствор нитрата натрия муравьинокислого натрия (0,006 М) и лимоннокислого натрия (0,03 М) на поверхности стального анода образуется малорастворимая малодефектная пленка анионов цитрата, адсорбированных на полупроводниковом оксиде металла, о чем свидетельствует резкое возрастание поляризационного сопротивления коррозии (табл. 7).

О возможности образования такой пленки сообщается в работе [17]. Вследствие образования при анодной поляризации труднорастворимой малодефектной пленки цитрата с оксидом будет увеличиваться минимальное эффективное содержание  $\text{НСОО}^-$ -аниона в поверхностной пленке. Диапазон эффективных концентраций муравьинокислого натрия значительно расширится.

Таблица 7

Зависимость поляризационного сопротивления коррозии  $R_c$  стали Ст. 3 до и после анодной поляризации в 1,18 М  $\text{NaNO}_3$  в присутствии добавок

| №<br>п/п | Состав<br>электролита  | $R_c$ , Ом·см <sup>2</sup><br>до анодной<br>поляризации | $R_c$ , Ом·см <sup>2</sup> после анод-<br>ной поляризации током |                      |
|----------|--|---|---|----------------------|
|          |  |   | 0,4 А/см <sup>2</sup>   | 10 А/см <sup>2</sup> |
| 1        | 1,18 М $\text{NaNO}_3$   | 63  | 22  | 19                   |
| 2        | 1,18 М $\text{NaNO}_3$ +<br>0,03 М цитрата натрия                              | 30  | 20  | 21                   |
| 3        | 1,18 М $\text{NaNO}_3$ +<br>0,006 М формиата натрия                            | 40  | 40  | 13                   |
| 4        | 1,18 М $\text{NaNO}_3$ +<br>0,006 М формиата натрия +<br>0,03 М цитрата натрия | 56  | 250   | 330                  |

Обобщая приведенные экспериментальные данные и используя модель фазовой трансформации при ЭХРО, можно сделать следующие выводы. Повышение точности копирования при электрохимическом формообразовании будет наблюдаться при обработке ферромагнитных металлов таких, как Fe, Ni, Co, и сплавов на их основе. При анодном растворении ферромагнетиков в кислородсодержащих электролитах, например в водном растворе нитрата натрия, во всем интервале анодных потенциалов сохраняется полупроводниковая оксидная пленка, что является необходимым условием высокой локализации (уравнение 26). Присутствие этой пленки на поверхности сталей, анодно-растворяющихся с высокой локализацией процесса, ограничивает скорость анодного растворения тем больше, чем ниже дефектность оксида и ниже анодный потенциал. Орга-

нические добавки позволяют увеличить дефектность поверхностного полупроводникового оксида при малых анодных потенциалах. При совместном введении добавок цитрат- и формиат-анионов в раствор нитрата натрия наблюдается синергический эффект: одновременно имеет место повышение производительности и точности копирования электрода-инструмента при электрохимическом формообразовании глубоких гравюр большой площади.

Это наблюдается при обработке деталей из высокоуглеродистых инструментальных сталей типа У8, У10 и легированных ферритных и мартенситных сталей Х12, 4Х5МФС, 40Х13 и др. Накопление углерода в оксидной пленке при электрохимической обработке высокоуглеродистых сталей приводит к повышению дефектности структуры поверхностного оксида и, как следствие, к повышению производительности. Легирование поверхностной пленки ферротизирующими элементами такими, как Cr, Mo, V, W, Si и др., приводит к повышению производительности ЭХРО, практически не снижая точность копирования [18]. Производительность может быть повышена легированием поверхностной пленки из раствора, что и наблюдалось при добавлении органических добавок в нитратный электролит.

При электрохимической обработке немагнитных материалов возможно воздействие на поверхностную пленку путем легирования из раствора с целью повышения точности обработки. Необходимо увеличить электронную проводимость поверхностного оксида за счет увеличения числа дефектов. С целью повышения дефектности оксидов проводимости n-типа их можно легировать анионами более высокой валентности, а оксидов проводимости p-типа, соответственно, катионами более высокой валентности.

## Библиография

1. Давыдов А.Д., Кащеев В.Д. Анодное поведение металлов при электрохимической размерной обработке//Итоги науки и техники. Электрохимия, 9. М.: ВИНТИ, 1974. С. 154-186.
2. Щербаков Л.М., Королев О.И., Рожков В.П., Новиков С.А. О математической аналогии процессов анодного растворения металла и затвердевания слитка// Размерная электрохимическая обработка металлов. Материалы II Всесоюзной научно-технической конференции. Тула: ЦНТИ, 1969. С. 79-81.
3. Королев О.И., Щербаков Л.М., Захаров Ю.Б., Чусов Г.В. К вопросу об аналитическом решении одномерных задач формообразования при размерной электрохимической обработке // Там же. С. 21-26.
4. Феттер К. Электрохимическая кинетика/Пер. с нем. с дополнениями автора для русского издания под ред. Колотыркина Я.М. М.: Химия, 1967. 699 с.
5. Румянцев Е.М., Волков В.И., Крестов Г.А. Роль поверхностных пленок в процессах высокоскоростного анодного растворения металлов и сплавов// Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1983. Т. 26. Вып. 10. С. 1193-1200.
6. Суворова Г.С., Энгельгардт Г.Р., Зайдман Г.Р. Одномерное приближение в задачах электрохимического формообразования при ЭХО деталей машин//Электронная обработка материалов. 1982. № 6. С. 17-23.
7. Лыков А.В. Теория электропроводности. М.: Высш. шк. С. 428.
8. Давыдов А.Д. Механизм локализации процесса анодного растворения металлов при электрохимической обработке//Электрохимия. 1975. Т. 11. Вып. 5. С. 809-810.
9. Попов Ю.А. Основы теории пассивности металлов. М.: ВИНТИ, 1981. Деп. рук. № 2108-81. 22 с.

10. Скорчелетти В.В. Теоретические основы коррозии. Л.: Химия, 1973. 264 с.
11. Мансуров Н.Н., Попов В.С. Теоретическая электротехника. М.: Энергия, 1986. 276 с.
12. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Петренко В.И., Петров В.Н. Электродные процессы переноса при электрохимической размерной обработке металлов /Под ред. В.С.Крылова. Кишинев: Штиинца, 1983. 207 с.
13. Бурков В.М., Волков В.И., Румянцев Е.М., Феллер В.Р. Система автоматического регулирования межэлектродного зазора по двум параметрам. В сб.: Методы повышения производительности и качества обработки деталей на оборудовании автоматизированных производств. Андропов: ААТИ, 1985. С.272-276.
14. Волков В.И. Приборы и методы исследования электрохимических систем: Уч.пособие/Иван. хим.-технол. ин-т. Иваново. 1991. 88 с.
15. Петренко В.И., Дикусар А.И. Факторы, определяющие рассеивающую способность электролитов при электрохимической размерной обработке металлов//В кн.: Теория и практика электрохимической размерной обработки металлов. Кишинев: Штиинца, 1976. С. 43-64.
16. Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. Мищенко К.П. и Равделя А.А. Л.: Химия, 1983. С. 201.
17. Кузнецов Ю.И., Подгарнова Л.П. Ингибирование коррозии металлов гетероциклическими хелатореагентами// Итоги науки и техники. Коррозия и защита металлов. М.: ВИНТИ. Т. 15. С. 132-184.
18. А.с. 1255325 СССР, МПК В 23 Н 3/08. Электролит для размерной электрохимической обработки / Невский О.И., Гаврилова Е.Л., Волков В.И., Румянцев Е.М., Типугина М.Ю. – 3832174/25-08; Оpubл. 07.09.86, Бюл. 33.

## ГЛАВА V

### ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ФРАКТАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

**А.В. Носков**

Успехи современного материаловедения в значительной степени связаны с установлением зависимости свойств материалов от их состава, способов получения и обработки. Достижения в количественном истолковании диаграмм "состав – свойство" открывают широкие перспективы для получения новых материалов с использованием нетрадиционных технологий. Новый импульс этому направлению дали весьма успешные попытки применения в физической химии и физике твердого тела методов фрактальной геометрии.

Математические объекты, характеризующиеся фрактальной (дробной) размерностью, известны с первых десятилетий XX века [1]. Однако лишь начиная с 60-х годов понятие фрактала<sup>1</sup> стало широко использоваться для описания многих природных объектов и явлений. Связано это, прежде всего, с фундаментальными работами Б. Мандельброта (например, [2]).

С развитием теории фракталов введено понятие фрактального агрегата, или фрактального кластера [3]. Подобные структуры образуются, в частности, при ассоциации твердых аэрозолей в газе в случае диффузного характера их движения. Это характерно для облаков, туманов, частиц, находящихся в суспензиях, коллоидных растворах и т.п. Фрактальная раз-

---

<sup>1</sup> В русскоязычной литературе встречаются два варианта перевода английского слова *fractal*: *фрактал* и *фракталь*.

мерность кластера служит количественной характеристикой заполнения им пространства, но не описывает его форму.

Многие реальные физические процессы хорошо описываются моделью агрегации, ограниченной диффузией (ОДА) [4]. Это, прежде всего, относится к таким процессам, как электролиз, кристаллизация жидкости на подложке, осаждение частиц при напылении твердых аэрозолей. Так, в работе [5], где исследовалось электролитическое выделение цинка, установлено, что пока разность потенциалов между электродами не превышает некоторой критической величины, осаждение цинка на подложку происходит в виде фрактального кластера с фрактальной размерностью  $1,66 \pm 0,03$ . Увеличение разности потенциалов над критической приводит к изменению характера осаждения металлических частиц на подложку и к увеличению фрактальной размерности образуемого кластера.

В [6] обнаружено, что медь, электроосажденная в условиях ОДА, образует трехмерные фракталы с фрактальной размерностью  $2,43 \pm 0,03$ . Теоретическому исследованию роста фрактальных дендритных кластеров при электрохимическом осаждении металлов посвящена работа [7]. Наряду с критикой моделей процесса, основанных на механизме ОДА, автором предлагается альтернативный подход, базирующийся на стохастической модели и учитывающий закономерности электрохимической кинетики и влияние электрического поля в реальном геометрическом пространстве.

Важнейшим свойством фрактальной системы является масштабная инвариантность (самоподобие). То есть фрактал выглядит одинаково, в каком бы масштабе его ни наблюдать. Классические примеры фракталов с ярко выраженной масштабной инвариантностью такие, как ковер Серпинского, кривая Кох и т.п., приведены в работе [4].

Непосредственное определение фрактальной размерности объекта основано на анализе изображений, полученных на сканирующем или про-

свечивающем электронном микроскопе. Это требует, как правило, разработки и применения специального оборудования и сложных вычислительных методов (например, [8]). Другой подход основан на построении моделей, увязывающих фрактальную размерность объекта с его физико-химическими свойствами. В этом случае громоздкие математические вычисления могут быть заменены сравнительно простыми физическими измерениями.

Типичными примерами фрактальных объектов служат шероховатые поверхности металлов и сплавов. Эти структуры часто оказываются фрактальными вплоть до масштабов молекулярного уровня [9]. Фрактальная размерность ( $d_f$ ) шероховатых поверхностей характеризует распределение неровностей по размерам и принимает значения в интервале  $2 < d_f < 3$ . Например, для жидкой ртути, поверхность которой может считаться идеально ровной,  $d_f \rightarrow 2$ . Очевидно, что шероховатость поверхности материала зависит от предварительной подготовки, предыстории и т.д. В частности, при использовании электрохимических способов обработки качество поверхности (размер неровностей, степень растравливания) определяется составом раствора и режимом процесса.

В работах [10, 11] установлено, что фрактальность поверхности пассивного электрода влияет на характер зависимости импеданса ( $Z$ ) границы электрод – раствор от частоты переменного тока ( $\omega$ ). А именно, в широком диапазоне изменения  $\omega$  выполняется соотношение

$$Z = S(j\omega)^{-h}, \quad (1)$$

где  $j = \sqrt{-1}$ ;  $S$  - частотно независимая постоянная; показатель степени  $h$  связан с фрактальной размерностью  $d_f$  соотношением

$$h = \frac{1}{d_f - 1}. \quad (2)$$

Таким образом, результаты экспериментального исследования частотной зависимости импеданса пассивного электрода могут быть использованы для оценки фрактальной размерности поверхности металла.

В работе [12] этот подход был использован для исследования фрактальных свойств образцов из вольфрама, которые характеризуются различной шероховатостью поверхности. Для решения поставленной задачи проведено электрохимическое растворение вольфрамового анода в системе вода – моноэтаноламин (МЭА) – хлорид натрия с различным содержанием органического компонента. Варьирование концентрации МЭА позволило получить различную шероховатость поверхности металла [13]. Подготовленные таким образом образцы исследовались с помощью импедансной спектроскопии, результаты которой использовались для определения фрактальной размерности поверхности.

На рис. 1,а представлены годографы импеданса электрохимической системы вольфрам – раствор, соответствующие различным условиям подготовки образцов. Как видно, во всех трех случаях зависимость  $\text{Im}Z = f(\text{Re}Z)$  линейна. После вычитания сопротивления раствора, которое может быть получено экстраполяцией на бесконечно большую частоту, имеет место пропорциональность величин действительной и мнимой составляющих. Это позволяет предположить, что система моделируется элементом постоянной фазы (СРЕ) [14] и частотная зависимость импеданса описывается соотношением (1).

Из формулы (1) следует, что модуль ( $\rho$ ) и фаза ( $\varphi$ ) импеданса СРЕ могут быть представлены в виде соотношений:

$$j = \frac{\rho}{2}h, \quad (3)$$

$$r = s\omega^{-h}. \quad (4)$$

Сопоставление выражений (3) и (4) приводит к заключению, что значения  $h_1$  и  $h_2$ , вычисленные из экспериментальных данных по формулам

$$h_1 = \frac{2}{p} \operatorname{arctg} \frac{\operatorname{Im} Z}{\operatorname{Re} Z}, \quad (5)$$

$$\ln r = \operatorname{const} - h_2 \ln w, \quad (6)$$

должны совпадать. В этом случае исследуемая система будет представлять собой СРЕ.

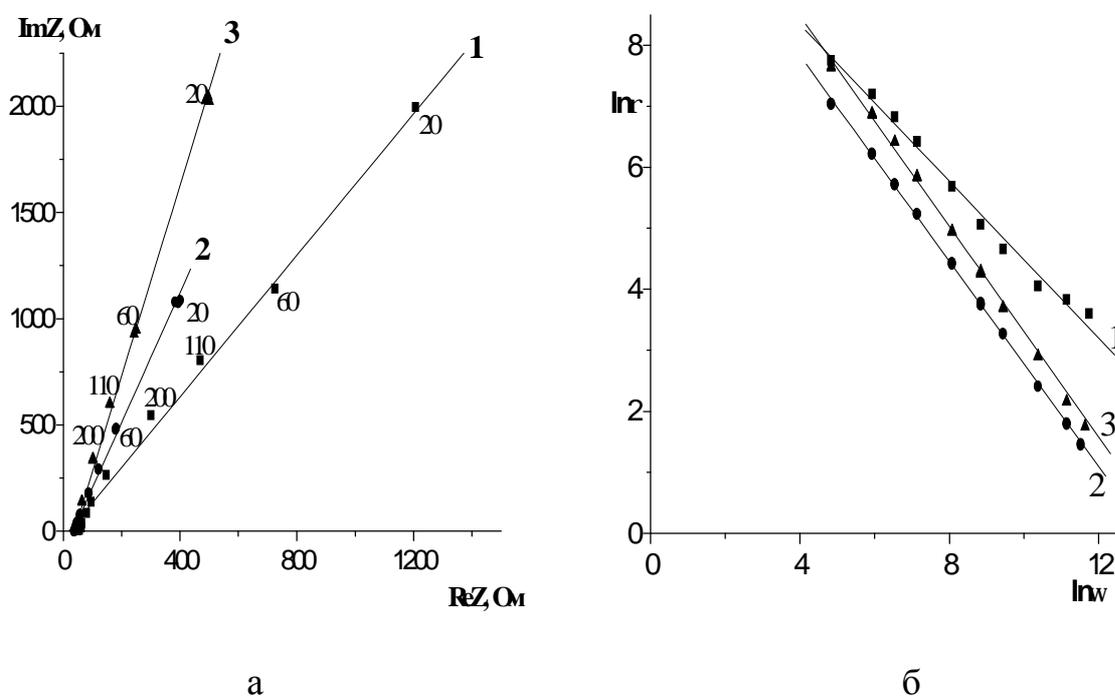


Рис. 1. Частотная зависимость импеданса вольфрамового электрода после его анодной поляризации в растворах: 1 – 1 М NaCl + вода; 2 – 1 М NaCl + 1 М МЭА + вода; 3 – 1 М NaCl + 6 М МЭА + вода: а – в координатах Найквиста (цифрами отмечены частоты переменного тока, Гц); б – в координатах Боде

На рис. 1, б приведены частотные зависимости импеданса изученных нами систем вольфрам – раствор в виде графических диаграмм Боде. Линейность этих зависимостей в широком диапазоне изменения частоты свидетельствует о выполнимости критериального соотношения (6). Таким образом, система вольфрам – водно-органический раствор хлорида натрия может моделироваться элементом постоянной фазы.

Значения параметров  $h_1$  и  $h_2$ , рассчитанные по соотношениям (5) и (6) на основе экспериментальных результатов (рис. 1, а и б соответственно), приведены в табл. 1. Как видно, соответствующие величины  $h_1$  и  $h_2$  отличаются друг от друга не более, чем на 5 %.

Таблица 1

Влияние состава раствора на морфологию поверхности вольфрама  
(пояснения в тексте)

| Раствор            | $h_1$ | $h_2$ | $h_{cp.}$ | $d_f$ | $R_z$ , мкм |
|--------------------|-------|-------|-----------|-------|-------------|
| 1 М NaCl           | 0,655 | 0,637 | 0,646     | 2,548 | 2,80        |
| 1 М NaCl + 1 М МЭА | 0,799 | 0,830 | 0,815     | 2,227 | 0,38        |
| 1 М NaCl + 6 М МЭА | 0,860 | 0,869 | 0,865     | 2,156 | 0,18        |

Исходя из средних (между  $h_1$  и  $h_2$ ) значений, были рассчитаны [по формуле (2)] величины фрактальной размерности  $d_f$  поверхности вольфрама, соответствующие различной концентрации моноэтаноламина в рабочем растворе (табл. 1). Приведенные результаты свидетельствуют о том, что при увеличении содержания МЭА фрактальная размерность поверхности металла снижается, т.е. степень растравливания поверхности уменьшается.

Полученные данные качественно подтверждаются видом соответствующих профилограмм (рис. 2), а также результатами измерения высоты микронеровностей ( $R_z$ ) на поверхности вольфрама после его анодной обработки в растворах с различным содержанием моноэтаноламина [13].

Другим удобным объектом, на котором может быть опробован описанный выше метод определения фрактальной размерности, является пассивное серебро. При обычных температурах этот металл устойчив в водных растворах серной кислоты вследствие образования на его поверхно-

сти пассивирующей пленки. Повышение температуры ведет к возрастанию скорости коррозионного процесса.

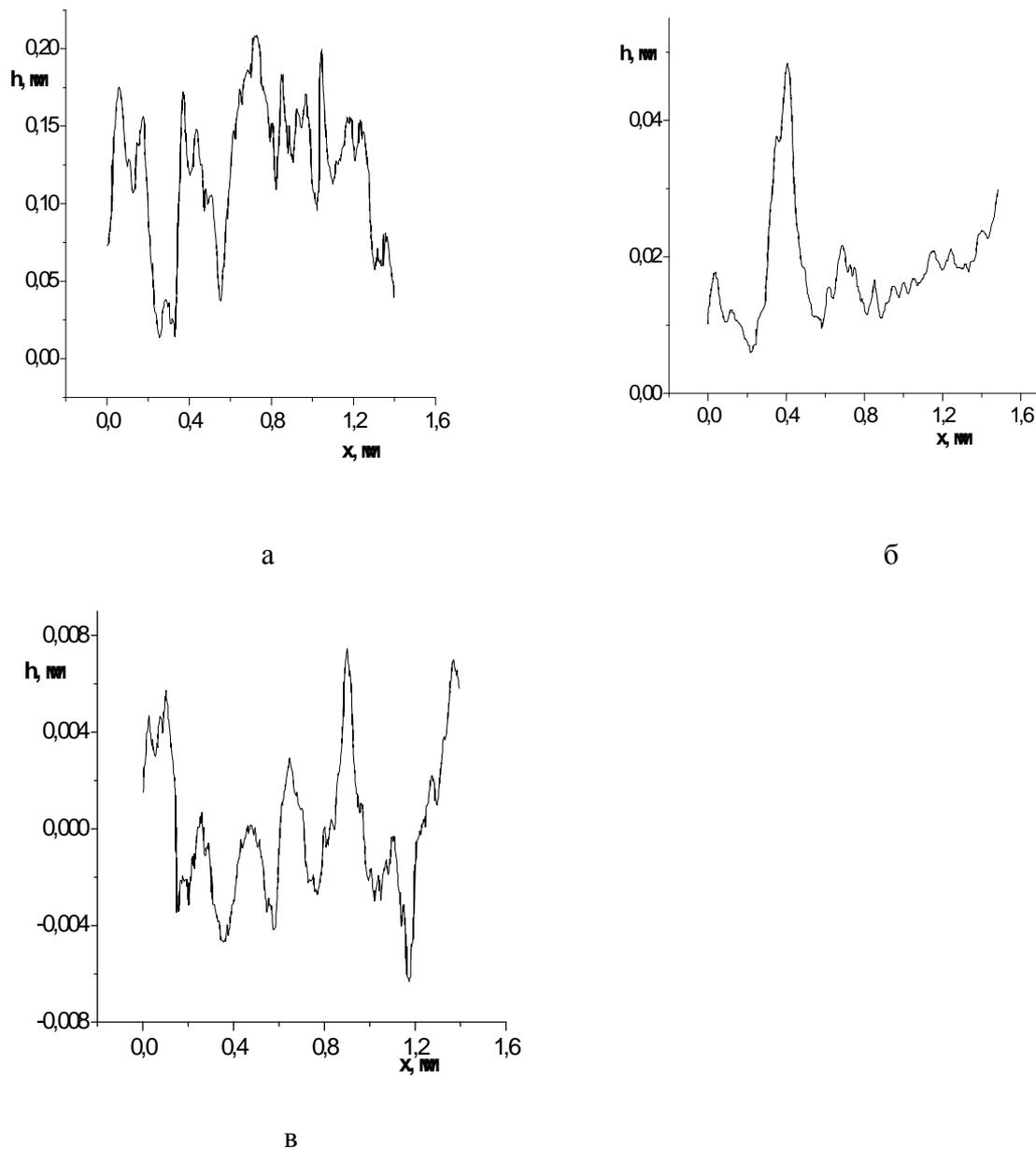


Рис. 2. Профилограммы поверхности вольфрамового электрода после его анодной поляризации в растворах:

а – 1 М NaCl + вода; б - 1 М NaCl + 1 М МЭА + вода; в - 1 М NaCl+ 6 М МЭА + вода

Представляет интерес исследование тенденций в изменении морфологии поверхности серебра при различных временах экспозиции и концентрации растворов  $H_2SO_4$ .

В работе [15] для специально подготовленной поверхности металла (травление в азотной кислоте) получены спектры электродного импеданса в интервале частот переменного тока от 0,3 до 1 кГц. Анализ полученных данных показывает, что во всех исследованных случаях реактивная составляющая импеданса ( $\text{Im}Z$ ) линейно зависит от активной ( $\text{Re}Z$ ) (рис. 3, а). После вычитания сопротивления раствора электролита, которое может быть найдено экстраполяцией на бесконечно большую частоту, имеет место пропорциональность величин  $\text{Im}Z$  и  $\text{Re}Z$ . Кроме того, как видно из рис. 3, б, графические диаграммы Боде ( $\ln r - \ln w$ ) линейны в широком интервале изменения частоты переменного тока. Характер представленных графиков  $\text{Im}Z - \text{Re}Z$  и  $\ln r - \ln w$  позволяет предположить, что граница раздела пленка-раствор моделируется элементом постоянной фазы, а частотная зависимость импеданса описывается соотношением (1).

Результаты, полученные из экспериментальных данных (рис. 3), представлены в табл. 2. Как видно, соответствующие значения  $h_1$  и  $h_2$  отличаются не более, чем на 20%. Это позволяет сделать вывод, что исследуемая система  $\text{Ag} - \text{H}_2\text{SO}_4$  в широком интервале частот ведет себя как СРЕ, и рассчитать значения фрактальной размерности  $d_f$  для различных условий протекания коррозионного процесса (в качестве  $h$  [формула (2)] были выбраны средние между  $h_1$  и  $h_2$ ).

Необходимо отметить, что обработка серебряного электрода в азотной кислоте приводит к существенному развитию его поверхности, что должно найти свое отражение в величине фрактальной размерности. При этом значение  $d_f$  может приближаться к максимально возможному, равному 3.

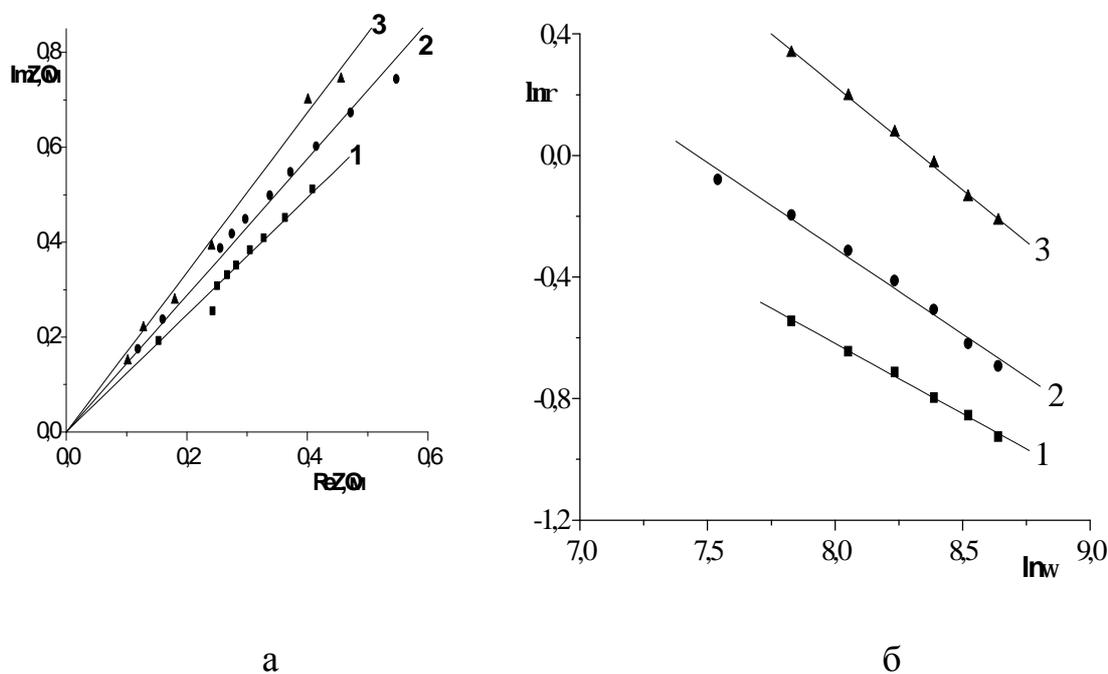


Рис. 3. Параметры электродного импеданса серебра в 2 М серной кислоте в координатах Найквиста (а) и в координатах Бode (б) в зависимости от времени экспозиции: 1 - 0,33 ч, 2 - 4 ч, 3 - 48 ч

Как видно из табл. 2, поверхность серебра через 20 минут экспозиции в 2-7 М серной кислоте достаточно развита (величина  $d_f$  составляет 2,70-2,80). Длительная выдержка образцов в этих растворах приводит к значительному снижению фрактальной размерности (до 2,36-2,63 после 48 часов экспозиции). Приведенные данные свидетельствуют о постепенном сглаживании поверхности серебра, по-видимому, вследствие заполнения микропор, образованных при травлении в  $\text{HNO}_3$ , продуктами коррозии.

Наряду с моделированием электрохимического импеданса, методы фрактальной геометрии могут быть использованы при интерпретации результатов, полученных в ходе исследования кинетики различных диффузионно контролируемых процессов. Эффективность применения этих подходов ярко проявляется в тех случаях, когда поверхность электрода энергетически неоднородна.

Таблица 2

Влияние концентрации серной кислоты и времени экспозиции образцов на морфологию поверхности серебра (пояснения в тексте)

| Концентрация H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , моль/л | <i>t</i> , ч | <i>h</i> <sub>1</sub> | <i>h</i> <sub>2</sub> | <i>h</i> <sub>ср.</sub> | <i>d</i> <sub>г</sub> |
|--|--------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
| 2  | 0,33         | 0,57                  | 0,54                  | 0,555                   | 2,80                  |
|  | 4            | 0,61                  | 0,73                  | 0,67                    | 2,49                  |
|  | 24           | 0,65                  | 0,79                  | 0,72                    | 2,40                  |
|  | 48           | 0,65                  | 0,74                  | 0,70                    | 2,43                  |
| 4  | 0,33         | 0,62                  | 0,54                  | 0,58                    | 2,72                  |
|  | 4            | 0,67                  | 0,59                  | 0,63                    | 2,59                  |
|  | 24           | 0,61                  | 0,61                  | 0,61                    | 2,64                  |
|  | 48           | 0,62                  | 0,61                  | 0,615                   | 2,63                  |
| 5  | 0,33         | 0,65                  | 0,49                  | 0,57                    | 2,76                  |
|  | 4            | 0,63                  | 0,57                  | 0,60                    | 2,68                  |
|  | 24           | 0,67                  | 0,60                  | 0,635                   | 2,58                  |
|  | 48           | 0,70                  | 0,68                  | 0,69                    | 2,45                  |
| 7  | 0,33         | 0,52                  | 0,65                  | 0,585                   | 2,72                  |
|  | 4            | 0,53                  | 0,67                  | 0,60                    | 2,68                  |
|  | 24           | 0,58                  | 0,66                  | 0,62                    | 2,60                  |
|  | 48           | 0,74                  | 0,73                  | 0,735                   | 2,36                  |

В настоящее время для установления основных закономерностей электрохимического поведения металлов, в частности, изучается релаксация тока после скачкообразного изменения потенциала (хроноамперометрия). Использование данного метода позволяет получить информацию о природе лимитирующей стадии, о законе роста пассивирующей пленки и т.д. Для этого результаты экспериментальных измерений сопоставляются с выводами существующих теоретических моделей. Так, если зависимость ток (*j*) – время (*t*) линеаризуется в координатах  $j - \tau^{-1/2}$ , то делается вывод о диффузионном характере кинетических ограничений [16].

Однако, как установлено в работах [17, 18], в которых исследовалось анодное растворение никеля, эта зависимость может иметь и более сложный вид. В частности, периоду монотонного уменьшения тока во времени

может предшествовать область так называемого “автокаталитического эффекта” [18], когда после короткого спада тока имеет место его самопроизвольное увеличение. Причины этого явления, по-видимому, кроются в энергетической неоднородности поверхности металла и, как следствие, в образовании поверхностных адсорбционных комплексов с диаметрально противоположными функциями (стимулирующей и ингибирующей) [19].

Наличие участков с различной электрохимической активностью вносит неопределенность в значения экспериментально определяемых кинетических параметров и существенно осложняет теоретическое описание процессов диффузионного массопереноса. Как отмечено в обзоре [20], точное решение подобных задач обычно заменяется анализом упрощенных моделей. Один из таких подходов, по нашему мнению, может базироваться на предположении, что энергетическая неоднородность поверхности металла носит фрактальный характер. Упомянутый выше ковер Серпинского, который образуется путем “вырезания” по некоторому алгоритму участков из геометрической плоскости, по-видимому, можно рассматривать как своеобразную модель поверхности металла, состоящей из активных и пассивных (в электрохимическом отношении) областей.

В работах [21-23] получены результаты, обобщающие некоторые известные уравнения диффузионного переноса (Коттреля, Левича и т.д.) в случае фрактальной поверхности электрода. При этом установлены соотношения, связывающие экспериментально измеряемые параметры электрохимического процесса с фрактальной размерностью  $d_f$ . В частности, в работе [21] показано, что если поверхность электрода энергетически неоднородна и эта неоднородность носит фрактальный характер, то релаксация тока после скачкообразного изменения потенциала описывается уравнением:

$$j(t) \sim t^{-a}, \quad (7)$$

где

$$a = \frac{D_f - 1}{2}. \quad (8)$$

Из сопоставления формулы (7) и коттрелевской зависимости  $j \sim \tau^{-1/2}$  следует, что в случае фрактального характера поверхности электрода скорость электрохимического процесса снижается медленнее, чем это имеет место при однородной поверхности. Причиной такого замедления является возникновение тангенциальных диффузионных потоков, которые частично компенсируют изменение (во времени) перпендикулярных концентрационных градиентов. Ниже приводятся экспериментальные данные по потенциостатическому растворению никеля в водно-спиртовых растворах хлорида натрия (рис. 4) и описывается попытка их анализа на основе подходов фрактальной геометрии.

Как видно из рисунков, независимо от природы органического компонента в ходе электрохимического процесса имеет место “автокаталитический эффект”. Причем величина тока в максимуме снижается с ростом концентрации спирта (рис. 4, а).

Представление экспериментальных данных в координатах  $\lg j - \lg t$  показывает, что данная зависимость имеет излом при  $\tau = \tau_{cr}$ . (вставка на рис. 4, б). При  $\tau > \tau_{cr}$  кривые ток – время линеаризуются в координатах  $j - \tau^{-1/2}$ . Это означает, что в этом временном интервале кинетика процесса растворения никеля в водно-органических средах подчиняется теории нестационарной диффузии [16]. В интервале  $\tau_{max} < \tau < \tau_{cr}$ . (где  $\tau_{max}$  – момент времени, соответствующий максимуму на  $j(\tau)$  - кривой) диффузионное уменьшение тока сопровождается затуханием “автокаталитического эффекта”, и, как следствие этого, линейности в координатах  $j - \tau^{-1/2}$  не наблюдается. По-видимому, в этот период (как и при  $\tau < \tau_{max}$ ) существенную роль играет энергетическая неоднородность поверхности.

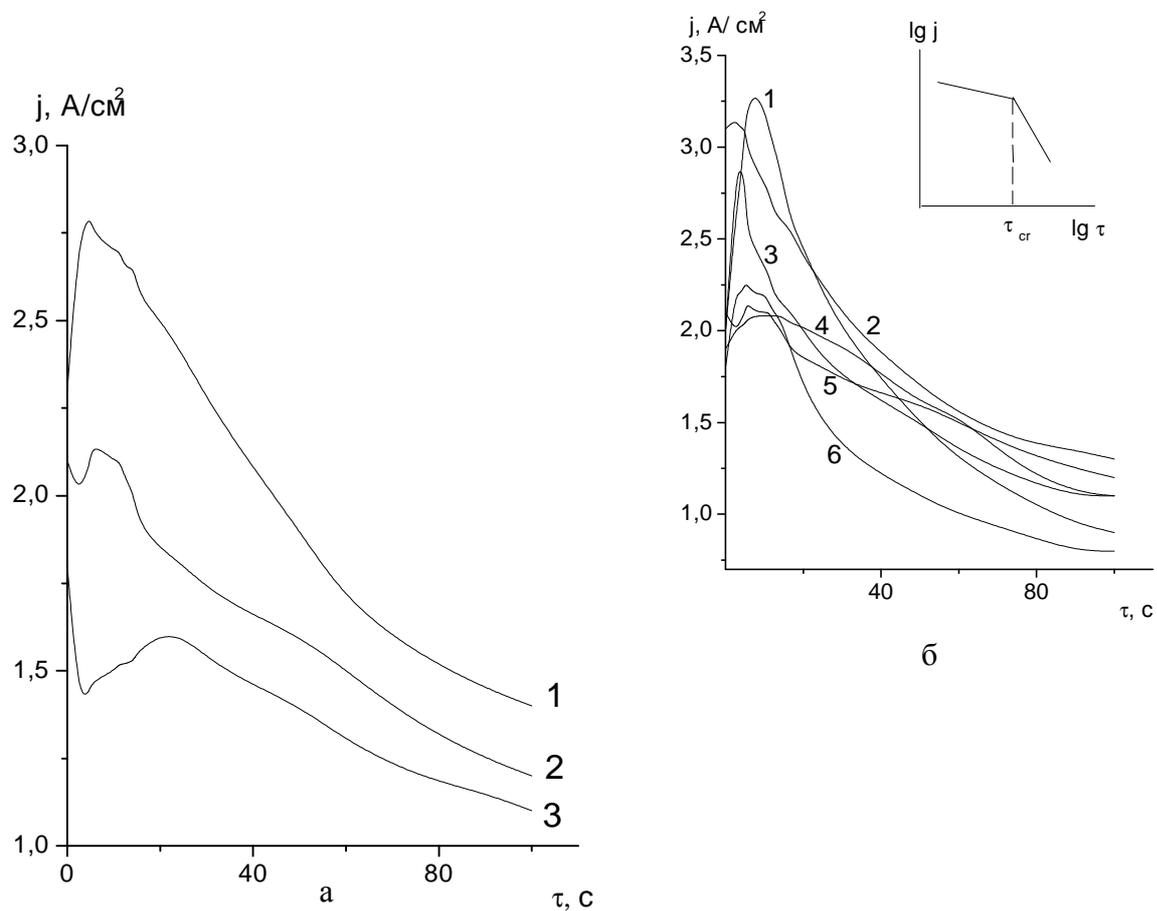


Рис.4. Хроноамперограммы анодного растворения никеля:  
 а - в системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{Gl} - \text{NaCl}$  (1 моль/л) при различной концентрации спирта, моль/л:  
 1 (1); 3 (2); 5 (3);  
 б - в системах  $\text{H}_2\text{O} - \text{ROH}$  (3 моль/л) –  $\text{NaCl}$  (1 моль/л),  $\text{ROH}$ :  
 $\text{PrOH}$  (1);  $\text{MeOH}$  (2);  $i\text{-PrOH}$  (3);  $\text{EG}$  (4);  $\text{Gl}$  (5);  $\text{EtOH}$  (6).  
 На вставке схематично представлена хроноамперограмма в логарифмических координатах

Исходя из предположения о фрактальном характере энергетической неоднородности и основываясь на соотношениях (7)-(8), данные хроноамперометрического эксперимента были представлены в логарифмическом масштабе во временном диапазоне  $\tau_{max} < \tau < \tau_{cr}$ . Установлено, что полученные зависимости  $\lg j - \lg t$  имеют линейный характер. (Коэффициенты корреляции составляют  $0,954 \div 0,997$ ). Это позволило определить величины параметров  $\alpha$  и  $d_f$  (табл. 3) с достаточной степенью надежности. Тот факт, что  $d_f$  принимает значения в интервале от 1 до 2, свидетельствует о том, что скорость процесса растворения никеля снижается во времени в соответствии с “фрактальной” зависимостью (7). Полученный результат согласуется с представлениями об энергетической неоднородности поверхности металла, наполняя эту модель конкретным содержанием.

Как видно из табл. 3, фрактальная размерность зависит от состава среды. Это обусловлено тем, что в соответствии с представлениями о непосредственном участии компонентов раствора в электрохимическом процессе [19] распределение стимулирующих и ингибирующих комплексов на границе раздела фаз (активных и неактивных участков) определяется природой спирта и его концентрацией.

Таблица 3

Влияние природы и концентрации спирта  
на фрактальную размерность поверхности никелевого электрода

| Концентрация спирта, моль/л | Фрактальная размерность $d_f$ |      |      |        |      |      |
|-----------------------------|-------------------------------|------|------|--------|------|------|
|                             | MeOH                          | EtOH | PrOH | i-PrOH | EG   | Gl   |
| 1                           | 1,34                          | *    | *    | 1,44   | 1,40 | 1,26 |
| 3                           | 1,46                          | 1,55 | *    | 1,52   | 1,23 | 1,35 |
| 4                           | **                            | **   | 1,30 | 1,38   | **   | **   |
| 5                           | 1,64                          | 1,47 | **   | 1,32   | 1,22 | 1,48 |

\*Фрактальные свойства не проявляются; \*\* опыты не проводились

Влияние природы и концентрации спирта на величину  $t_{cr}$ .

| Концентрация спирта, моль/л | $t_{cr}$ , с |      |      |        |      |      |
|-----------------------------|--------------|------|------|--------|------|------|
|                             | MeOH         | EtOH | PrOH | i-PrOH | EG   | Gl   |
| 1                           | 25           | <5   | <5   | 23     | 25   | 28   |
| 3                           | 25           | 17   | <5   | 32     | 50   | 50   |
| 4                           | *            | *    | 25   | 35     | *    | *    |
| 5                           | >100         | 35   | *    | 42     | >100 | >100 |

\*Опыты не проводились

В рассматриваемом случае природа органического компонента влияет на характер концентрационной зависимости величины  $d_f$ . В растворах с этанолом и этиленгликолем эта зависимость убывающая, в системах с метанолом и глицерином – возрастающая, а в растворах с изопропанолом она проходит через максимум. Такая неоднозначность обусловлена тем, что фрактальная размерность по своему физическому смыслу характеризует совокупность нескольких факторов: плотность активных участков на единицу поверхности, их распределение по размерам и т.д. Перечисленные факторы зависят как от природы металла, так и от природы и концентрации компонентов раствора. В этой связи, если речь идет об описании энергетической неоднородности, правильнее было бы говорить не о “фрактальной размерности поверхности металла”, а о “фрактальной размерности межфазной границы металл – раствор”.

Необходимо отметить, что природа и концентрация компонентов влияет не только на величину  $d_f$ , но и на продолжительность временного интервала, в течение которого проявляются фрактальные свойства. Как следует из данных, приведенных в табл. 4, величина  $\tau_{cr}$  растет с увеличением концентрации органического растворителя, а ее численные значе-

ния для растворов с этиленгликолем и глицерином больше, чем для сред с одноатомными спиртами. При относительно больших временах ( $\tau > \tau_{cr.}$ ) фрактальные свойства поверхности не проявляются, электрод ведет себя как однородный, а плотность тока определяется условиями массопереноса (коэффициент диффузии, концентрация и т.д.). По-видимому, это связано с тем, что в ходе потенциостатического процесса толщина диффузионного слоя растет и достигает величины, значительно превышающей размеры неоднородностей.

Таким образом, проведенные исследования продемонстрировали возможность применения методов фрактальной геометрии при описании коррозионных и электрохимических процессов. Использование фрактальной размерности как количественной характеристики морфологии поверхности и её энергетической неоднородности способствует более глубокому пониманию роли компонентов среды в электродных реакциях.

### Библиография

1. Зельдович Я.Б., Соколов Д.Д. // Усп. физ. наук. 1985. Т. 146. С. 493.
2. Mandelbrot B. The Fractal Geometry of Nature. N. Y.: Freeman, 1983.
3. Смирнов Б.М. // Усп. физ. наук. 1986. Т. 149. С. 177.
4. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. 254 с.
5. Matsushita M. et al. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. P. 286.
6. Brady R.M., Ball R.C. // Nature. 1984. V. 309. P. 225.
7. Кошель Н.Д. // Электрохимия. 1997. Т. 33. С. 897.
8. Яблоков М.Ю. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 214.
9. Иванова В.С., Баланкин А.С., Бунин И.Ж., Оксогоев А.А. Синергетика и фракталы в материаловедении. М.: Наука, 1994. 383 с.
10. Nyikos L., Pajkossy T. // Electrochim. Acta. 1985. V. 30. P. 1533.

11. Лиу С., Каплан Т., Грей П. Фракталы в физике. М.: Мир, 1988. С. 543.
12. Носков А.В., Балмасов А.В., Козлова Н.Б., Лилин С.А. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. С. 2081.
13. Смирнова Л.В., Балмасов А.В., Румянцев Е.М. // Электрохимия. 2000. Т. 36. С. 803.
14. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б.С., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. М.: Наука. 1991. 336 с.
15. Гришина Е.П., Носков А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. С. 104.
16. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. С.110-119.
17. Попова Д.С., Скалозубов М.Ф. // Электрохимия. 1968. Т. 4. С.793.
18. Оше А.И., Ловачев В.А. // Электрохимия. 1970. Т.6. С.1419.
19. Флорианович Г.М., Лазоренко-Маневич Р.М. // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 1990. Т. 16. С. 3.
20. Филиновский В.Ю. // Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1989. Т. 29. С. 3.
21. Nyikos L., Rajkossy T. // Electrochim. Acta. 1986. V. 31. P. 1347.
22. Nyikos L., Rajkossy T. // Electrochim. Acta. 1989. V. 34. P. 181.
23. Никош Л., Пайкоши Т., Мартемьянов С.А. // Электрохимия. 1989. Т. 5. С. 1543.

## ГЛАВА VI

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

**М.В. Шмуклер**

Работы по изучению процесса анодного растворения циркония и гафния, установления механизма растворения металлов, определения технологических показателей процесса ЭХРО проводились в конце 80-х – начале 90-х годов, под непосредственным руководством Евгения Михайловича Румянцева, в лаборатории института химии растворов (ИХР РАН) и на кафедре «Технология электрохимических производств» ИГХТУ. В проведении экспериментальных исследований и в обсуждении полученных результатов принимали участие А.Ж. Бабанов, Н.А. Багровская, А.В. Балмасов, А.Д. Бочаров, А.С. Лилин, А.В. Носков, Л.Э. Шмуклер.

Эксперимент проводился при помощи стандартных методик для изучения анодного растворения металлов. К ним относятся: моделирование процесса ЭХРО в ячейке с протоком электролита, потенциостатическое и потенциодинамическое растворение металлов на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) [1], фотоэлектрическая поляризация [2] и импедансная спектроскопия [3]. К огромнейшему сожалению, полностью не удалось провести процесс ЭХРО циркония и гафния на реальном электрохимическом оборудовании, хотя некоторые пробы по обработке металлов, для предложенных ниже электролитов были проведены на копирувальном станке ЭХО-1 ПС.

# 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭХРО МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ТИТАНА

## 1.1. Металлы подгруппы титана

Титан и металлы его подгруппы (цирконий, гафний) относятся к вентильным металлам. На их поверхности всегда существует оксидная пленка. Характерным свойством вентильных металлов является способность образовывать при анодной поляризации защитную оксидную пленку с высоким сопротивлением.

Цирконий, благодаря удачному сочетанию физических характеристик и механических свойств, коррозионной стойкости в большинстве сред, применяемых в качестве теплоносителей в ядерных реакторах, нашел широкое применение в ядерной энергетике [4, 5].

Чистый (99,98 %) цирконий не растворяется в соляной кислоте. Стандартный потенциал циркония составляет  $\varphi_{\text{Zr/Zr}^{4+}} = -1,53$  В. Стационарный потенциал циркония в хлоридном растворе неустойчив:  $\varphi_{\text{ст}} = -0,5$  В, и время его установления достаточно велико. Следовательно, в обычных условиях, исследователи имеют дело не с циркониевым электродом, а с системой  $\text{Zr} / \text{ZrO}_2 / \text{раствор}$ .

Гафний является постоянным спутником циркония в его минералах. Большинство разновидностей циркония содержит более 1 % окиси гафния. То, что гафний был открыт сравнительно недавно, обусловлено чрезвычайно большим сходством химических свойств этого элемента с цирконием. Стандартный потенциал гафния составляет  $\varphi_{\text{Hf/Hf}^{4+}} = -1,70$  В.

Соединения циркония и гафния очень близки между собой по растворимости, температурам плавления и летучести.

## 1.2. Электрохимическое поведение циркония и гафния в водных и водно-органических растворах

Анодное поведение циркония при высоких плотностях тока исследовалось в работах [6 – 8]. Авторами установлено, что высокие скорости растворения металла и его сплавов могут быть достигнуты в хлоридных, бромидных и перхлоратных растворах. Механизм растворения интерпретируется авторами с позиций теории анодно-анионной активации (ААА).

Температурно-кинетическим методом показано [6, 7], что растворение циркония протекает в кинетической области и лишь вблизи предельного тока начинает контролироваться массопереносом веществ. Эффективная энергия активации, в диапазоне 0,7 – 1,1 В, составляет 46 – 72 кДж/моль и только при  $\varphi_a = 1,3$  В, вблизи критической плотности тока снижается до 12 кДж/моль, что соответствует энергии активации диффузионных процессов.

Исследования технологических параметров процесса ЭХРО циркония показали, что получить высокое качество поверхности металла в водных растворах можно лишь при высоких концентрациях галогенидов и плотностях тока.

В работе [9] проведены исследования высокоскоростного анодного растворения циркония в водно-пропанольных растворах хлорида натрия. Установлено, что вблизи потенциала активации, лимитирующей стадией анодного растворения металла является диффузия ионов в поверхностной пленке, при увеличении потенциала наблюдается переход в режим смешанной кинетики.

Электрохимические свойства гафния изучены в работах [10, 11]. Авторами установлено, что при потенциалах, превышающих равновесный потенциал оксидного электрода, на гафнии имеет место необратимый процесс роста оксидной пленки. Скорость коррозии гафниевого электрода

мала, однако в работе [10] отмечено, что при определенных условиях (потенциал, температура, состав электролита) наблюдается скорость увеличения локальной коррозии. В работе [11] обнаружено существенное влияние ионов  $\text{Cl}^-$  на коррозионный процесс. В изученной области потенциалов, анодные реакции переноса заряда заторможены, а при катодной поляризации наблюдается интенсивное выделение водорода.

В работе [12] изучена скорость растворения гафния в растворах соляной кислоты, показано, что она определяется главным образом оксидной пленкой и практически не зависит от концентрации электролита.

В работе [13] проведено исследование пассивного поведения гафния в водных растворах в интервале pH 0 – 10. Отмечено, что в водных средах, гафний корродирует намного медленнее, чем другие вентильные металлы.

Авторы большинства работ находят много общего в электрохимическом поведении циркония и гафния.

### **1.3. Водно-органические электролиты для ЭХРО**

Одним из важнейших элементов анодного электрохимического формообразования является состав применяемого электролита [14]. От состава электролита зависят пределы возможности повышения скорости анодного растворения металла, что, в первую очередь, связано со способностью электролита устранять явление анодной пассивности, препятствующей растворению, обеспечивать высокую растворимость продуктов анодных реакций.

Для получения высоких технологических показателей процесса необходимо, чтобы:

- в электролите практически не протекали побочные реакции, снижающие выход по току;
- растворение анода происходило только в зоне обработки;

- на всех участках обрабатываемой поверхности протекал расчетный ток.

При подборе состава электролита необходимо учитывать следующее [15, 16]:

- содержащиеся в растворе электролита анионы и катионы должны хорошо диссоциировать в любых комбинациях, при соблюдении этого требования электролит обладает высокой электропроводностью;

- потенциал материала электрода-инструмента (ЭИ) должен быть более положителен, чем потенциал осаждения катионов, что препятствует их осаждению на ЭИ;

- необходимо наличие в электролите активирующих анионов, разрушающих, под действием тока, поверхностно-оксидные пленки, что обеспечивает высокую производительность процесса;

- сродство компонентов обрабатываемого сплава к анионам электролита и их сродство к кислороду должны быть близки между собой, это обеспечивает высокое качество поверхности и точность обработки;

- обеспечение в ходе реакции в электролите перехода продукта реакции анодного растворения в нерастворимое состояние, что дает возможность постоянно удалять продукты обработки из раствора.

Следует отметить, что подбор состава и концентрации электролита при ЭХРО, в основном, всегда носил эмпирический характер.

В середине 80-х годов заметно расширились исследования в области электрохимии неводных и водно-органических растворов. Использование данных электролитов при ЭХРО открывало новые перспективы в электрохимической технологии [17].

При выборе неводных растворителей в качестве компонента раствора электролита обычно руководствуются следующими требованиями [17]:

- высокая растворимость в них неорганических солей (обеспечение достаточно высокой электропроводности растворов);
- устойчивость к окислительно-восстановительным воздействиям;
- нетоксичность и доступность;
- хорошая смешиваемость с водой;
- высокая диэлектрическая проницаемость, пониженная вязкость, что должно способствовать достижению высоких скоростей обработки.

На основании данных требований рекомендовано [18, 19] использовать для приготовления электролитов на основе неводных растворителей следующие классы соединений:

- группа алифатических соединений: спирты, аминоспирты, эфироспирты, амины, эфиры многоатомных спиртов, кетоны, амиды;
- группа карбоциклических соединений (как алифатические, так и ароматические): амины, альдегиды, ароматические углеводороды, циклопиридины.

Из органических растворителей, применяемых в качестве основы электролитов для ЭХРО, наиболее перспективен этиленгликоль [19 – 21].

В начале 90-х годов в ИХР РАН были проведены единичные опыты по анодному растворению металлов с применением в качестве электролита смеси одно- и многоатомных спиртов [22]. Полученные результаты показали перспективность использования данных систем и дали новый толчок к исследованию влияния органических растворителей на технологические показатели процесса ЭХРО.

Вообще, здесь будет уместно сказать, что систематические исследования водно-спиртовых смесей были начаты сотрудниками в Ивановском химико-технологическом институте в середине 60-х годов. Первоочередной целью этих исследований было выявление структуры смесей и изучение свойств растворов от структуры водно-спиртовых растворов.

В работе [23] отмечается, что в водно-спиртовых системах можно выделить, по крайней мере, три области структур: структуру воды, структуру водно-спиртовых смесей и структуру чистых спиртов.

В работах [24-26] изучена термохимия растворения неорганических солей в водно-спиртовых смесях при различных температурах. Отмечено, что температурные измерения в интервале 25 – 70 °С оказывают более сильное влияние на структуру воды, чем на структуру органического растворителя. Сделан вывод о том, что в ряду одноатомный спирт – этиленгликоль – глицерин самое сильное воздействие на структуру воды оказывает глицерин, а самое слабое – одноатомный спирт.

Исследование влияния нескольких органических растворителей на структуру водно-спиртовой смеси показывает, что большее влияние также оказывают многоатомные спирты (в частности глицерин) [27, 28].

Исходя из вышесказанного представлялось целесообразным провести исследование влияния свойств водно-спиртовых растворов электролитов и изменение структуры смесей на анодное поведение металлов.

## **2. ВЛИЯНИЕ АНИОННОГО СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ПЛОТНОСТЯХ ТОКА**

С целью определения основы электролита, позволяющей сохранять его высокую электропроводность, были проведены опыты по поляризации циркония и гафния в потенциодинамическом режиме в водных растворах различных солей (рис. 1).

В растворе хлорида натрия от начала поляризации до потенциала анодно-анионной активации, на поверхности анода никаких видимых изменений не происходит. Со сдвигом потенциала в положительную сторону, ток изменяется незначительно. При достижении потенциала ААА, ко-

торый в 1 М растворе NaCl для циркония и гафния составляет 0,4 – 0,5 В,

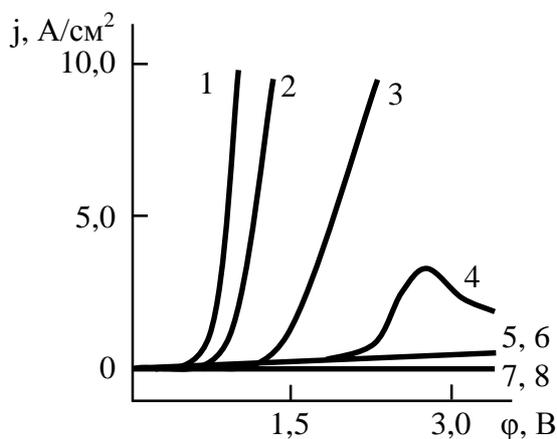


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые на цирконии (1, 3-6) и гафнии (2, 7, 8) в водных растворах электролитов:

1, 2 – 1 М NaCl; 5, 7 – 2 М NaNO<sub>3</sub>;

3 – 2 М NaClO<sub>4</sub>; 6, 8 – 2 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

4 – 2 М NaClO<sub>3</sub>;

T = 298 R;  $n_{ВДЭ}$  = 1500 об/мин; скорость раз-  
вертки потенциала 0,05 В/с.

ток резко возрастает.

Поверхность обоих металлов после снятия поляризационной кривой в растворе NaCl неровная, серая, на гафнии образуется легкоудаляемая черная пленка.

В 2 М растворе NaClO<sub>4</sub> величина тока также начинает изменяться со сдвигом потенциала в положительную сторону лишь после достижения

потенциала ААА, который для циркониевого электрода составляет примерно 1,5 В. После поляризации в данном растворе на поверхности металла образуется черная рыхлая пленка.

В растворах NaNO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при поляризации системы до потенциала, равного 8,0 В, активации не наблюдается. Увеличение тока с ростом потенциала незначительно. Визуальные наблюдения изменения цвета поверхности электродов говорят о росте на них оксидной пленки. На цирконии образуются плотные пленки золотисто-коричневого цвета, на гафнии, в подобных растворах, образуются зеркальные пленки голубоватого отлива. Процесс растворения металлов в нитратных и сульфатных растворах протекает в режиме анодирования.

Подобным образом ведет себя цирконий и в насыщенном растворе NaF, т.е. в этом растворе тоже не наблюдается активации процесса анодного растворения, на поверхности металла образуется пленка белой соли.

В 2 М растворе  $\text{NaClO}_3$  активация циркониевого электрода происходит при потенциале порядка 2,4 В, то есть анион  $\text{ClO}_3^-$  обладает меньшей активирующей способностью на цирконий по сравнению с анионами  $\text{Cl}^-$  и  $\text{ClO}_4^-$ . После активации на поверхности металла хорошо видна темно-серая пленка с отдельными питтингами.

Из вышеизложенного видно, что анион  $\text{Cl}^-$  обладает наибольшей активирующей способностью на цирконий и гафний, по сравнению с другими изученными анионами. Скорость анодного растворения в растворах  $\text{NaCl}$  выше, чем в других водных электролитах, исходя из этого в дальнейшем в работе в качестве соли использовался, именно, хлорид натрия.

### **3.ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ В ВОДНЫХ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Для определения точности копирования и количественной оценки рассеивающей способности электролитов использовали логарифмический индекс рассеяния (ЛИР). Для его определения получали экспериментальную зависимость величины съема металла от межэлектродного зазора (МЭЗ). По значениям ЛИР можно оценить рассеивающую способность электролитов и влияние отдельно действующих факторов процесса на ее величину.

Для характеристики качества поверхности металлов после обработки определяли отклонение величины неровностей от базового профиля ( $R_z$ , мкм) исследуемого электрода.

Локализация процесса электрохимического растворения циркония и гафния в водных растворах хлорида натрия сравнительно невелика и существенно ухудшается с ростом концентрации соли (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость ЛИР при высокоскоростном анодном растворении циркония и гафния от концентрации хлорида натрия

| Металл   | Значения ЛИР при концентрации хлорида натрия, моль/л |           |           |           |
|----------|--|-----------|-----------|-----------|
|          | 1,0  | 1,5       | 2,0       | 2,5       |
| Цирконий | 2,72±0,05  | 2,93±0,03 | 3,10±0,05 | 3,71±0,05 |
| Гафний   | 3,20±0,03  | 3,42±0,04 | 3,52±0,07 | 3,74±0,09 |

Введение алифатического спирта в водный электролит, как правило, незначительно повышает локализацию процесса электрохимического растворения (табл. 2). В качестве органических добавок были использованы изопропиловый спирт (ИПС), этиленгликоль (ЭГ) и глицерин (Г).

Таблица 2

Зависимость ЛИР при высокоскоростном анодном растворении циркония и гафния в водно-спиртовых растворах электролитов от концентрации хлорида натрия

| Металл | Состав электролита      | Значения ЛИР при концентрации хлорида натрия, моль/л |           |           |           |
|--------|-------------------------|--|-----------|-----------|-----------|
|        |                         | 1,0  | 1,5       | 2,0       | 2,5       |
| Zr     | H <sub>2</sub> O-3М ИПС | 2,39±0,03  | 2,51±0,03 | 3,00±0,03 | 3,39±0,04 |
| Hf     |                         | 2,53±0,04  | 2,68±0,03 | 2,96±0,03 | 3,43±0,05 |
| Zr     | H <sub>2</sub> O-7М ИПС | 2,14±0,02  | *         | *         | *         |
| Hf     |                         | 2,03±0,03  | *         | *         | *         |
| Zr     | H <sub>2</sub> O-3М ЭГ  | 2,26±0,03  | 2,34±0,05 | 2,83±0,04 | 3,24±0,03 |
| Hf     |                         | 2,20±0,03  | 2,31±0,06 | 2,87±0,03 | 3,26±0,04 |
| Zr     | H <sub>2</sub> O-7М ЭГ  | 2,07±0,03  | 2,30±0,03 | 2,66±0,04 | 3,11±0,03 |
| Hf     |                         | 1,98±0,03  | 2,25±0,03 | 2,74±0,04 | 2,98±0,03 |
| Zr     | H <sub>2</sub> O-3М Г   | 2,21±0,03  | 2,14±0,03 | 2,18±0,02 | 2,31±0,04 |
| Hf     |                         | 2,12±0,04  | 2,13±0,04 | 2,49±0,05 | 2,28±0,03 |
| Zr     | H <sub>2</sub> O-7М Г   | 2,03±0,04  | 2,09±0,03 | 2,11±0,04 | 2,22±0,04 |
| Hf     |                         | 1,96±0,03  | 2,10±0,05 | 2,27±0,04 | 2,23±0,03 |

\* Система расслаивается на спиртовую и водную фракции.

Следует отметить, что степень локализации процесса растворения возрастает с ростом концентрации органической компоненты при постоянном содержании соли. Этот эффект особенно заметен при малом содержании хлорида натрия. Именно поэтому в дальнейшем были исследованы

водно-спиртовые растворы с концентрацией NaCl 1 моль/л. Из данных табл. 2 также видно, что некоторая тенденция к снижению величины ЛИР наблюдается в ряду изопропиловый спирт – этиленгликоль – глицерин, т.е. при переходе от одноосновного спирта к трехосновному.

Значительное увеличение локализации процесса анодного растворения циркония и гафния происходит при применении электролитов, содержащих смесь органических растворителей (ОР) (электролит типа  $H_2O - OP_1 - OP_2 - NaCl$ , где  $OP_1$  – изопропиловый спирт,  $OP_2$  – этиленгликоль или глицерин).

Из данных, представленных в табл. 3, видно, что локализация процесса электрохимического растворения циркония и гафния в электролитах подобного типа возрастает как при увеличении концентрации одного из органических компонентов раствора, так и при увеличении содержания в электролите обоих органических растворителей.

Таблица 3

Зависимость ЛИР при высокоскоростном анодном растворении циркония и гафния от соотношения концентрации одно- и многоатомных спиртов в 1 М водно-спиртовых растворах NaCl

| Металл | Концентрация ИПС, моль/л | ОР <sub>2</sub> | Значения ЛИР при концентрации многоатомного спирта, моль/л |           |           |           |
|--------|--------------------------|-----------------|--|-----------|-----------|-----------|
|        |                          |                 | 1,0  | 2,0       | 3,0       | 6,0       |
| Zr     | 1,0                      | ЭГ              | 2,47±0,03  | -         | 2,21±0,03 | -         |
| Hf     |                          |                 | 2,25±0,03  | 2,04±0,03 | 1,94±0,02 | -         |
| Zr     | 2,0                      |                 | 2,32±0,04  | 2,18±0,04 | 2,08±0,03 | -         |
| Hf     |                          |                 | 2,19±0,04  | 2,13±0,03 | 1,91±0,03 | -         |
| Zr     | 3,0                      |                 | 2,20±0,03  | 2,17±0,03 | 2,03±0,04 | 1,97±0,03 |
| Hf     |                          |                 | 2,05±0,04  | 1,96±0,03 | 1,86±0,03 | 1,83±0,04 |
| Zr     | 1,0                      | Г               | 2,20±0,02  | -         | 2,12±0,05 | -         |
| Hf     |                          |                 | 2,18±0,03  | 1,97±0,03 | 1,86±0,04 | -         |
| Zr     | 2,0                      |                 | 2,14±0,04  | 2,06±0,03 | 2,00±0,04 | -         |
| Hf     |                          |                 | 2,08±0,04  | 1,91±0,04 | 1,85±0,03 | -         |
| Zr     | 3,0                      |                 | 2,05±0,02  | 1,96±0,03 | 1,82±0,03 | -         |
| Hf     |                          |                 | 2,00±0,03  | 1,82±0,03 | 1,74±0,03 | -         |

Были изучены следующие смеси органических растворителей: изо-пропиловый спирт – этиленгликоль и изопропиловый спирт – глицерин. Применение смеси этиленгликоль – глицерин не рекомендуется из-за трудностей в прокачке вязкого электролита через узкий МЭЗ.

Как известно, степень локализации процесса ЭХРО определяется двумя факторами: электропроводностью межэлектродной среды и зависимостью выхода по току от плотности тока [29]. Для нашего случая выход по току во всех исследованных растворах электролитов всегда был близок к 100 %. Таким образом, основным фактором, определяющим локализацию процесса обработки циркония и гафния в водно-спиртовых растворах хлорида натрия, является электропроводность. Значения величин удельной электропроводности электролитов при температуре 25 °С приведены в табл. 4. Кроме того, были определены значения кинематической вязкости и рассчитаны коэффициенты диффузии водно-органических систем [30] (табл. 5).

Таблица 4

Удельная электропроводность исследуемых растворов электролитов, См/м ( $C_{\text{NaCl}} = 1,0$  моль/л)

| Концентрация ИПС, моль/л | Многоатомный спирт | Значения удельной электропроводности при концентрации многоатомного спирта, моль/л |      |      |      |      |
|--------------------------|--------------------|--|------|------|------|------|
|                          |                    | 0,0  | 1,0  | 2,0  | 3,0  | 4,0  |
| 0,0                      | ЭГ                 | 8,44   | -    | -    | 5,59 | 3,86 |
| 1,0                      |                    | -  | 5,85 | -    | 4,64 | -    |
| 2,0                      |                    | -  | -    | -    | 3,52 | -    |
| 3,0                      |                    | 4,58   | 3,80 | 3,38 | 2,95 | 2,00 |
| 6,0                      |                    | 2,47   | -    | -    | -    | -    |
| 0,0                      | Г                  | -  | -    | -    | 5,87 | 2,17 |
| 1,0                      |                    | -  | 5,40 | -    | 4,71 | -    |
| 2,0                      |                    | -  | -    | -    | 3,59 | -    |
| 3,0                      |                    | -  | 3,67 | -    | 3,02 | -    |

Кинематическая вязкость и коэффициенты диффузии ионов в системах  $\text{H}_2\text{O} - 3 \text{ M OP} - 1 \text{ M NaCl}$ 

| Органический растворитель | $\nu \cdot 10^2, \text{ см}^2/\text{с}$ | $2D_1 D_{\text{эфф}}^{-1/3} \cdot 10^3, \text{ см}^{4/3}/\text{с}^{2/3}$ |
|---------------------------|---|--|
| Изопропиловый спирт       | 2,198                                   | 0,994  |
| Этиленгликоль             | 1,443                                   | 1,051  |
| Глицерин                  | 1,953                                   | 1,029  |

В системах с меньшей вязкостью получены более высокие коэффициенты диффузии, т.е. следует ожидать, что большую электропроводность будут иметь электролиты с этиленгликолем, а меньшую электролиты, содержащие изопропиловый спирт.

На основании исследований локализирующей способности растворов электролитов был предложен электролит состава, моль/л:

|                     |            |
|---------------------|------------|
| NaCl                | 1,0 ;      |
| Изопропиловый спирт | 3,0 ;      |
| Глицерин            | 3,0 ;      |
| Вода                | остальное, |

позволяющий улучшить локализацию процесса электрохимического формообразования циркония и гафния. Величина ЛИР в данном электролите для обоих металлов минимальна и составляет 1,82 и 1,74 для циркония и гафния, соответственно [31].

Влияние спиртовой компоненты используемых растворов на качество поверхности циркония после анодной обработки представлено данными табл. 6.

Улучшение качества обработанной поверхности при использовании водно-спиртовых растворов обусловлено образованием вязкого приэлектродного слоя, насыщенного продуктами анодного растворения металла, что способствует протеканию процесса в режиме электрополирования [32, 33]. Так как напряжение на проточной ячейке постоянно, то плотность тока на малых МЭЗ выше, что приводит к увеличению концентрации про-

дуктов растворения в прианодном слое и обуславливает снижение величины  $R_z$  с уменьшением зазора.

Таблица 6

Качество поверхности циркония после обработки  
в водно-спиртовых растворах электролитов

| Концентрация NaCl, моль/л | Природа и концентрация спирта | Величина $R_z$ (мкм) при зазорах (мм) |      |
|---------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|------|
|                           |                               | 0,2                                   | 1,5  |
| 1                         | Водный раствор                | 2,4                                   | 5,87 |
|                           | 3 М ИПС                       | 1,18                                  | 2,18 |
|                           | 7 М ИПС                       | 1,32                                  | 3,11 |
|                           | 3 М ЭГ                        | 0,96                                  | 1,34 |
|                           | 6 М ЭГ                        | 0,72                                  | 0,90 |
|                           | 1 М Г                         | 1,68                                  | 1,30 |
|                           | 3 М Г                         | 2,87                                  | 1,65 |
| 2                         | Водный раствор                | 0,41 - 1,40                           | 5,44 |
|                           | 3 М ИПС                       | 0,58                                  | 1,68 |
|                           | 6 М ЭГ                        | 0,40                                  | 0,55 |
|                           | 6 М Г                         | 2,54                                  | 1,03 |

Поскольку вязкость растворов, содержащих глицерин, выше, то следовало ожидать большего улучшения качества поверхности обработки. Однако здесь наблюдается обратный эффект: с повышением локализации процесса, с увеличением концентрации органических компонентов электролита величина  $R_z$  увеличивается. Вероятно это связано, с одной стороны, с затруднением в прокачке вязкого электролита через узкий МЭЗ, с другой стороны, с обильным пенообразованием (около 2/3 объема электролита), что приводит к электрическому пробую в системе катод – электролит – анод [33].

Наилучшее качество поверхности циркония и гафния наблюдается в растворах, содержащих смесь изопропилового спирта и этиленгликоля. Величина  $R_z$  для металлов составляет здесь 0,63 и 0,70 мкм, соответственно, при величине МЭЗ 0,2 мм. Для улучшения качества обработанной поверхности, при сохранении удовлетворительной производительности про-

цесса и локализации анодного растворения циркония и гафния предложен электролит состава [34], моль/л:

|                     |            |
|---------------------|------------|
| NaCl                | 1,0 ;      |
| Изопропиловый спирт | 3,0 ;      |
| Этиленгликоль       | 6,0 ;      |
| Вода                | остальное. |

Таким образом, было экспериментально показано, что применение в качестве раствора электролита водно-органической смеси двух растворителей позволяет повысить локализацию процесса анодного растворения и улучшить качество обработанной поверхности циркония и гафния.

#### **4. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Механизм анодного растворения циркония и гафния во всех изученных растворах электролитов практически идентичен, поэтому хотелось бы обратить внимание на отдельные особенности анодного поведения металлов в растворах, содержащих одноатомные, многоатомные спирты, а также их смесь.

##### **4.1. Анодное поведение циркония в водно-изопропанольных растворах хлорида натрия**

Анодные потенциодинамические поляризационные кривые циркониевого электрода приведены на рис. 2. В электролитах, содержащих небольшие количества спирта (до 1,5 М), как и в водном растворе, анодное растворение циркония протекает с малой поляризуемостью. При увеличении концентрации изопропилового спирта ход кривых несколько изменяется. При концентрации органической компоненты 6 М на кривой появляется область пассивации. Причем величина плотности тока на этом участке линейно зависит от квадратного корня из скорости вращения электрода,

что характерно для процессов, лимитирующей стадией которых является

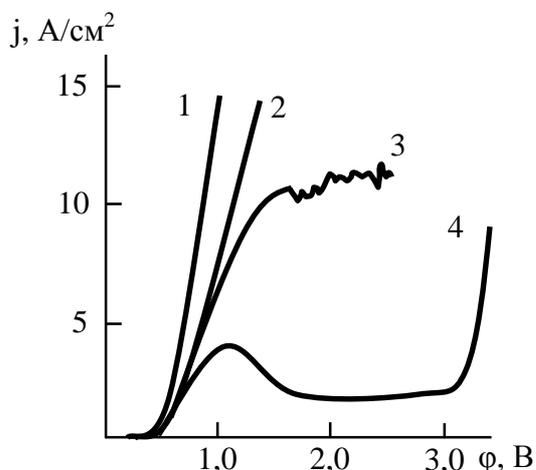


Рис. 2. Анодные потенциодинамические поляризационные кривые на цирконии в растворах, содержащих 1 М хлорида натрия и различное количество ИПС (М): 1 – 0; 2 – 1,5; 3 – 3,0; 4 – 6,0.  $T = 298 \text{ К}$ ,  $n_{\text{ВДЭ}} = 1500 \text{ об/мин}$ , скорость развертки потенциала  $0,05 \text{ В/с}$

диффузия в растворе [35].

Такого рода зависимость обусловлена эффектом солевой пассивации, которая наступает в результате насыщения прианодного слоя продуктами анодного растворения металла. При увеличении содержания спирта в электролите растворимость солей уменьшается, что облегчает переход металла в пассивное состояние.

Повышение температуры электролита способствует увеличению анодной плотности тока. Величины эффективной энергии активации, рассчитанные температурно-кинетическим методом, проходят через макси-

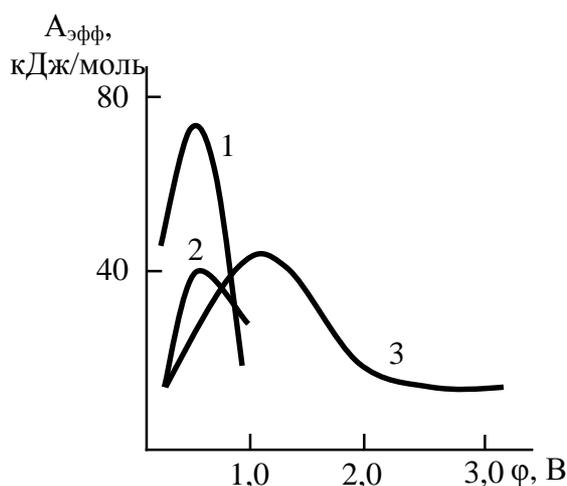


Рис. 3. Зависимость эффективной энергии активации процесса растворения циркония от потенциала анода.

Электролит: 1 – 1 М NaCl; 2 – 1 М NaCl + 1,5 М ИПС; 3 – 1 М NaCl + 6,0 М ИПС

мум (рис. 3), величина которого в водно-органическом электролите в два раза меньше, чем в водном (45 и 77 кДж/моль, соответственно). Это свидетельствует о переходе процесса из области с кинетическим контролем, в область смешанной кинетики.

В электролите, содержащем 6 М изопропилового спирта, при потенциалах пассивации, величина

энергии активации составляет  $\sim 15 \text{ кДж/моль}$ . Это еще раз подтверждает,

что торможение процесса в этой области вызвано диффузионными ограничениями.

Следует отметить, что при потенциалах начала растворения циркония в водно-спиртовых электролитах также получены малые значения энергии активации. Однако анодная плотность тока в этой области не зависит от скорости вращения дискового электрода.

Для более детального исследования этого явления были проведены хроноамперометрические измерения в потенциостатическом режиме. Изучение кривых ток – время показало, что в координатах  $j-1/\sqrt{t}$  как при высоких анодных потенциалах, так и при потенциалах начала растворения металла, они имеют линейную зависимость (рис. 4).

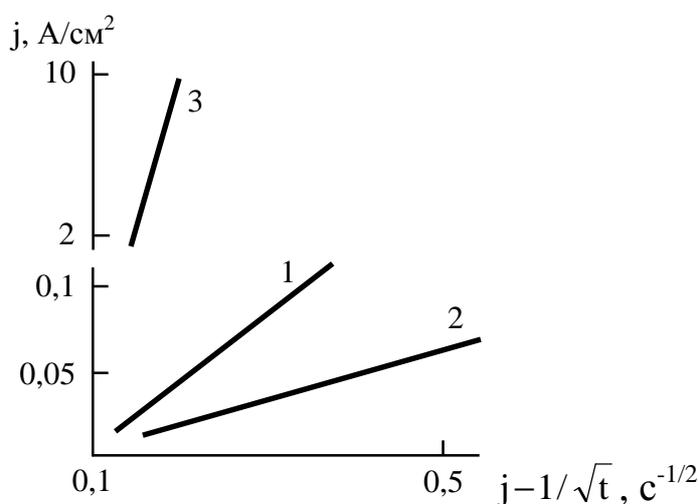


Рис. 4. Зависимость  $j-1/\sqrt{t}$  для циркония при потенциалах 0,2 (1 и 2); 1,6 (3) В. Электролит: 1 – 1 М NaCl + 1,5 М ИПС; 2, 3 – 1 М NaCl + 6,0 М ИПС

Это позволило предположить, что лимитирующей стадией в области потенциалов начала растворения циркония является массоперенос в поверхностной пленке.

Данные, полученные методом фотоэлектрополяризации, показали наличие поверхностных нестехиометрических полупроводниковых

пленок на цирконии во всех исследованных условиях. Пленка на металле дает фотоответ отрицательного знака, что свидетельствует об отклонении ее состава от стехиометрического в сторону избытка металла (рис. 5).

Для исследования свойств пленки был использован метод импедансной спектроскопии. Проведение импедансных измерений системы металл

– пленка – электролит в фоновом растворе (0,5 М  $K_2SO_4$ ) без поляризации позволило исключить влияние приэлектродного слоя электролита.

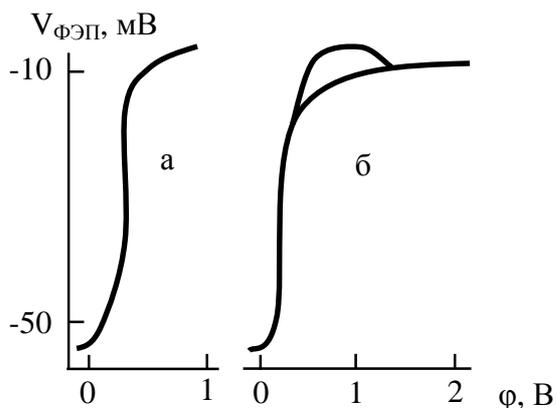


Рис. 5. Зависимость амплитуды фотоответа от потенциала циркониевого электрода. Электролит: 1 М NaCl + 1,5 М ИПС (а); 1 М NaCl + 6,0 М ИПС (б)

Вид годографа импеданса (рис. 6) показывает, что одним из важных параметров является диффузионный импеданс Варбурга. Эквивалентная схема изучаемой системы с учетом наиболее значимых параметров подробно описана в работах О.И. Невского.

Характеристики поверхностной пленки, сформированной в

водно-спиртовом электролите, приведены в табл. 7.

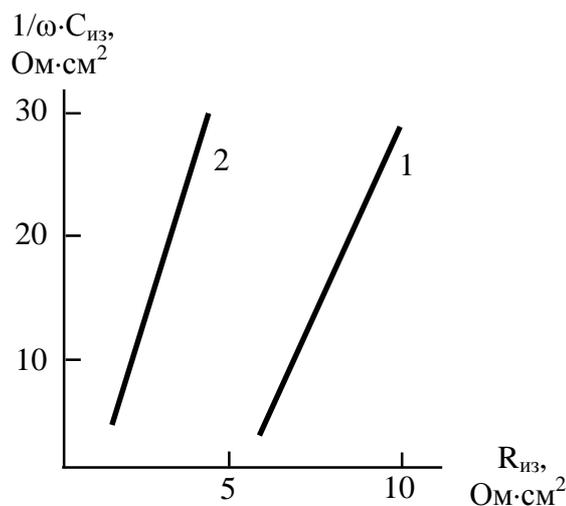


Рис. 6. Годограф системы металл – пленка – электролит для циркония после обработки в растворе 1 М NaCl + 6,0 М ИПС.

Потенциал, В: 1 – 0,3; 2 – 1,6

Таблица 7

Характеристики поверхностной пленки, сформированной при анодном растворении циркония в электролите, содержащем 1 М NaCl + 6 М ИПС + вода

| Потенциал,<br>В | C <sub>1</sub>      | C <sub>2</sub> | W,<br>Ом·см <sup>2</sup> ·с <sup>-1/2</sup> |
|-----------------|---------------------|----------------|---|
|                 | мкФ/см <sup>2</sup> |                |   |
| 0,3             | 8,8                 | 8,3            | 1446  |
| 0,8             | 3,2                 | 5,7            | 472   |
| 1,6             | 3,9                 | 3,0            | 4197  |

Максимальные значения импеданса Варбурга получаются при потенциалах начала растворения и в области предельных токов. Как было показано выше, именно в этой области наблюдаются диффузионные ограничения процесса растворения – при малых потенциалах в поверхностной пленке, при больших – в растворе. Однако поскольку импедансные измерения проводились после снятия поляризации в фоновом электролите, массоперенос в растворе не мог влиять на величину W. Следовательно, в области предельных токов на цирконии формируется поверхностная пленка с повышенным сопротивлением катионному переносу. Совместное влияние такой пленки и замедленного транспорта в растворе способствует протеканию процесса анодного растворения в режиме электрополирования.

## 4.2. Анодное поведение циркония в электролитах, содержащих этиленгликоль

Скорость анодного растворения в водно-органических электролитах, содержащих этиленгликоль, при равных условиях выше, чем в содержащих изопропиловый спирт, но ниже, чем в водном растворе хлорида натрия. При удвоении концентрации ЭГ (с 3 до 6 М) скорость снижается еще в 2,5 раза, а при таком же увеличении концентрации ИПС в 4 раза.

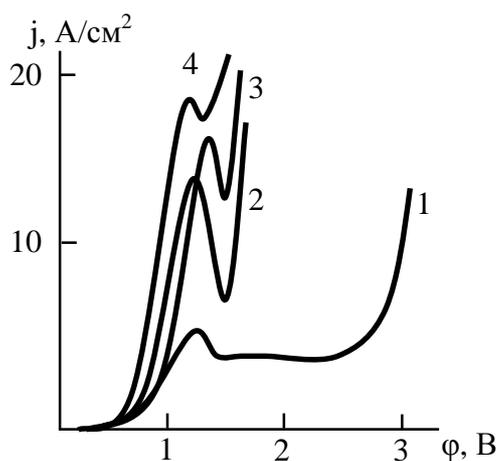


Рис. 7. Влияние частоты вращения циркониевого дискового электрода на его поляризуемость в электролите 1 М NaCl + 3 М ЭГ ( $n_{ВДЭ}$ , об/мин): 1 – 540; 2 – 960; 3 – 1500; 4 – 2160.  $T = 298$  К

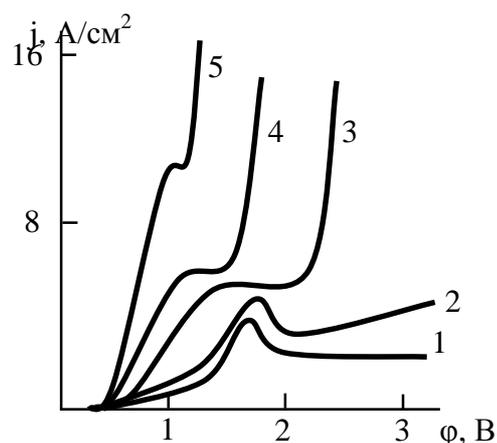


Рис. 8. Влияние частоты вращения циркониевого дискового электрода на его поляризуемость в электролите 1 М NaCl + 6 М ЭГ ( $n_{ВДЭ}$ , об/мин): 1 – 540; 2 – 960; 3 – 1500; 4 – 2160; 5 – 2940.  $T = 298$  К

В водно-органических растворах пассивирующее действие обычно приписывают воде, присутствие которой приводит к образованию оксидов. В данном случае уменьшение содержания воды приводит к снижению плотности тока. Форма же поляризационной кривой и возрастание тока при повышении частоты вращения дискового электрода (рис. 7, 8) свидетельствуют не об истинной пассивации циркония, а о достижении предельного тока растворения, вызванного ограниченной растворимостью хлорида циркония в спиртах. Растворимость хлоридов металлов в водно-изопропанольных растворах ниже, чем в этиленгликолевых, а соединения оксихлоридов металла с одноатомными спиртами менее устойчивы, чем с

многоатомными. Все это объясняет, почему ИПС снижает предельную

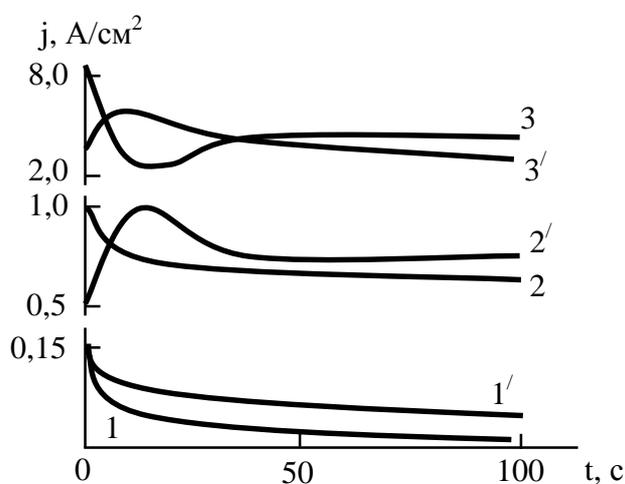


Рис. 9. Хроноамперограммы анодного растворения циркониевого вращающегося дискового электрода ( $T = 298 \text{ K}$ ,  $n_{\text{ВДЭ}} = 1500 \text{ об/мин}$ ) в электролитах, содержащих ЭГ (М): 1-3 – 3; 1'-3' – 6. Потенциал (В): 1, 1' - 0,2; 2, 2' - 0,6; 3, 3' - 1,6

скорость анодного растворения циркония сильнее, чем ЭГ [36].

Пониманию исследуемого процесса способствуют хроноамперограммы циркония, полученные в наиболее характерных областях поляризационных кривых (рис. 9), а именно: в пассивной области, ниже потенциала начала растворения (0,2 В), на активной ветви (0,6

В) и в области предельного тока (1,6 В).

При потенциале 0,2 В на аноде, как и в чисто водном растворе, идет затухающий процесс перестройки и упрочнения оксидной пленки. Этот процесс можно рассматривать, как адсорбционно-электрохимическое взаимодействие поверхностного оксида с водой, хлорид-анионами и спиртами, в результате которого слабые места воздушного оксида, растворяясь, замещаются анодным оксидом. При этом не исключено внедрение в оксид анионов или другие взаимодействия, близкие по природе к начальной стадии ионизации металла.

В целом все это ведет к постепенному углублению пассивного состояния с соответствующим медленным затуханием анодного процесса. Кривые этого затухания более или менее удовлетворительно (с рассчитанными коэффициентами выборочной корреляции 0,93 – 0,95) спрямляются в функциональных координатах  $j - 1/\sqrt{t}$ , причем полученные таким образом прямые пересекают ось абсцисс при экстраполяции в 0 (т.е. при  $t \rightarrow \infty$ ).

Подобным образом в той или иной мере спрямляются, как известно, кривые скорости или электродного тока, наблюдаемые в процессах формирования тех или иных измененных слоев на поверхности твердых тел.

В сочетании с полным отсутствием зависимости описанного спада в наших условиях от частоты вращения дискового электрода все сказанное выше однозначно показывает, что при потенциалах ниже 0,5 В мы наблюдаем только процесс анодной пассивации циркония водой, который никакими диффузионными процессами в растворе не контролируется.

Этот результат настолько обычен, что не стоил бы обсуждения, если бы не его прямое противоречие с эффективной энергией активации, которая в данной области потенциалов не превышает 20 кДж/моль, т.е. соответствует диффузионным процессам именно в водных растворах.

Таким образом, при традиционном и независимом истолковании два результата наших исследований противоречат друг другу. В самом деле, если температурно-кинетическим методом мы находим действительную энергию активации процесса, то лимитирующей стадией должен быть только диффузионный перенос ионов в растворе. Однако тогда предельный ток процесса должен быть пропорционален корню квадратному из частоты вращения дискового электрода, чего в действительности в области низких потенциалов не наблюдается. Наоборот, если скорость процесса от вращения электрода не зависит, то энергия активации не может по порядку величины соответствовать энергии межмолекулярных связей в жидкой воде.

Данное прямое противоречие разрешается однозначно, если учесть, что условия проводимых экспериментов полностью согласуются с исходными положениями теории вращающегося дискового электрода, но не удовлетворяют основному допущению, на котором основывается расчет энергии активации по уравнению Аррениуса. Это допущение состоит в

том, что набор потенциальных барьеров, преодолеваемых в единичном формульном превращении, от температуры, во всяком случае, не зависит. Таким образом, абсолютным цифрам «эффективной» энергии активации, находимой температурно-кинетическим методом, самостоятельного значения придавать нельзя. Однако факт ее изменений все-таки можно считать признаком каких-то изменений в механизме процесса.

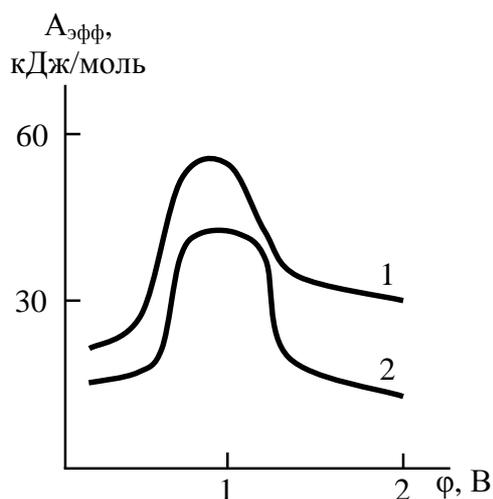


Рис. 10. Эффективная энергия активации анодного растворения циркония как функция потенциала.  
 Электролиты: 1 – 1 М NaCl + 3 М ЭГ;  
 2 – 1М NaCl + 6 М ЭГ

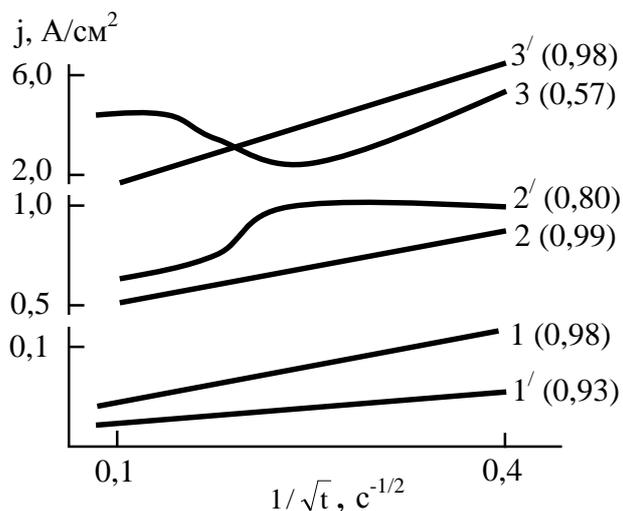


Рис. 11. Хроноамперограммы анодного растворения циркониевого вращающегося дискового электрода ( $T = 298$  К,  $n_{вдэ} = 1500$  об/мин) в электролитах, содержащих ЭГ (М): 1-3 – 3; 1'-3' – 6. Потенциал (В): 1, 1' – 0,2; 2, 2' – 0,6; 3, 3' – 1,6. Цифры в скобках – коэффициенты выборочной корреляции

На потенциалы в интервале 0,6 – 0,8 В приходится максимум «эффективной» энергии активации исследуемого процесса (рис. 10), и примерно в этой области при высокой частоте вращения электрода круче всего растет плотность тока на поляризационных кривых. Здесь же меняет свой характер хроноамперограмма раствора с содержанием этиленгликоля 6 М, теряющая линейность в координатах  $j-1/\sqrt{t}$  (рис. 11). Все это позволяет считать, что наблюдаемый рост плотности тока в этой области потенциалов является в значительной мере результатом депассивации циркония под действием растущей концентрации хлоридов, а энергия актива-

ции этого процесса, параллельного растворения, косвенно влияет на эффективную энергию активации.

С дальнейшим повышением анодного потенциала достигается предельный диффузионный ток растворения депассивированного циркония. В случае минимальной скорости вращения электрода плато этого предельного тока выражено очень четко.

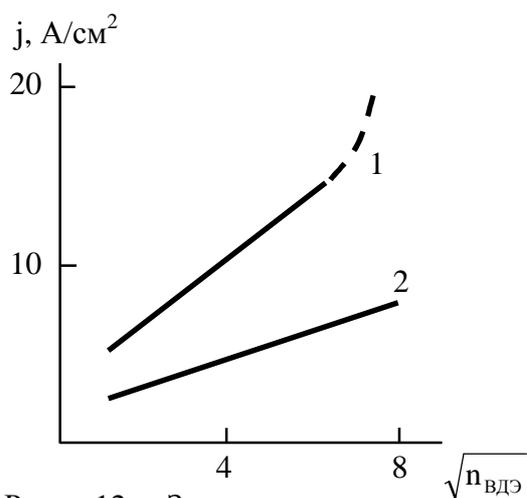


Рис. 12. Зависимость предельного анодного тока растворения циркония от  $\sqrt{n_{ВДЭ}}$ . Потенциал 1,6 В.  
 Электролиты: 1 – 1 М NaCl + 3 М ЭГ;  
 2 – 1 М NaCl + 6 М ЭГ

О диффузионном контроле анодного растворения циркония в области потенциалов выше 1,0 В свидетельствует линейная зависимость предельного тока от квадратного корня из частоты вращения дискового электрода (рис. 12), достаточно четкая в растворах, содержащих 6 М этиленгликоля, и менее определенная при меньшем содержании многоатом-

ного спирта. Таким образом, экстремальная зависимость эффективной энергии активации от потенциала действительно связана со сменой контролирующей стадии растворения циркония при увеличении анодного потенциала.

Сравнивая приведенные выше результаты, можно отметить общность механизма анодного растворения циркония в водно-спиртовых растворах хлорида натрия, содержащих как одноатомный, так и многоатомный спирт. Менее высокий потенциал анодной активации и более высокая скорость растворения в растворах, содержащих этиленгликоль вместо изопропилового спирта, могут быть связаны с большей сольватирующей способностью первого из них. В то же время, будучи значительно более вязким, чем ИПС, ЭГ способствует повышению вязкости приэлектродного

слоя в области высоких плотностей анодного тока, что является предпосылкой улучшения качества электрополированной поверхности.

### 4.3. Анодное поведение гафния в электролитах, содержащих смесь одноатомного и многоатомного спиртов

На кривых анодной поляризации гафния в растворах, содержащих, помимо воды и хлорида натрия, изопропиловый спирт и глицерин, можно выделить две характерные области (рис. 13). Вплоть до потенциала активации металла анодная плотность тока с усилением поляризации повышается незначительно, а затем резко растет.

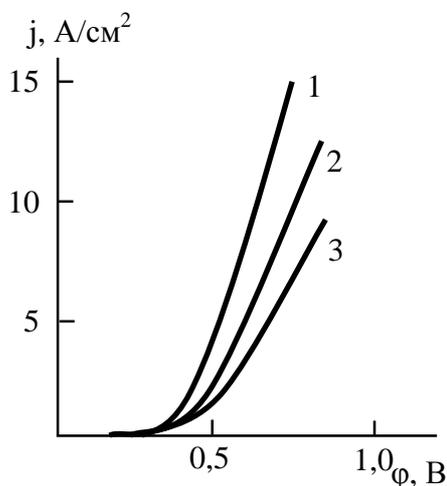


Рис. 13. Кривые анодной потенциодинамической поляризации гафниевого вращающегося дискового электрода.  $T = 298 \text{ K}$ ;  $n_{\text{ВДЭ}} = 1500 \text{ об/мин}$ . Электролиты:  
 1 – 1 М NaCl + 1 М ИПС + 1 М Г;  
 2 – 1 М NaCl + 2 М ИПС + 2 М Г;  
 3 – 1 М NaCl + 3 М ИПС + 3 М Г

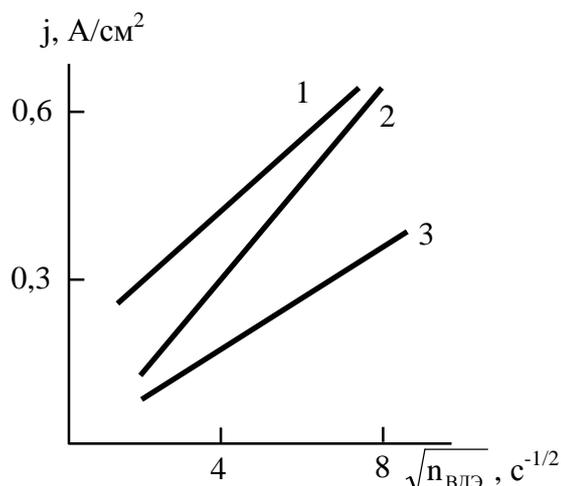


Рис. 14. Зависимость анодного тока растворения гафния от  $\sqrt{n_{\text{ВДЭ}}}$ . Потенциал 0,4 В. Электролиты:  
 1 – 1 М NaCl + 1 М ИПС + 1 М Г;  
 2 – 1 М NaCl + 2 М ИПС + 2 М Г;  
 3 – 1 М NaCl + 3 М ИПС + 3 М Г

Для характеристики этих областей поляризационных кривых были построены зависимости плотности анодного тока от корня квадратного из скорости вращения дискового электрода при  $\phi = 0,4 \text{ В}$  – первая область (рис. 14) и при  $\phi = 0,8 \text{ В}$  – вторая область. При малых потенциалах зависимость  $j - \sqrt{n_{\text{ВДЭ}}}$  линейна, и можно сказать, что кинетика анодной реакции в основном определяется диффузией электроактивных частиц раство-

ра. Во второй области поляризационной кривой процесс, по-видимому, протекает с кинетическим (электрохимическим) контролем, подтверждением чему служит отсутствие зависимости  $j - \sqrt{n_{\text{ВДЭ}}}$  [37].

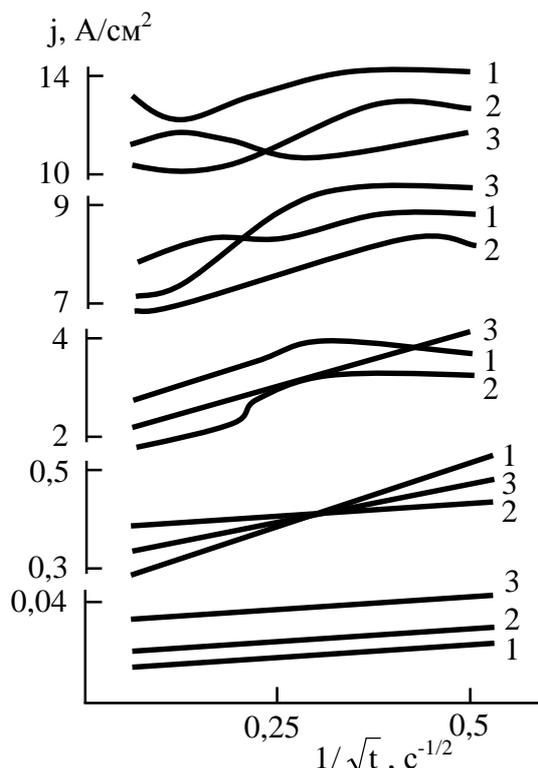


Рис. 15. Хроноамперограммы анодного растворения гафния.  $T = 298 \text{ K}$ ;  $n_{\text{ВДЭ}} = 1500 \text{ об/мин}$ . Потенциалы (В): 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0. Электролиты:  
 1 – 1 М NaCl + 1 М ИПС + 1 М Г;  
 2 – 1 М NaCl + 2 М ИПС + 2 М Г;  
 3 – 1 М NaCl + 3 М ИПС + 3 М Г

Дополнительным подтверждением справедливости высказанных соображений являются результаты хроноамперометрических исследований, представленные на рис. 15. Характер зависимости  $j - 1/\sqrt{t}$  также свидетельствует о природе лимитирующей стадии электрохимической реакции. Для первой области поляризационной кривой (в области низких потенциалов) зависимость  $j - 1/\sqrt{t}$  имеет прямолинейный характер, соответствующий диффузионной природе лимитирующей стадии. При высоких потенциалах эта зависимость нелинейна.

Можно предположить, что изменение природы лимитирующей стадии связано с изменением структуры поверхностного слоя обрабатываемого металла. При малых потенциалах происходит модифицирование (легирование) поверхностных оксидов гафния компонентами раствора, в котором проводят анодную обработку, а последующий рост скорости растворения (увеличение анодной плотности тока) объясняется тем, что сформировавшаяся на поверхности металла дефектная пленка не препятствует анодному растворению.

Подтверждением наличия пленки на поверхности гафния в процессе его анодного растворения служат данные фотоэлектрополяризационных измерений (рис. 16).

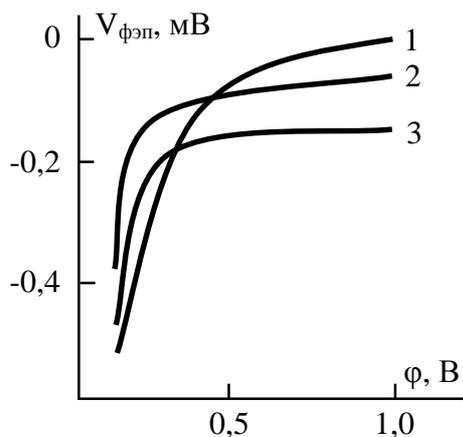


Рис. 16. Величина фото-э.д.с. при поляризации гафния как функция потенциала. Электролиты:  
 1 – 1 М NaCl + 1 М ИПС + 1 М Г;  
 2 – 1 М NaCl + 2 М ИПС + 2 М Г;  
 3 – 1 М NaCl + 3 М ИПС + 3 М Г.

При малых потенциалах фотоответ имеет отрицательный знак, свидетельствующий, что поверхностная пленка имеет проводимость  $n$  – типа. С повышением потенциала число анионных вакансий в поверхностном слое уменьшается (как и отрицательный фотоответ). Этот процесс соответствует незначительному увеличению скорости анодного растворения (первая область поляризационной

кривой). После сформирования поверхностной пленки ее дефектность практически не меняется – фотоЭДС в этой области близка к нулю с небольшими положительными или отрицательными отклонениями. Малые значения фотоЭДС позволяют предположить, что скорость реакции в этом случае определяется переносом в твердой поверхностной пленке, состав которой близок к стехиометрическому [29].

Следует отметить еще одну особенность высокоскоростного анодного растворения гафния. Зависимость скорости его растворения от температуры электролита имеет максимум (рис. 17, кривая 2). Согласно работе [7], это обусловлено изменением механизма растворения металла при повышении температуры. По-видимому, до максимума одним из основных компонентов поверхностной пленки на гафнии является высокодисперсный гидроксид  $Hf(OH)_4$ , который с повышением температуры переходит в труднорастворимый  $HfO(OH)_2$ .

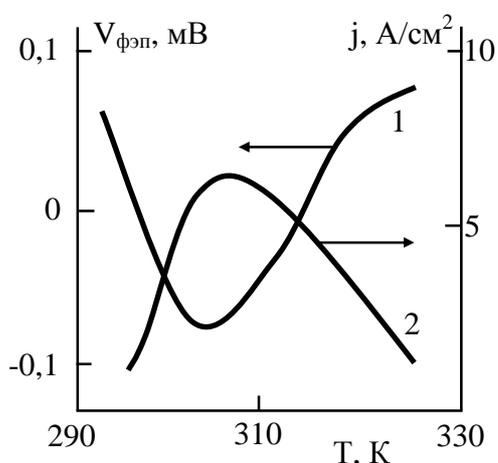


Рис. 17. Зависимость фотоЭДС (1) и анодной плотности тока (2) гафниевого анода от температуры электролита 1 М NaCl + 2 М ИПС + 2 М Г. Потенциал 0,6 В;  $n_{ВДЭ} = 1500$  об/мин

Изменение механизма анодного растворения гафния при повышении температуры, связанное с присутствием на его поверхности изменяющейся оксидной пленки, объясняет и корреляцию между температурными зависимостями скорости анодного растворения и фотоЭДС исследуемого электрода (рис. 17, кривая 1). Уменьшение отрицательной фотоЭДС после температуры

303 К свидетельствует об увеличении доли гафния в составе поверхностной пленки. Это хорошо согласуется с высказанным выше предположением, что с ростом температуры происходит превращение  $\text{Hf}(\text{OH})_4$  в  $\text{HfO}(\text{OH})_2$ , т.е. образуется соединение более богатое металлом чем  $\text{Hf}(\text{OH})_4$ .

Результаты работы свидетельствуют, что механизм анодного растворения гафния изменяется как с повышением анодного потенциала, так и температуры электролита, в котором проводится обработка. При этом в основе изменения механизма лежит изменение состава и свойств присутствующей на поверхности металла оксидной пленки.

## Библиография

1. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука, 1972. 344 с.
2. Оше Е.К., Розенфельд И.Л. Внутренний фотоэффект в электрохимических и коррозионных системах//Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. 1978, №7. С. 115 – 158.

3. Виноградов Е.И., Гришина Е.П., Невский О.И., Румянцев Е.М. Изучение электрофизических свойств поверхностных пленок на алюминии методами электронного импеданса и фотоэлектрополяризации. Иваново, 1986. Деп. в ОНИИТЭхим 9.06.86 № 841-хп-86.
4. Займановский А.С., Никулина А.В., Решетников Н.Г. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. М.: Энергоиздат, 1981. 231 с.
5. Парфенов Б.Г., Герасимов В.В., Венедиктова Г.И. Коррозия циркония и его сплавов. М.: Атомиздат, 1967. 258 с.
6. Атанасянц А.Г. Электрохимическое изготовление деталей атомных реакторов. М.: Энергоиздат, 1987. 176 с.
7. Атанасянц А.Г. Анодное поведение металлов. М.: Metallurgy, 1989. 151 с.
8. Корниенко В.А. Исследование процессов анодного растворения циркония в хлоридных растворах и электрохимическая обработка деталей машин. Дис. ... канд. техн. наук: 05.17.03. М., 1982. 185 с.
9. Балмасов А.В. Электрохимическая обработка никеля и циркония в водно-органических растворах электролитов. Дис. канд. техн. наук: 05.17.03. Иваново, 1992. 144 с.
10. Bartels Chr., Shultze J.W., Stimming U., Habib M.A. Investigations on the Electrochemical Behaviour of Hafnium / 32-nd Mett. Int. Soc. Electrochem. Dubrovnik. 1981. Extend. Abstr. V.2. P. 607 – 609.
11. Habib M.A., Bartels Chr., Shultze J.W., Stimming U. The Electrochemical Behaviour of Hafnium. Electrochim. Acta. 1982. V.27, №1. P. 129 – 140.
12. Hefny M.M., El-Basiouny M.S., Salih S.A. A Mechanism for the Corrodability of Hafnium and the Anodic Oxide Film Thereon in HCl Solutions. Electrochim. Acta. 1983. V.28, №12. P. 1811 – 1815.

13. Hornkjol S. Passive Behaviour of Hafnium. *Electrochim. Acta*. 1988. V.33, №3. P. 337 – 340.
14. Давыдов А.Д., Козак Е. Высокоскоростное электрохимическое формообразование. М.: Наука, 1990. 272 с.
15. Артамонов Б.А., Волков Ю.С., Дрожалова В.И., и др. Под ред. В.П. Смоленцева: Учеб. пособие (в 2-х т.). Т.1. Обработка материалов с применением инструмента. Электрофизические и электрохимические методы обработки материалов. М.: Высш. шк., 1983. 247 с.
16. Амитан Г.Л., Байсупов И.А., Барон Ю.М. и др. Справочник по электрохимическим и электрофизическим методам обработки. Л.: Машиностроение, 1988. 719 с.
17. Румянцев Е.М., Лилин С.А. ЭХО в неводных средах - эффективный способ обработки металлов// Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева, 1984. Т.29, №5. С. 80 – 85.
18. Филимоненко В.Н., Красильников Б.А. Электрохимическая обработка материалов в электролитах с органическими растворителями/ Всесоюзн. научн.-техн. конф. Размерная электрохимическая обработка деталей машин «ЭХО-80»: Тез. докл. Тула: ТПИ, 1980. С. 81 – 85.
19. Электродные процессы и технология размерной электрохимической обработки металлов/ Отв. ред. Ю.Н. Петров. Кишинев: Штиинца, 1980. С. 63 – 66.
20. Шац Б.З., Красильников Б.А. Обеспечение качества в машиностроении/ Тез. докл. обл. научн.-техн. конф. Новосибирск: НЭТИ, 1978. С. 88.
21. Филимоненко В.Н., Красильников Б.А. Электрохимическая обработка металлов/ Тез. докл. Новочеркасск: НПИ, 1980. С. 27.
22. Шмуклер М.В., Балмасов А.В., Лилин С.А., Румянцев Е.М. Изучение локализирующей способности водно – изопропанольно – этиленгли-

колевых и водно – изопропанольно – глицериновых хлоридных растворов при высокоскоростной анодной обработке металлов подгруппы титана. / Электронная обработка материалов. 1993. №4 С. 23 – 24.

23. Крестов Г.А., Клопов В.И. Термохимическое исследование сольватации нитратов щелочных и щелочноземельных металлов в водно-спиртовых растворах // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1966, Т.9, №1. С. 34 – 39.

24. Крестов Г.А., Клопов В.И., Колжер А.М. Теплоемкость и строение концентрированных растворов бромистого калия в смесях вода - изопропиловый спирт//Журн. структур. химии. 1975. Т.16, №2. С. 297 – 300.

25. Крестов Г.А., Егорова И.В., Чистяков Ю.В. Термохимическое исследование растворения хлорида калия в водных растворах пропиленгликоля и триэтиленгликоля при различных температурах// Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1980. Т.23, №2. С. 173 – 176.

26. Королев В.В., Егорова И.В., Крестов Г.А. Термохимия растворения хлорида калия в водных растворах глицерина при различных температурах// Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1980. Т.23, №3. С. 306 – 310.

27. Крестов Г.А., Виноградов В.И. Растворимость аргона в смесях вода – метиловый спирт – этиленгликоль и вода – метиловый спирт – глицерин //Журн. физ. химии. 1975. Т.49. Вып.3. С. 749.

28. Крестов Г.А., Егорова И.В., Сорокин В.Д. Электрохимическое исследование системы хлорид натрия – вода – метанол – этиленгликоль// Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1976. Т.19, №1. С. 49–53.

29. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Петренко В.И. и др. Электродные процессы и процессы переноса при электрохимической размерной обработке/Отв. ред. В.С. Крылов. Кишинев: Штиинца, 1983. 208 с.

30. Багровская Н.А., Шмуклер Л.Э., Лилин С.А. Физико-химические свойства водно-спиртовых растворов хлорида натрия// Журн. прикл. химии, 1996. Т.69, №6. С. 1031–1032.

31. Патент РФ. RU 2053061 6В 23Н 3/08. Электролит для электрохимической обработки/ Шмуклер М.В., Балмасов А.В., Бабанов А.Ж., Лилин С.А., Румянцев Е.М., Гончаренко Б.А. 1996. Бюл. №3.

32. Балмасов А.В., Лилин С.А., Румянцев Е.М. Влияние состава водно-спиртовых хлоридсодержащих растворов на параметры высокоскоростного анодного растворения циркония и никеля// Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т.33, №9. С. 81–84.

33. Шмуклер М.В., Балмасов А.В., Лилин С.А., Румянцев Е.М. Разработка водно-органических электролитов для высокоскоростного анодного растворения циркония// Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1994. Т.37, №10-12. С. 98 – 103.

34. Патент РФ. RU 2053062 6В 23Н 3/08. Электролит для электрохимической обработки/ Шмуклер М.В., Балмасов А.В., Бабанов А.Ж., Лилин С.А., Румянцев Е.М., Гончаренко Б.А. 1996. Бюл. №3.

35. Балмасов А.В., Лилин С.А., Румянцев Е.М. Анодное поведение циркония в хлоридных водно-изопропанольных растворах при высоких потенциалах// Электронная обработка материалов. 1993. №2. С. 26–30.

36. Лилин С.А., Балмасов А.В., Шмуклер М.В., Румянцев Е.М. Анодное поведение циркония в водно-этиленгликолевых растворах хлорида натрия// Защита металлов. 1996. Т.32, №4. С. 432 – 436.

37. Лилин С.А., Балмасов А.В., Шмуклер М.В., Румянцев Е.М. Анодное поведение гафния в водно-спиртовых растворах хлорида натрия// Защита металлов. 2000. Т.36, №3. С. 258–261.

## ГЛАВА VII

### ХИМИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ КАК ФИНИШНАЯ ОПЕРАЦИЯ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

М.Г. Донцов, А.В. Балмасов

Применение химического полирования в качестве заключительной операции в технологической цепочке изготовления деталей из титановых сплавов весьма привлекательно, особенно если имеется возможность контролировать величину съема припуска на финишную обработку, использовать не токсичные и не агрессивные растворы, проводить периодическую корректировку электролита. Именно на достижение таких условий направлены усилия авторов работ [1,2], этой же цели посвящены и настоящие исследования, представленные в основном в обобщенной форме, поскольку выявлены общие закономерности в системах “окислитель-активатор”, обычно используемых при химическом полировании титановых сплавов.

#### 1. ХИМИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ ТИТАНА: СХОДСТВА И РАЗЛИЧИЯ

Методы химического и электрохимического полирования, используемые в гальванотехнике, позволяют заменить механическое полирование, отличающееся большой трудоемкостью. В процессе механообработки происходит изменение структуры и свойств поверхности, что негативно сказывается на эксплуатационных характеристиках деталей. В отличие от механических способов обработки, электрохимическое и химическое полирование позволяют не только изменить шероховатость поверхности, но

и удалить некондиционный поверхностный слой металла, не прибегая к деформированию [1]. В процессе полирования изменяется шероховатость поверхности, которую можно оценить по величине относительной степени сглаживания:

$$W = \frac{Ra_{исх} - Ra_{к}}{Ra_{исх}} 100\%, \quad (1)$$

где  $Ra_{исх}$  и  $Ra_{к}$  – начальное и конечное значение параметра шероховатости соответственно.

В производственных условиях химическое полирование позволяет снизить шероховатость поверхности металлов до  $Ra=0,125$  мкм, а электрохимическое – до  $Ra=0,08$  мкм, при исходном параметре  $Ra=0,63-0,32$  мкм [3].

При электрохимическом полировании металлов сглаживание поверхности происходит благодаря различной скорости растворения выступов и впадин и протекает через стадию образования и растворения оксидной пленки [1,4,5]. Одной из самых характерных особенностей электрополирования является подавление структурного травления металлической поверхности, несмотря на ее физико-химическую гетерогенность [6–8], при этом процесс электрополирования занимает промежуточное положение между анодным травлением и анодным оксидированием металла.

Обычно электролиты, применяемые для электрополирования металлов, не содержат активирующих ионов (например, ионов галогенов), но при электрохимическом полировании титановых сплавов, склонных к пассивированию, возникает необходимость введения в электролит активаторов [9,10]. В кислотных растворах, содержащих HF, HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, величина электродного потенциала титана составляет -0,3 В, что обуславливает его коррозию, протекающую обычно равномерно, без локализации в точках или по границам зерен [9]. Образование оксидной пленки на по-

верхности титана происходит при наличии в растворах кислородсодержащих веществ, в том числе воды, и усиливается в присутствии сильных окислителей ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Именно поэтому большинство электролитов для электрохимического полирования титана содержат в качестве основного компонента азотную, хлорную кислоты или перекись водорода [7,8,10,11] и плавиковую кислоту, либо ее соли [3,9].

Таким образом, обязательными компонентами кислотных растворов для электрохимического полирования являются [9]:

- ионы фтора, которые обеспечивают смещение электродного потенциала в отрицательную область; при отсутствии активатора титан в смеси кислот самопассивируется.

- окислитель, который обеспечивает формирование на поверхности титана тонких оксидных пленок.

Для объяснения эффекта электрохимического и химического полирования существуют две основные модели процесса: одни исследователи придерживаются теории вязкого приэлектродного слоя, другие – образования на поверхности пассивирующей оксидной пленки.

Авторы работ [6,12,13] дают следующее объяснение процесса полирования. При химическом полировании, так же как и при электрохимическом, у поверхности обрабатываемого металла образуется слой продуктов реакции растворения. Концентрация этих веществ намного выше у поверхности, чем в объеме раствора. Вследствие этого пограничный слой имеет повышенную вязкость, что затрудняет отвод продуктов реакции. Скапливаясь преимущественно на участках микропадин, диффузионный (вязкий) слой экранирует их и тем самым создает возможность первоочередного растворения микровыступов. Отсюда следует, что скорость рас-

творения металла в случае химического полирования будет зависеть от толщины диффузионного слоя.

Теория пассивирующих слоев предполагает, что в первые секунды после погружения деталей в раствор происходит травление, освобождающее поверхность от оксидов металла, жировых и других загрязнений. Затем возникает множество коррозионных токов, обусловленных распределенными на поверхности гальваническими элементами [14]. Под влиянием местных коррозионных токов образуется пассивирующий слой, обеспечивающий выравнивание скоростей растворения различных участков поверхности. Чаще всего рабочая температура повышенная, так как при низких температурах плотность коррозионного тока оказывается недостаточной для образования пассивирующего поверхностного слоя. Такой механизм полирования характерен для растворов с высокой вязкостью. При полировании в электролитах, имеющих незначительную вязкость, процесс происходит благодаря местной смене процессов растворения и пассивации поверхности под действием окислителей. Обычно удаление металла в электролите химического полирования происходит настолько равномерно, что кристаллическая структура перестает быть видимой, хотя в первые секунды погружения имеет место лишь “травильное разъедание”. Оно продолжается лишь до того момента, пока не начнется пассивация под действием коррозионных токов.

В ряде работ приводятся данные о схожести процессов химического и электрохимического полирования, поскольку оба процесса протекают в области начала пассивации. Тегардом [15] было замечено, что в процессе химической обработки железа в растворе, содержащем щавелевую кислоту и перекись водорода, на поверхности происходит образование пленки оксидной природы под действием окислителя. Предполагается, что

скорость растворения металла определяется скоростью формирования оксидной пленки. Авторы работ [14,16] также полагают, что механизм химического и электрохимического полирования имеет общую основу, так как в первом случае вместо внешнего источника тока выступают местные коррозионные токи, способствующие созданию пассивирующего слоя, который оказывает существенное влияние на растворение металла.

Сглаживание поверхности при химическом полировании обусловлено образованием вязкого диффузионного слоя вследствие накопления продуктов реакции и пассивированием отдельных участков поверхности. Процесс можно разбить на четыре отдельных этапа:

- очищение поверхности травлением от оксидов, жировых загрязнений и др.;
- “травильное разъедание” металла и начало формирования диффузионного слоя из продуктов реакции;
- образование вязкого диффузионного слоя и формирование поверхностных пассивирующих пленок;
- стабилизация процессов растворения и роста пассивирующих пленок, обеспечивающая эффект полирования поверхности.

Глянцевание, т. е. появление блеска, при химическом полировании может быть связано с образованием на поверхности тонких пленок, которые по своей природе могут быть адсорбционными или оксидными. В работе [17] обнаружена взаимосвязь между молекулярной структурой веществ и их блескообразующей способностью. При химическом полировании железа эффективными блескообразователями являются органические соединения, склонные к ионной и координационной связи в ортоположении друг к другу, которые, образуя на поверхности металла пленки хелатных комплексных соединений, способствуют выравниванию субмикро-

рельефа. В отсутствие блескообразующих добавок, возникновение блеска объясняется появлением на металле под действием окислителя пассивирующих пленок оксидно-адсорбционной природы, подавляющих процесс травления при полировании. Авторами работы [3] показано, что вязкость раствора не влияет на степень блеска.

При химическом сглаживании микрорельефа (в отличие от субмикрорельефа) образование хелатных комплексов неэффективно. Сглаживание происходит в соответствии с диффузионно-пленочным механизмом благодаря наличию вязкого слоя. В связи с этим представляется возможность регулировать параметры процесса химического полирования, изменяя толщину вязкого слоя введением специальных веществ, в зависимости от необходимого параметра шероховатости.

На основании анализа известных растворов для различных металлов и приведенных авторами [1-3,16-19] исследований можно сформулировать некоторые общие закономерности процесса химического полирования: состав раствора и температура зависят от природы обрабатываемого металла, при этом скорость растворения должна быть достаточно высокой, а электродный потенциал системы соответствовать области начала пассивации.

Исходя из вышеприведенных данных, процесс химического полирования следует считать сходным с электрохимическим. Возникновение блеска поверхности связано с подавлением процесса травления, повышением электрохимической однородности, а сглаживание шероховатости с диффузионными явлениями и образованием оксидных пленок. Поэтому растворы для полирования металлов содержат компоненты, способствующие периодическому образованию и разрушению адсорбционных или оксидных пленок. В то же время имеются факторы, отличающие химиче-

ское полирование от электрохимического. К ним относятся катодные реакции восстановления ионов водорода и окислителя, протекающие наряду с анодной ионизацией металла, которые играют большую роль в химическом полировании.

Известно, что титан в разбавленных кислотах практически не растворяется. В растворах азотной кислоты он пассивируется. Наиболее активными по отношению к титану являются смеси плавиковой и азотной кислот [20-22]. Такие смеси обычно применяют при химическом полировании титановых сплавов.

В отечественной промышленности для химического полирования титановых сплавов используются концентрированные кислотные растворы, в основном на основе азотной, серной и плавиковой кислот, работающие при повышенных температурах [3,10,23,24], например:

|  |   |     |
|--|---|-----|
| Азотная кислота (плотностью 1,41 г/см <sup>3</sup> ) | - | 400 |
| Серная кислота (плотностью 1,84 г/см <sup>3</sup> )  | - | 400 |
| Плавиковая кислота, 40%                              | - | 200 |

или [3,10]:

|                        |   |             |
|------------------------|---|-------------|
| Плавиковая кислота     | - | 20 - 50 г/л |
| Перекись водорода, 30% | - | 600 мл/л    |

Существуют методы для химического полирования титановых сплавов с использованием металлов платиновой группы [3,10]. Однако их скорее нужно отнести к электрохимическому полированию, т. к. благодаря использованию платины, накоротко замкнутой с титаном, происходит наложение определенного потенциала на титан.

Практически во всех растворах химического полирования титана в качестве активатора содержится плавиковая кислота или фтористое соединение, которые предотвращают пассивацию поверхности и смещают

электродный потенциал в область отрицательных значений, а в качестве окислителя используется азотная кислота или перекись водорода. Такие растворы очень агрессивны и экологически опасны. Для разработки менее агрессивных составов необходимо детальное исследование электрохимического поведения титана в различных растворах.

## **2. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ НА ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ПОЛИРОВАНИИ**

Химическое полирование титана может быть использовано как в процессе предварительной подготовки деталей под гальванические покрытия, так и в качестве самостоятельной операции финишной обработки изделий из титановых сплавов. Основными компонентами растворов, традиционно применяемых для химического полирования титана, являются азотная и плавиковая кислоты. Нами был разработан новый малоагрессивный раствор для химического полирования, содержащий в качестве активатора кислый фтористый аммоний, а в качестве окислителя – солянокислый гидроксилламин

При проведении процесса химической обработки существенную роль играет соотношение концентраций активатора и окислителя.

Влияние концентраций компонентов раствора на стационарный потенциал титанового электрода представлено на рис. 1 и 2. Видно, что увеличение концентрации кислого фтористого аммония способствует активации титана (потенциал смещается в отрицательную сторону), тогда как увеличение концентрации солянокислого гидроксилламина (окислителя) вызывает смещение потенциала в положительную сторону. Таким образом, изменяя соотношение концентраций окислителя и активатора, воз-

можно достижение компромиссного потенциала поверхности, соответствующего протеканию коррозионного процесса в режиме полирования.

Следует отметить, что стационарный потенциал титанового электрода в растворе, содержащем  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  и  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , смещается в отрицательную сторону при увеличении скорости вращения дискового электрода (рис. 3).

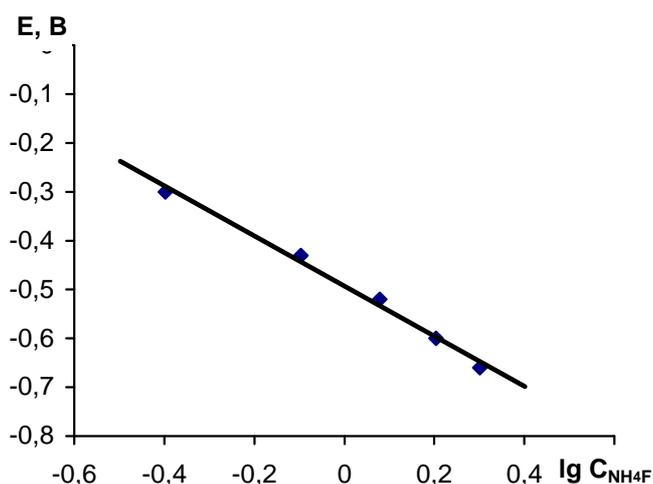


Рис. 1. Зависимость стационарного потенциала титанового электрода от концентрации  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  (концентрация  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  3,6М),  $t=25^\circ\text{C}$

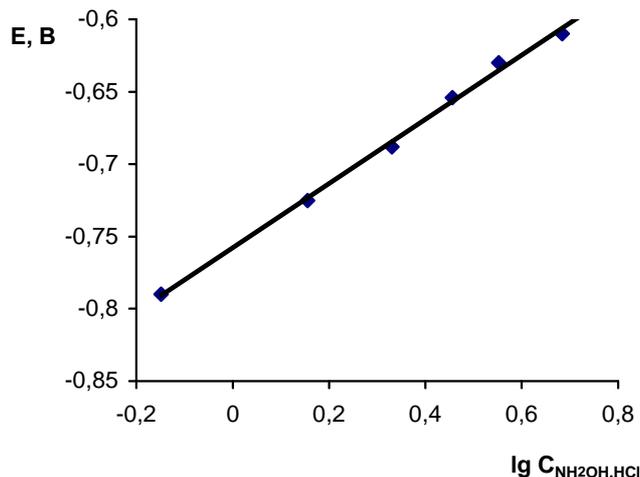


Рис. 2. Зависимость стационарного потенциала титанового электрода от концентрации  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  (концентрация  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  1,5М),  $t=25^\circ\text{C}$

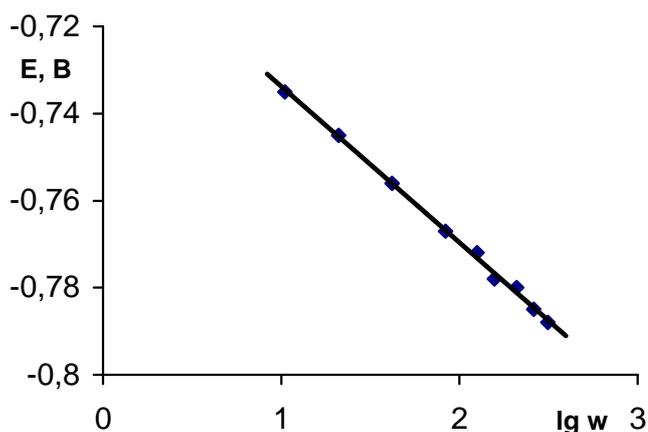


Рис. 3. Зависимость стационарного потенциала  $\text{Ti}$  электрода в растворе, содержащем 1,4М  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  и 2,9М  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  от скорости вращения дискового электрода.  $t=25^\circ\text{C}$

Такого рода зависимость коррозионного потенциала (смещение в положительную сторону с ростом концентрации окислителя и в отрицательную – с ростом скорости вращения) характерна для процессов коррозии, осложненных диффузией продуктов растворения от поверхности электрода в объем раствора.

Для сопряженного процесса



в случае, когда концентрация ионов  $M^{z+}$  в растворе близка к нулю коррозионный потенциал может быть рассчитан согласно работе [25]:

$$E_{корр} = \frac{RT}{[z+(1-a_2)n]F} \ln \frac{K_{k1}K_{k2}}{K_{a1}} - \frac{RT}{[z+(1-a_2)n]F} \ln z X_{M^{z+}} + \frac{RT}{[z+(1-a_2)n]F} \ln C_{ox}, \quad (3)$$

где  $K_{k1}$ ,  $K_{k2}$ ,  $K_{a1}$  – константы скоростей реакций (1) и (2);

$\alpha_2$  – коэффициент переноса для реакции восстановления окислителя;

$$X_{M^{z+}} = 0,62FD_{M^{z+}}^{2/3} n^{-1/6} \omega^{1/2},$$

где  $D_{M^{z+}}$  – коэффициент диффузии ионов растворяющегося металла;  $\nu$  – кинематическая вязкость раствора;  $\omega$  – циклическая частота вращения дискового электрода.

Анализируя уравнение (3), можно заметить, что если принять  $\alpha_2 = 0,5$ , то при постоянстве гидродинамических условий и  $T=298$  К:

$$E_{корр} = const + \frac{0,059}{z + 0,5n} \lg C_{ox}. \quad (4)$$

Если титан окисляется до  $Ti(IV)$ , а солянокислый гидроксилламин восстанавливается до  $NH_4^+$  по реакции:



получаем

$$E_{корр} = const + \frac{0,059}{4 + 0,5 \cdot 2} \lg C_{ox} = const + 0,012 \lg C_{ox}.$$

В нашем случае тангенс угла наклона зависимости  $E_{корр} - \lg C_{NH_2OH \cdot HCl}$  составляет 0,222 (см. рис. 2), что невозможно, даже если принять  $z=1$  и  $\alpha_2=1$ . Причиной такого несоответствия является, по-видимому, пассивация титана, искажающая ход поляризационных кривых.

Изменение концентрации солянокислого гидроксилamina незначительно влияет на скорость установления стационарного потенциала при полировании, причем смещение потенциала во время обработки происходит в положительную сторону (рис. 4).

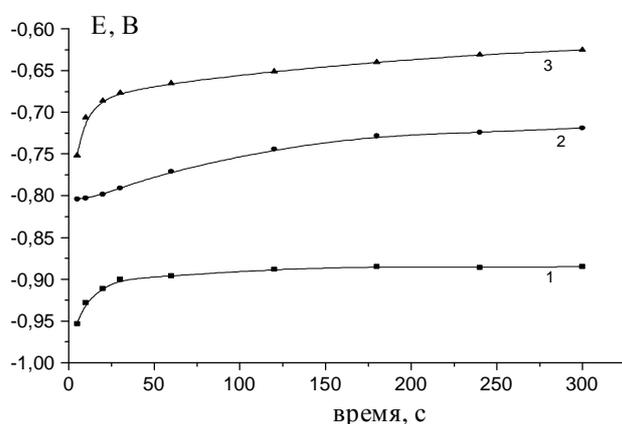


Рис. 4. Зависимость потенциала титанового электрода от времени обработки в растворах: 1 -  $NH_4F \cdot HF$  1,4 моль/л; 2 -  $NH_2OH \cdot HCl$  1,4 моль/л,  $NH_4F \cdot HF$  1,4 моль/л; 3 -  $NH_2OH \cdot HCl$  2,8 моль/л,  $NH_4F \cdot HF$  1,4 моль/л.  $t=68^{\circ}C$

Наряду с влиянием состава раствора на качество полирования большое влияние оказывает и его температура [3].

Как правило, все растворы для химического полирования титана работоспособны лишь при повышенной температуре, порядка  $60-100^{\circ}C$ . Как отмечается выше, это объясняется тем, что при низких температурах коррозионный ток недостаточен для получения эффекта сглаживания и глянцеваия поверхности. Таким образом, целесообразно изучить влияние температуры на параметры процесса коррозии при полировании, а именно, на изменение потенциала поверхности и на возникающий коррозионный ток.

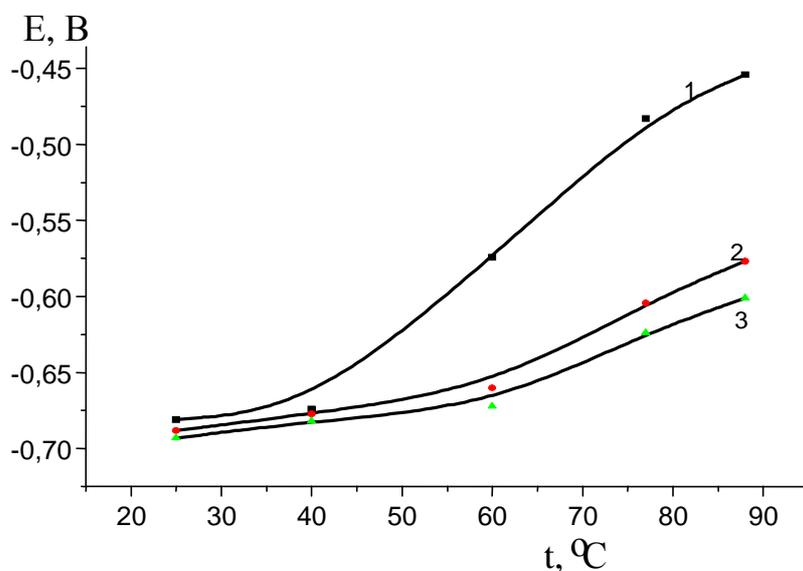


Рис. 5. Зависимость стационарного потенциала титанового электрода от температуры при постоянной концентрации  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  равной 2,8 моль/л и различных концентрациях  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ , моль/л: 1 - 1; 2 - 1,4; 3 - 1,7

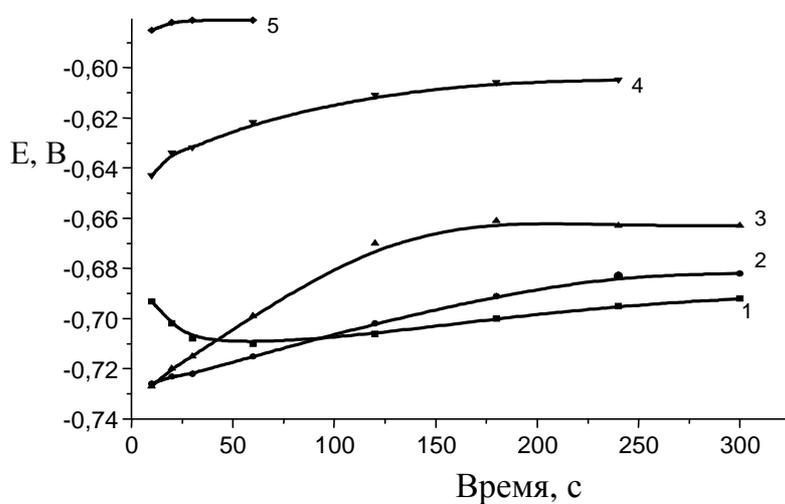


Рис. 6. Зависимость потенциала титанового электрода от времени обработки в растворе 2,8М  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  и 1,4М  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  при различных температурах,  $^{\circ}\text{C}$ : 1 - 25; 2 - 40; 3 - 60; 4 - 77; 5 - 88

Исследования показали, что с ростом температуры раствора потенциал смещается в положительную сторону (рис. 5), а стационарный потенциал устанавливается за более короткий промежуток времени (рис. 6). Данное явление может быть обусловлено следующими причинами:

1) возрастанием концентрации ионов титана в вязком приэлектродном слое благодаря повышению скорости растворения;

2) подщелачиванием приэлектродного слоя за счет протекания реакции восстановления окислителя;

3) уменьшением поляризации катодной реакции.

Экспериментальные данные по зависимости скорости растворения титана от температуры приведены на рис. 7. Увеличение температуры от 25<sup>0</sup>С до 80<sup>0</sup>С приводит к увеличению скорости растворения почти в 3 раза. Очевидно, что концентрация ионов титана в вязком приэлектродном слое также должна возрастать, что и приводит к смещению потенциала в положительную сторону. Это предположение подтверждается зависимостью потенциала титанового дискового электрода в растворе химического полирования от скорости его вращения (рис. 3). Уменьшение скорости вращения электрода приводит к увеличению толщины диффузионного слоя и к повышению концентрации ионов титана у поверхности.

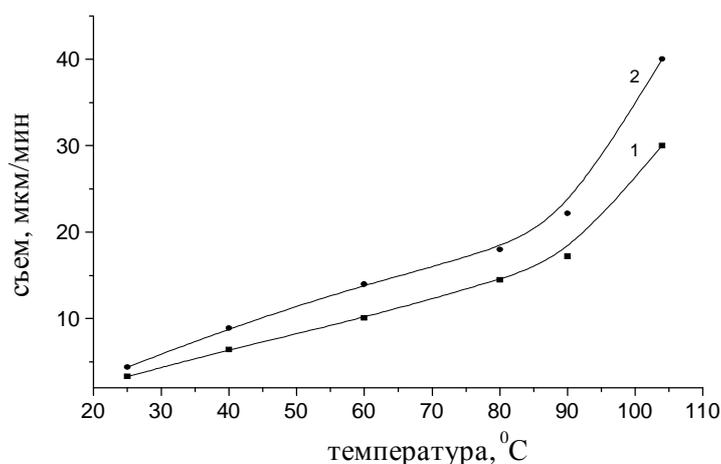


Рис. 7. Зависимость скорости растворения титана от температуры при полировании в растворах: 1- 2,8М  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  и 1М  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ ; 2 - 2,8М  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  и 1,4М  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$

Исследования рН приэлектродного слоя показали, что в процессе полирования происходит его подщелачивание благодаря протеканию катодной реакции восстановления  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  и ионов гидроксония. Поскольку коррозионный процесс ускоряется с повышением температуры, то и скорость катодной реакции будет увеличиваться. Таким образом, повы-

шение температуры способствует увеличению рН приэлектродного слоя и смещению потенциала в положительную сторону. Действительно, рН раствора оказывает сильное влияние на анодное растворение титана. На рис. 8 показано, что уменьшение концентрации свободной фтористоводородной кислоты при постоянной концентрации фторид-ионов приводит к уменьшению тока начала пассивации и смещению потенциала максимума на анодной поляризационной кривой в отрицательную сторону.

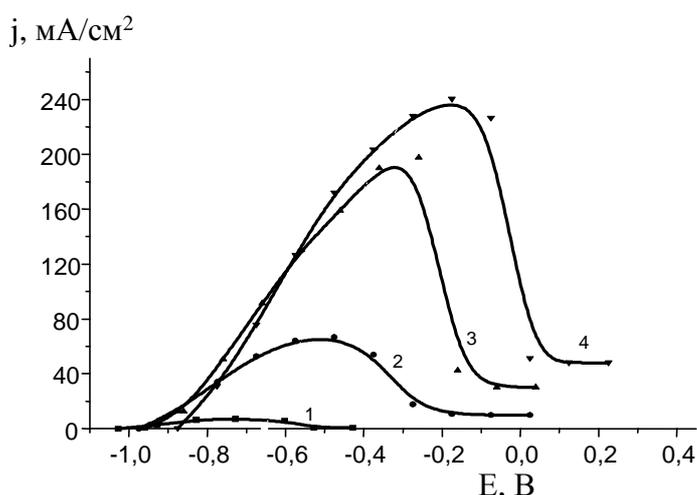


Рис. 8. Потенциостатические анодные поляризационные кривые титанового электрода в растворах с постоянной концентрацией фторид-ионов, равной 1,4 М, и различным соотношении  $\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{HF}$ : 1 -  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 0\text{HF}$ , 2 -  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 0,2\text{HF}$ , 3 -  $\text{NH}_4\text{F} \cdot 0,6\text{HF}$ , 4 -  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ .  $t=20^\circ\text{C}$

На установление более положительного стационарного потенциала при повышении температуры оказывает влияние уменьшение поляризации катодной реакции. Из коррозионной диаграммы (рис. 9), полученной при моделировании двухэлектродной системы  $\text{Ti} \mid \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} \mid \text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF} \mid \text{Ti}$  видно, что зависимость потенциал-ток для растворения титана во фторидном растворе, (анодная кривая) имеет линейный характер. С увеличением температуры раствора от  $25$  до  $60^\circ\text{C}$  потенциал анода при плотности тока  $40 \text{ mA/cm}^2$  смещается в отрицательную сторону на  $0,06 \text{ V}$ , в то время как катодный потенциал при той же плотности тока смещается на  $0,15 \text{ V}$ . Таким образом, повышение температуры уменьшает поляризацию катодной

реакции в большей степени, чем анодной. Поскольку угол наклона поляризационных анодных кривых при повышении температуры мало изменяется, потенциал при максимальном токе коррозии будет положительнее. Увеличение скорости вращения дискового электрода в растворе с окислителем в двухэлектродной системе приводит к увеличению коррозионного тока, в то время как вращение его во фторидном растворе практически не влияет на ток коррозии (рис. 10).

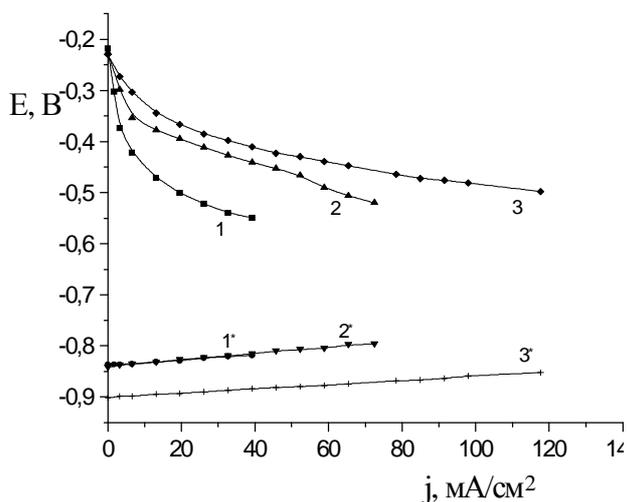


Рис. 9. Коррозионная диаграмма при различных температурах для двухэлектродной системы  $\text{Ti} | \text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl} | \text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF} | \text{Ti}$ : 1, 1\* -25<sup>0</sup>С; 2, 2\* -40<sup>0</sup>С; 3, 3\* -60<sup>0</sup>С. 1, 2, 3 - Ti в растворе  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  2,8М; 1\*, 2\*, 3\* - Ti в растворе 1М  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$

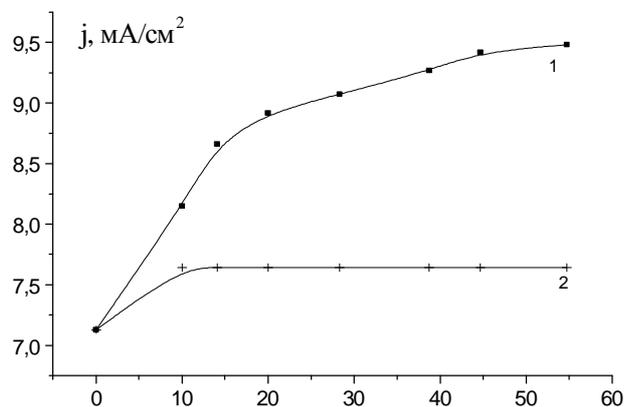


Рис. 10. Зависимость тока короткого замыкания в системе  $\text{Ti} | \text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl} | \text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF} | \text{Ti}$  от числа оборотов дискового электрода: 1 - вращение в растворе  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ; 2 - вращение электрода в растворе  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$

Для определения природы поляризации по данным расчетного коррозионного тока температурно-кинетическим методом была рассчитана эффективная энергия активации. Оказалось, что величина эффективной энергии активации (в интервале 25-90<sup>0</sup>С) находится в пределах 16-22 кДж/моль, что указывает на протекание процесса коррозии со смешанной поляризацией, а именно, диффузионной и активационной. Увеличение концентрации окислителя приводит к уменьшению  $E_a$ , и, следовательно, доля диффузионных ограничений в процессе коррозии возрастает.

Таким образом, смещение потенциала титана при полировании в положительную сторону с повышением температуры раствора зависит от концентрации ионов титана, рН в приэлектродном слое, от скорости подвода  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , а также от концентрации компонентов в объеме раствора.

Дополнительные сведения об электрохимическом поведении титана были получены в ходе поляризационных измерений на вращающемся дисковом электроде.

Как видно из рис. 11, потенциал критического тока начала пассивации титана в растворе кислого фтористого аммония, при вращении электрода, смещается в отрицательную сторону, а значение тока уменьшается. По-видимому, это обусловлено облегчением отвода продуктов реакции от поверхности, что приводит к усилению роли оксидного слоя.

Кривые катодного восстановления  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  на титановом электроде имеют монотонный характер (рис. 12). Можно отметить, что при вращении электрода протекание катодного процесса облегчается, хотя эти кривые весьма условны, т. к. получены на титане, покрытом слоем оксида.

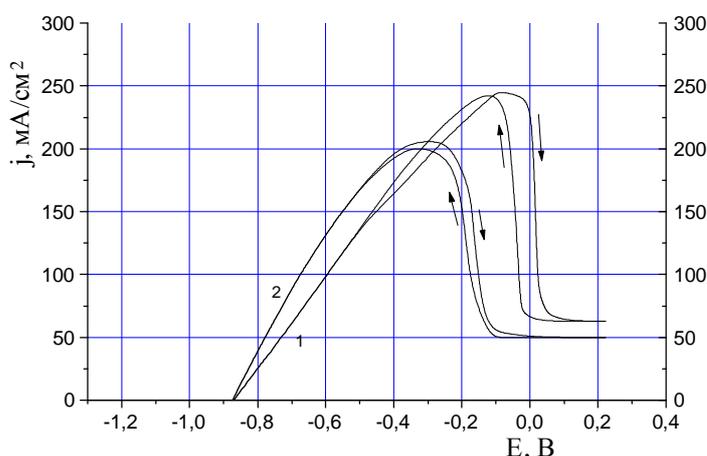


Рис. 11. Циклические потенциодинамические (50 мВ/с) поляризационные кривые титанового дискового электрода в растворе кислого фтористого аммония 1,4 М: 1 - без вращения; 2 - скорость вращения 500 об/мин  $t=20^{\circ}\text{C}$

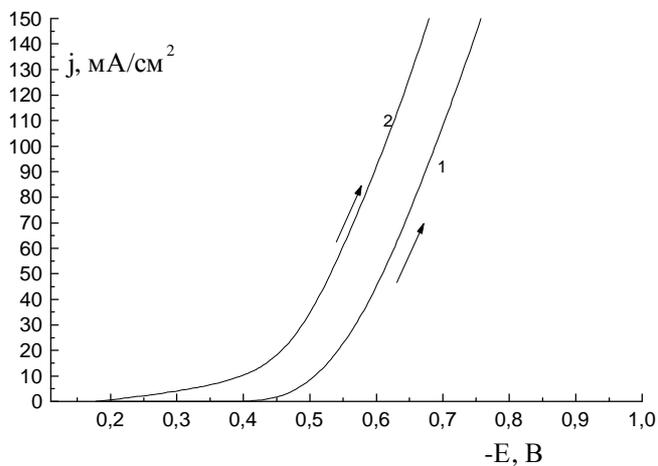


Рис. 12. Потенциодинамические (50 мВ/с) поляризационные кривые титанового дискового электрода в растворе солянокислого гидроксиламина 2,8 М: 1 - без вращения, 2 - скорость вращения 500 об/мин  $t=20^{\circ}\text{C}$

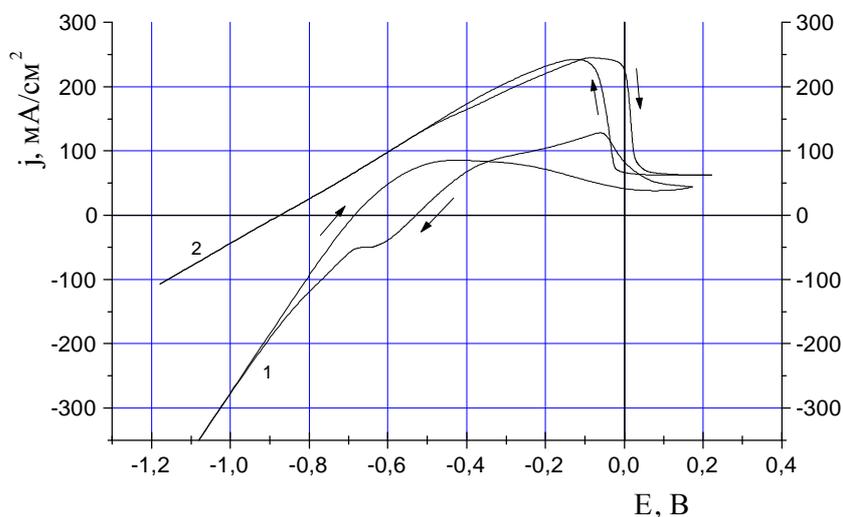


Рис. 13. Циклические потенциодинамические (50 мВ/с) поляризационные кривые титанового электрода в растворах: 1 – 2,8М  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , 1,4М  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ ; 2 - 1,4М  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ .  $t=20^{\circ}\text{C}$

Электрохимическое поведение титана в растворе, содержащем оба компонента – активатор и окислитель, - представлено на рис. 13. Можно отметить, что по сравнению с чисто фторидным раствором кривая, полученная в растворе полирования смещена в сторону более положительных потенциалов вследствие большего значения равновесного потенциала реакции восстановления окислителя.

Вследствие усиления пассивации наблюдается уменьшение максимального значения тока на неподвижном электроде. В то же время, в отличие от чисто фторидного раствора, величина анодного тока в большей степени зависит от гидродинамических условий (рис. 14), что свидетель-

ствует о существенной роли диффузионных ограничений. При увеличении скорости вращения дискового электрода возрастает как высота анодного тока максимума, так и значения токов на катодной ветви кривых. Следовательно, на скорость процесса влияет как подвод  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  к поверхности электрода, так и отвод продуктов растворения титана от поверхности в объем раствора, причем, судя по отношениям токов на вращающемся и неподвижном электродах, стадия отвода продуктов влияет сильнее. Аналогичный вывод был сделан ранее из зависимости стационарного потенциала от скорости вращения электрода.

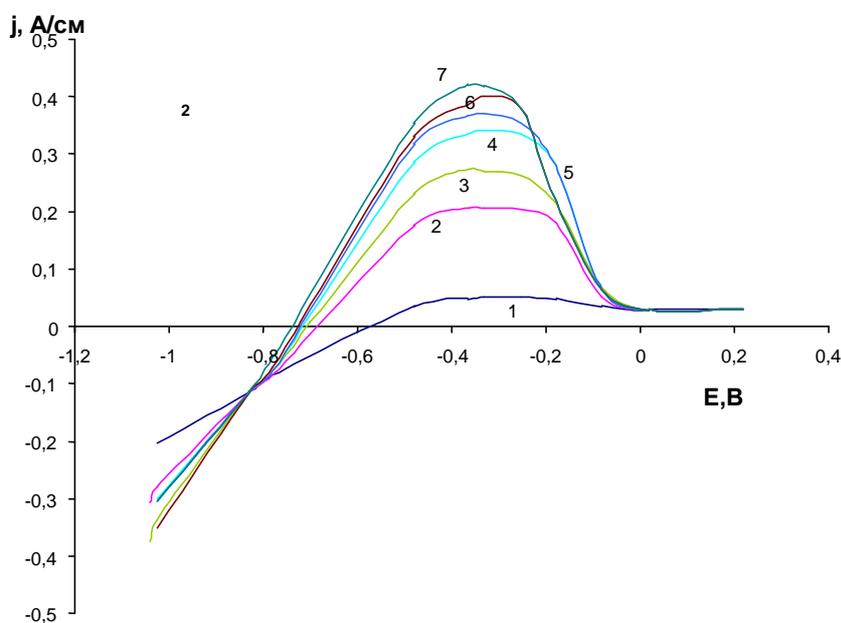


Рис. 14. Поляризационные кривые титанового дискового электрода в растворе, содержащем 1M  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  и 2,8M  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  при различных скоростях вращения, об/мин: 1 – 0; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 400; 5 – 600; 6 – 1000; 7 – 2000.  $t=20^\circ\text{C}$

В то же время ток в области пассивации не зависит от гидродинамических условий, что характерно для случаев торможения процесса массопереноса в твердой фазе.

Следует отметить, что изменение содержания окислителя во фторидном растворе оказывает влияние и на анодный и на катодный процессы (рис. 15 и 16). При использовании неподвижного электрода увеличение

концентрации окислителя приводит к уменьшению анодных токов начала пассивации титана, а на вращающемся электроде, наоборот, к повышению токов. Изменение содержания  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  также оказывает влияние на ток в катодной области и на суммарную поляризацию катодной реакции.

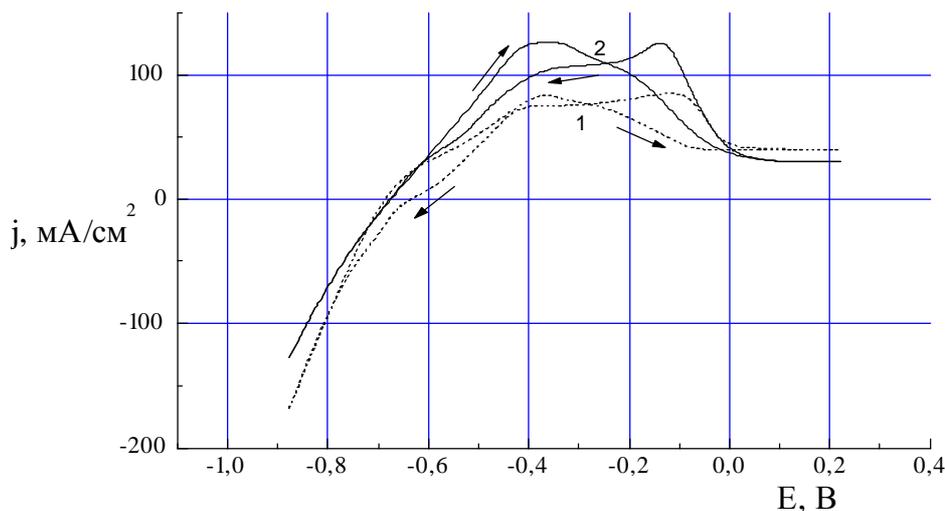


Рис. 15. Циклические потенциодинамические (20 мВ/с) поляризационные кривые на неподвижном титановом дисковом электроде во фторидных растворах с различной концентрацией окислителя: 1 – 3,4М  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , 1М  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ ; 2 - 1,4М  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , 1М  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$

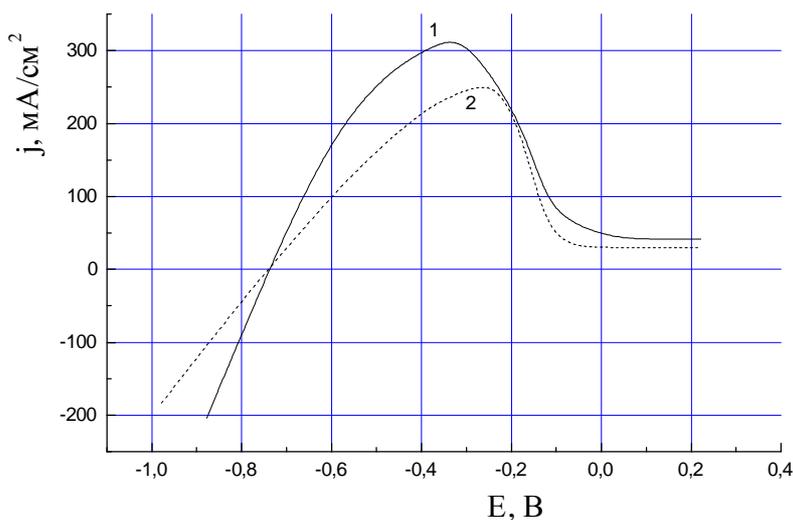


Рис. 16. Циклические потенциодинамические (20 мВ/с) поляризационные кривые на вращающемся (600 об/мин) титановом дисковом электроде во фторидных растворах при различных концентрациях окислителя: 1 – 3,4М  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , 1М  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ , 2 - 1,4М  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , 1М  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$

Подтверждением существенной роли диффузии в растворе при активном растворении титана являются циклические поляризационные кривые, снятые при различных скоростях развертки потенциала (рис. 17).

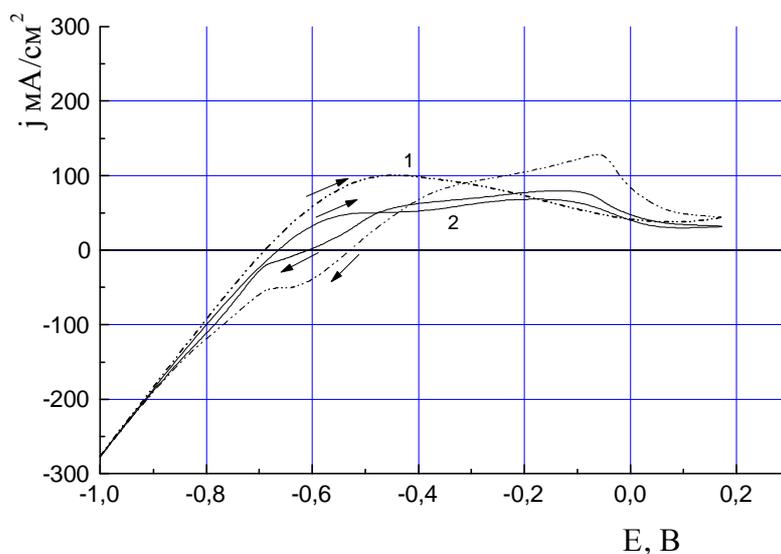
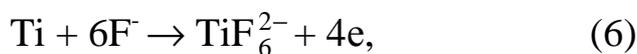


Рис. 17. Циклические потенциодинамические поляризационные кривые вращающегося дискового титанового электрода в растворе 2,8М  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  и 1М  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  при различных скоростях развертки потенциала: 1 – 50 мВ/с; 2 – 10 мВ/с

Видно, что при прямом ходе кривые пересекают ось  $E$  при более отрицательном значении потенциала, чем при обратном ходе, причем разница возрастает с увеличением скорости развертки. Причина заключается в том, что за время анодного цикла вблизи электрода накапливаются продукты растворения титана. Если предположить, что суммарная анодная реакция имеет вид:



ее потенциал смещается в сторону положительных значений при накоплении вблизи электрода ионов  $\text{Ti(IV)}$  и связывании ионов  $\text{F}^-$  в соответствии с уравнением:

$$E = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{\text{TiF}_6^{2-}}}{a_{\text{F}^-}^6}. \quad (7)$$

Если потенциал изменяется достаточно быстро, продукты растворения не успевают диффундировать в объем раствора, поэтому на обратном ходе кривой, при внешнем токе, равном 0, потенциал становится более положительным. Кроме того, при скорости развертки 50 мВ/с на катодном участке кривой обратного хода появляется площадка, соответствующая, по-видимому, процессу восстановления промежуточных продуктов окисления титана. При вращении электрода массоперенос в растворе облегчается и эти эффекты исчезают. Начиная со скорости вращения электрода 300 об/мин кривые прямого и обратного хода совпадают.

При увеличении концентрации  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  роль диффузии в растворе возрастает, о чем свидетельствуют результаты, представленные на рис. 18.

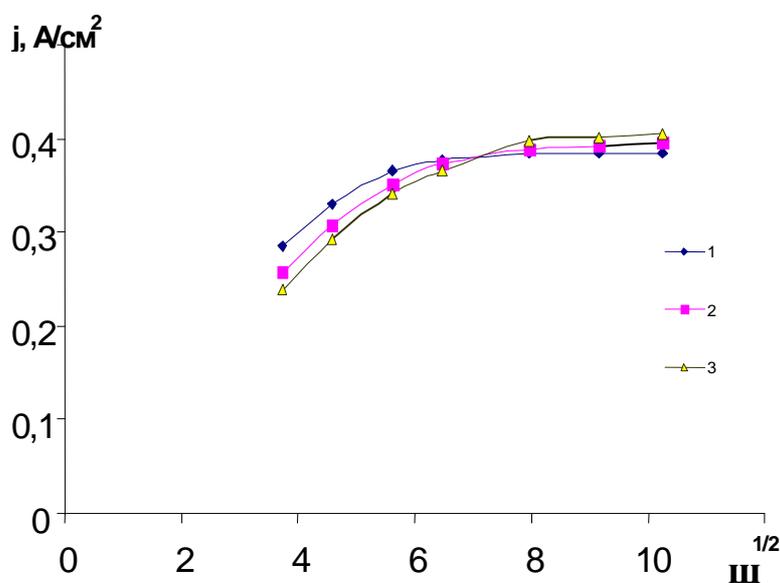


Рис. 18. Зависимость плотности тока в максимуме поляризационной кривой от скорости вращения титанового дискового электрода в растворах, содержащих 1 М  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  и различное количество окислителя, моль/л: 1 – 2,1; 2 – 2,8; 3 – 3,4

Следует отметить, что в случае чисто диффузионного контроля зависимость  $j_d - \sqrt{\omega}$  должна быть прямолинейной и выходить из начала координат, а зависимости, полученные нами – криволинейны. Это характерно для процессов, протекающих со смешанным диффузионно-

кинетическим контролем. В таком случае становится возможным определение порядка реакции. Согласно работе [27], ток, протекающий в системе, можно рассчитать:

$$j = KC_0^p \left(1 - \frac{j}{j_d}\right)^p = j_k \left(1 - \frac{j}{a\sqrt{\omega}}\right)^p \quad (8)$$

или

$$\lg j = \lg j_k + p \lg \left(1 - \frac{j}{a\sqrt{\omega}}\right), \quad (9)$$

где  $a=0,62 z F D^{2/3} \nu^{-1/6} C_0$ ;

где  $p$  – порядок реакции;  $j_k$  – кинетический ток;  $j_d$  – диффузионный ток.

В координатах  $\lg j - \lg (1-j/j_d)$  это уравнение прямой, тангенс угла наклона которой соответствует порядку реакции.

Для раствора, содержащего 1 М  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  и 3,6 М  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , значения  $j_d$  были рассчитаны путем экстраполяции прямой, выходящей из начала координат и проходящей через точки, соответствующие скорости вращения электрода 100 и 200 об/мин (рис. 19).

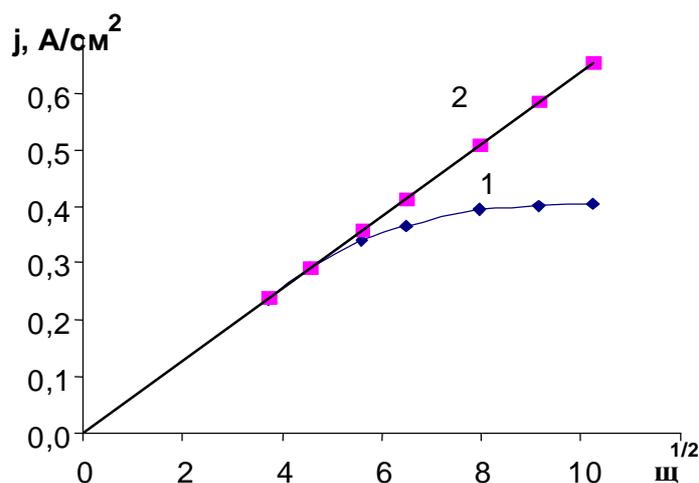


Рис. 19. Экспериментально определенная зависимость плотности тока от скорости вращения титанового дискового электрода (1) и расчетная прямая для  $j_d$  (2) в растворе, содержащем 3,6М  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , 1М  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$

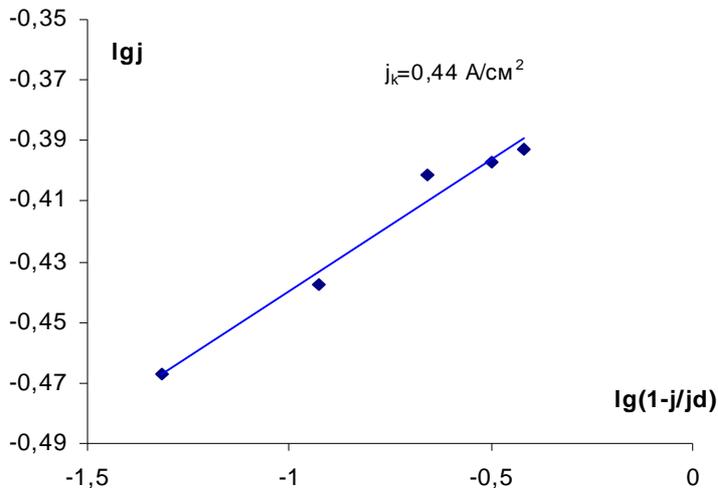


Рис. 20. Зависимость логарифма анодного тока в максимуме от  $\lg(1-j/j_d)$  титанового дискового электрода в растворе, содержащем 3,5М  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , 1М  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$

Зависимость, соответствующая уравнению (9) представлена на рис. 20. Определенное из нее значение кинетического тока составляет  $0,44 \text{ A/cm}^2$ , а порядок реакции близок к 0,1. Практически такое же значение (0,1) порядка реакции по окислителю получается из угла наклона зависимости  $\lg j_{\text{max}} - \lg C_{\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}}$  (рис. 21).

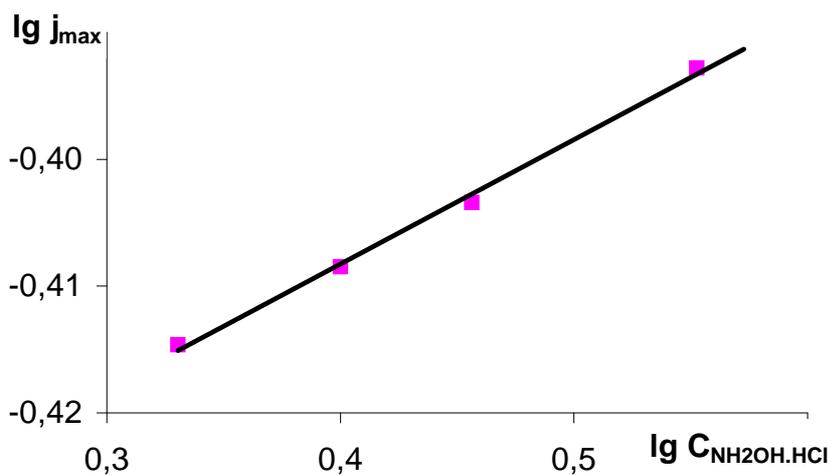


Рис. 21. Зависимость максимального анодного тока на вращающемся титановом электроде в растворе, содержащем 1М  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  от концентрации окислителя. Скорость вращения 1000 об/мин,  $25^\circ\text{C}$

Столь малая величина  $\rho$  обусловлена, по-видимому, тем, что при потенциале, соответствующем максимальному анодному току, на поверхности титана протекает сопряженная реакция восстановления окислителя. При увеличении его концентрации катодная поляризация уменьшается,

что способствует повышению скорости сопряженного процесса анодного растворения и обуславливает увеличение анодного тока.

В то же время, согласно литературным данным [99], порядок анодной реакции по фторид-ионам в кислых растворах находится в интервале  $C_{\text{HF}} = 5 \cdot 10^{-3} - 1,25 \text{ M}$  и составляет  $(\partial \lg j_a / \partial \lg C_{\text{HF}})_{C_n, E} = 1$  как в сильнокислых (на фоне 1 M HCl), так и в слабокислых (на фоне NaCl, где кислотность обеспечивается только за счет HF) средах. Таким образом, фторид-ионы принимают непосредственное участие в анодной ионизации титана.

Изучение механизма растворения титана в растворе полирования проводили также при потенциостатических исследованиях. Одновременно со значениями тока и количества прошедшего через систему электричества измеряли убыль массы образца и фотоЭДС поверхности, сформировавшейся в ходе обработки. Из убыли массы рассчитывали коррозионный ток, соответствующий растворению титана (в расчете на Ti (IV)).

Вид хроноамперограмм при потенциале, соответствующем максимальному анодному току, представлен на рис. 22.

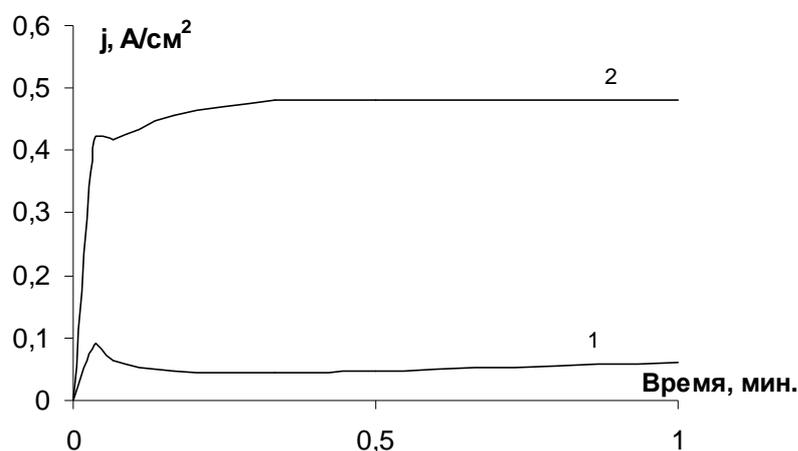


Рис. 22. Хроноамперограммы титанового электрода в растворе, содержащем 2,8M  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ , 1M  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$  при  $E = -0,5 \text{ В}$ : 1 — неподвижный электрод; 2 — скорость вращения 1000 об/мин

На кривой, полученной на неподвижном электроде, после начального подъема наблюдается спад тока, характерный для процессов нестационарной диффузии. При вращении электрода диффузионные ограничения исчезают, и ток резко возрастает.

Потенциостатические кривые в однокомпонентном растворе кислото фтористого аммония и в растворе солянокислого гидроксиламина представлены на рис. 23.

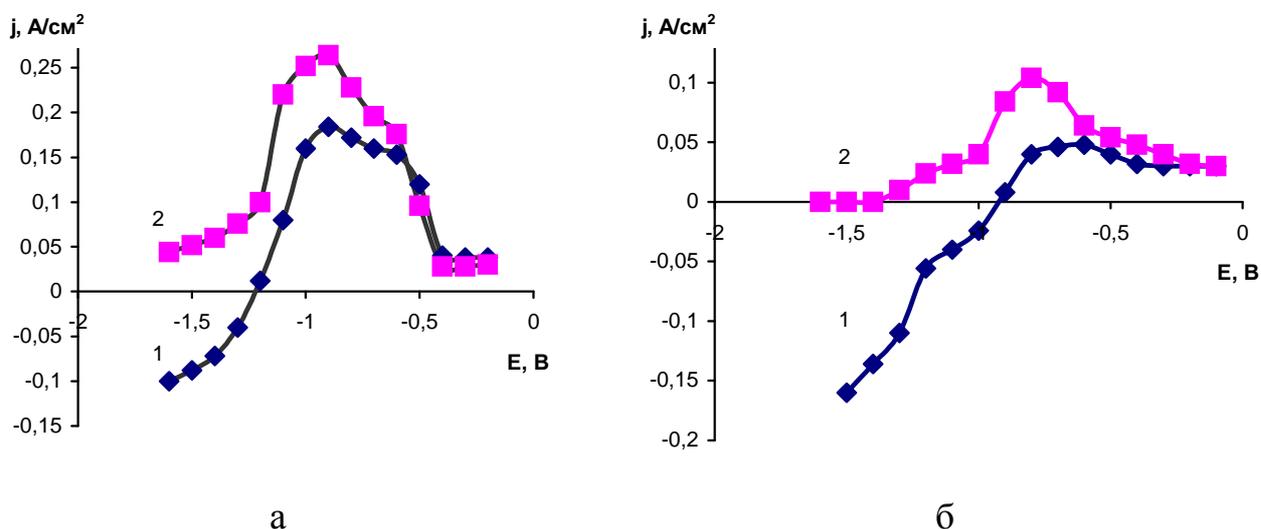


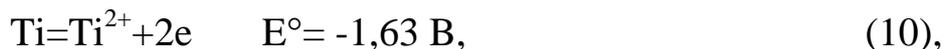
Рис. 23. Потенциостатические поляризационные кривые на неподвижном титановом электроде в растворах: а – 1М  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ , б – 2,8М  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , 1М  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ . 1 – плотность тока, рассчитанная по количеству прошедшего электричества; 2 – плотность тока, рассчитанная по убыли массы, исходя из  $\text{Ti(IV)}$

Можно заметить, что, как и при потенциодинамических измерениях, введение во фторидный раствор солянокислого гидроксиламина приводит к снижению анодного и увеличению катодного токов на неподвижном электроде.

Вид кривых, построенных исходя из количества пропущенного электричества и из убыли массы, аналогичен, но значения плотностей тока заметно отличаются, за исключением области пассивации. Причина этого заключается, по-видимому, в стадийном механизме окисления титана. В раствор переходят ионы титана в низших степенях окисления, а доокисле-

ние до Ti(IV) происходит в объеме электролита кислородом воздуха (в случае фтористого раствора) или с участием окислителя.

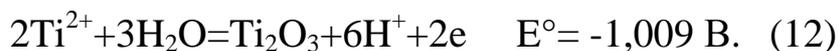
Следует отметить, что во фторидном растворе даже при потенциале, равном -1,6 В, наблюдается убыль массы образца. Это может быть обусловлено протеканием реакции:



поскольку все другие возможные реакции для титана имеют более положительные значения потенциала. Резкий подъем тока при потенциале  $\approx$  -1,2 В связан с достижением потенциала реакции:



Спад тока после потенциала -1,0 В связан с началом протекания процесса формирования оксидной пленки по реакции:



При потенциале -0,7 В становится возможным доокисление ионов Ti(III), например:



и процесс пассивации усиливается, о чем свидетельствует резкий спад тока. При дальнейшем смещении потенциала в положительную сторону процесс идет с образованием частиц Ti(IV), что подтверждается совпадением измеренных и рассчитанных значений токов.

В растворе, содержащем окислитель, растворение титана начинается при более положительном потенциале вследствие усиления роли оксидной пленки, и значения измеренных и рассчитанных токов заметно ниже (рис. 23, б). В то же время тенденции сохраняются, и мы наблюдаем стадийный механизм окисления титана.

О стадийном механизме окисления титана во фторидсодержащих средах и переходе в раствор в виде ионов Ti(III) свидетельствуют и дан-

ные, приведенные в работе [27]. Объем водорода, выделяющегося при растворении титана, также соответствует реакции окисления до Ti(III).

Эффективная степень окисления ( $n_{\text{эф}}$ ) титана, рассчитанная нами (принимая для анодной реакции  $\eta_T=100\%$ ), меняется от 2 до 4, возрастая при увеличении потенциала анода.

При потенциале, соответствующем максимуму анодного тока  $n_{\text{эф}}=3$  как на неподвижном, так и на вращающемся электроде. Следовательно, химическая реакция доокисления Ti(III) до Ti(IV) протекает достаточно быстро. О том, что в растворе присутствуют соединения именно Ti(IV), свидетельствует отсутствие окраски раствора – известно, что соединения Ti(III) имеют фиолетовую окраску [21].

Несмотря на высокую концентрацию активирующих фторид-ионов, на поверхности титана присутствует оксидный слой, о чем свидетельствуют результаты, полученные методом ФЭП. Свойства этого слоя изменяются в зависимости от состава раствора и электродного потенциала. Как видно из табл. 1, во фторидном растворе без  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  в области активного растворения фотоЭДС близка к нулю, то есть роль оксидной пленки невелика и начинает заметно сказываться лишь в области пассивации. В растворе, содержащем окислитель, амплитуда фотоответа заметно выше. Отрицательный знак фото-ЭДС свидетельствует о формировании нестехиометрического оксида с недостатком по кислороду.

Как отмечено в работах [28, 29], при обработке титана в растворах, содержащих HF, возможна сорбция фторсодержащих частиц кислородной подрешеткой оксида и замещение в ней кислорода ионами  $\text{F}^-$  с образованием эквивалентного количества ионов  $\text{Ti}^{3+}$  (исходя из условия электронейтральности). Возникающие при этом примесные состояния могут выполнять роль центров рекомбинации неравновесных электронов и умень-

шать отрицательную составляющую фотоЭДС. Введение в раствор окислителя способствует ускорению окислительных процессов и препятствует накоплению ионов  $Ti^{3+}$  в оксидном слое, что обеспечивает увеличение амплитуды фотоответа.

Таблица 1

Зависимость фото-ЭДС титанового электрода от потенциала после обработки во фторидсодержащих растворах

| Потенциал, В | $V_{фЭП}$ , мкВ             |   |
|--------------|-----------------------------|---|
|              | раствор 1М $NH_4F \cdot HF$ | раствор полирования<br>2,8М $NH_2OH \cdot HCl$ ,<br>1М $NH_4F \cdot HF$ |
| -1.6         | -10                         | -260  |
| -1.5         | -10                         | -240  |
| -1.4         | -20                         | -80   |
| -1.3         | -50                         | -300  |
| -1.2         | -20                         | -140  |
| -1.1         | -10                         | -70   |
| -1.0         | -130                        | -170  |
| -0.9         | -120                        | -500  |
| -0.8         | -180                        | -200  |
| -0.7         | -80                         | -540  |
| -0.6         | -120                        | -660  |
| -0.5         | -130                        | -600  |
| -0.4         | -110                        | -600  |
| -0.2         | -100                        | -860  |

Результаты, полученные после обработки титана без наложения внешнего потенциала, представлены в табл. 2-4.

Таблица 2

Значения комплексного сопротивления  $Z$  и  $V_{\text{ФЭП}}$  поверхности титана после обработки ее различными способами

| Вид обработки  | $Z$ , Ом·см <sup>2</sup><br>( $f=1000$ Гц) | $V_{\text{ФЭП}}$ , мкВ |
|--|--|------------------------|
| Исходный воздушно-окисленный                                     | 14,5                                       | -13000                 |
| После механ. шлифования  | -  | -500                   |
| Обработка в 1М NH <sub>4</sub> F·HF                              | 5,01                                       | -160                   |
| Полировка<br>2,8М H <sub>2</sub> OH·HCl, 1М NH <sub>4</sub> F·HF | 10,21                                      | -1100                  |

Таблица 3

Значения  $V_{\text{ФЭП}}$  после полирования в растворе 2,8М NH<sub>2</sub>OH·HCl, 1М NH<sub>4</sub>F·HF в течение 2 мин при различных температурах (фоновый раствор 1М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O)

| $t$ , °С               | 25   | 40   | 60   | 80   | 104   |
|------------------------|------|------|------|------|-------|
| $V_{\text{ФЭП}}$ , мкВ | -600 | -600 | -800 | -900 | -1100 |

Таблица 4

Зависимость  $V_{\text{ФЭП}}$  от времени полирования в растворе 2,8М NH<sub>2</sub>OH·HCl, 1М NH<sub>4</sub>F·HF при температуре 80°С

| Время, мин             | После зачистки | 0,5  | 1    | 2    | 3    |
|------------------------|----------------|------|------|------|------|
| $V_{\text{ФЭП}}$ , мкВ | -500           | -700 | -900 | -900 | -900 |

Из табл. 2 видно, что способ обработки оказывает сильное влияние на свойства поверхностных пленок. Введение в раствор окислителя приводит к увеличению комплексного сопротивления  $Z$  системы **Тi | оксид Тi | фоновый раствор** и к понижению  $V_{\text{ФЭП}}$ . Исследования показали, что введение в раствор NH<sub>2</sub>OH·HCl приводит к резкому уменьшению емкости (после обработки в растворах 3 и 4 (табл. 2) емкость при 1000 Гц составляет 38,24 мкФ/см<sup>2</sup> и 17,73 мкФ/см<sup>2</sup>, соответственно). Эти данные согла-

суются с результатами работы [28], где указывается на то, что при полировании происходит понижение емкости. Следовательно, увеличение содержания окислителя в растворе полирования приводит к изменению структуры и состава поверхностных пленок и уменьшению шероховатости. Судя по значениям  $Z$  и  $V_{фЭП}$ , пленка, сформированная в растворе без окислителя, имеет меньшее электрическое сопротивление, а увеличение содержания солянокислого гидроксиламина приводит к его росту.

Температура при полировании также влияет на свойства пленки: увеличение температуры раствора способствует получению более дефектной пленки с повышенным числом анионных вакансий, т. е. недостатком по кислороду (табл. 3).

Данные по изменению фотоЭДС после полирования (табл. 4) согласуются с данными изменения потенциала во время полирования (рис. б). Таким образом, свойства поверхностной пленки определяются скоростью формирования вязкого приэлектродного слоя, его составом и температурой.

### **3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ**

При исследовании процесса химического полирования титана проводились опыты по сравнению измеренных и расчетных коррозионных токов путем моделирования процесса коррозии в 2-х электродной ячейке. Расчет коррозионного тока проводился по убыли массы исходя из того, что растворение титана происходит по уравнению (11). Образование  $Ti(IV)$  для упрощения не учитывалось.

На рис. 24 представлена зависимость тока коррозии от температуры. Ток коррозии рассчитывали по формуле:

$$I = \Delta m z F / (A \tau) \quad (14)$$

где  $z$  – количество электронов, участвующих в реакции окисления титана;  $F$  – число Фарадея (26,8 А·ч);  $A$  – атомный вес титана;  $\tau$  – время поведения опыта.

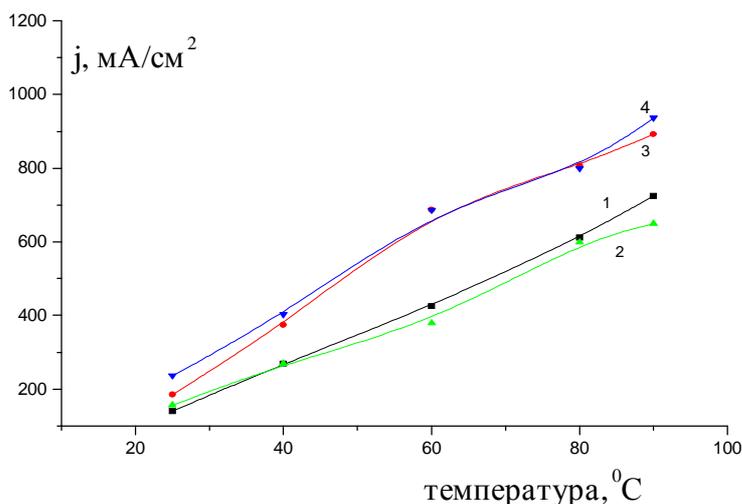
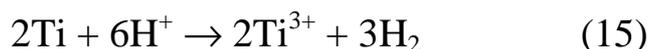


Рис. 24. Зависимость расчетного коррозионного тока от температуры в растворе полирования при различном соотношении компонентов: 1 - 2,8М NH<sub>2</sub>OH·HCl, 1М NH<sub>4</sub>F·HF; 2 - 3,4М NH<sub>2</sub>OH·HCl, 1М NH<sub>4</sub>F·HF; 3 - 2,8М NH<sub>2</sub>OH·HCl, 1,3М NH<sub>4</sub>F·HF; 4 - 3,4М NH<sub>2</sub>OH·HCl, 1,3М NH<sub>4</sub>F·HF

Видно, что увеличение содержания кислого фтористого аммония приводит к увеличению тока коррозии. Изменение концентрации соляно-кислого гидроксиламина практически не оказывает влияния на скорость растворения титана. Повышение температуры способствует увеличению тока, причем угол наклона полученной зависимости возрастает при увеличении концентрации фторидов в растворе полирования.

Сопоставление измеренного и расчетного тока коррозии показало, что коррозионный ток, измеренный в 2-х электродной ячейке **Ti | NH<sub>2</sub>OH·HCl ; NH<sub>4</sub>F·HF | Ti**, ниже во всем интервале температур приблизительно в 4,5 - 5 раз. Такое различие связано, в первую очередь, с самопроизвольным растворением титана в кислом фторидном растворе, например по реакции:



При этом существенную роль играет повышенное сопротивление соединительного жидкостного мостика в 2-х электродной ячейке. В реальной системе этот фактор отсутствует. Действительно, плотность тока коррозии, измеренного при различных поверхностях электродов и сохранении расстояния между электродами, объема электролита и температуры, изменяется. Так, при  $S_{Ti}=19,6 \text{ мм}^2$  ток коррозии в системе  $Ti | NH_2OH \cdot HCl ; NH_4F \cdot HF | Ti$  при  $25^\circ C$  равен  $7,1 \text{ мА/см}^2$ , а при  $S_{Ti}=1,5 \text{ мм}^2$   $j=40 \text{ мА/см}^2$ .

Неравенство расчетного и измеренного тока возможно также связано с неправильностью выбора соотношения площадей электродов, использовавшихся в двухэлектродной модели (площади электродов в растворах окислителя и фторидов были равны, тогда как площади катодных и анодных участков реальной системы могут различаться). Кроме того, процесс восстановления окислителя в модельных условиях протекал на поверхности, покрытой оксидом, сформировавшимся при окислении титана на воздухе.

По этим причинам были сопоставлены отношения измеренного и расчетного токов при  $25^\circ C$  к соответствующим значениям при различных температурах (рис. 25). Оказалось, что эти отношения практически совпадают (отличие составляет не более 3,5%). Таким образом, можно предположить, что процесс растворения титана при химическом полировании протекает по электрохимическому механизму.

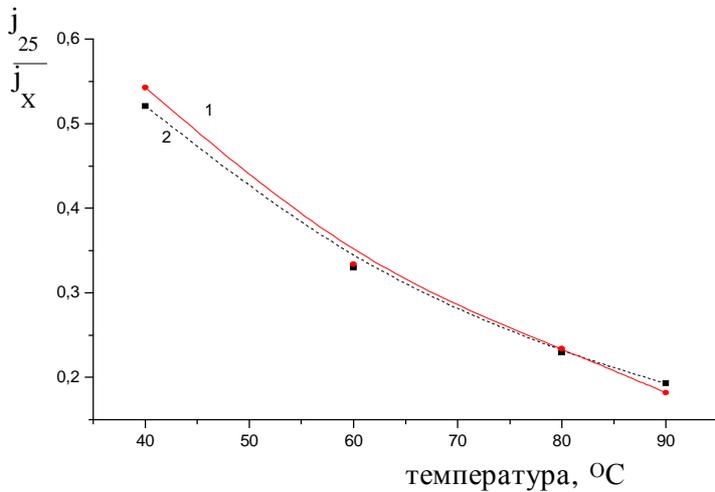


Рис. 25. Зависимость отношения коррозионного тока при 25<sup>0</sup>С к соответствующим токам при различных температурах: 1 - измеренный ток; 2 - расчетный ток, где  $j_x$ - плотность тока при  $t=40, 60, 80, 100^0\text{C}$

Данные, полученные при изучении двухэлектродной коррозионной модели, достаточно хорошо согласуются с результатами потенциостатических поляризационных измерений на титановом электроде (рис. 26). Можно отметить, что коррозионный процесс протекает преимущественно с катодным контролем. Однако следует учитывать, что в реальных условиях при активации поверхности титана в кислом фторидном растворе перенапряжение катодной реакции может снижаться.

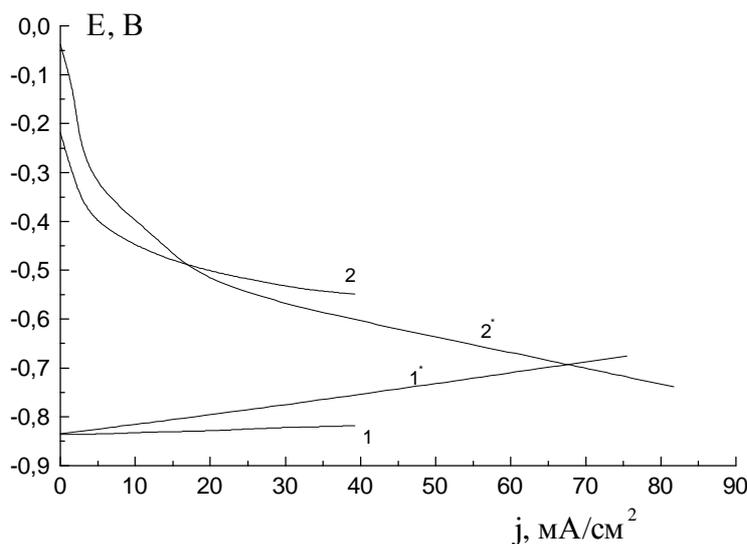
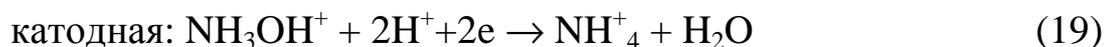


Рис. 26. Катодные и анодные поляризационные кривые титана в растворе 1М  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  (1, 1<sup>\*</sup>) и 2,8М  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  (2, 2<sup>\*</sup>): 1, 2 - в смоделированной системе  $\text{Ti} | \text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl} ; \text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF} | \text{Ti}$ ; 1<sup>\*</sup>; 2<sup>\*</sup> - в потенциостатических условиях.  $t=25^0\text{C}$

Потенциал коррозии, определенный по пересечению катодной и анодной кривых, практически совпадает со значением стационарного потенциала при химическом полировании титана и соответствует восходя-

щей ветви анодной поляризационной кривой. В целом, механизм процессов, протекающих при химической обработке титана в исследуемом растворе можно представить следующим образом. На поверхности титана в растворе, содержащем  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  и  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ , протекают следующие сопряженные реакции:



Следует также учитывать возможность протекания реакции доокисления  $\text{Ti(III)}$  до  $\text{Ti(IV)}$  в диффузионном слое или в объеме раствора по реакции:



Итак, на анодных участках поверхности происходит растворение титана с образованием ионов  $\text{Ti(III)}$ ,  $\text{Ti(IV)}$ , а на катоде восстановление окислителя и ионов водорода, причем катодная реакция повышает pH приэлектродного вязкого слоя, что оказывает сильное влияние на протекание коррозионного процесса с эффектом сглаживания поверхности. Исследования по влиянию окислителя и продуктов его восстановления на качество полирования показали, что при наложении потенциала, соответствующего стационарному потенциалу растворения при полировании, на титан в растворе кислого фтористого аммония без солянокислого гидроксиламина эффект полирования не наблюдается. Таким образом, следует предположить, что вязкий слой формируют не только ионы титана, но и продукты восстановления окислителя.

#### 4. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СТЕПЕНЬ СГЛАЖИВАНИЯ И ОТРАЖАТЕЛЬНУЮ СПОСОБНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ПОЛИРОВАНИИ

На рис. 27 и 28 представлены зависимости значений относительной степени сглаживания после химического полирования титана при различном соотношении компонентов раствора.

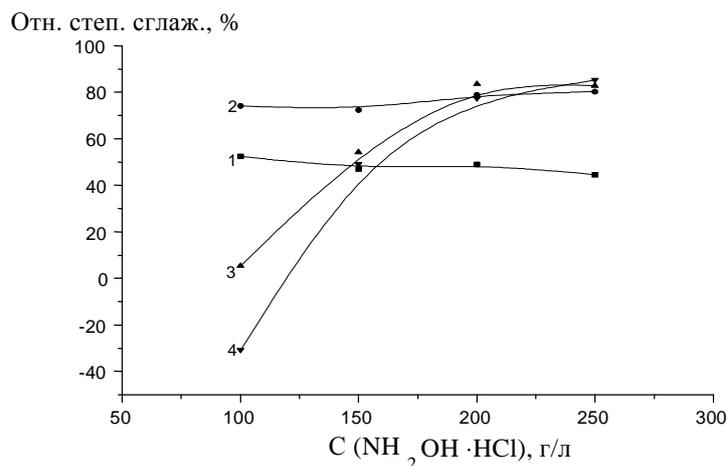


Рис. 27. Зависимость относительной степени сглаживания от концентрации  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  после 1 мин полирования при  $t=105^\circ\text{C}$  и различных концентрациях  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ : 1 - 40 г/л; 2 - 60 г/л; 3 - 80 г/л; 4 - 100 г/л. Исходное значение  $R_a=0,688$  мкм

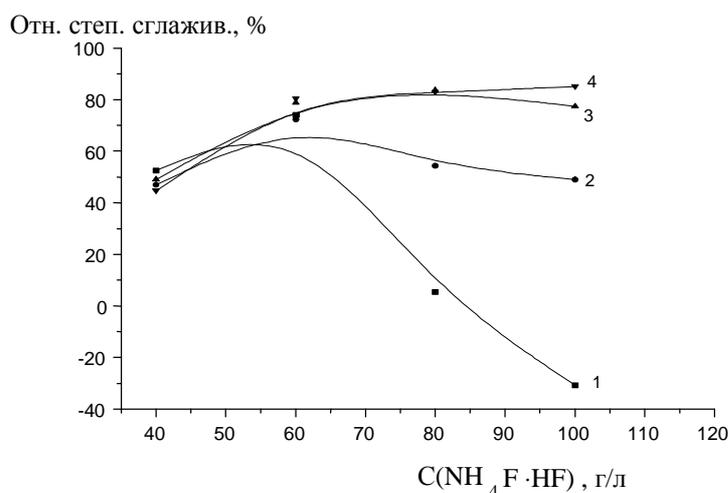


Рис. 28. Зависимость относительной степени сглаживания от концентрации  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$  после 1 мин полирования при  $t=105^\circ\text{C}$  и различных концентрациях  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ : 1 - 100 г/л; 2 - 150 г/л; 3 - 200 г/л; 4 - 250 г/л. Исходное значение  $R_a=0,688$  мкм

При низкой концентрации  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  и при высокой концентрации  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$  происходит растравливание поверхности, так как относительная степень сглаживания отрицательная. Увеличение содержания окислителя способствует повышению эффекта полирования. Изменение содержания  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  при низкой концентрации фторидов практически не влияет на сглаживающий эффект. При определенном соотношении

компонентов возможно получить высокое сглаживание поверхности – до  $Ra=0,089-0,150$  мкм, при этом относительная степень сглаживания составляет 77-85 %.

Зависимости степени блеска обработанной поверхности от соотношения компонентов в растворе после полирования приведены на рис. 29 и 30.

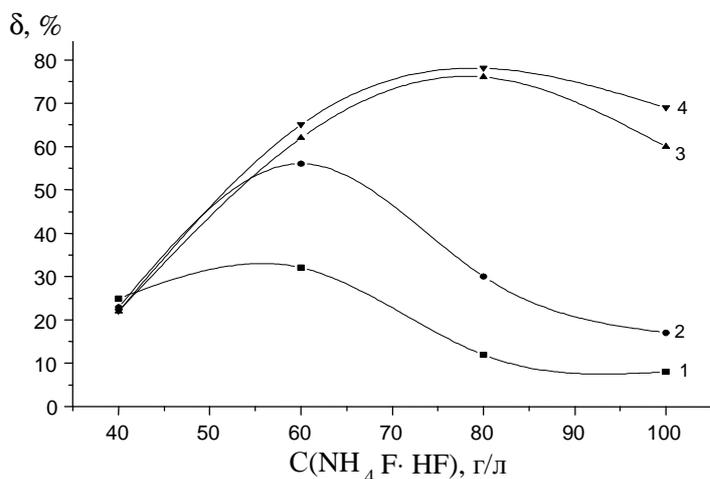


Рис. 29. Зависимость степени блеска от концентрации  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$  после 1 мин полирования при  $t=105^\circ\text{C}$  и различных концентрациях  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ : 1 - 100 г/л; 2 - 150 г/л; 3 - 200 г/л; 4 - 250 г/л. Исходное значение  $\delta=7\%$

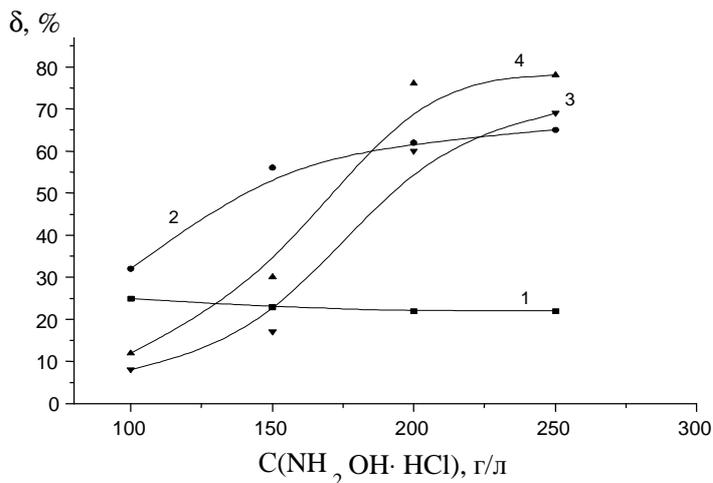


Рис. 30. Зависимость степени блеска от концентрации  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  после 1 мин полирования при  $t=105^\circ\text{C}$  и различных концентрациях  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ : 1 - 40 г/л; 2 - 60 г/л; 3 - 80 г/л; 4 - 100 г/л. Исходное значение  $\delta=7\%$

При малой концентрации фторидов степень блеска низкая и не зависит от содержания окислителя. Увеличение содержания  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$  приводит к повышению блеска поверхности с увеличением концентрации  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ . Выше было показано, что большое влияние на скорость формирования вязкого слоя и свойства поверхностных пленок оказывает тем-

пература раствора полирования. Повышение температуры увеличивает скорость растворения, т. е. увеличивает ток коррозии, способствует смещению потенциала в положительную сторону и уменьшению времени формирования приэлектродного вязкого слоя. Все это оказывает большое влияние на технологические показатели процесса полирования.

Действительно, повышение температуры раствора положительно влияет на качество полирования, т. к. степень блеска и сглаживания поверхности увеличиваются (рис. 31). При оптимальных условиях степень блеска достигает 60-80%, а степень сглаживания 70-85%.

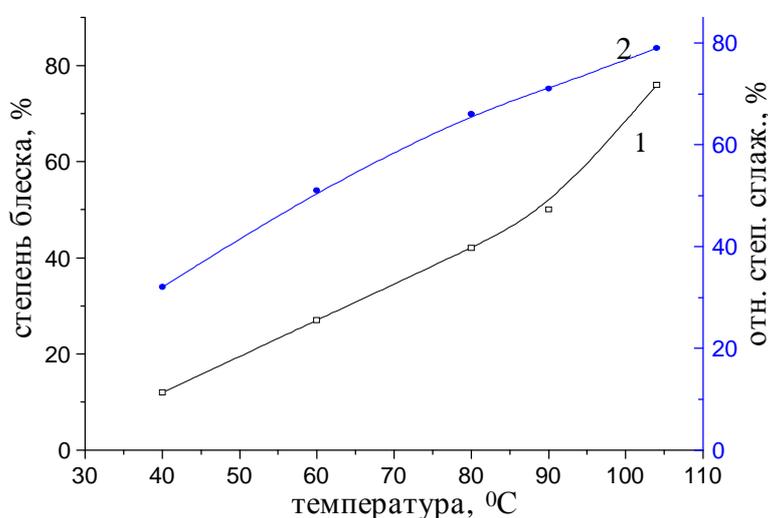
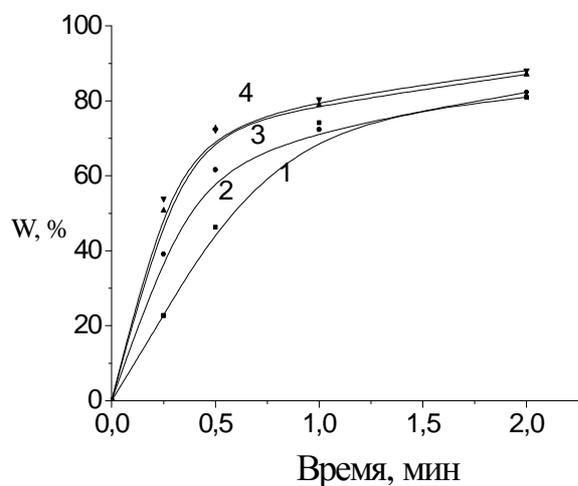


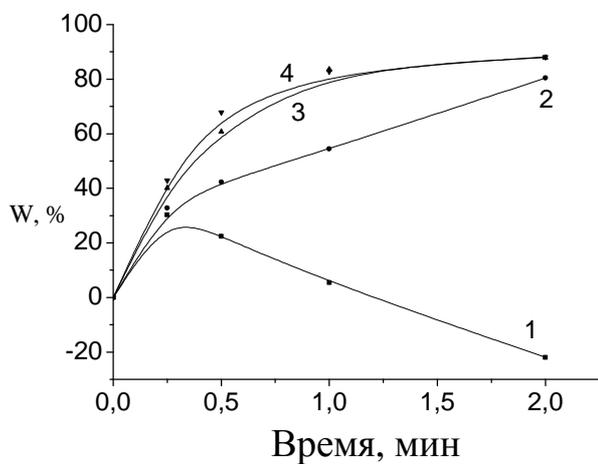
Рис. 31. Зависимость относительной степени сглаживания поверхности титана (1) и степени блеска (2) от температуры после полирования в растворе 200 г/л  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  и 80 г/л  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ . Время обработки 1 мин, исходные значения  $R_a=0,882$  мкм,  $\delta=7\%$

С целью определения оптимальной продолжительности обработки, оценивалось влияние времени полирования на шероховатость и блеск поверхности.

На рис. 32 - 35 представлены зависимости относительной степени сглаживания и степени блеска от времени полирования при различном соотношении компонентов раствора полирования.

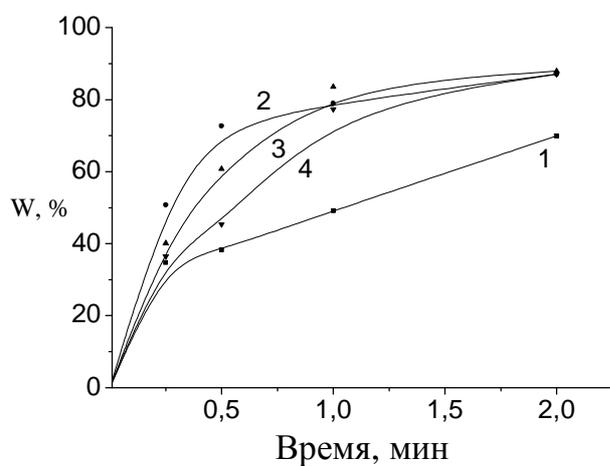


а

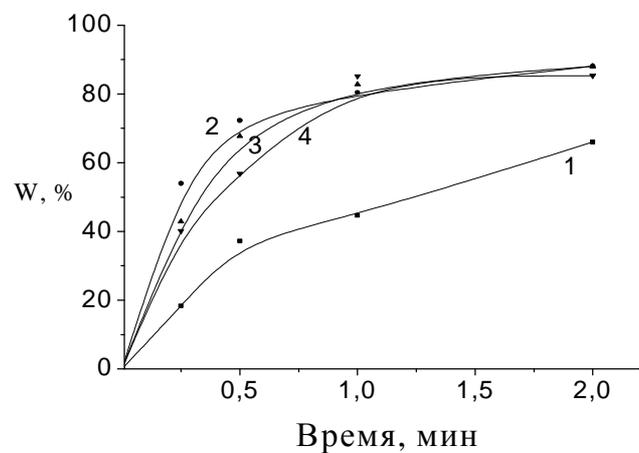


б

Рис. 32. Зависимость относительной степени сглаживания при полировании в растворе с постоянной концентрацией  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  60 г/л (а) и 80 г/л (б) и различных концентрациях  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ : 1 - 100 г/л; 2 - 150 г/л; 3 - 200 г/л; 4 - 250 г/л.  $t=106^\circ\text{C}$  (исходное значение  $R_a=0,688$  мкм)

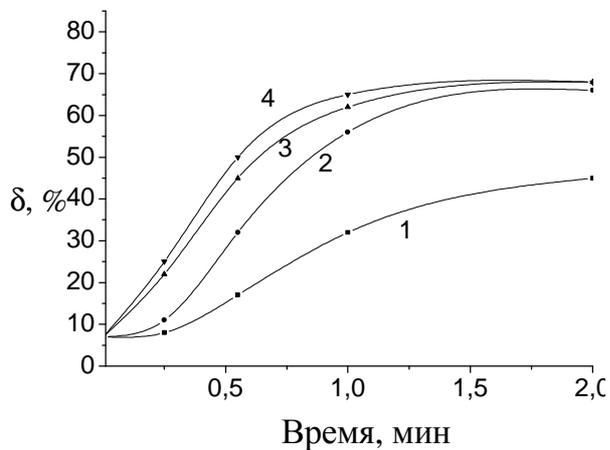


а

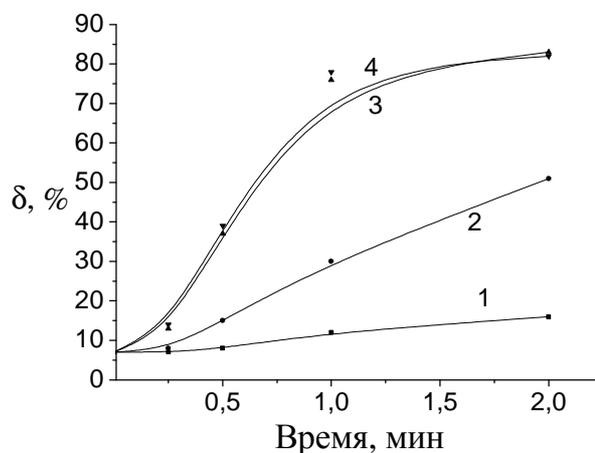


б

Рис. 33. Зависимость относительной степени сглаживания при полировании в растворе с постоянной концентрацией  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  200 г/л (а) и 250 г/л (б) и различных концентрациях  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ : 1 - 40 г/л; 2 - 60 г/л; 3 - 80 г/л; 4 - 100 г/л.  $t=106^\circ\text{C}$  (исходное значение  $R_a=0,688$  мкм)

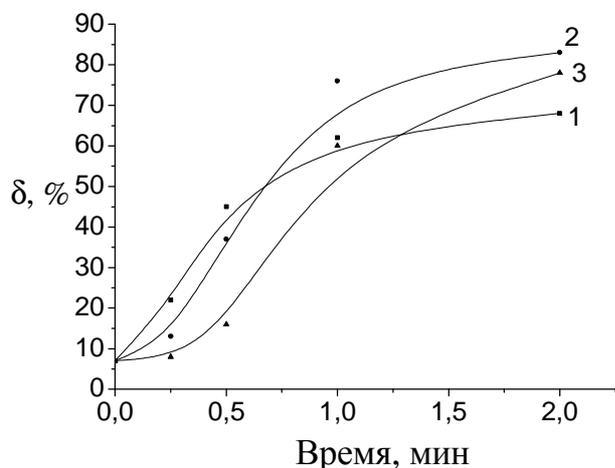


а

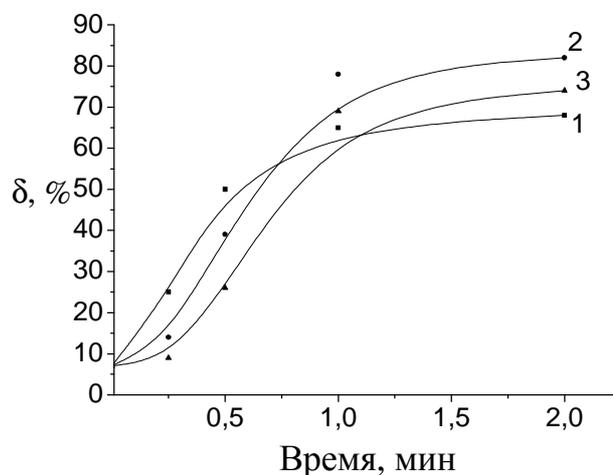


б

Рис. 34. Зависимость степени блеска при полировании в растворе с постоянной концентрацией  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  60 г/л (а) и 80 г/л (б) и различных концентрациях  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ : 1 - 100 г/л; 2 - 150 г/л; 3 - 200 г/л; 4 - 250 г/л.  $t=106^\circ\text{C}$  (исходное значение  $\delta=7\%$ )



а



б

Рис. 35. Зависимость степени блеска при полировании в растворе с постоянной концентрацией  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  200 г/л (а) и 250 г/л (б) и различных концентрациях  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ : 1 - 60 г/л; 2 - 80 г/л; 3 - 100 г/л.  $t=106^\circ\text{C}$  (исходное значение  $\delta=7\%$ )

Видно, что наибольшее сглаживание и гляцевание поверхности происходит за первые 0,5 мин обработки. При увеличении времени полирования более 1 мин эффективность полирования снижается. Следует отметить также, что при определенном соотношении компонентов в растворе при обработке происходит растравливание поверхности (рис. 32, б),

кр.1). Это обусловлено низкой концентрацией окислителя в растворе, так как повышение его концентрации обеспечивает сглаживание поверхности.

Из представленных зависимостей видно, что качество полирования зависит от соотношения компонентов в растворе. В свою очередь, концентрации компонентов в объеме раствора влияют на содержание компонентов в приэлектродном слое или на обрабатываемой поверхности и тем самым определяют характер коррозионного процесса.

На рис. 36 представлено изменение относительной степени сглаживания во времени при различных температурах.

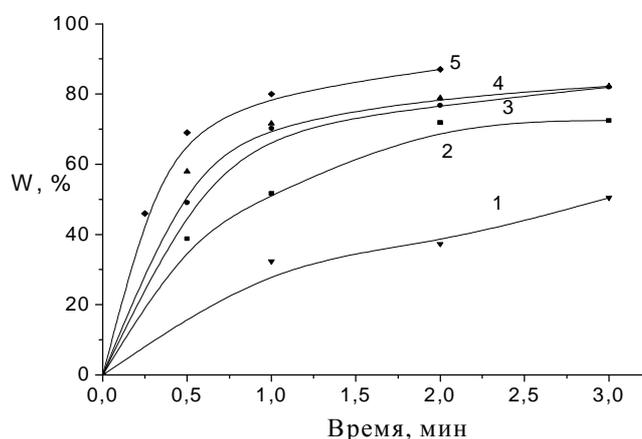


Рис. 36. Зависимость относительной степени сглаживания при полировании в растворе  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  225 г/л  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  70 г/л при различных температурах: 1 - 40°C; 2 - 60°C; 3 - 80°C; 4 - 90°C; 5 - 104°C. (исходное значение  $R_a=0,882$  мкм)

Повышение температуры способствует увеличению скорости сглаживания в начальный момент времени, а также получению более высокого класса чистоты поверхности. Так, через 0,5 мин полирования относительное сглаживание составляет при 60°C - 38,77%, при 80°C - 49,09%, при 90°C - 57,95% и при 104°C - 69% (начальное значение шероховатости 0,882 мкм).

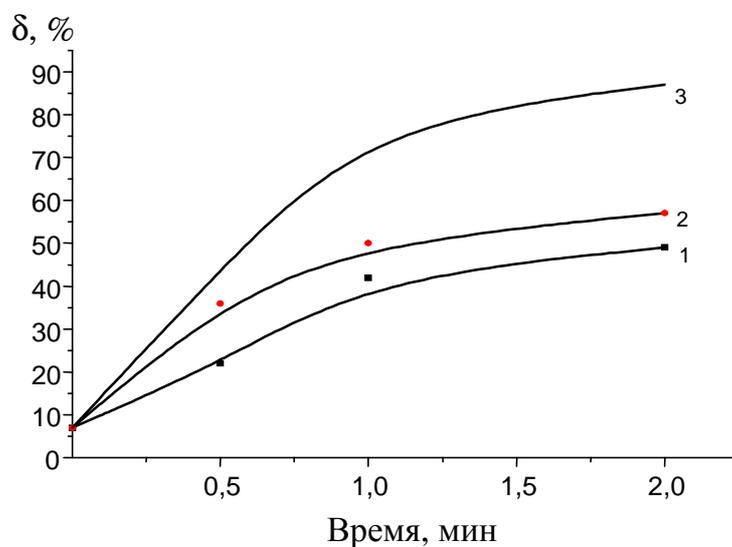


Рис. 37. Изменение степени блеска при полировании в растворе 200 г/л  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  и 80 г/л  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  при различных температурах: 1 - 80°C; 2 - 90°C; 3 - 104°C

Опыты показали, что процесс глянцеваания предпочтительнее проводить при температуре 104 – 106°C в растворе, содержащем 200-250 г/л  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  и 60-100 г/л  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  в течение 1-1,5 мин. При этих условиях степень блеска достигает 60-80% (рис. 37).

Из рис. 38 и 39 видно, что после 1 мин обработки происходит значительное выравнивание поверхности и поверхность практически однородна.

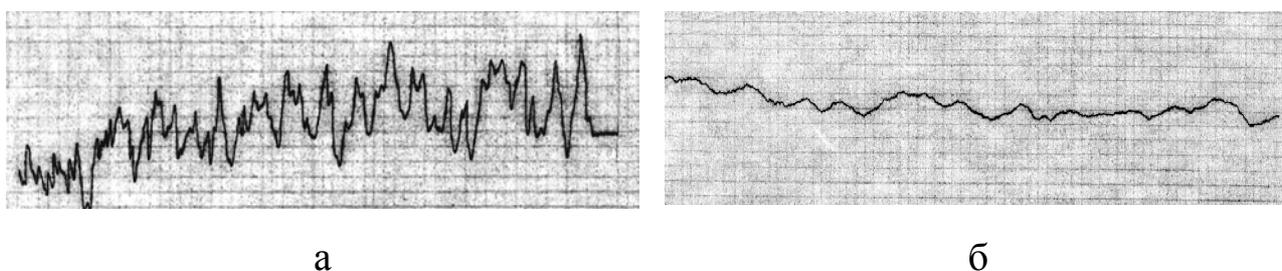
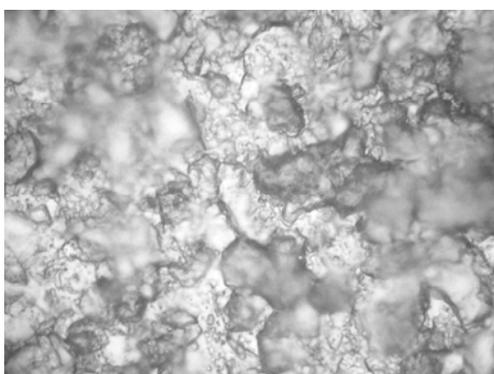
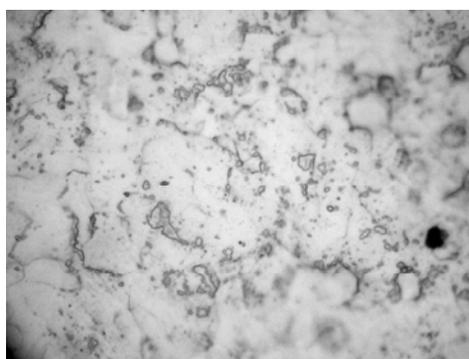


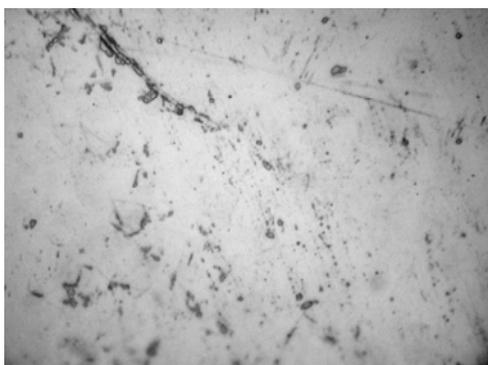
Рис. 38. Профилограммы поверхности титана (вертикальное увеличение 2000, горизонтальное увеличение 50): а - исходная поверхность; б - после 1 мин полирования



а



б



в



г

Рис. 39. Фотографии исходной поверхности титана (а) и после полирования: б - 0,25 мин, в - 0,5 мин, г - 1 мин

Таким образом, гляцевание предпочтительнее проводить в растворе, содержащем  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  200-250 г/л и  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  60-100 г/л при высокой температуре в течение 1-1,5 мин. При этих условиях степень блеска достигает 60-80%, а степень сглаживания 70-85% (исходные значения:  $\delta=7-8\%$ ,  $R_a=0,688$  мкм).

При химическом полировании деталей, не требующих высокой степени блеска и имеющих точные размеры, обработку целесообразно проводить при пониженной температуре  $80-90^\circ\text{C}$  в растворе  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  200-250 г/л и  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  60-80 г/л в течение 1 - 1,5 мин. При таких условиях сглаживание поверхности составляет от 48 до 75% (при начальном значении шероховатости 0,882 мкм) с конечным значением шероховатости  $R_a=0,17-0,47$  мкм, степень блеска до 30-57% (начальное значение  $\delta=7-8\%$ ) при съеме металла 12-28 мкм/мин

## Библиография

1. Федорова Е.А. Физико-химические закономерности создания ресурсосберегающих технологий анодной и химической обработки поверхности сплавов. Автореф. дис... докт. техн. наук/ Н.Новгород. 2004.
2. Федорова Е.А., Кузнецова Т.Н., Флеров В.Н. Подготовка поверхности титановых сплавов ВТ-6, ВТ-8 перед нанесением покрытий нитрида титана// ЖПХ. 1998, Т.71. С 1311-1314.
3. Липкин Я.Н., Бершадская Т.М. Химическое полирование металлов. М.: Машиностроение, 1988. 112 с.
4. Cotton J.B. Anodic passivation of titanium.- J. Birmingham Metallurg. Soc., 1960, 40, №36. P. 51-59.
5. Томашов Н.Д. и др. Исследование структуры пассивных окисных пленок на поверхности титана//Докл. АН СССР. 1961 Т. 147, №4. С. 913-916.
6. Щиголев П.В. Электролитическое и химическое полирование металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 189 с.
7. Штанько В.М. Процессы на поверхности металла при его электролитическом полировании// ЖПХ, 1977. Т. 50, №4. С. 925-928.
8. Пекшева Н.П., Воронцов Е.С. К вопросу электролитического полирования титановых сплавов в растворе серная кислота плавиковая кислота глицерин//ЖП. 1975. Т. 48, №1. С. 224-226.
9. Штанько В.М., Карязин П.П. Электрохимическое полирование металлов. М.: Metallurgy, 1979, 207 с.
- 10.Иванова Н.Д., Иванов С.В., Болдырев Е.И. Фторсодержащие электролиты и растворы. Справочник гальванотехника. Киев: “Наукова думка” - 1993, 446 с.

11. А.С. СССР. №462888. Кузнецов В.В. и др. опубл. 30.06.75.
12. Spahn H. Das chemische Polieren. //Metalloberflächhe. 5, № 2, B17-B26 (1953).
13. Erdmann R. Uber chemisches Polieren. //Metalloberflächhe. 5, № 1, B4-B6 (1953).
14. Справочное руководство по гальванотехнике. Ч.1/Перевод с нем. Под ред. В.И. Лайнера. М.: Metallurgizdat, 1969. 415 с.
15. Тегард В. Электролитическое и химическое полирование металлов /Перевод с англ. Под ред. П.В.Щиголева. Л.: Изд-во иностр. лит., 1957. 180 с.
16. Fischer H., Koch L. Oberflächenabtragung beim chemischen und anodischen Polieren von Aluminium. //Metall. 6, № 17/18, 491-496 (1952).
17. Гаврилов С.В. и др. Влияние добавок ПАВ на процесс растворения железоникелевых сплавов в области потенциалов выделения кислорода//ЖПХ. 1983. №2. С. 401-403.
18. Зуев В.Н., Юшкевич Ю.Н. Химическое полирование молибдена/В кн.: Научные труды Всесоюзного научно-исследовательского и проектного института тугоплавких металлов и твердых сплавов. 1981. №23. С.52-54.
19. Липкин Я.Н. и др. Особенности химического полирования сталей//Защита металлов. 1984. С. 142.
20. Бардин И.П., Ревякин А.В. Титан и его сплавы. Изд-во АН СССР. М.: Химия, 1958, 119 с.
21. Лучинский Г.П. Химия титана. М.: Химия, 1971, 326 с.
22. Химия редких и рассеянных элементов. /Под ред. К.А. Большакова. М.: Высш. школа, 1965. Т.1.

23. Ямпольский А.М., Ильин В.А. Краткий справочник гальванотехника. 3-е изд., перераб. и доп. - Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние. 1981.-269 с., ил.
24. А.С. СССР. №351933. Крыжановский П.И. Способ полирования титана и его сплавов. С23, F3/02, опубл. 29.09.1972.
25. Киш Л. кинетика электрохимического растворения металлов. М.:“Мир”. 1990. 272 с.
26. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. Учебник для вузов. М.:Химия. 2001. 624 с.
27. Цыганкова Л. Е., Вигдорович В. И., Оше Е. К., Семерикова И. А. Анодное поведение титана в водных хлоридных растворах, содержащих HF. Электрохимия. Т.23. Вып.11. 1987. С.1498-1502.
28. Грилихес С.Я. Электрохимическое и химическое полирование: Теория и практика. Влияние на свойства металлов. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1987. 232 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

### Глава I

**О.И. Невский, Е.П. Гришина**

#### **АНОДНАЯ ОБРАБОТКА АЛЮМИНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ПОЛЯРИЗАЦИИ**

|   |    |
|---|----|
|   | 3  |
| 1. УСТАНОВЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКОГО СМЫСЛА ПАРАМЕТРОВ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЦЕПИ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА     | 4  |
| 2. ТРАВЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ   | 10 |
| 3. ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В ХЛОРИДНОМ И НИТРАТНОМ РАСТВОРАХ.                 | 13 |
| 4. ОКСИДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ: ВЗАИМОСВЯЗЬ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОКСИДНОГО ДИЭЛЕКТРИКА | 18 |
| Библиография  | 22 |

### Глава II

**О.И. Невский, В.М. Бурков**

#### **ОСОБЕННОСТИ РАЗМЕРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЖАРСТОЙКОГО СПЛАВА ЖС6К В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

|   |    |
|---|----|
|   | 24 |
| 1. НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ   | 25 |
| 1.1. Влияние анионного состава электролита  | 25 |
| 1.2. Влияние содержания углерода на выход по току при анодном растворении сталей  | 26 |
| 1.3. Влияние скорости потока электролита на степень локализации при ЭХРО сталей   | 29 |
| 1.4. Влияние катионного состава электролита на характер анодного растворения сталей   | 32 |
| 2. АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЖАРСТОЙКОГО СПЛАВА ЖС6К В ВОДНЫХ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ   | 35 |
| 2.1. Изучение анодного растворения сплава ЖС6К в электролитах различного состава в условиях, моделирующих процесс ЭХРО  | 38 |
| 2.2. Установление взаимосвязей электрофизических свойств поверхностных пленок с характером анодного растворения сплава ЖС6К в водных и водно-органических растворах электролитов на основе нитрата натрия | 42 |
| 2.3. Изучение зависимостей ток – время при потенциостатической поляризации сплава ЖС6К в водном и водно-органическом растворах нитрата натрия   | 47 |
| 2.4. Исследования элементного состава поверхностной пленки  | 50 |
| 2.5. Роль температурного фактора при анодном растворении сплава ЖС6К  | 52 |

|  |     |
|--|-----|
| 2.6. Анодное поведение никеля в водном и водно-органическом растворах нитрата натрия   | 57  |
| 3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЭХРО СПЛАВА ЖС6К В ВОДНОМ И ВОДНО-ТЭА НИТРАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТАХ   | 60  |
| 4. О ВЛИЯНИИ ГИДРОДИНАМИКИ ПОТОКА ЭЛЕКТРОЛИТА В МЭЗ ПРИ ЭХРО В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ   | 69  |
| Библиография   | 75  |
| <b>Глава III</b>   |     |
| <b>А.В. Балмасов</b>   |     |
| <b>ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ВОЛЬФРАМА И СПЛАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ</b>   | 83  |
| ВВЕДЕНИЕ   | 83  |
| 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ЭХО ВОЛЬФРАМА И ЕГО СПЛАВОВ  | 88  |
| 2. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВОЛЬФРАМА И СПЛАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ   | 91  |
| 2.1. Анодное растворение вольфрама в водно-органических растворах электролитов   | 91  |
| 2.2. Явления синергизма при анодном растворении вольфрама  | 108 |
| 2.3. Анодное поведение сплава ВК8 в водно-органических растворах электролитов  | 113 |
| 2.4. Анодное поведение вольфрама и твердых сплавов в водно-органических растворах электролитов при импульсных режимах обработки                                | 121 |
| 2.5. Анодная обработка твердого сплава Т15К6 в растворах электролитов  | 129 |
| 3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЭХО ВОЛЬФРАМОКОБАЛЬТОВОГО СПЛАВА ВК8   | 135 |
| 3.1. Локализирующие свойства водно-аминоспиртовых растворов хлорида натрия и качество поверхности сплава ВК8 после электрохимической обработки                 | 135 |
| 3.2. Влияние состава раствора на технологические показатели ЭХО сплава ВК8 в водно-органических электролитах   | 138 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ   | 141 |
| Библиография   | 142 |
| <b>Глава IV</b>  |     |
| <b>Е.Л. Гаврилова</b>  |     |
| <b>О ВЛИЯНИИ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛЕНОК НА ЛОКАЛИЗАЦИЮ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФОРМООБРАЗОВАНИЯ</b> | 148 |
| 1. МОДЕЛЬ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ-РАСТВОР ПРИ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ. ПРИБЛИЖЕННОЕ РЕШЕНИЕ  | 151 |
| 2. АНАЛИЗ УРАВНЕНИЯ КВАЗИСТАЦИОНАРНОЙ СКОРОСТИ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ. ВЛИЯЮЩИЕ ФАКТОРЫ  | 158 |
| 3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДЕЛИ ДЛЯ ПОДБОРА ЭЛЕКТРОЛИТОВ   |     |

|   |     |
|---|-----|
| ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РАЗМЕРНОЙ ОБРАБОТКИ   | 163 |
| 3.1. Необходимое и достаточное условия высокой локализации при высокоскоростном анодном растворении металлов      | 163 |
| 3.2. Влияние органических анионов на показатели ЭХРО  | 177 |
| Библиография  | 183 |
| <b>Глава V</b>  |     |
| <b>А.В. Носков</b>  |     |
| <b>ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ФРАКТАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА</b>                           | 185 |
| Библиография  | 200 |
| <b>Глава VI</b>   |     |
| <b>М.В. Шмуклер</b>   |     |
| <b>ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ</b>                  | 202 |
| 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭХРО МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ТИТАНА   | 203 |
| 1.1. Металлы подгруппы титана   | 203 |
| 1.2. Электрохимическое поведение циркония и гафния в водных и водно-органических растворах                        | 204 |
| 1.3. Водно-органические электролиты для ЭХРО.   | 205 |
| 2. ВЛИЯНИЕ АНИОННОГО СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ПЛОТНОСТЯХ ТОКА.      | 208 |
| 3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ В ВОДНЫХ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. | 210 |
| 4. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.                               | 216 |
| 4.1. Анодное поведение циркония в водно-изопропанольных растворах хлорида натрия.                                 | 216 |
| 4.2. Анодное поведение циркония в электролитах, содержащих этиленгликоль.   | 221 |
| 4.3. Анодное поведение гафния в электролитах, содержащих смесь одноатомного и многоатомного спиртов.              | 226 |
| Библиография  | 229 |
| <b>Глава VII</b>  |     |
| <b>М.Г. Донцов, А.В. Балмасов</b>   |     |
| <b>ХИМИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ КАК ФИНИШНАЯ ОПЕРАЦИЯ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ</b>        | 234 |
| 1. ХИМИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ ТИТАНА: СХОДСТВА И РАЗЛИЧИЯ   | 234 |

|   |     |
|---|-----|
| 2. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ НА ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ПОЛИРОВАНИИ          | 241 |
| 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ   | 263 |
| 4. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СТЕПЕНЬ СГЛАЖИВАНИЯ И ОТРАЖАТЕЛЬНУЮ СПОСОБНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ПОЛИРОВАНИИ | 268 |
| Библиография  | 276 |
| <b>Оглавление</b>   | 279 |