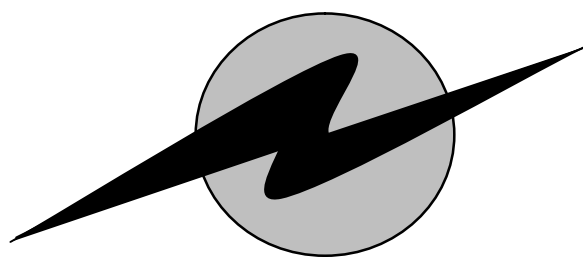


**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ
размерная обработка
металлов и сплавов.**

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-

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 ЖАРОСТОЙКОГО 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 ЖАРОСТОЙКОГО 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
Глава III	
А.В. Балмасов	
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ВОЛЬФРАМА И СПЛАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ	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
Глава IV	
Е.Л. Гаврилова	
О ВЛИЯНИИ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛЕНОК НА ЛОКАЛИЗАЦИЮ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФОРМООБРАЗОВАНИЯ	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
Глава V	
А.В. Носков	
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ФРАКТАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА	185
Библиография	200
Глава VI	
М.В. Шмуклер	
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	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
Глава VII	
М.Г. Донцов, А.В. Балмасов	
ХИМИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ КАК ФИНИШНАЯ ОПЕРАЦИЯ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ	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
Оглавление	279