

УДК 621.923.7+543.632

Ю. В. Синькевич, В. К. Шелег, И. Н. Янковский

Учреждение образования «Белорусский национальный технический университет», Минск

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫХОДА МЕТАЛЛА ПО ТОКУ ПРИ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОМ ПОЛИРОВАНИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ

Приведены результаты исследований выхода металла по току в зависимости от технологических режимов обработки при электроимпульсном полировании (далее — ЭИП) конструкционных углеродистых сталей. Установлено, что при электроимпульсном полировании выход металла по току превышает 100%, а механизм анодного растворения металла включает как электрохимическую, так и химическую стадии растворения металла.

Введение. При внешней поляризации анодное растворение металлов и сплавов в водных растворах электролитов протекает в стационарных условиях только в том случае, если скорость образования на поверхности анода адсорбционных, фазовых или адсорбционно-фазовых плёнок оксидов или других соединений меньше или равна скорости их удаления с поверхности [1]. Это характерно для области активного растворения металла. Анодное растворение протекает с участием компонентов раствора, чаще всего анионов электролита или молекул растворителя, которые могут адсорбироваться на поверхности металла [2], [3]. При этом адсорбция анионов может быть как стимулирующей, так и ингибирующей стадией процесса растворения.

Методология и методы исследования. При исследовании механизма анодного растворения конструкционных углеродистых сталей при ЭИП использовалось понятие, называемое выходом металла по току $ВТ_{Me}$ [4]. Выход металла по току $ВТ_{Me}$ характеризует долю от общего количества электричества, прошедшего через электролитическую ячейку, которая затрачивается непосредственно на электрохимическое растворение металла и определяется по формуле

$$ВТ_{Me} = \frac{\Delta m_{\text{эксп}}}{\Delta m_{\text{теор}}} 100\%, \quad (1)$$

где $ВТ_{Me}$ — выход металла по току, %;

$\Delta m_{\text{эксп}}$ — экспериментально установленное изменение массы образца, г;

$\Delta m_{\text{теор}}$ — теоретически рассчитанное изменение массы образца, г [5].

Изменение массы образца $\Delta m_{\text{эксп}}$ рассчитывается по формуле

$$\Delta m_{\text{эксп}} = m_0 - m_1,$$

где m_0 — масса образца до ЭИП, г;

m_1 — масса образца после ЭИП, г.

Из первого и второго законов Фарадея получено уравнение для теоретического расчёта массы анодно-растворённого металла $\Delta m_{\text{теор}}$

$$\Delta m_{\text{теор}} = q_{Me} I \tau, \quad (2)$$

где q_{Me} — электрохимический эквивалент металла, г / А · ч;

I — сила электрического тока в электролитической ячейке, А;

τ — продолжительность обработки, ч.

Значения электрохимических эквивалентов q_{Me} для ряда металлов с учётом различной степени их окисления приведены в справочной литературе. После подстановки уравнения (2) в формулу (1) получим выражение для расчёта значения выхода металла по току

$$ВТ_{Me} = \frac{\Delta m_{\text{эксп}}}{q_{Me} I \tau} 100\%.$$

Учитывая, что при анодном растворении сталей в условиях ЭИП легирующие элементы, входящие в состав сталей, могут обладать различным электрохимическим (анодным) поведением, а растворение происходит в результате протекания нескольких возможных последовательно-параллельных электрохимических реакций, в качестве объектов для исследования выхода металла по току выбраны конструкционные углеродистые стали 10; 20; 35 и инструментальная углеродистая сталь У8А. Содержание легирующих элементов в этих сталях, не считая углерода, составляет 1,308...2,175%.

Организация исследования. ЭИП подвергались цилиндрические образцы диаметром 8,5 мм и длиной 30 мм с экранированными фторопластом торцами. Часть образцов из стали У8А (HRC₃ 64...65) подвергалась закалке в масле при $T_{\text{зак}}$, равной 780°C, и отпуску при $T_{\text{отп}}$, равной 170°C [6]. ЭИП образцов осуществлялось в водном растворе хлорида аммония в течение $3 \pm 0,05$ мин. Напряжение обработки поддерживалось с точностью ± 5 В, температура электролита — с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. До и после ЭИП образцы промывались в дистиллированной воде и сушились фильтровальной бумагой. Масса образцов до и после ЭИП определялась на аналитических весах ВЛР-200 путём взвешивания с точностью $\pm 0,00005$ г. Сила

электрического тока измерялась амперметром постоянного тока М2038 класса точности 0,5.

Выход по току исследовался в расчёте на Fe^{2+} в зависимости от концентрации хлорида аммония в водном растворе в диапазоне 1,0...9,0% масс. при напряжении 310 В и температуре электролита 70°C, а также от напряжения в диапазоне 250...340 В при температуре электролита 70°C и от температуры электролита в диапазоне 50...90°C при напряжении 320 В в 2,5%-м водном растворе хлорида аммония. Значение электрохимического эквивалента для двухвалентного железа $q_{\text{Fe}^{2+}}$ принято равным 1,042 г / А · ч [7].

Результаты исследования и их обсуждение. При повышении концентрации хлорида аммония в растворе значение выхода по току монотонно возрастает и достигает максимума для 4,0%-й концентрации, для которой выход по току по сравнению с 1,0%-м раствором выше на 38,9% (рисунок 1). При увеличении концентрации хлорида аммония в растворе на каждые 0,5% масс. в диапазоне концентраций 1,0...4,0% масс. выход по току возрастает в среднем на 9,8%. Повышение концентрации хлорида аммония (особенно в области невысоких значений) приводит к увеличению электропроводности раствора и к росту концентрации ионов

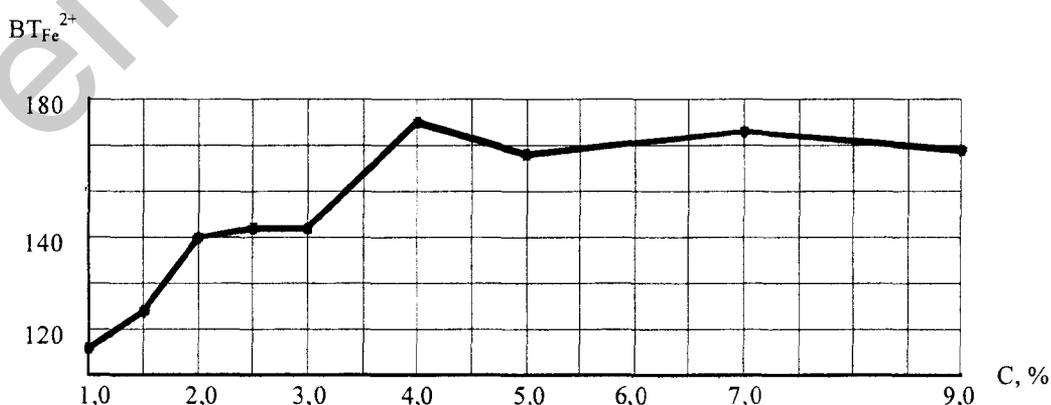


Рисунок 1 — Зависимость выхода по току от концентрации хлорида аммония в водном растворе при ЭИП стали 20

электролита в газовой фазе парогазовой оболочки (далее — ПГО). При дальнейшем повышении концентрации выход по току незначительно снижается. Так, для 9,0%-го раствора хлорида аммония значение выхода по току по сравнению с 4,0%-м раствором снизилось на 3,6%.

На диаграммах (рисунки 2 и 3) показаны зависимости выхода по току от напряжения и от температуры электролита при ЭИП сталей 10; 35 и У8А соответственно. Из приведённых данных следует, что напряжение в диапазоне 250...340 В и температура электролита в диапазоне 50...90°C в пределах погрешности

эксперимента на выход по току влияют незначительно. Эти факты, на первый взгляд, находятся в противоречии с теорией анодного поведения металлов [1], [3], [4]. Согласно [1], с ростом анодной поляризации растворение металлов в водных растворах электролитов из кинетической области последовательно переходит в область смешанной кинетики и далее в диффузионную область. В кинетической области повышение температуры электролита обычно приводит к увеличению скорости анодного растворения металла и к росту выхода по току. При этом выход по току, как правило, не превышает 100%. Для кинетической области

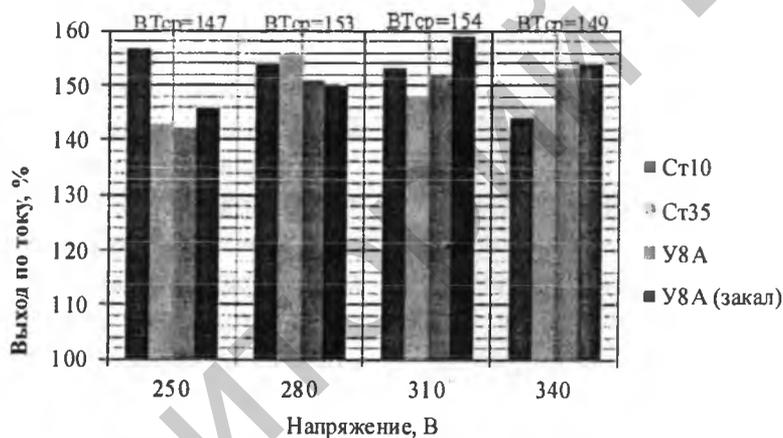


Рисунок 2 — Зависимость выхода по току от напряжения

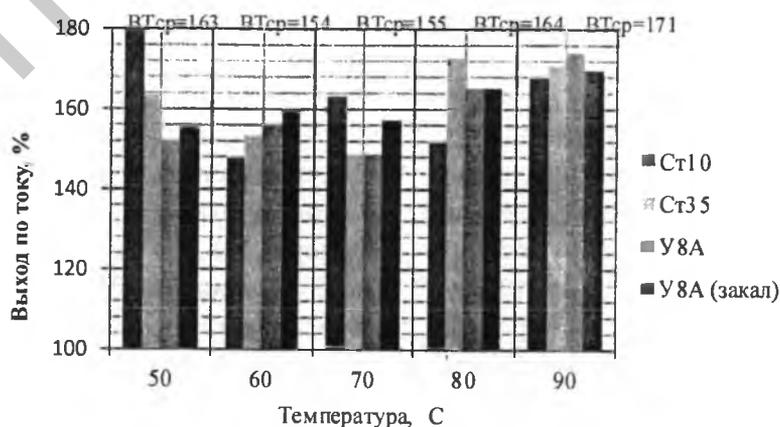


Рисунок 3 — Зависимость выхода по току от температуры электролита

скорость растворения металла не зависит от скорости потока электролита. В области смешанной кинетики анодная плотность тока незначительно зависит от потенциала анода и температуры электролита, в то время как в диффузионной области эти зависимости отсутствуют вовсе. Для этих областей характерно низкое значение выхода по току. При этом скорость анодного растворения металла, с одной стороны, зависит от скорости потока электролита при наличии диффузионных ограничений в электролите, а с другой — не зависит в случае, если массоперенос, лимитирующий скорость анодного растворения, протекает в плёнках, покрывающих анод [1].

Известно, что анодное растворение металла всегда протекает через поверхностные новообразования — адсорбционные, адсорбционно-фазовые или фазовые плёнки оксидов или других соединений [1], [3], [8], [9], [10], [11]. Эти плёнки являются продуктами анодных реакций, в том числе — взаимодействия катионов кристаллической решётки металла с молекулами воды и с анионами электролита и последующих химических и электрохимических реакций.

При ЭИП в диапазоне напряжений 200...350 В обрабатываемый металл (сплав) практически мгновенно из областей активного и пассивного растворения, а также из области перепассивации (если она характерна для данного металла) попадает в область активного выделения кислорода. Учитывая характер зависимостей силы тока от температуры электролита и напряжения (рисунок 4), а также влияние скорости потоков электролита на величину съёма металла в условиях ЭИП [12], можно сделать вывод, что процесс растворения металла при ЭИП протекает в переходной области гетерогенных процессов. Диффузионные ограничения могут быть вызваны как подводом электроактивного вещества в зону реакции, так и отводом из неё продуктов реакции [1], [3]. Благодаря конвекции и самоорганизованным гидродинамическим потокам в электролите, в элек-

трогидродинамическом режиме анодной обработки электролит интенсивно перемешивается. Тем самым снимаются ограничения, связанные с диффузионным массопереносом в электролите. Следовательно, при ЭИП диффузионные ограничения возникают в результате массопереноса через ПГО и отчасти в поверхностных плёнках, покрывающих анод, если массоперенос, лимитирующий скорость анодного растворения, протекает в плёнках. Следует отметить, что после ЭИП в электролите с концентрацией 1,0...3,5% масс. хлорида аммония поверхность образцов из стали 20 имеет яркий металлический блеск. Повышение концентрации хлорида аммония в растворе, начиная с 4,0% масс., приводит к снижению степени блеска поверхности. Поверхность образцов приобретает матовый светло-серый оттенок. При этом выход по току незначительно снижается (см. рисунок 1). Данные факты указывают на то, что при определённой концентрации хлорида аммония преобладающими диффузионными ограничениями, лимитирующими скорость анодного растворения углеродистых сталей, становятся ограничения в поверхностных плёнках.

Толщина и структура ПГО — одни из основных факторов, влияющих на диффузионные ограничения при ЭИП. Влияние температуры электролита и напряжения на толщину ПГО, силу тока и съём металла при ЭИП углеродистых сталей различно: повышение температуры электролита в области 50...90°C приводит к увеличению толщины ПГО, к её турбулизации и к пропорциональному снижению силы тока и величины съёма металла с поверхности (рисунки 4 и 5), в то время как напряжение в диапазоне 250...340 В на силу тока и величину съёма металла влияет незначительно (рисунки 4 и 6). Совокупным действием этих факторов можно объяснить отсутствие влияния величины напряжения и температуры электролита на выход по току при ЭИП сталей 10; 35 и У8А.

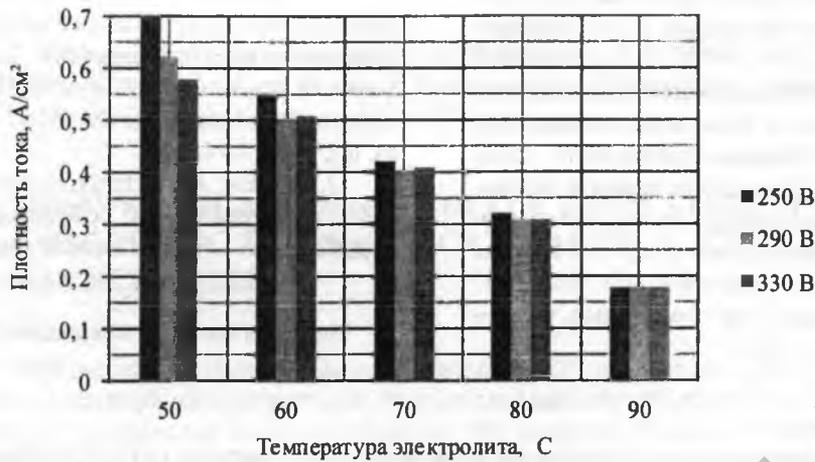


Рисунок 4 — Зависимость плотности электрического тока от температуры электролита и напряжения при ЭИП стали 20 в 2%-м водном растворе хлорида аммония

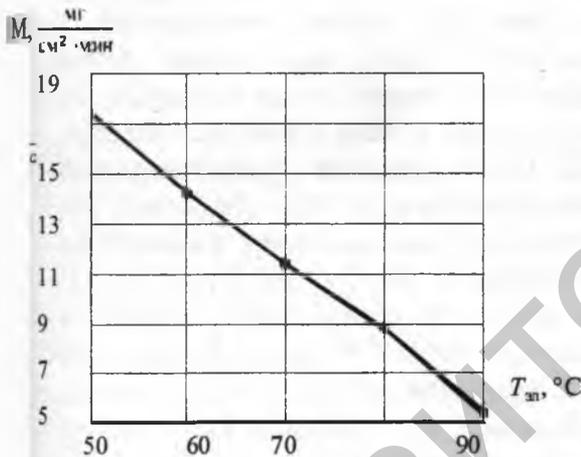


Рисунок 5 — Зависимость удельного съема металла от температуры электролита при ЭИП стали 20 ($C = 2,5\%$; $U = 320 В$)

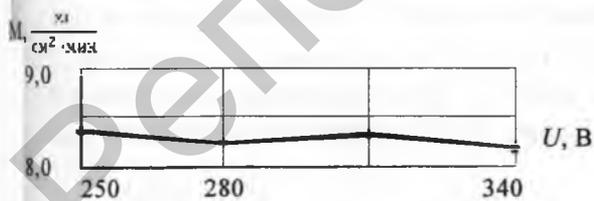


Рисунок 6 — Зависимость удельного съема металла от напряжения при ЭИП стали 20 ($C = 1,5\%$; $T_{ан} = 70°C$)

Заключение. При ЭИП углеродистых сталей, независимо от микроструктуры и количественного содержания углерода, влияние технологических режимов обра-

ботки (напряжения и температуры электролита) на выход по току незначительно. Следовательно, механизм анодного растворения этих сталей носит одинаковый характер. Высокие значения выхода металла по току, значительно превышающие 100%, указывают на то, что механизм анодного растворения металла в условиях ЭИП включает как электрохимическую, так и химическую стадии растворения металла, а поверхностные плёнки обладают высокой ионной проводимостью.

Список цитируемых источников

1. Атанасяни, А. Г. Анодное поведение металлов / А. Г. Атанасянц. — М. : Metallurgy, 1989. — 151 с.
2. Жук, Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н. П. Жук. — М. : Metallurgy, 1976. — 472 с.
3. Антропов, Л. И. Теоретическая электрохимия / Л. И. Антропов. — М. : Высш. шк., 1975. — 560 с.
4. Скорчеллетти, В. В. Теоретическая электрохимия / В. В. Скорчеллетти. — Л. : Химия, 1970. — 608 с.
5. Основы теории и практики электрохимической обработки металлов и сплавов / М. В. Щербак [и др.], — М. : Машиностроение, 1981. — 263 с.
6. Фиргер, И. В. Термическая обработка сплавов / И. В. Фиргер. — Л. : Машиностроение, 1982. — 304 с.
7. Рачев, Х. Справочник по коррозии / Х. Рачев, С. Стефанова; пер. с болг.; под ред. Н. И. Исаева. — М. : Мир, 1982. — 520 с.

8. Липкин, Я. Н. Химическое полирование металлов / Я. Н. Липкин, Т. М. Бершадская. — М. : Машиностроение, 1988. — 112 с.

9. Грилихес, С. Я. Электрохимическое и химическое полирование : теория и практика. Влияние на свойства металлов / С. Я. Грилихес. — Л. : Машиностроение, 1987. — 232 с.

10. Балмасов, А. В. Повышение качества поверхности металлов методами электрохимической и химической обработки: закономерности и технологические решения : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.03 / А. В. Балмасов ; Ивановск. гос. хим.-технол. ун-т. — Иваново : [б. и.], 2007. — 33 с.

11. Подобаев, А. Н. Адсорбционное взаимодействие воды с металлами и его роль в процессах электрохимической коррозии : автореф. дис. ... д-ра хим. наук : 05.17.03 / А. Н. Подобаев; Науч.-исслед. физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова. — М. : [б. и.], 2008. — 48 с.

12. Куликов, И. С. Электролитно-плазменная обработка материалов / И. С. Куликов, С. В. Вашенко, А. Я. Каменев. — Минск : Беларус. навука, 2010. — 232 с.

Материал поступил в редакцию 07.12.2012 г.

The paper is devoted to the research in the function of the metal-current depending on the technological cutting data for electro-polishing tool steel. It is found out that when the output value of electro polishing metal current exceeds 100%, and the mechanism of anodic dissolution of the metal in electro-polishing includes both electrochemical and chemical steps of dissolving metal.