

Т.Р. Идрисов, А.Н. Зайцев, Н.А. Амирханова

РАЗВИТИЕ АНОДНОГО ПРОЦЕССА ПРИ НАЛОЖЕНИИ ИМПУЛЬСА ТОКА МАЛОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

*Уфимский государственный авиационный технический университет,
ул. К. Маркса, 12, г. Уфа, 450000, Башкортостан, Россия*

Одним из перспективных направлений повышения точности и качества обработанной поверхности при электрохимической размерной обработке является использование импульсов микросекундной (10–100 мкс) длительности [1, 2]. При таких длительностях время установления потенциала соизмеримо с длительностью импульса, то есть процесс формообразования протекает в нестационарных условиях, а обрабатываемая поверхность становится неэквипотенциальной [3]. Очевидно, что для корректной оценки выходных технологических показателей процесса ЭХО в данных условиях и проведения проектных расчетов рабочего профиля электрода-инструмента необходимо знание зависимости электродных (катодного φ_k и анодного φ_a) потенциалов не только от плотности тока j , но и от времени $\varphi_{a,k} = \varphi(j, t)$. Настоящая работа является первым этапом в этом направлении и посвящена исследованию анодных потенциалов.

Экспериментальные исследования зависимостей $\varphi_a = \varphi(j, t)$ были проведены по методике быстрого ($t_s \sim 2 \cdot 10^{-8}$ с) разрыва цепи, описанной нами в [4].

Качественный характер кривых спада потенциала после разрыва цепи тока для таких материалов, как армко-железо, никель, 40X13, 12X18Н10Т зависит от плотности тока j и длительности t_i импульса. Например, для армко-железа: при плотности тока $j=10$ А/см² и длительности $t_i=10$ мкс кривая спада потенциала носит экспоненциальный характер, а при $j=100$ А/см² – на ней появляются два экстремума: минимум и максимум (рис. 1, кривая 2): после отключения тока потенциал в течение 1 мкс уменьшается, далее в течение 10 мкс растет, после чего спадает до своего равновесного значения. У таких материалов как титан, вольфрам спад потенциала остается монотонным (без явно выраженных экстремумов) во всей рассматриваемой области плотностей тока (рис. 2).

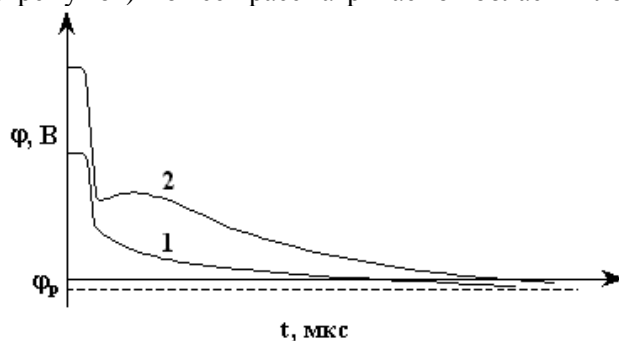


Рис. 1. Спад потенциала после отключения тока: 1 – при плотности тока 7,5 А/см²; 2 – при плотности тока 80 А/см²; материал анода – армко-железо, электролит – 8% NaCl (вес).

При объяснении описанного явления мы учитывали следующие исходные предпосылки связанные с характером изменения емкости двойного электрического слоя (ДЭС): во-первых, величина емкости двойного слоя увеличивается при смещении потенциала в область положительных

значений за счет электростатического притяжения и деформации анионов в двойном слое в соответствии с [5]; во-вторых, при высоких плотностях тока зарядание двойного слоя протекает быстрее, чем изменение емкости [6]. На характер изменения емкости ДЭС при использовании импульсов микросекундной длительности может оказывать влияние выделяющийся кислород, как окислитель, который в течение рассматриваемого отрезка времени находится в активном атомарном состоянии и способствует созданию пассивной пленки, блокирующей активные центры растворения металла.

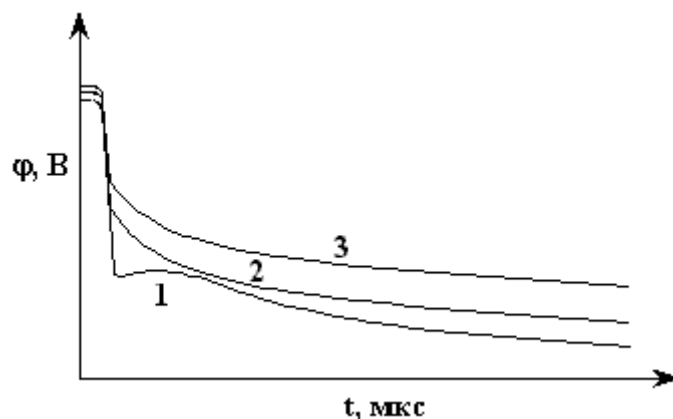


Рис. 2. Кривые спадов потенциала после отключения тока (8% NaCl (вес.), плотность тока 80 A/cm^2): 1 – армко-железо; 2 – вольфрам; 3 – титан.

Можно предположить, что после быстрого ($\sim 2 \cdot 10^{-8}$ с) разрыва цепи одновременно протекают два процесса: разряд и уменьшение емкости ДЭС. Если после отключения тока процесс уменьшения емкости будет протекать быстрее, чем процесс ее разряда, то напряжение на конденсаторе ДЭС увеличится, что и проявляется на кривой спада в виде двух экстремумов потенциала (см. рис. 1, кривая 2). Отсутствие экстремумов в аналогичных условиях для титана и вольфрама может быть объяснено тем, что у этих материалов, вследствие плотных оксидных пленок, последовательно с емкостью C_a ДЭС включается емкость пленки C_n (рис. 3). При этом величина суммарной емкости будет в основном определяться емкостью C_n пленки (как наименьшей). Поскольку емкость пленки C_n изменяется незначительно на этапах заряда и разряда, то и изменение емкости ДЭС также будет незначительно.

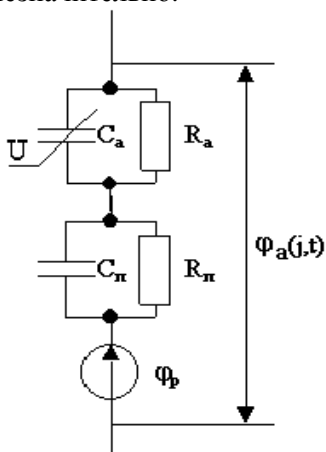


Рис. 3. Эквивалентная схема системы анод-электролит: ϕ_p – равновесный потенциал электрода в растворе; C_a , C_n – емкости прианодного двойного слоя и анодной пленки; R_a – фарадеевское сопротивление анодной реакции; R_n – сопротивление анодной пленки.

На основании вышеизложенного ДЭС и оксидную поверхностную пленку с точки зрения электротехники можно представить упрощенной эквивалентной схемой [7] (см. рис. 3). В соответствии с данной схемой разработана формальная математическая модель, описывающая характер изменения анодного потенциала во времени при прохождении прямоугольного импульса тока заданной длительности.

Результаты модельных расчетов показывают (см. рис. 4), что установление потенциала можно представить суммой двух кривых: кривой заряда конденсатора постоянной емкости и кривой приращения напряжения вследствие изменения емкости. Так как процесс изменения емкости ДЭС запаздывает относительно изменения потенциала [6], то есть имеет большую постоянную времени, то можно рассмотреть процесс изменения емкости протекающим как бы при скачкообразном увеличении потенциала. В итоге оба описываемых процесса могут быть представлены экспонентами с разными постоянными времени и разными асимптотами. Результирующая кривая (кривая 3 рис. 4) подобна кривым установления потенциалов электродов из армко-железа (рис. 5), сплава 40X13 (рис. 6) и никеля (рис. 7).

При изменении химического состава электролита активирующего хлоридного NaCl на пассивирующий кислородсодержащий NaNO_3 при равных температурах и электропроводностях (рис. 6–8)

характер установления анодного потенциала заметно не меняется. Данное явление, вероятно, связано с тем, что при наложении импульса тока с крутым передним фронтом активные центры растворения металла блокируются пассивной пленкой, через которую протекает процесс дальнейшего растворения, и потенциал анода превышает потенциал выделения кислорода. В то же время, активирующее действие хлорид-ионов сказывается на расположении кривой $\varphi(t)$ в NaCl ниже, чем в NaNO₃ (рис. 8).

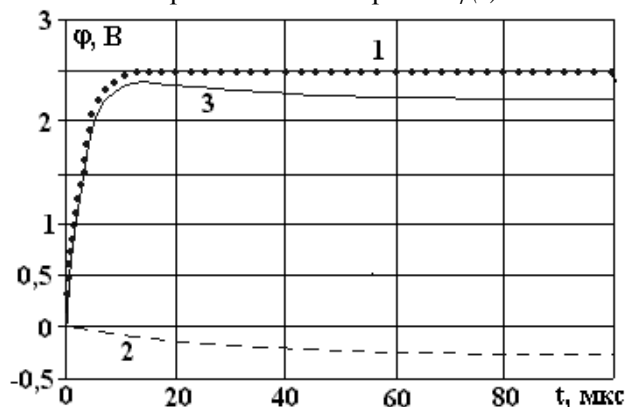


Рис. 4. Расчетные кривые для процесса установления потенциала: 1 – заряд емкости конденсатора двойного слоя (емкость считается постоянной); 2 – приращение напряжения на обкладках конденсатора при увеличении емкости; 3 – результирующая кривая.

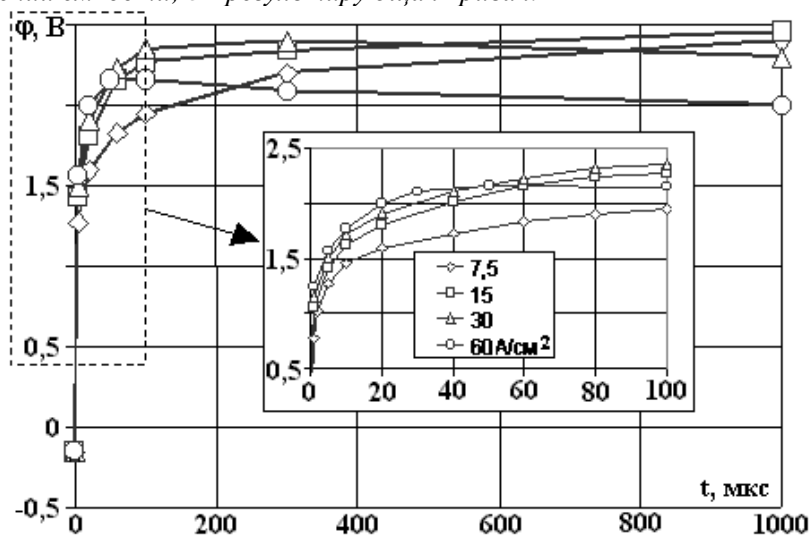


Рис. 5. Зависимости анодных потенциалов армко-железа от длительности поляризации в 8% (вес.) растворе NaCl при различных плотностях тока.

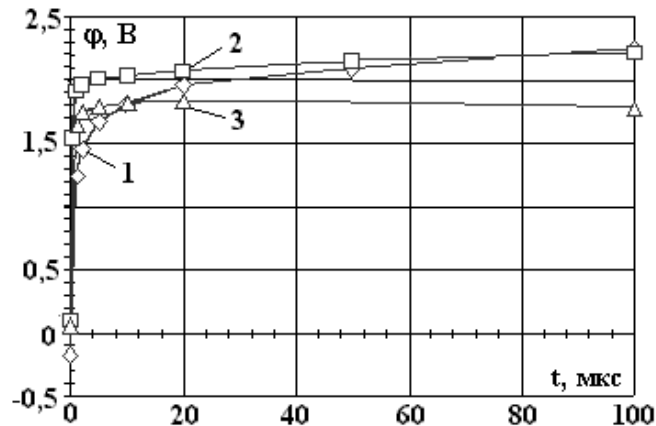


Рис. 6. Зависимости анодных потенциалов армко-железа (1), сталей 12X18H10T (2), 40X13 (3) от длительности поляризации в 8% (вес.) растворе NaCl при плотности тока 25 A/cm².

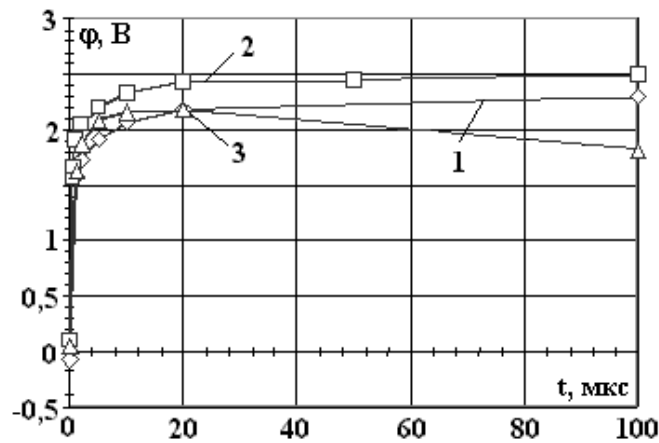


Рис. 7. Зависимости анодных потенциалов армко-железа (1), сталей 12Х18Н10Т (2), Ni (3) от длительности поляризации в 15% (вес.) растворе NaNO_3 при плотности тока 25 A/cm^2 .

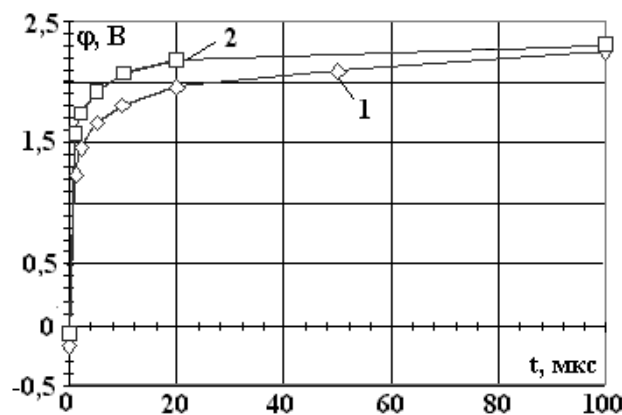


Рис. 8. Зависимости анодных потенциалов армко-железа от длительности поляризации в 8% растворе NaCl (1) и 15% (вес.) растворе NaNO_3 (2).

В последние годы увеличился интерес к схемам импульсной электрохимической обработки, при которых в паузе между рабочими импульсами прикладывается напряжение определенной формы и полярности. За счет этого осуществляется специальная физико-химическая подготовка обрабатываемой поверхности, обеспечивающая усиление технологического эффекта, создаваемого рабочими импульсами, либо создающая новые свойства поверхности путем эффективного использования последствия от рабочего импульса. Например, может быть усилен эффект неэквипотенциальности поверхности [8], могут быть растворены катодные отложения [9], могут измениться фазовый и химический состав поверхностного слоя и др.

В связи с этим важно знать зависимости электродных потенциалов $\varphi_{a,k} = \varphi(j,t)$ при изменении знака, величины и формы поляризующего тока в паузе между рабочими импульсами. В [4] нами рассмотрена схема подачи тока в паузе: отрицательный импульс тока перед основным импульсом. Дополнительный импульс обратной полярности вызывает перезарядку емкости двойного слоя, в результате чего время установления анодного потенциала увеличивается.

В работе [10] нами предложено описание зависимости $\varphi_a(j,t)$ следующей аппроксимационной формулой:

$$\varphi(t, j) = \varphi_0(j) + A(j)e^{-k(j)t}, \quad (1)$$

где $\varphi_0(j)$ – установившийся анодный потенциал обрабатываемой поверхности при заданной плотности тока j ; $A(j)e^{-k(j)t}$ – слагаемое, определяющее нестационарный характер процесса.

Для учета особенностей поведения кривых $\varphi_{a,k} = \varphi(j,t)$ при использовании в паузе между рабочими импульсами тока специальных поляризующих импульсов удобно использовать следующую аппроксимационную структуру:

$$\varphi(t, j) = \varphi_0(j) + A(j)e^{-k(j)t + \Delta t}, \quad (2)$$

где Δt – время, характеризующее величину параллельного смещения кривых $\varphi_{a,k} = \varphi(j,t)$ при изменении параметров дополнительных импульсов.

Проведенные исследования показали, что формула (1) с достаточной для практики точностью может быть применима для описания $\varphi_{a,k} = \varphi(j,t)$ при плотностях тока до 30 А/см².

Выводы

Установлено, что при наложении импульса тока с крутым передним фронтом величина анодного потенциала для железа, никеля, сталей 40X13, 12X18H10T превышает потенциал выделения кислорода, как в пассивирующем нитратном электролите, так и в активирующем хлоридном. Данное явление может быть объяснено блокированием активных центров растворения металла пассивной пленкой и протеканием процесса растворения через нее.

Установлено, что при увеличении плотности тока для таких материалов, как железо, никель, 40X13 на кривой изменения анодного потенциала во времени проявляются два экстремума: максимум и минимум. В аналогичных условиях для легко пассивируемых материалов, таких как титан, вольфрам экстремумы отсутствуют.

Предложена гипотеза, объясняющая характер изменения $\varphi_a(j,t)$ на основе конкурирующих во времени процессов заряда и изменения емкости двойного электрического слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рыбалко А.В., Галанин С.И., Дикусар А.И. Локализация анодного растворения в условиях электрохимической обработки импульсами микросекундного диапазона длительностей // Электронная обработка материалов. 1991. № 2. С. 4–9.
2. Филимоненко В.Н., Капустин А.И. Точность электрохимического формообразования при ЭХРО короткими импульсами тока. Электродные процессы и технологии ЭХРО. Кишинев, 1980. С. 89–100.
3. Давыдов А.Д. Механизм импульсной электрохимической размерной обработки // Электрохимия. 1978. С. 266–269.
4. Идрисов Т.Р., Зайцев А.Н., Амирханова Н.А. Исследование приэлектродных потенциалов в нестационарных условиях при биполярной электрохимической обработке // Электронная обработка материалов. 2001. № 1. С. 4–8.
5. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. Л., 1974.
6. Фрумкин А.Н. Электродные процессы. Избранные труды / Под ред. Б.П. Никольского М., 1987.
7. Мороз И.И. и др. Электрохимическая обработка металлов. М., 1969.
8. Рыбалко А.В., Галанин С.И., Атанасянц А.Г. Импульсная электрохимическая обработка биполярным током // Электронная обработка материалов. 1993. № 3. С. 3–6.
9. Зайцев А.Н., Гимаев Н.З., Амирханова Н.А., Куценко В.Н., Маркелова Н.И. Исследование катодных отложений при импульсной ЭХО сталей вибрирующим электродом-инструментом // Электронная обработка материалов. 2001. № 2. С. 4–12.
10. Идрисов Т.Р. Методика измерения приэлектродных потенциалов при нестационарном электролизе // Технология и оборудование в современном машиностроении. Тез. Докл. Уфа, 2000. С. 40.

Поступила 19.04.2001

Summary

The results of anode potentials research under conditions of unipolar ECM by microsecond duration pulses was presented for iron, nickel, 40X13, 12X18H10T alloys in 8% NaCl and 15% NaNO₃ aqueous solutions. Under applying of current pulse with short rise time, the anode potential was founded to be higher than potential of oxygen generation both in passivating NaNO₃ and nonpassivating NaCl solutions. Increasing of current density results in appearing of two extremums (local maximum and minimum) on the “time-potential” curve. There are not such extremums in the same conditions for highpassivating metals, such as titanium and tungsten. The hypothesis was offered to explain the character of $\varphi_a(j,t)$ dependencies on the base of two concurring processes: double layer charge and changing of its capacitance.