

Т.Р. Идрисов, А.Н. Зайцев, Н.А. Амирханова

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ В НЕСТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ ПРИ БИПОЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

*Уфимский государственный авиационный технический университет,
ул. К. Маркса, 12, г. Уфа, 450000, Башкортостан, Россия*

Корректное решение ряда теоретических и прикладных задач электрохимического формообразования на импульсном токе требует учета динамической неэквивалентности поверхностей электродов, то есть необходимо знание зависимостей приэлектродных потенциалов ($\varphi_a(j,t)$ – анодного и $\varphi_k(j,t)$ – катодного) от плотности тока j и времени t . Данная проблема особенно актуальна при использовании биполярных импульсов тока малой (10–100 мкс) длительности. В этих условиях характерное время установления приэлектродных потенциалов соизмеримо с длительностью основного импульса прямой полярности [1, 2] и существенно зависит от параметров предшествующего (дополнительного) импульса тока обратной полярности.

В основу разработанной нами методики получения зависимостей $\varphi_{a,k}(j,t,\delta,t_\delta)$ был положен известный способ измерения электродного потенциала $\varphi_{a,k}$ при быстром разрыве цепи тока, протекающего через электрохимическую ячейку. Сущность метода заключается в том, что омическая составляющая падения напряжения на межэлектродном промежутке (МЭП) исчезает сразу после прерывания тока, а поверхностное перенапряжение в течение определенного времени поддерживается зарядом двойного электрического слоя и может быть измерено с достаточно высокой точностью.

Повышение точности измерений потенциалов методом разрыва цепи связано с уменьшением длительности заднего фронта импульса тока [3]. При исследовании поведения приэлектродных потенциалов при длительности импульсов порядка десяти микросекунд необходимо также обеспечивать крутой ($t_{нф} < 500$ нс) передний фронт импульса тока. Для решения этой проблемы на основе высокочастотных полевых транзисторов IRF840 был разработан блок коммутации, обеспечивающий прерывание тока до 10 А за время около 20 нс.

Установка для измерения потенциалов (рис. 1) состоит из генератора сигналов ГС, формирователей импульсов ФИ1 и ФИ2, транзисторных ключей Т1 и Т2, регулируемых источников напряжения ИН1 и ИН2, электрохимической ячейки с исследуемым ИЭ, вспомогательным ВЭ и электродом сравнения ЭС, датчика тока ДТ и многоканального цифрового осциллографа ЦО. Источники напряжения шунтированы высокочастотными конденсаторами С1 и С2.

Генератор прямоугольных импульсов Г-5-56 выдает сигналы управления по двум взаимосвязанным каналам. Это дает возможность регулировать как длительности основного и дополнительного импульсов, так и их взаимное расположение во времени. Сигналы управления поступают на формирователи импульсов ФИ1 и ФИ2. Формирователи импульсов обеспечивают максимальное быстродействие транзисторных ключей Т1 и Т2, а также гальваническую развязку сигналов генератора. Гальваническая развязка позволяет строить схемы с отрицательным и положительным импульсами в паузе, как до основного импульса, так и после.

Для регистрации сигналов с датчика тока, напряжения между ИЭ и ЭС и напряжения на электрохимической ячейке использовался многоканальный цифровой осциллограф модели – HP54815А фирмы Hewlett Packard. Хорошие частотные свойства (500 МГц) этого осциллографа поз-

волили регистрировать быстропротекающие процессы, а большой объем памяти (4Гб) и встроенные процедуры обработки сигналов – автоматизировать процессы измерения.

Принцип работы и функциональное назначение основных элементов формирователя импульсов ФИ даны на рис. 2. Для гальванической развязки используется оптоэлектронная микросхема DD1 (HP2630). Резистор R1 служит для согласования волнового сопротивления соединительного кабеля, идущего от генератора ГС, а R2 ограничивает входной ток микросхемы DD1. Цепь R3, VD1, C1 стабилизирует напряжение питания микросхемы DD1 (5 В). С выхода микросхемы DD1 сигнал поступает на усилительный каскад, собранный на элементах R5, VT1, VD2, VT2. Цепь R5, VT1, VD2 обеспечивает включение транзистора T1 (рис. 1), а сверхвысокочастотный транзистор VT2 (BS170) – быстрое его выключение. Питается ФИ от батареи элементов E1 (9 В), шунтированных высокочастотным конденсатором C1.

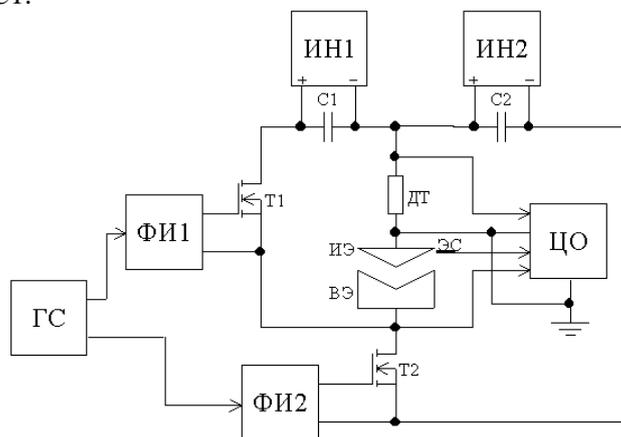


Рис. 1. Структурно-функциональная схема установки для измерения приэлектродных потенциалов методом разрыва тока при биполярной ЭХО:

ГС – генератор сигналов; ФИ1, ФИ2 – формирователи импульсов; T1, T2 – транзисторные ключи; ИН1, ИН2 – источники напряжения; ИЭ, ВЭ – исследуемый и вспомогательный электроды; ЭС – электрод сравнения; ДТ – датчик тока; ЦО – цифровой осциллограф; C1, C2 – высокочастотные конденсаторы.

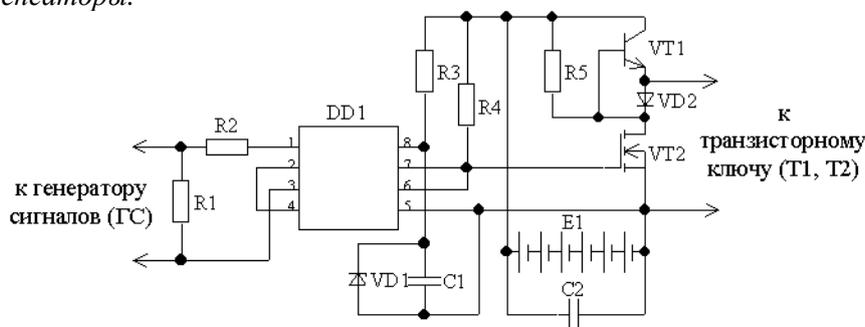


Рис. 2. Принципиальная схема формирователя импульсов (ФИ).

При измерении потенциала методом разрыва цепи возникает ряд трудностей [4]. Например, возникновение колебаний на кривой спада потенциала после прерывания тока. Для уменьшения искажений сигнала с электрода сравнения, а также для снижения искажений электрического поля в МЭП на границе металл – диэлектрик разработана электрохимическая ячейка коаксиальной конструкции. С целью уменьшения индуктивности соединительных проводов между источником питания и электрохимической ячейкой транзисторные ключи были конструктивно расположены на вспомогательном электроде, а датчик тока припаивался непосредственно к исследуемому электроду.

Известно, что паразитные параметры измерительной цепи вносят значительные динамические искажения сигналов [5], особенно при измерении коротких фронтов импульсов. Использование специальных высокочастотных щупов HP1160A с высоким входным сопротивлением (10М), низкой входной емкостью (8 нФ) и блоком согласования позволило существенно снизить погрешности измерения, вносимые измерительной цепью.

Основой конструкции ячейки (рис. 3) является кольцо 3, из нержавеющей стали, которое играет роль вспомогательного электрода. Электрод сравнения 4 располагается в непосредственной близости от исследуемого электрода 1. Для прокачки электролита предусмотрены штуцеры 2.

Остальные элементы конструкции выполнены из прозрачного диэлектрического материала.

В качестве электрода сравнения (ЭС) использовалась химически чистая платина. Использование твердотельного ЭС в рассматриваемой методике обусловлено тем, что по сравнению с обычными, например, хлор-серебряными ЭС, он имеет существенно меньшую постоянную времени [3, 6, 7].

В результате удалось осуществить неискаженный переходным процессом разрыв цепи за время меньше 50 нс (рис. 4). Были проанализированы осциллограммы сигналов с электрода сравнения при временах разрыва тока 20 и 50 нс. При быстром разрыве наблюдаются искажения, вызванные переходным процессом. При более длительном разрыве эти искажения незначительны. Значения потенциалов, измеренные в первом и во втором случае, отличались на 50 мВ или 2–3%, поэтому измерения потенциалов осуществлялись при времени разрыва тока 50 нс. Значение потенциала определялось в точке, полученной экстраполяцией спада потенциала до кривой спада омической составляющей (точка А на рис. 4).

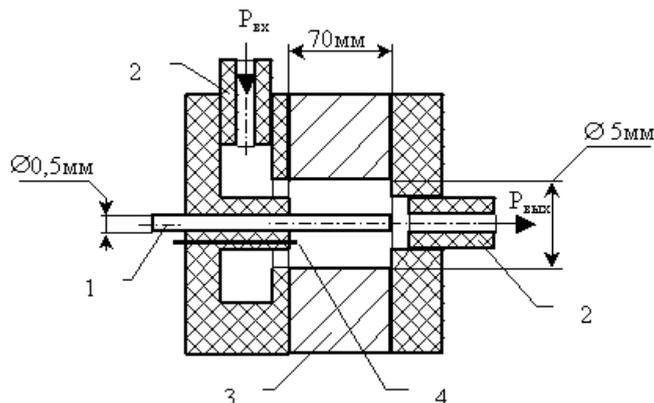


Рис. 3. Конструкция электрохимической ячейки:

1 – исследуемый электрод; 2 – итуцер; 3 – вспомогательный электрод; 4 – электрод сравнения.

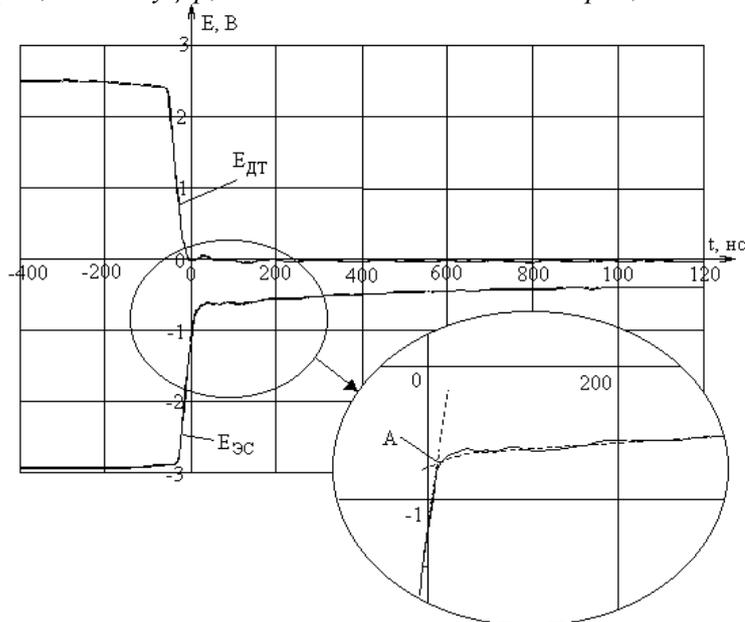


Рис. 4. Осциллограммы сигналов с электрода сравнения $E_{ЭС}$ и датчика тока $E_{ДТ}$ (сопротивление датчика тока $R_{ом} = 0,25 \text{ Ом}$).

Сущность методики получения зависимостей приэлектродных потенциалов от плотности тока j и времени t : на электрохимическую ячейку подавалась пара импульсов: дополнительный – обратной полярности и основной – прямой полярности (рис. 5). В каждой последующей паре увеличивалась длительность основного импульса t_{oi} , после каждого из которых определялись потенциалы φ_{o1} , φ_{o2} и т.д., φ_{on} . По этим данным строилась искомая зависимость $\varphi(t)|_{j_0, j_d, t_d = const}$. При этом длительность дополнительного импульса выбиралась такой, чтобы обеспечить установившееся значение потенциала φ_d перед основным импульсом. Совокупность зависимостей $\varphi(t)|_{j_0, j_d, t_d = const}$, полученных для разных значений плотности тока основного и дополнительного импульса биполярного тока, и обеспечивало получение искомых зависимостей $\varphi_{a,k}(j, t, j_d, t_d)$.

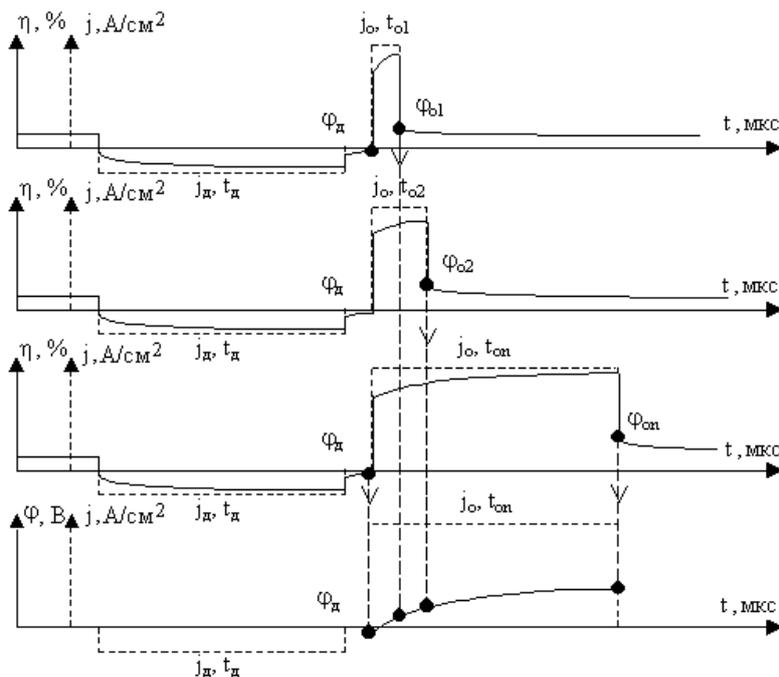


Рис. 5. Методика определения изменения потенциала во времени методом разрыва цепи для схемы обработки: дополнительный импульс тока отрицательной полярности, основной импульс тока прямой полярности.

Ниже рассмотрен пример использования изложенной выше методики для исследования зависимостей анодного потенциала $\varphi_a(j, t, j_d, t_d)$ хром-никелевого сплава марки X20H80 (20% хрома, 80% никеля) в 5% водном растворе хлорида натрия при биполярной ЭХО импульсами микросекундной длительности.

В результате экспериментальных исследований установлено, что после дополнительного импульса обратного тока наблюдается заметное увеличение времени установления анодного потенциала при подаче основного импульса прямой полярности (рис. 6 – кривые 3 и 4) по сравнению со временем установления анодного потенциала при униполярной обработке (рис. 6 – кривые 1 и 2).

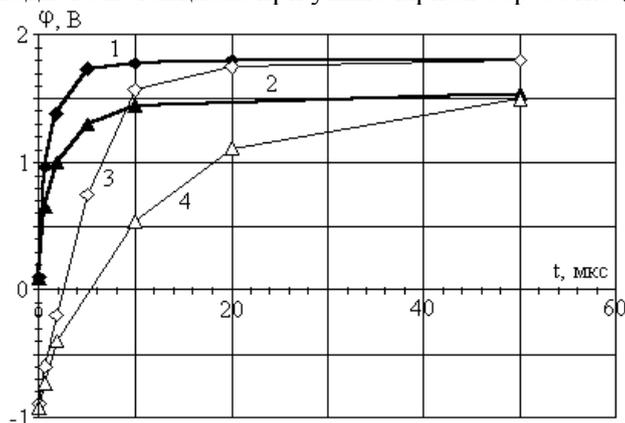


Рис. 6. Изменение анодного потенциала X20H80 во времени в 5% растворе NaCl при плотностях токов 45 A/cm^2 (1), 10 A/cm^2 (2) и при тех же плотностях токов с дополнительным импульсом обратной полярности, предшествующим основному, $U_k = 3 \text{ В}$, $t_k = 100 \text{ мкс}$ (3 и 4).

Влияние дополнительного импульса тем больше, чем меньше плотность тока основного импульса. Следовательно, подача и управление параметрами дополнительного импульса обратной полярности может позволить повысить степень локализации процесса за счет увеличения неэквипотенциальности разноудаленных от электрода-инструмента участков обрабатываемой поверхности во время основного импульса.

Исходя из общего характера поведения полученных кривых $\varphi_{a,k}(j, t)$ (см. рис. 6), их удобно аппроксимировать функциями вида

$$\varphi_{a,k}(j, t) = \varphi_{y, a, k}(j) - A(\varphi_0) e^{-\lambda(\varphi_0) t}, \quad (1)$$

где $\varphi_{y, a, k}(j)$ – установившийся анодный (или катодный) потенциал обрабатываемой поверхности при заданной плотности тока j основного импульса прямой полярности; $A(\varphi_d)e^{-\lambda(\varphi_d)t}$ – слагаемое, определяющее нестационарный характер процесса; $\varphi_0 = \varphi_0(j_0, t_0)$ – установившийся потенциал обрабатываемой поверхности при подаче дополнительного импульса тока обратной полярности плотности j_0 длительностью t_0 .

Выводы

1. Разработан электронный блок, позволивший обеспечить разрыв цепи тока через электрохимическую ячейку за время до $20 \cdot 10^{-9}$ с при токе до 10 А, что в свою очередь позволило повысить достоверность измерения электродных потенциалов при высоких плотностях тока в условиях нестационарного электролиза.

Разработана методика и специальная электронная измерительная система, позволившие получить зависимости изменения электродных потенциалов от времени при использовании биполярных импульсов тока микросекундной длительности.

Установлено, что при биполярной ЭХО импульсами микросекундной длительности сплава марки Х20Н80 в 5% водном растворе хлорида натрия время установления потенциала анода при подаче основного импульса тока прямой полярности существенным образом зависит от параметров дополнительного импульса тока обратной полярности.

Установлено, что чем меньше плотность тока в основном импульсе прямой полярности, тем в большей степени на время установления анодного потенциала оказывает влияние потенциал обрабатываемой поверхности, установившийся при подаче дополнительного импульса обратной полярности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рыбалко А.В., Галанин С.И., Дикусар А.И. Локализация анодного растворения в условиях электрохимической обработки импульсами микросекундного диапазона длительностей // Электронная обработка материалов. 1991. № 2. С. 4–9.
2. Идрисов Т.Р., Амирханова Н.А., Зайцев А.Н. Электродные потенциалы сплавов при поляризации импульсными токами высокой плотности // Тезисы докладов 7-го Международного Фрумкинского симпозиума “Фундаментальная электрохимия и электрохимическая технология”. М., 2000.
3. Кащеев В.Д., Меркулова Н.С., Давыдов А.Д. Импульсный метод исследования процессов анодного растворения металлов при высоких плотностях тока // Электронная обработка материалов. 1966. № 1. С. 35–41.
4. Давыдов А.Д. Об измерении потенциалов при исследовании процессов электрохимического растворения металлов с высокими плотностями тока // Электронная обработка материалов. 1975. № 5. С. 19–24.
5. Рыбалко А.В., Галанин С.И. О повышении точности измерений электрических характеристик межфазной границы металл-электролит импульсным методом // Электронная обработка материалов. 1985. № 3. С. 85–88.
6. Введенский А.В. Установка для импульсных поляризационных измерений при высоких плотностях тока // Электронная обработка материалов. 1974. № 1. С. 79–81.
7. Рыбалко А.В., Дикусар А.И. Электрохимическая обработка импульсами микросекундного диапазона // Электрохимия. 1994. № 4. С. 490–498.

Поступила 20.10.2000

Summary

The technique and functional scheme of device for electrode potentials measurement under conditions of a non-stationary electrolysis by a bipolar current by a method of a disrapture of an electric circuit was surveyed. The results of anode potentials research at a bipolar ECM by impulses of microsecond duration for an X18H80 in 5% NaCl water solution are represented. Is shown, that the character of the stabilization process of anode potential under applying a main current pulse of direct polarity depends on parameters of current pulse of a negative polarity. The decrease of a current density in main impulse increase the influence of the negative impulse parameters on anode potential stabilization period.