

УДК 543.244.6

А.А.Лебедев (6 курс, каф. ТОМЦМ), Р.А.Мирзоев, д.х.н., проф.

ОБ АНАЛИЗЕ И КОРРЕКТИРОВКЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ

Метод плазменно-электрохимического полирования (ПЭП) впервые предложен в патенте Германии (бывшей ГДР)- Н.Hoger, E.Rossner, K.Rabending №238074, опубл. 1986 г. Основное отличие этого метода от электрохимического полирования (ЭП) заключается в применении более высокого напряжения, достигающего значений в сотни вольт, в десятки раз выше значений напряжения, используемого при ЭП. При столь высоких напряжениях на границе полируемая деталь/электролит возникает парогазовая «рубашка», через которую проходит электронный и ионный ток по иным механизмам, чем в электролите. Механизм прохождения тока через этот тонкий газовый слой точно не установлен, но результатом прохождения этого тока могут быть изменения поверхности обрабатываемой детали, схожие с теми изменениями, которые наблюдаются при прохождении анодного тока через поверхность в электролит: травление, полирование, оксидирование.

При включении высокого напряжения парогазовый слой создается не мгновенно, а за 1 – 3 миллисекунды. Пока этот газовый слой не создан через электролит от анода (обрабатываемой детали) до катода проходит ток очень высокой плотности, до нескольких сот А/дм². Этот ток вызывает большие локальные перегревы электролита на аноде и бурное выделение газа, что и приводит к образованию парогазового слоя. Как только этот слой создается, он отделяет поверхность анода от электролита. Электрическое сопротивление слоя очень велико, оно намного больше сопротивления электролита, поэтому при создании парогазового слоя происходит резкое, в десять и более раз уменьшение тока. В процессе ПЭП происходит дальнейшее уменьшение тока, но значительно более медленное, обусловленное сглаживанием неровностей поверхности. При недостаточно высоком напряжении или при его случайном даже кратковременном уменьшении газовый слой исчезает (конденсируется) и ПЭП нарушается.

Особый механизм растворения металла в условиях ПЭП позволяет использовать 1– 10% растворы солей, в то время как в ЭП используются очень концентрированные растворы кислот.

Титан отличается от многих других металлов наличием на поверхности химически очень стойкой, обладающей высоким электрическим сопротивлением окисной пленки (ОП). Именно ОП придает титану хорошо известную высокую коррозионную стойкость. В условиях ПЭП эта пленка присутствует на поверхности полируемой детали, и ее электрическое сопротивление суммируется с электрическим сопротивлением парогазового слоя. Это обстоятельство обуславливает особенно высокое напряжение ПЭП титана по сравнению с ПЭП других металлов.

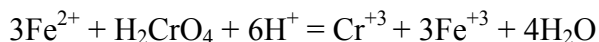
Почти все прикладываемое напряжение падает на ОП в парогазовом слое у поверхности анода и там же выделяется почти все джоулево тепло. Результат ПЭП очень сильно зависит от напряжения и температуры электролита: отклонение этих параметров от оптимальных может привести либо к травлению поверхности, либо к ее оксидированию вместо полирования.

Так как электрическое сопротивление ОП очень сильно зависит от состава сплава, для каждого сплава приходится экспериментально подбирать оптимальные значения напряжения

и температуры. При переходе от чистого титана к его сплавам, особенно к двухфазным ($\alpha + \beta$ – сплавам, приходится менять не только напряжение и температуру, но и состав электролита.

Целью данной работы являлась разработка методики анализа и корректировки электролитов плазменно-электрохимического полирования изделий из титана и его сплавов.

Основным компонентом электролита ПЭП является: ионы хромовой кислоты CrO_4^{2-} , фторид-ионы F^- и свободная плавиковая кислота HF . Концентрация хромового ангидрида CrO_3 определяется по способности электролита окислять ионы двухвалентного железа в кислой среде:



Для удобной индикации точки эквивалентности, анализ на хромовый ангидрид проводится методом обратного титрования избытка соли двухвалентного железа в кислой среде раствором перманганата калия KMnO_4 .

Суммарная кислотность $[\text{Ac}]_m$, обусловленная наличием свободных хромовой и плавиковой кислот, определяется титрованием раствора раствором калиевой щелочи KOH известной концентрации. Концентрацию KOH предварительно устанавливают титрованием стандартного 0,1 Н раствора соляной кислоты. Индикатор– феноловый красный.

Концентрация фторида калия– основного компонента электролита определяется по удельной проводимости χ (См/см) раствора с учетом общей кислотности раствора по формуле:

$$C_{KF} = a \cdot \chi - b \cdot [\text{Ac}] \quad (1)$$

где $a = 637 \text{ г} \cdot \text{Ом} \cdot \text{см} / \text{л}$, $b = 16 \text{ г} / \text{моль}$.

Удельную проводимость раствора определяли при температуре $22 \pm 1^{\circ} \text{C}$ в ячейке, с известной постоянной L (см), путем измерения сопротивления R (Ом) цифровым омметром переменного тока на частоте 1 кГц, по формуле:

$$\chi = (R \cdot L)^{-1}$$

Постоянную ячейки L определяли путем измерения сопротивления стандартного раствора R_{St} с известной удельной проводимостью χ_{St} по формуле (2), обратной формуле (1):

$$L = (R_{St} \cdot \chi_{St})^{-1} \quad (2)$$

Электроды в ячейке использованы серебряные. Ячейка была изготовлена из тефлона, с постоянной $L < 0,02 \text{ см}$.

Состав электролита ПЭП титана может быть установлен по результатам измерения одного косвенного параметра– удельной электропроводности и двух аналитических процедур– титрования раствором щёлочи и раствором перманганата калия. Результаты работы были использованы при внедрении новой технологии полировки на итальянской фирме “ВАМА”, специализирующейся на электрохимическом полировании изделий из стали и титановых сплавов.