

АНОДНАЯ И КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ШЛИФОВАНИИ СТАЛИ

В. И. Лавриненко, С. С. Афонский, В. Н. Белинский, Ю. Я. Савченко

При электрохимическом шлифовании (ЭШ) быстрорежущих сталей кругами из кубического нитрата бора (КНБ) — кубонита, эльбора — съем металла осуществляется в результате взаимосвязанных процессов механического микрорезания абразивными зернами, анодного растворения и электроэрозии, которые оказывают непосредственное влияние на производительность обработки и износ шлифовальных кругов [1]. Процессы, которые происходят на катоде-инструменте, состоящем из металла-связки и абразивных зерен, также могут оказывать существенное влияние на основные показатели процесса шлифования. Значительную роль при ЭШ играет состав электролита, поскольку он может влиять и на анодное растворение металла, и на катодный разряд ионов водорода.

Для определения оптимальных условий ЭШ методом снятия поляризационных кривых исследовали влияние состава электролита на анодное поведение сплава Р6М5 и катодное поведение металлов-связки. Поляризационные кривые снимали в потенциостатическом режиме на вращающемся электроде с помощью потенциостата П-5827 М. Опыты проводили в специальной ячейке, вспомогательным электродом служила платина, а электродом сравнения — хлорсеребряный полуэлемент.

Рабочая поверхность образцов анодов и катодов, изготовленных в виде цилиндров ($d=3$ мм) и запрессованных в тефлон, составляла 7—8 мм². Аноды, изготовленные из быстрорежущей стали Р6М5, предварительно подвергали закалке и трехкратному отпуску (HRC-63). В качестве испытуемых катодов были выбраны образцы из наиболее распространенных в кубонитовых кругах связок типа МО-20 и МО-13Э, а также из меди и алюминия, составляющих основу указанных связок и железа. Отдельно проведено исследование катодного поведения связки МО-20 с зернами кубонита. Эксперименты проводили в чистом нитратно-нитритном электролите (50 г/дм³ NaNO₃ и 5 г/дм³ NaNO₂), широко применяемом при электрохимическом шлифовании, и с добавками Na₂SO₄, Na₃PO₄, Na₂HPO₄, Na₂CO₃ и Cr(NO₃)₃. Концентрации используемых добавок и влияние их на стационарный потенциал $\varphi_{ст}$ и окраску поверхности сплава Р6М5, а также на величину рН исходного раствора, приведены в табл. 1.

Стационарный потенциал сплава Р6М5 измеряли относительно хлорсеребряного электрода по установившимся спустя 25—30 мин после погружения образца в испытуемый электролит значениям, которые затем пересчитывали относительно водородного электрода. Величины рН электролита определяли с помощью рН-метра типа рН-242, а состояние поверхности электрода оценивали визуально.

Таблица 1

Влияние добавок солей к основному электролиту на величину рН раствора, стационарный потенциал и окраску поверхности сплава Р6М5

Добавка	С, г/дм ³	рН	$-\varphi_{ст}$, В	Окраска
Na ₂ SO ₄	30	6,4	0,41	Черная
Cr(NO ₃) ₃	5	4,4	0,28	Темно-серая
Na ₂ CO ₃	30	10,2	0,27	Светло-серая
Na ₃ PO ₄	30	11,2	0,24	Темно-серая
Na ₂ HPO ₄	30	8,6	0,21	Черная

Примечание. Состав основного электролита, г/дм³: NaNO₃ — 50; NaNO₂ — 5; рН 6,3; $\varphi_{ст}$ — 0,22 В, окраска сплава — светло-серая.

Как следует из табл. 1, наиболее отрицательное значение стационарного потенциала ($-0,41$ В) наблюдается в электролите с добавкой Na_2SO_4 , а наиболее положительное ($-0,21$ В) — с добавкой Na_2HPO_4 , несмотря на близкие значения рН указанных электролитов. Причем все исследованные добавки к основному электролиту, кроме Na_2HPO_4 , способствуют сдвигу величины $\varphi_{\text{ст}}$ в отрицательную сторону. На вращающемся электроде стационарный потенциал анода устанавливается быстрее, чем на неподвижном. Визуальное наблюдение показало, что

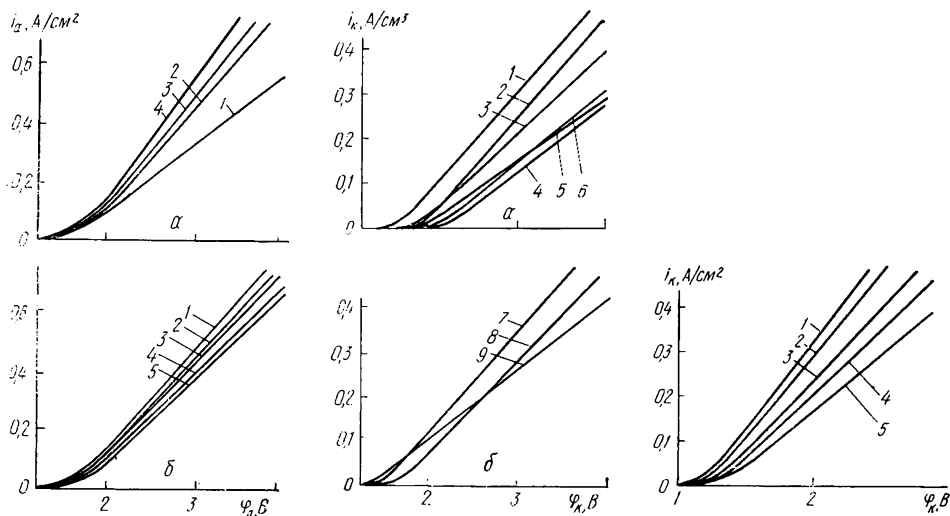


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые на сплаве Р6М5 в зависимости от скорости вращения электрода в основном электролите (а) и добавок солей, вводимых в основной электролит при скорости вращения анода 920 об/мин (б). а: 1—0; 2—900; 3—1800; 4—3000 об/мин. б: 1— Na_2SO_4 ; 2— Na_3PO_4 ; 3— Na_2HPO_4 ; 4—без добавки; 5— $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$.

Рис. 2. Катодные поляризационные кривые в основном электролите (а) и с добавкой 5 г/дм^3 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (б) на вращающихся катодах: 1—связка МО-13Э; 2, 7—алюминий; 3—железо; 4, 8—связка МО-20 без кубонита; 5—то же с кубонитом КР 100/80; 6, 9—медь. Скорость вращения электрода—920 об/мин.

Рис. 3. Катодные поляризационные кривые на вращающемся катоде из связки МО-20 в основном электролите (3) и с добавками: 1— NaNO_3 ; 2— Na_2SO_4 ; 4— Na_2HPO_4 ; 5— $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$.

при погружении анода в исследуемые растворы меняется окраска его поверхности, что, вероятно, не связано с изменением рН электролита и $\varphi_{\text{ст}}$ сплава (см. табл. 1).

Влияние скорости вращения на анодную поляризацию сплава Р6М5 в основном электролите показано на рис. 1, а, из которого видно, что увеличение количества оборотов электрода приводит к деполаризации процесса выделения кислорода и растворения сплава, протекающих в области перепассивации при потенциале $\sim 1,4$ — $1,5$ В. Наблюдаемые зависимости указывают на диффузионные ограничения анодных процессов за счет блокирования доступа электролита к поверхности растворяющегося металла пузырьками кислорода, которыми обычно покрыт сплав в данной области потенциалов. Введенные в основной электролит добавки оказывают сравнительно небольшое влияние на анодную поляризацию сплава в области перепассивации, что видно из поляризационных кривых (рис. 1, б). При этом, если присутствие в основном электролите солей Na_2SO_4 , Na_3PO_4 или Na_2HPO_4 незначительно уменьшает перенапряжение анодных реакций, то введение в электролит $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ практически не влияет на анодный процесс.

Катодные поляризационные кривые, снятые на различных вращающихся катодах-связках в основном электролите (рис. 2, а), отражают процесс выделения водорода на указанных металлах, протекающий с различной скоростью. Судя по полученным кривым, легче всего проис-

ходит разряд ионов H^+ на связке МО-13Э и чистом алюминии, а также на железе (рис. 2, а, кривые 1, 2 и 3). На меди, медных связках с КНБ и без него (кривые 4, 5 и 6) процесс выделения водорода тормозится по сравнению с алюминием, при этом электрод, содержащий зерна кубонита (КР 100/80), ведет себя так же, как и без абразива. В электролите с добавкой 5 г/дм³ соли $Cr(NO_3)_3$ катодные поляризационные кривые на алюминии, меди и связке МО-20 расположены близко одна от другой. Следует отметить поведение катода-связки из сплава МО-20, поляризационная кривая которого (рис. 2, б, кривая 8) при малых плотностях тока находится положительнее кривой для алюминия и меди (кривые 7, 9), а при плотности тока выше 0,25 А/см² сдвигается в отрицательную сторону по отношению к указанным металлам.

Таблица 2

Влияние добавок солей к основному электролиту на технологические параметры при электрохимическом шлифовании

Состав электролита, г/дм ³	Плотность электролита, г/см ³	pH	Технологический ток, А	Эффективная мощность шлифования, кВт	Относительный расход КНБ, мг/г
50NaNO ₃ +5NaNO ₂	1,038	8,6	130	2,0	0,57
50NaNO ₃ +5NaNO ₂ +3Na ₂ HPO ₄	1,043	8,3	75	1,8	0,33
50NaNO ₃ +5NaNO ₂ +5Cr(NO ₃) ₃	1,039	4,4	50	2,0	0,21

На рис. 3 представлены результаты поляризационных измерений на катоде из сплава-связки МО-20 в зависимости от добавок в основной электролит. Как видно из рисунка, при добавке в основной электролит солей NaNO₃ и Na₂SO₄ (кривые 1, 2) процесс выделения водорода облегчается, так как поляризационные кривые сдвигаются в положительную сторону по сравнению с поляризацией в основном электролите (кривая 3). В то же время при добавке в основной электролит солей Na₂HPO₄ и, особенно, $Cr(NO_3)_3$ наблюдается сдвиг поляризационных кривых в отрицательную сторону (кривые 4 и 5), что можно объяснить затруднениями процесса выделения водорода, вызванными образованием на катоде нерастворимых соединений, например гидроксида хрома в присутствии добавки $Cr(NO_3)_3$.

Образование гидроксидных соединений в нитратно-нитритном растворе, содержащем ионы Cr^{3+} , возможно в том случае, когда достигается pH гидратообразования. pH-Метрическим титрованием установлено, что при содержании 5 г/дм³ $Cr(NO_3)_3$ в основном электролите гидроксидные соединения хрома (III) появляются в диапазоне значений pH от 5 до 6. Однако кислотность исследуемого электролита, содержащего соль $Cr(NO_3)_3$, находится в пределах величины pH 4,4 (см. табл. 1). Поэтому в отсутствие поляризующего тока образование гидроксидных соединений не наблюдается. При электрохимическом шлифовании основным катодным процессом является разряд ионов водорода, что способствует накоплению в прикатодном диффузионном слое OH-ионов и, следовательно, создает условия образования гидроксидов. Количественным измерением кислотности прикатодного слоя, проведенным методом зондирования стеклянным микроэлектродом на установке, описанной в работе [2], при поляризации сплава МО-20 установлено, что pH прикатодного диффузионного слоя в условиях протекания процесса достигает величины ~11,0. При этом концентрация водородных ионов в объеме раствора не изменяется. Следовательно, гидроксиды образуются непосредственно вблизи катода и покрывают его поверхность. Это приводит к уменьшению технологического тока при электрохимическом шлифовании, что способствует снижению его эрозионной составляющей и износа катода-инструмента.

При глубинном электрохимическом шлифовании кругом ЧК 150××10×3-КРС 125/100-МО 20-100 при скорости вращения круга 30 м/с,

продольной подаче 0,3 мм/мин, поперечной подаче 0,5 мм/дв. ход, напряжении технологического тока 6 В применение электролитов с добавками солей Na_2HPO_4 и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ позволяет снизить расход КНБ соответственно в 1,7 и 2,7 раза (табл. 2) по сравнению с электролитами без добавок указанных солей.

Таким образом, проведенные исследования позволили определить влияние различных добавок, вводимых в нитратно-нитритный состав электролита, на анодный и катодный процессы. Установлено, что наиболее активная их роль проявляется на катоде в диффузионном прикатодном слое. За счет введения в электролит соответствующих добавок можно снижать или повышать интенсивность катодных процессов, а следовательно, регулировать величину износа шлифовальных кругов при электрохимической обработке. Наибольшее снижение расхода сравнительно дорогостоящего КНБ (кубонита) при электрохимическом шлифовании быстрорежущей стали достигнуто при использовании электролита на основе NaNO_3 и NaNO_2 с добавкой $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$.

1. Савченко Ю. Я. Эффективные процессы электролитической обработки инструмента из СТМ. — Сверхтвердые материалы, 1981, № 6, с. 34—39.
2. Концентрационные изменения в приэлектродных слоях в процессе электролиза / В. С. Кублановский, А. В. Городыский, В. Н. Белинский, Т. С. Глушак. — Киев: Наук. думка, 1978.—211 с.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,
Киев
Институт сверхтвердых материалов АН УССР,
Киев

Поступила 26.07.82

УДК 66.087.065

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗО—РЕНИЙ

В. В. Бондарь, И. И. Брык, Г. С. Коняшина

В связи с быстрым развитием радиоэлектроники, радиационной и космической техники возрос интерес к различным материалам, обладающим такими свойствами, как повышенная коррозионная и радиационная устойчивость, улучшенные магнитные и электрические характеристики, наличие сверхпроводимости и т. д. Такими свойствами обладают материалы и сплавы, находящиеся в аморфном состоянии [1—3]. Наиболее перспективным методом их получения является метод электроосаждения из водных растворов электролитов, так как он существенно отличается от известных физических методов технической простотой, обеспечивает значительные возможности расширения диапазона толщин пленок сплавов, а для некоторых систем является и единственным способом их получения в аморфном состоянии.

Благодаря уникальным физико-химическим и механическим свойствам рения успешно используются покрытия сплавами на его основе [4]. Анализ литературных данных указывает на перспективность применения сплавов рения с переходными металлами. Авторы [5] показали принципиальную возможность получения сплава кобальт—рений в аморфном состоянии с содержанием рения до 40 ат. %. При получении электроосажденных сплавов железо—рений возникает ряд трудностей, связанных в основном с высокими внутренними напряжениями осадков. В работе [6] были получены сплавы железо—рений из сульфатных растворов толщиной 10 мк. Осадки, содержащие до 1 ат. % рения, были сильно напряженными и при отделении от подложки разрушались. Термическая обработка этих осадков в вакууме не привела к положитель-