

Н.А. Амирханова, Н.З. Гимаев\*, А.Н. Зайцев, В.Н. Куценко, Н.И. Маркелова

### ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИ ИМПУЛЬСНОЙ ЭХО СТАЛЕЙ ВИБРИРУЮЩИМ ЭЛЕКТРОДОМ-ИНСТРУМЕНТОМ

*Уфимский государственный авиационный технический университет  
ул. К. Маркса 12, г. Уфа, 450025, Башкортостан, Россия  
\*Предприятие “Новотэч”*

Появление новых высокопрочных и твердых материалов, усложнение конструкции деталей и повышение технических требований к точности и качеству обрабатываемой поверхности стимулируют развитие и необходимость применения импульсной электрохимической обработки (ЭХО) вибрирующим электродом-инструментом (ЭИ) [1, 2].

Однако, в процессе ЭХО (при определенных сочетаниях параметров режима обработки) могут возникать физические или физико-химические состояния межэлектродной среды и поверхности электродов, при которых будет невозможно достижение заданных выходных технологических показателей.

Таким образом, возникают технологические ограничения процесса ЭХО. Примером таких ограничений являются образующиеся на поверхности ЭИ в процессе обработки катодные отложения [3–6].

Проблема катодных отложений (как нежелательного явления) может быть рассмотрена в следующих аспектах: физико-химическом, технологическом и организационно-производственном.

Физико-химический аспект заключается в том, что возникающие на поверхности ЭИ катодные отложения, во-первых, увеличивают электрическое сопротивление межэлектродного промежутка (МЭП) и соответственно повышают энергетические затраты на реализацию процесса и, во-вторых, изменяют электрохимические свойства поверхности ЭИ, оказывая влияние на характер анодного растворения детали.

В технологическом аспекте данная проблема состоит в следующем: во-первых, катодные отложения вызывают изменение размеров профиля ЭИ и не позволяют снизить погрешность формы, что важно для прецизионного (погрешность менее 10 мкм) электрохимического копирования; во-вторых, они сужают сечения, образующихся в боковом МЭП, каналов прокачки электролита, что делает невозможным выполнение ряда технологических операций, например, получение глубоких отверстий малого диаметра и узких пазов.

Организационно-производственный аспект обусловлен технической сложностью, а в ряде случаев невозможностью контроля величины отложений без прерывания процесса обработки, что не позволяет обеспечить стабильность выходных технологических показателей, особенно в условиях крупносерийного и массового автоматизированного производства.

Резюмируя вышеизложенное, можно сделать вывод, что изучение условий возникновения катодных отложений и разработка способов их оперативного контроля и удаления является актуальной проблемой.

В настоящее время известны различные способы устранения катодных отложений, которые по виду используемой энергии можно разделить на три группы: механические, химические и электрохимические.

Основные недостатки механических способов состоят в следующем: во-первых, для удаления отложений требуется прерывание процесса электрохимической обработки и не предусмотрен оперативный контроль за их образованием; во-вторых, возможно изменение размеров рабочего профиля ЭИ, что потребует дополнительных затрат на его восстановление.

Химические способы удаления отложений можно разделить на две категории. Первая категория охватывает способы устранения катодных отложений с помощью растворителей. Недостатком этой категории способов, так же, как и механических, является необходимость прерывания процесса обработки. В качестве рабочих жидкостей в них используются агрессивные и токсичные растворы. Вторая категория химических способов удаления отложений предполагает введение в электролит различного рода добавок [4]. Общим недостатком этих способов является сложность поддержания в реальных (производственных) условиях постоянного химического состава электролита при длительной обработке.

Решение данной проблемы возможно электрохимическим способом – с помощью биполярного тока [3, 4, 7, 8]. Однако в настоящее время не существует комплексного исследования данного способа, отсутствию научнообоснованные рекомендации по выбору состава электролита, материала ЭИ и параметров импульса биполярного тока, обеспечивающих высокопроизводительное удаление катодных отложений без растворения материала катода.

Настоящая работа посвящена выявлению закономерностей и раскрытию механизма образования катодных отложений при импульсной биполярной ЭХО сталей с целью разработки способа их эффективного удаления в условиях массового автоматизированного производства.

#### **Методика экспериментальных исследований катодных отложений**

Экспериментальные исследования проводились на универсальном электрохимическом копировально-прошивочном станке с вибрирующим ЭИ модели 4420Ф11, модернизированном для использования биполярного тока. Использовался электрод-инструмент (катод) из хромистой стали (40Х13). Заготовка (анод) представляла собой трубку диаметром 20 мм из хромистой стали 40Х13. В качестве электролита использовался 8% водный раствор нитрата натрия.

Схема подачи импульсов при биполярной обработке заключалась в следующем (рис. 1): периодически, в паузах между импульсами тока прямой полярности длительностью  $t_p$ , синхронизированными с вибрацией  $S(t)$  ЭИ, подавались импульсы тока обратной полярности длительностью  $t_n$ .

Использовалась “прямая” схема подвода электролита в МЭП – через центральное отверстие в ЭИ (рис. 2,а). Конструкция технологической оснастки позволяла моделировать все типовые условия образования отложений в реальных условиях ЭХО.

В ходе исследований фиксировались значения величины (ширины –  $b_i$ , высоты –  $h_i$ , см. рис. 4, 7) и состава катодных отложений в зависимости от длительности процесса обработки.

Для определения качественного фазового состава катодных отложений использовался метод микрорентгеноспектрального анализа на электронном микроанализаторе модели JXA-6400. Глубина проникновения электронного луча составляла 3–5 мкм в зависимости от толщины исследуемых катодных отложений.

#### **Униполярная обработка**

В результате экспериментов установлено, что при униполярной ЭХО вибрирующим ЭИ на торцевой поверхности ЭИ в общем случае могут возникать четыре характерные зоны:  $b1$ ,  $b2$ ,  $b3$  ( $b3'$ ,  $b3''$ ),  $b4$  (рис. 2,б). При этом основная масса отложений возникает уже на первой минуте обработки (рис. 3, 4). С увеличением длительности обработки происходит начальный интенсивный рост объема ( $b_i$ ,  $h_i$ ) отложений с последующей их стабилизацией до некоторого установившегося значения (см. рис. 3, 4). С уменьшением величины МЭЗ интенсивность образования отложений возрастает.

Установлено, что увеличение амплитуды импульса напряжения прямой полярности  $U_{min}$  способствует уменьшению ширины катодных отложений в зоне  $b3$  (рис.5). Причина этого заключается в перераспределении скоростей анодного растворения по длине МЭП. При этом высота катодных отложений  $h3$  в указанной зоне напротив увеличивается, что может быть связано с увеличением концентрации продуктов анодного растворения.

#### **Биполярная обработка**

После биполярной обработки количество характерных зон отложений на катодной поверхности уменьшилось – зоны  $b2$  и  $b3$  объединились в одну и при визуальном исследовании (при увеличении в 500 раз) не отличались от основного металла.

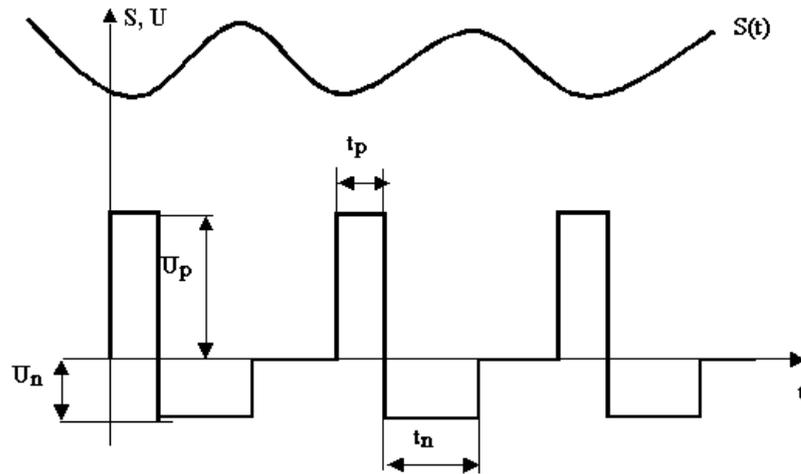


Рис. 1. Схема подачи импульсов прямого и обратного тока.

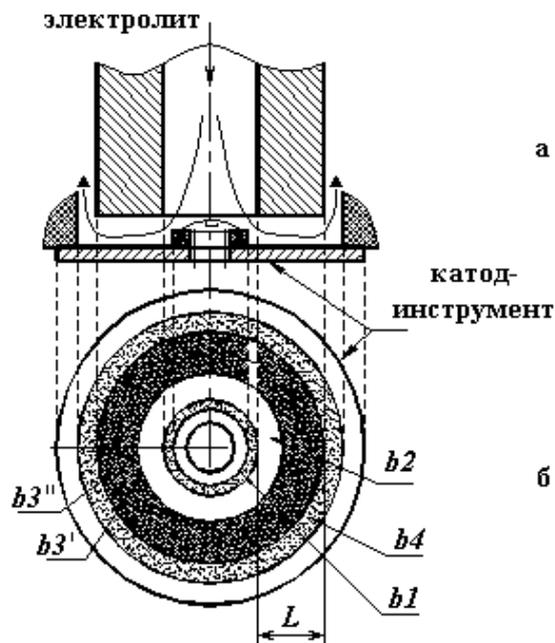


Рис. 2. Схемы подачи электролита (а) и расположения характерных зон отложений на поверхности катода (б).

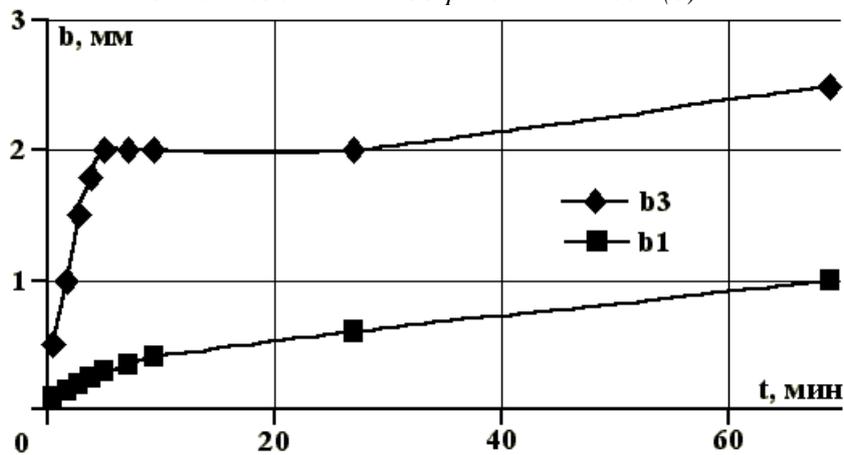


Рис. 3. Зависимость изменения ширины  $b_1, b_3$  характерных полос при униполярной ЭХО от времени обработки  $t$  при:  $S(t) \sim 20-30$  мкм;  $U_{\min} = 8$  В;  $t_{\text{имп}} = 3,5$  мс;  $P_{\text{эл}} = 100$  кПа;  $T_{\text{эл}} = 16-18$  °С; электролит –  $\text{NaNO}_3$ ;  $\rho = 1,05$  г/см<sup>3</sup>.

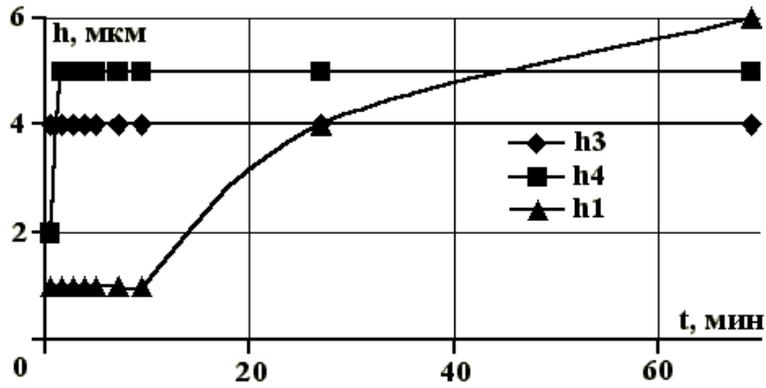


Рис. 4. Зависимость изменения высоты характерных полос  $h_1, h_3, h_4$  при униполярной ЭХО от времени обработки  $t$  при:  $S(t) \sim 20\text{--}30$  мкм:  $U_{\min}=8$  В;  $t_{\text{имп}}=3,5$  мс;  $P_{\text{эл}}=100$  кПа;  $T_{\text{эл}}=16\text{--}18$  °С; электролит –  $\text{NaNO}_3$ ;  $\rho=1,05$  г/см<sup>3</sup>.

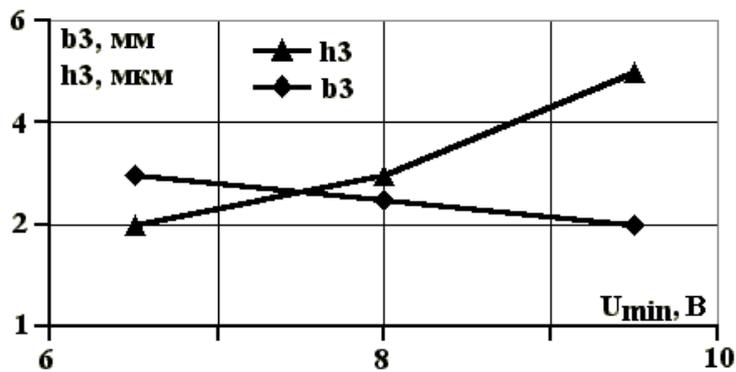


Рис. 5. Зависимость изменения ширины  $b_3$  и толщины  $h_3$  характерных полос катодных отложений при униполярной ЭХО от амплитуды импульса напряжения:  $U_{\min}$ :  $t=300$  с;  $t_{\text{имп}}=3,5$  мс;  $P_{\text{эл}}=100$  кПа;  $T_{\text{эл}}=16\text{--}18$  °С; электролит –  $\text{NaNO}_3$ ;  $\rho=1,05$  г/см<sup>3</sup>.

Общий характер изменения геометрических параметров отложений (ширины  $b_i$  и высоты  $h_i$ ) во времени на стальном ЭИ аналогичен режиму униполярной обработки (рис. 6, 7). Количественная характеристика изменяется существенно: при биполярной обработке ширина зон  $b_1$ ,  $b_3$  и высота зоны  $h_3$  уменьшается в 2–2,5 раза. Между тем измерение высоты отложений в зонах  $b_1$  и  $b_4$  показало, что в этих зонах кристаллы выше, чем при униполярной обработке.

Рассмотрим характер изменения фазового и химического состава отложений по длине ( $L$ ) МЭП для стального ЭИ в каждой из указанных зон (см. рис. 8).

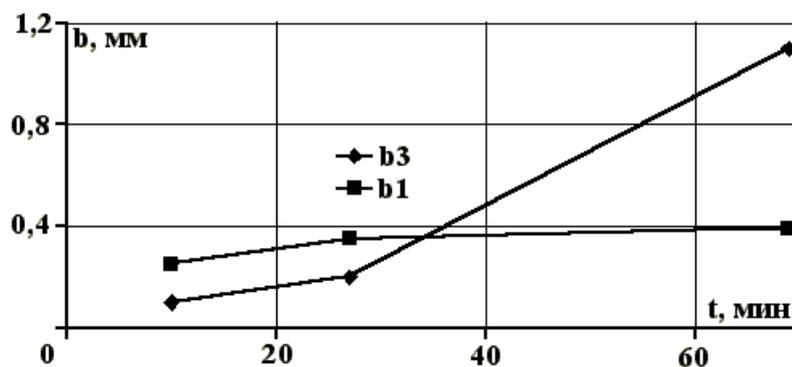


Рис. 6. Зависимость ширины  $b_1, b_3$  характерных полос при биполярной ЭХО от времени обработки  $t$  при:  $S(t) \sim 20\text{--}30$  мкм:  $U_{\min}=8$  В;  $t_{\text{имп}}=3,5$  мс;  $P_{\text{эл}}=100$  кПа;  $T_{\text{эл}}=16\text{--}18$  °С; электролит –  $\text{NaNO}_3$ ;  $\rho=1,05$  г/см<sup>3</sup>;  $U_n=-0,5$  В;  $t_n=0,4$  мс.

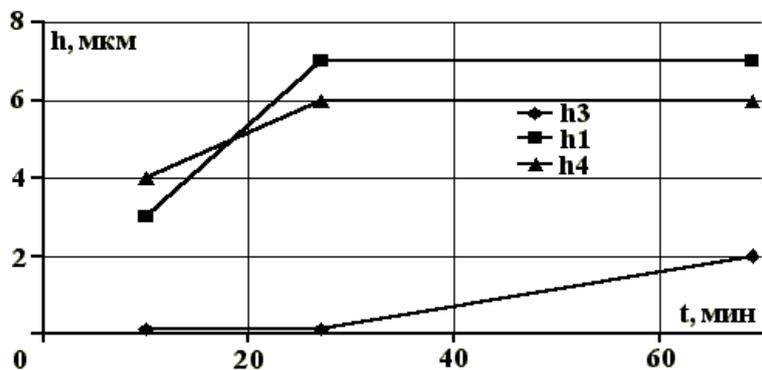


Рис. 7. Зависимость толщины характерных полос  $h1$ ,  $h3$ ,  $h4$  при биполярной ЭХО от времени обработки  $t$  при:  $S(t) \sim 20-30$  мкм;  $U_{\min} = 8V$ ;  $t_{\text{имп}} = 3,5$  мс;  $P_{\text{эл}} = 100$  кПа;  $T_{\text{эл}} = 16-18^\circ C$ ; электролит –  $NaNO_3$ ;  $\rho = 1,05$  г/см<sup>3</sup>;  $U_n = -0,5$  В;  $t_n = 0,4$  мс.

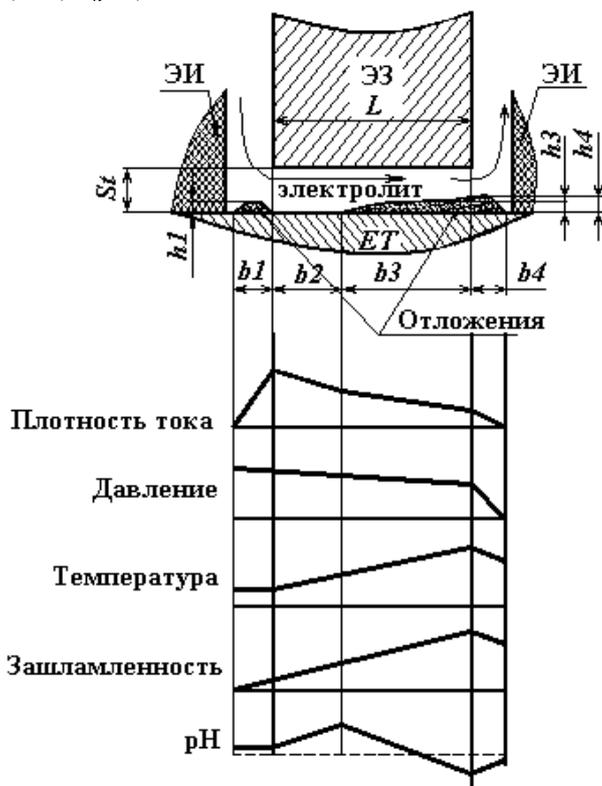
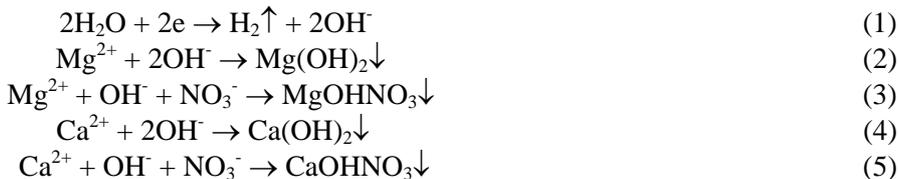


Рис.8. Схема прокачки электролита и изменения параметров электролита по длине МЭП.

Зона  $b1$  представляет собой “застойную” зону, в которой скорость движения электролита близка к нулю. Ввиду того, что при приготовлении электролита (водного раствора нитрата натрия) использовалась техническая вода, содержащая ионы  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , в прикатодном слое в щелочной среде образуются гидроксиды  $Mg(OH)_2$ ,  $Ca(OH)_2$  или их основные соли  $MgOHNO_3$  и  $CaOHNO_3$  по следующим реакциям:



При вибрации ЭИ эти соли также выбрасывались из торцевого МЭЗ (зоны  $b2$  и  $b3$ ) в зоны  $b1$  и  $b4$  с последующим осаждением на поверхности катода.

В зоне *b2* создавались наилучшие гидродинамические условия движения электролита и поэтому осаждения продуктов реакций не наблюдалось. В данной зоне реализуются наибольшие плотности тока (см. рис. 8), интенсивно выделяется водород, что способствует разрушению и отрыву отложений с поверхности электрода.

Плотность тока по длине МЭП распределяется неравномерно, так как по мере движения электролита происходит его зашламливание и увеличивается газонаполнение (рис. 8) и, как следствие, увеличивается электрическое сопротивление МЭП. Поэтому в зоне *b3* наблюдается значительное уменьшение плотности тока и снижение интенсивности выделения водорода на поверхности катода. В этой зоне создаются благоприятные условия для электрофоретического переноса заряженных частиц. Данный процесс является основой образования катодных отложений в зоне *b3*.

В результате микрорентгеноспектрального анализа отложений в зонах *b1–b4*, полученных на стальном катоде после униполярной обработки, было установлено, что в их составе во всех зонах находятся оксиды железа ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), хрома ( $\text{CrO}_3$ ), магния ( $\text{MgO}$ ), кальция ( $\text{CaO}$ ), никеля ( $\text{NiO}$ ). Установлено, что качественный фазовый состав отложений в каждой зоне одинаков, отличие заключается лишь в количественном и процентном составе каждой из компонент (табл.1).

Результаты рентгеноспектрального анализа отложений на стальном катоде после биполярной обработки показали, что в зоне *b3''* наблюдается существенное (в 7 раз) снижение содержания оксида железа (с 77,56 до 11,63%) и повышение содержания оксида хрома (с 20 до 62%). В зонах *b2* и *b3'* катодные отложения отсутствуют. Снижение концентрации оксида железа в зоне *b3''* обусловлено тем, что при биполярной обработке образуется кислая среда, которая способствует химическому растворению гидроксида железа. Высокий процент содержания оксида хрома в поверхностном слое после биполярной обработки дает основание предположить, что зона *b2* покрыта чрезвычайно тонкой пленкой из  $\text{CrO}_3$  (96%), в зонах *b3'* и *b3''* толщина этой пленки снижается (см. таблицу).

*Относительный (%) фазовый состав основных компонент катодных отложений в торцевом МЭП(зоны *b2* и *b3*) на стальном ЭИ при униполярной и биполярной ЭХО стальной заготовки*

Фазовый состав	<i>b2</i>		<i>b3'</i>		<i>b3''</i>	
	унип.	бипол.	унип.	бипол.	унип.	бипол.
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	72,23	0,0	72,07	14,19	77,56	11,63
$\text{CrO}_3$	17,30	96,04	18,44	75,80	20,01	61,92
$\text{CaO}$	3,37	3,61	7,19	5,51	4,31	4,72
$\text{MgO}$	5,01	-	0,6	-	0,85	-
$\text{SiO}_2$	1,05	-	0,69	-	1,01	-
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	0,91	0,18	0,29	2,06	0,19	1,65
$\text{FeO}$	-	0,17	-	1,28	-	10,47

### **Механизм образования и удаления катодных отложений при биполярной ЭХО**

Остановимся более подробно на механизме образования и удаления катодных отложений при биполярной ЭХО. Известно, что в водных растворах солей при ЭХО сталей, входящие в их состав металлы ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Cr}$ ) ионизируются и при попадании в щелочной раствор в прикатодном слое образуют оксиды, гидроксиды и основные соли типа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{FeOH}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ . В дальнейшем они образуют положительно заряженные коллоидные гранулы типа  $[\text{m Fe}(\text{OH})_3 \text{ n Fe}^{3+} (\text{n-x}) \text{OH}]^{z+}$  (рис. 9) по следующим реакциям



В дальнейшем они выделяются из электролита в виде частиц новой фазы – катодных отложений в виде порошка, хлопьев и т.д. Определяющую роль здесь играют: электрофоретический перенос положительно заряженных частиц (коллоидных гранул) и их адсорбция со специфической адгезией к поверхности катода [4].

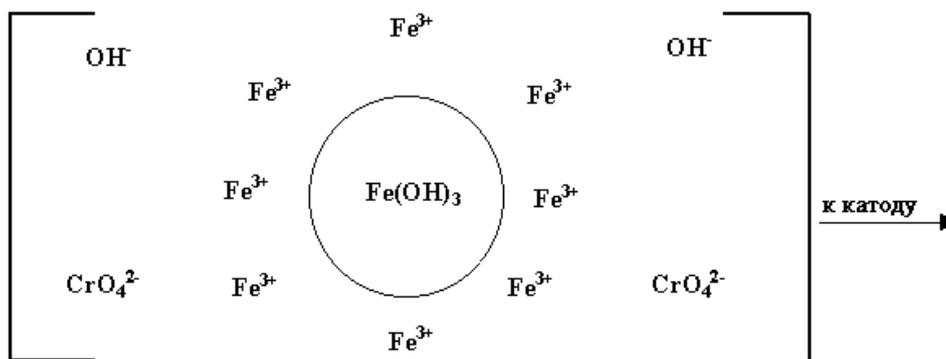


Рис. 9. Схема коллоидной гранулы гидроксида железа.

Коллоидный раствор гидроксида железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  имеет развитую поверхность, в порах его адсорбируются ионы хромата  $\text{CrO}_4^{2-}$ , которые идентифицируются на электронном микроанализаторе микрорентгеноспектральным анализом, как  $\text{CrO}_3$ . При смене направления тока на катоде начинается анодный процесс, который сопровождается бурным выделением кислорода по реакции:



Выделение кислорода способствует отслаиванию отложений и созданию кислой среды, pH которой достигает 1–2. В кислой среде гидроксид железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , электрофоретически осажденный на катоде при прямой полярности импульса тока, химически растворяется, а оксид хрома  $\text{CrO}_3$  переходит в хорошо растворимый бихромат ион, по реакциям:



Таким образом, в результате химического растворения катодных отложений (зоны *b2* и *b3*) в кислой среде достигается эффективная очистка торцевой поверхности ЭИ. Однако необходимо отметить, что в зонах *b1* и *b4* растворение катодных отложений происходит менее эффективно, поскольку здесь для химического растворения отложений создается недостаточно низкое значение pH.

Основным недостатком данного способа удаления катодных отложений является возможность растрова поверхности ЭИ. В этой связи, напряжение обратной полярности на электродах необходимо устанавливать таким максимально возможным, чтобы обеспечить протекание в прикатодной области только химических реакций.

### Исследование различных схем биполярной обработки

Рассматривались следующие схемы приложения импульса обратной полярности:

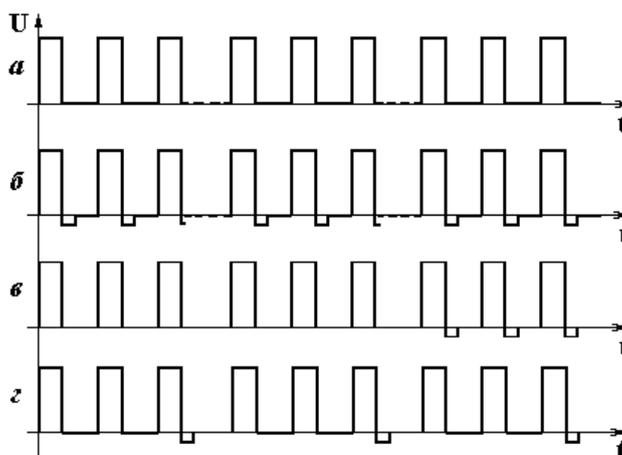


Рис. 10. Схемы импульсов тока прямой и обратной полярности при биполярной ЭХО.

Униполярная обработка (для сравнения) (рис. 10,а); биполярная импульсная – подача заданного импульса обратной полярности после каждого импульса прямой полярности в течении всей обработки (рис. 10,б); пошаговая: 1 шаг – униполярная обработка на заданную глубину, 2 шаг – завершающая биполярная обработка (рис. 10,в); циклическая: чередование групп униполярных

импульсов и групп биполярных импульсов в течение всей обработки; завершение обработки группой биполярных импульсов (рис. 10,з).

Установлено, что наиболее эффективная схема биполярной обработки – циклическая (рис. 11-4). Она (в рассматриваемых условиях) обеспечивала более полное удаление катодных отложений без растрыва рабочей поверхности ЭИ.

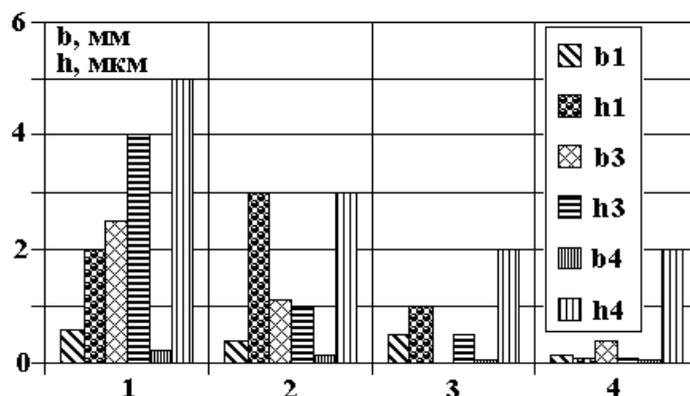


Рис. 11. Зависимость изменения ширины  $b_i$  и толщины  $h_i$  характерных полос в зависимости от принятой схемы биполярного тока:

1 – униполярная обработка; 2 – биполярная импульсная  $U_n=0,1B$ ,  $t_n=0,4$ мс; 3 – пошаговая: униполярная + 10 с при  $U_n=0,8B$ ,  $t_n=2$  мс; 4 – циклическая: униполярная – 1 мин, биполярная 3 с при  $U_n=0,1B$ ;  $U_{min}=8B$ ;  $t=600$  с;  $t_i=3,5$  мс;  $P_{эл}=100$  кПа;  $T_{эл}=16-18$  °С; электролит –  $NaNO_3$ ;  $\rho=1,05$  г/см.<sup>3</sup>

### Выводы

1. Выявлены особенности образования катодных отложений по длине тракта прокачки электролита в МЭП при униполярной и биполярной ЭХО вибрирующим ЭИ. Установлено, что при униполярной ЭХО на поверхности ЭИ образуются четыре характерные зоны, обусловленные различным сочетанием плотности тока и гидродинамических параметров потока электролита. Подтверждена гипотеза о том, что возникновение отложений при униполярной обработке обусловлено электрофоретическим переносом положительно заряженных гранул к поверхности ЭИ, где они адсорбируются и адгезионно связываются с поверхностью катода.

2. Обоснован механизм удаления катодных отложений при биполярной ЭХО. Установлено, что при подаче обратного импульса тока происходит закисление (до pH=1–2) прианодной области, достаточное для химического растворения катодных отложений. Таким образом, установлено эффективное воздействие биполярной обработки на стальной катод, в результате которой поверхностные пленки гидроксидов в кислой среде химически растворяются, и катод (без изменения геометрии и физико-химических свойств рабочей поверхности) можно многократно использовать в массовом автоматизированном производстве.

3. Установлено, что с увеличением длительности униполярной обработки происходит стабилизация геометрических размеров и фазового состава катодных отложений. При этом основной объем отложений формируется уже в первые 1–5 минут обработки.

4. Показано на основе микрорентгеноспектрального анализа катодных отложений на стальном катоде после униполярной обработки, что в пленке на торцевой поверхности ЭИ преобладают оксиды железа ( $Fe_2O_3$ ) и хрома ( $CrO_3$ ), а вне зоны обработки в большей степени находятся оксиды кальция ( $CaO$ ) и магния ( $MgO$ ).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцев А.Н., Гимаев Н.З., Безруков С.В. и др. Технология и оборудование для прецизионной электрохимической размерной обработки. М., 1990.
2. Зайцев А.Н., Белогорский А.Л., Агафонов И.Л. и др. Прецизионная электрохимическая многоэлектродная прошивка отверстий в стальной фольге // Труды 12-го международного симпозиума по электрическим методам обработки. Германия, Аахен, 1998. С. 555–564.

3. Давыдов А.Д., Козак Е. Высокоскоростное электрохимическое формообразование. М., 1990.
4. Кащеев В.Д., Малофеева А.Н. Влияние условий электролиза на формирование катодных пленок при электрохимической обработке углеродистых сталей // Электродные процессы и технология электрохимического формообразования. Кишинев, 1987.
5. Flerenbrock F., Zerckle R.D., Torp J.E. Checking the one-dimensional model of a two-phase flow with a frontal gap at ECM // Proceedings of the American Society of Mechanics Engineers. Series B. Machinery Design and Construction. 1976. № 2.
6. Mohanta S., Fahidy T.Z. // Elektrochim. Acta. 1974. Vol. 19. P. 771–775.
7. Мороз И.И. Электрохимическая обработка металлов. М., 1969.
8. Маэда С. Методы электрохимической обработки // Кикай то кочу. 1963. Т. 7. № 9.

*Поступила 20.10.2000*

### **Summary**

Peculiarities of the cathode deposits forming along the length of the electrolyte pumping channel in impulse ECM of steels at the unipolar and the bipolar ECM have been discovered. It is ascertained that at the unipolar ECM four characteristic zones on the ET surface are formed. These zones are determined by a different combination of the current density and the hydrodynamic parameters of the electrolyte flow. A hypothesis is proved, that the cathode deposits are caused by electrophoretical transfer of positive charged granules to the ET (electrode-tool) surface where they are adsorbed and adhesively connected with the cathode surface. A mechanism of the cathode deposits removal at the bipolar ECM has been revealed. It has been established that at the current inverse pulse apply an acidation (to pH = 1,2) of the anode-side area occurs, that is sufficient for chemical dissolving of the cathode deposits. Thus, an effective influence of the bipolar machining on a steel cathode has been ascertained. This influence results in chemical dissolving of hydroxide sheet in an acid medium, that provides the cathode being used repeatedly in a quantity automated production (without geometric, physical and chemical changes of the work surface). It has been showed that as the time of the unipolar machining increases the geometric dimensions and the phase composition of the cathode deposits are stabilized. At that the main volume of the deposits is formed during the first 1–5 minutes of processing.

---