

ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ТОКА ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ НА АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ НИКЕЛЯ

*Институт химии растворов РАН,
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия
*Ивановский институт ГПС МЧС России
пр. Строителей, 33, г. Иваново, 153011, Россия*

***Ивановский государственный энергетический университет,
ул. Рабфаковская, 34, г. Иваново, 153003, Россия*

****Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Фридриха Энгельса, 7, г. Иваново, 153000*

Проблеме повышения точности размерной электрохимической обработки (ЭХРО) металлов в растворах электролитов отведено большое количество исследований [1–9], где, в частности, рассматривается применение для ЭХРО импульсных токов. Однако до настоящего времени исследовались преимущественно процессы анодного формообразования с применением сравнительно низкочастотных (длительностью не менее 10^{-4} с) импульсов тока. Вместе с тем анализ явления переноса заряженных частиц (далее в тексте частиц) в неоднородных высокочастотных электрических полях показал, что движение частиц в таких условиях принципиально отличается от их движения в постоянном поле. Указанное отличие можно описать при помощи введения дополнительной квазиэлектрической силы [10–15]. А именно, на частицу в переменном высокочастотном электрическом поле вида $E(r, t) = E(r)\sin\omega t$ действует стационарная сила [10, 11]:

$$F(r) = -\frac{q^2}{4m\omega^2} \nabla E^2(r), \quad (1)$$

где q – заряд частицы; m – масса частицы; $E(r)$ – амплитудное значение напряженности электрического поля в данной точке; ω – циклическая частота.

При движении частицы в вязкой среде, когда сила сопротивления пропорциональна скорости частицы ($F = -mvv$), уравнение (1) приобретает вид [12]:

$$F(r) = -\frac{q^2}{4m(\omega^2 + \nu^2)} \nabla E^2(r) \quad (2)$$

где ν – эффективная частота соударения частиц (параметр, связанный с вязкостью среды). При решении уравнения (2) предполагали, что под действием осциллирующего поля частица совершает только колебательное движение. Если допустить, что частица совершает и колебательное, и поступательное движения, то вместо уравнения (2) получим уравнение (3) [13]:

$$F(r) = -\frac{q^2}{4m(\omega^2 + \nu^2)} \left(1 + \frac{(\omega^2 - \nu^2)}{(\omega^2 + \nu^2)} \beta \right) \nabla E^2(r), \quad (3)$$

где $\beta = \frac{\omega}{2\pi\nu} \left[1 - \exp\left(-2\pi \frac{\nu}{\omega}\right) \right]$.

Согласно ЭХРО это означает, что проведение процесса формообразования металлов в растворах электролитов с определенной вязкостью при использовании высокочастотных электрических импульсов анодного тока или при их наложении на постоянный ток (то есть также в нестационарном поле) должно изменять характер движения и анионов, и катионов. Перенос ионов определяется конфигурацией поля в межэлектродном промежутке, что в свою очередь определяет локализацию процесса ЭХРО.

Цель работы – экспериментальная проверка влияния импульсного высокочастотного электрического тока на процесс анодного растворения никеля.

Методика эксперимента

Для реализации поставленной задачи был разработан источник, принципиальная схема которого представлена на рис. 1. Для формирования импульсов в качестве электронного ключа использовали транзистор КТ827А (6). Управление транзистором осуществляли через конденсатор 11 развязки прямоугольными импульсами с помощью генератора 12 с частотой следования импульсов 0–200 кГц. Для получения импульсов нужной формы экспериментально подбирали величины сопротивления 10 и конденсатора 11, обеспечивающие, устойчивую работу транзистора 6 при работе источника на нагрузку. При настройке источника в качестве нагрузки применяли омическое сопротивление 8. Режим работы источника наблюдали по осциллограммам, полученным фотографированием экрана двухлучевого осциллографа С-55 13 и оцифровкой фотографий в программе "GrafulaII". Анализ осциллограмм показал, что прямоугольные импульсы без искажения формируются в пределах частот 150–30000 Гц. Амплитуда импульсов напряжения составляла 10 В при амплитуде импульсов тока 1 А. На более высоких частотах наблюдалось влияние переходных процессов на форму импульсов напряжения и тока. При исследовании влияния импульсного тока на анодное формообразование вместо омического сопротивления 8 подключали специально разработанную электрохимическую ячейку, схема которой дана на рис. 2. В подставке 2 фиксировали предварительно обезжиренный рабочий электрод (РЭ) 3. В качестве рабочего электрода использовали никелевую фольгу толщиной ~ 100 мкм и размером 1,5×2 см. Электрод-инструмент (ЭИ) представлял собой иглу диаметром 1,5 мм, направленную в торец РЭ. После заполнения рабочей зоны электролитом (1 М водный раствор NaNO_3) на электроды подавали униполярное импульсное напряжение фиксированной частоты. Процесс проводили в течение 1 минуты, затем выключали источник питания и винтом 5 доводили зазор между ЭИ и РЭ до первоначального значения (0,5 мм), после чего возобновляли процесс ЭХРО. Продолжительность эксперимента составляла 15 минут. В процессе ЭХРО фиксировали осциллограммы тока и напряжения. Рабочий электрод взвешивали до и после проведения опыта. Эффективность съема массы определяли отношением убыли массы электрода к прошедшему через ячейку количеству электричества. Формирующийся в процессе анодного растворения профиль электрода охарактеризовали параметром формы, рассчитанным по формуле $k = a/b$ (рис. 3). Величина k связана с углом наклона стенки формирующейся в процессе анодного растворения полости и может характеризовать точность электрохимического формообразования.

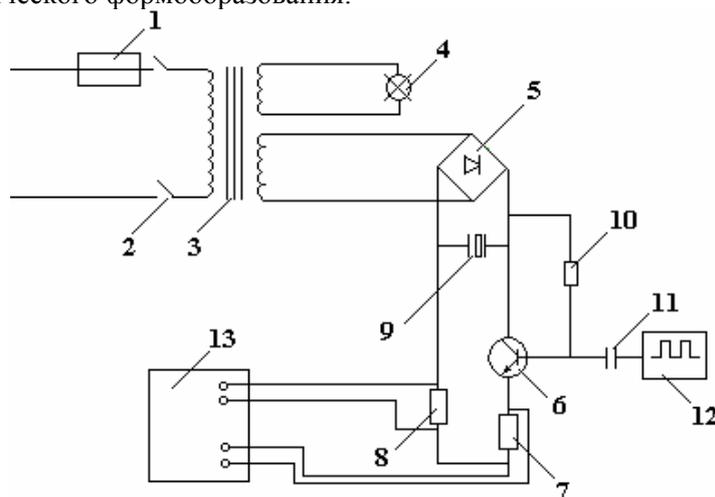


Рис. 1. Принципиальная схема импульсного источника: 1 – предохранитель; 2 – ключ; 3 – трансформатор; 4 – индикаторная лампочка; 5 – диодный мостик; 6 – транзистор; 7 – добавочное сопротивление ($R=0,1$ Ом); 8 – нагрузка; 9 – накопительный конденсатор (15000 мкФ); 10 – сопротивление смещения ($R=1-5$ кОм); 11 – разделительный конденсатор (4 мкФ); 12 – генератор импульсов ГЗ-36А; 13 – осциллограф

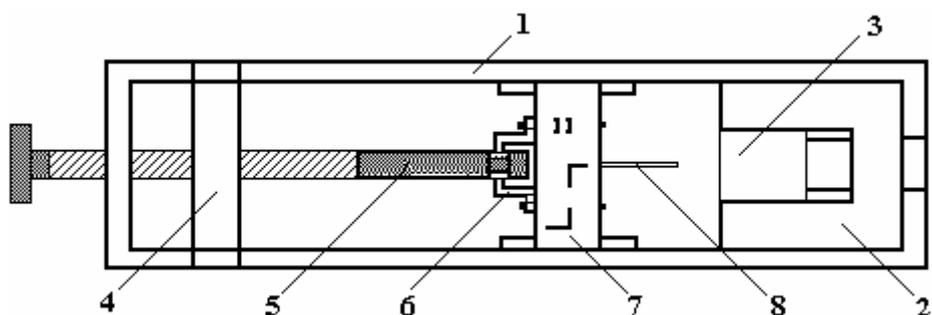


Рис. 2. Ячейка для исследования процесса анодного растворения металлов: 1 – корпус ванны; 2 – подставка для рабочего электрода (анода); 3 – РЭ; 4 – направляющая перегородка с резьбовым отверстием; 5 – винт перемещения подвижной перегородки с ЭИ; 6 – крепежная скоба; 7 – подвижная перегородка с ЭИ; 8 – ЭИ

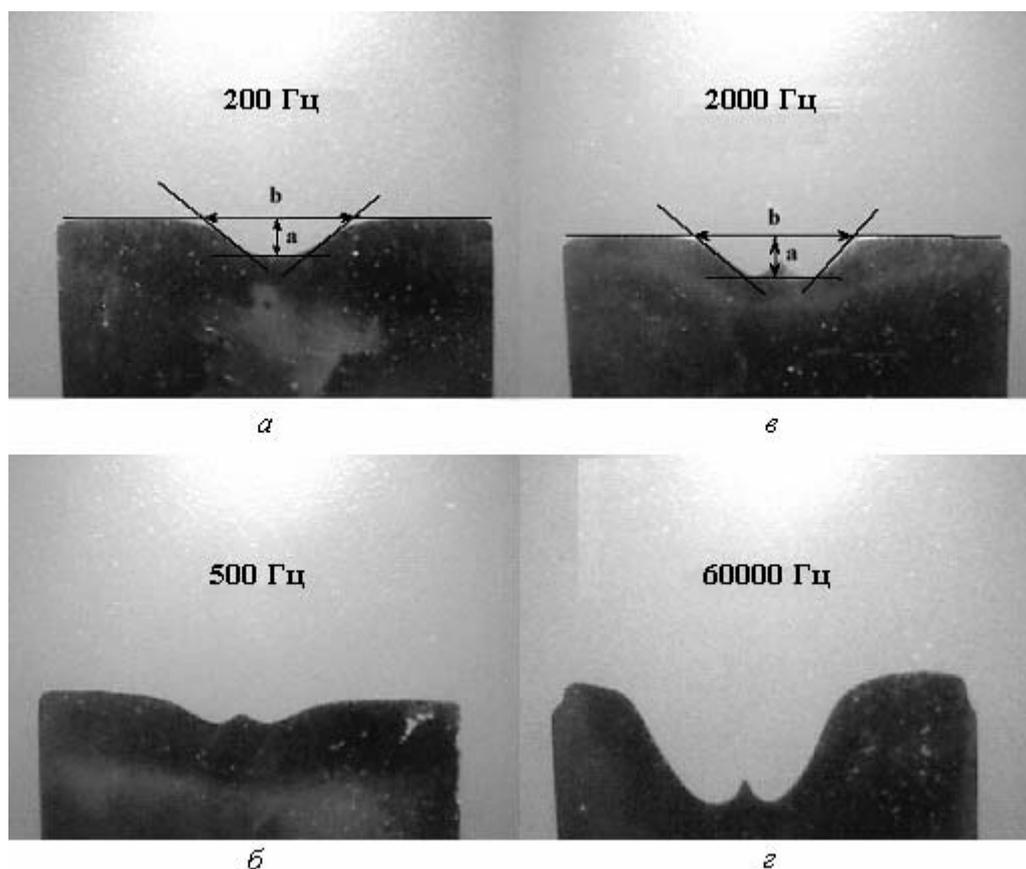


Рис. 3. Анодные профили после ЭХРО с различной частотой следования импульсов

Результаты и обсуждение

Изменение точности анодного формообразования по мере увеличения частоты следования импульсов наглядно видно из сопоставления фотографий анодных профилей, полученных при разных частотах (рис. 3). Характеризуя результаты анодного растворения параметром k (рис. 3,а), получили зависимость $k(f)$, представленную на рис. 4.

Как видно из результатов, приведенных на рис. 4, точность электрохимического формообразования линейно увеличивается с логарифмом частоты в диапазоне от 500 до 60000 Гц. При дальнейшем увеличении частоты параметр формы достигает некоторого предельного значения. При частотах выше 100 кГц наблюдается уменьшение величины k . Одновременно с этим наблюдается существенное влияние частоты следования импульсов на скорость растворения. А именно, удельная скорость растворения никеля возрастает почти в 2 раза при увеличении частоты от 2000 до 20000 Гц (рис. 5). Доказательство последнего следует из совместного анализа осциллограмм протекающего тока (рис. 6) и результатов гравиметрии РЭ. Интегрирование осциллограмм тока за одинаковое время эксперимента показало, что величина среднего тока, про-

текающего через ячейку, не зависит от его частоты. Рассчитанная при этом эффективность съема массы РЭ (рис. 5) позволяет сделать вывод о значительном увеличении величины анодного выхода по току с ростом частоты.

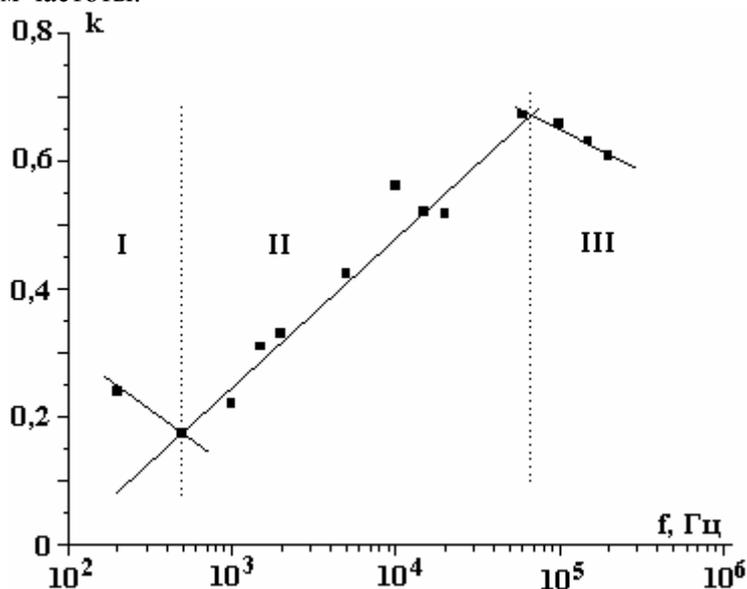


Рис. 4. Влияние частоты следования импульсов на величину коэффициента формы рабочего электрода после ЭХРО

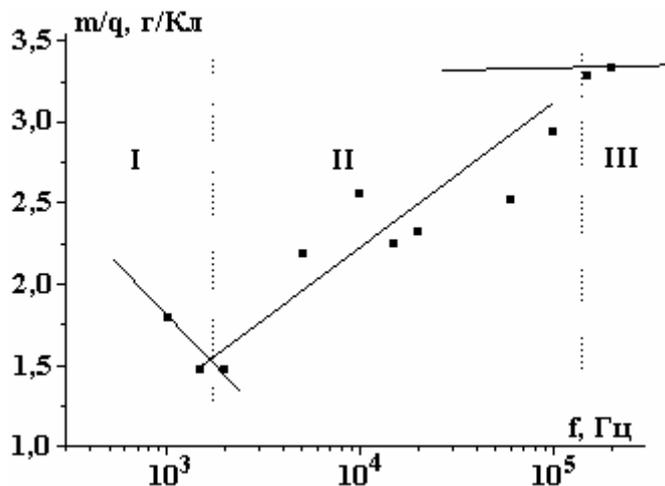


Рис. 5. Влияние частоты следования импульсов на эффективность съема массы при ЭХРО

Сопоставляя зависимости, приведенные на рис. 4 и 5, можно констатировать одинаковый характер изменения параметра формы k и эффективности съема массы m/q от частоты следования импульсов. Как и для зависимости параметра k , эффективность съема массы РЭ возрастает пропорционально логарифму частоты в широком диапазоне частот (рис. 5). На частотах более 100000 Гц (участок 3) эффективность съема массы, как и коэффициент формы, слабо зависит от частоты. При аппроксимации линейного участка экспериментальных данных к нулевому значению частоты (рис. 4, 5) получена отрицательная величина как коэффициента формы, так и удельной скорости растворения никеля. Данный факт указывает на существенное отличие процесса анодного растворения никеля в условиях импульсной поляризации от соответствующего процесса при постоянном токе. Поэтому кажется закономерным наличие участка 1 при зависимостях параметров ЭХРО от частоты при малых (менее 500–1000 Гц) частотах. В этой области частот коэффициент формы и удельная скорость растворения никеля имеют тенденцию к уменьшению при увеличении частоты (рис. 4, 5).

Обнаруженные закономерности хорошо согласуются с данными, полученными ранее [6, 7]. Параметры импульсного тока (длительность импульса), обеспечивающие максимальную

точность формообразования, рекомендованные, в частности, в работе [7] для промышленного применения, близки к длительности импульса, при котором нами был обнаружен максимальный параметр формы k . Выявленные закономерности можно объяснить влиянием квазиэлектрической силы на характер движения частиц в межэлектродном пространстве.

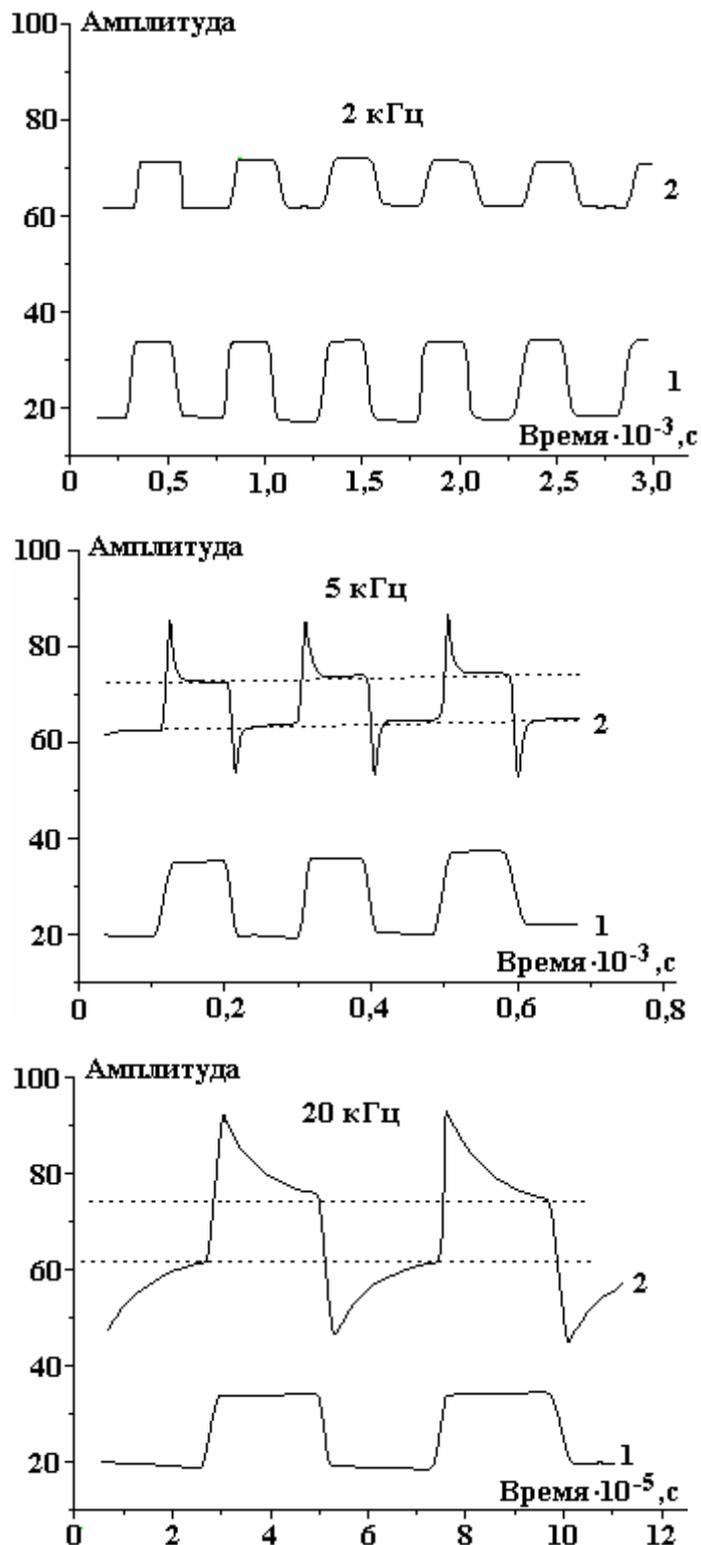


Рис. 6. Осциллограммы тока и напряжения, снятые при ЭХРО: 1 – напряжение; 2 – ток

Действительно, в процессе анодного формообразования в «идеальном» режиме, когда образующаяся в процессе растворения полость практически повторяет форму ЭИ, в межэлектродном промежутке на острых краях и углах РЭ и ЭИ должны появиться области сильного (3) и

слабого (4) полей (рис. 7,а). Эффективный транспорт ионов в сильном поле, обуславливающий стравливание металла вблизи области 3 и замедление процесса растворения металла вблизи области 4, приводит к сглаживанию профиля РЭ (рис. 7,б). Квазиэлектрическая сила $F(r) = -\lambda \nabla E^2(r)$ выталкивает заряженные частицы из областей сильного поля в области слабого поля. Увеличение транспорта ионов в область слабого поля обеспечивает интенсификацию процесса растворения металла в зоне (4), приводя к повышению точности обработки. Ускорение растворения металла в случае дополнительного подвода ионов (в первую очередь анионов) объясняется рамками классической модели анодно-анионной активации [2]. Подвод анионов к границе металл-раствор приводит к образованию на поверхности металла комплексов металл-анион с частичным переносом заряда; наложение анодного потенциала стимулирует процесс переноса комплекса в раствор.

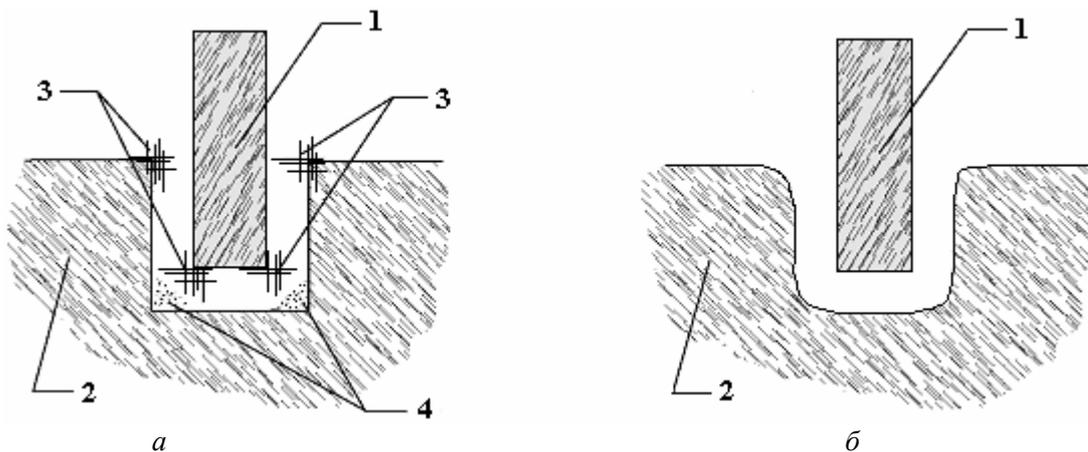


Рис. 7. К механизму стравливания кромок при электрохимическом формообразовании (пояснения в тексте)

Влияние частоты следования импульсов на результат ЭХРО можно объяснить зависимостью коэффициента λ от частоты. Как видно из формул, на частотную зависимость влияют как свойства переносимого иона (q , m), так и свойства среды v . Тем не менее можно утверждать, что в любом случае при бесконечно больших частотах влиянием квазиэлектрической силы на транспорт ионов можно пренебречь (величина силы стремится к нулю). С другой стороны, при условии, когда время транспорта иона от катода-инструмента к аноду много меньше длительности импульса тока, введение квазиэлектрической силы также теряет смысл. В соответствии с этим три диапазона частот по-разному реагируют на зависимость параметров ЭХРО от частоты (рис. 4, 5).

Таким образом, учет влияния квазиэлектрической силы в процессах переноса ионов позволяет объяснить ранее непонятные факты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров Ю.Н., Корчагин Г.Н., Зайдман Г.Н., Саушкин Б.П. Основы повышения точности электрохимического формообразования. Кишинев: Штиинца, 1977. 62 с.
2. Давыдов А.Д., Козак Е. Высокоскоростное электрохимическое формообразование. М., 1990. 272 с.
3. Шалимов Ю.Н., Мардыкина И.М., Литвинов Ю.В. Оптимизация электрохимического процесса обработки алюминиевой фольги в производстве конденсаторов. Воронеж, 2000. 343 с.
4. Елисеев Ю.С., Крымов В.В., Митрофанов А.А. Физико-химические методы обработки в производстве турбинных двигателей / Под ред. Б.П. Саушкина. М., 2002. 656 с.
5. Володина Т.Ф., Звонкий В.Г., Зуев А.А., Магурян И.И., Редкозубова О.О., Яхова Е.А., Дикусар А.И. Локализация анодного травления толстыми полимерными масками и состав поверхностных слоев при электрохимическом маркировании деталей из алюминиевых сплавов // Электронная обработка материалов. 2005. № 2. С. 4–10.

6. Рыбалко А.В. Разработка процессов ЭХРО микросекундными импульсами и оборудования для их реализации. Автореф. дис. докт. техн. наук. Воронеж, 1997. 32 с.
7. Галанин С.И. Электрохимическая обработка металлов и сплавов микросекундными импульсами тока. Кострома: Изд-во КГТУ, 2001. 118 с.
8. Смирнов М.С. Повышение точности и качества поверхности при электрохимической обработке за счет применения импульсов тока сверхвысокой плотности. Автореф. дис. канд. техн. наук. Уфа, 2004. 16 с.
9. Зайцев В.А. Электрохимическая обработка деталей из WC–Co твердых сплавов биполярными импульсами тока микросекундного диапазона. Автореф. дис. канд. техн. наук. Уфа, 2005. 16 с.
10. Гапонов А.В., Миллер М.А. О потенциальных ямах для заряженных частиц в высокочастотном электрическом поле // ЖЭТФ. 1958. Т.34. № 2. С. 240–243.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика. М., 1988. 215 с.
12. Волков В.Н., Крылов В.А. Эффект выталкивания заряженных частиц суспензии из областей сильного переменного электрического поля // Новые методы исследования в теоретической электротехнике и инженерной электрофизике. Межвуз. сб. научн. тр. ИЭГУ, Иваново, 1976. С. 76–83.
13. Солунин А.М., Солунин М.А., Солунин С.А. О движении в быстро осциллирующем поле // Физика. 2003. № 10. С. 48–52.

Поступила 28.03.06

Summary

Electrochemical machining of nickel obtained in 1M NaNO₃ solution by pulse current electrolysis with impulse frequency sequence in 200-200000 Hz range was studied. The fact that, machining accuracy and efficacy rise up in 2000-600000 Hz range was shown. It was determined, that 2 or more times increase of anode current yield is lead to productivity increase. Discovered regularities were explained by quasi-electrical force influence on the ions motion character in electrode gap.
