

# Влияние состава водного электролита на эффективность электрохимической обработки изделий аддитивного производства из сплава Ti-6Al-4V

Е. В. Краснова, Ю. А. Моргунов\*, Б. П. Саушкин, И. А. Слюсарь, С. А. Смян

Московский политехнический университет»,  
г. Москва, Российская Федерация  
\*e-mail: [morgunov56@mail.ru](mailto:morgunov56@mail.ru)

Поступила в редакцию 08.04.2024

После доработки 19.09.2024

Принята к публикации 23.09.2024

Исследовано влияние анионного состава водного электролита на эффективность электрохимического выравнивания исходной микрогеометрии образцов, полученных методом селективного электронно-лучевого плавления при следующих параметрах режима: плотность тока – 20 А/см<sup>2</sup>, исходный межэлектродный зазор – 0,3 мм, средняя скорость прокачки электролита – 12 м/с. Изучены водные растворы хлорида, нитрата и перхлората натрия и бисолевые электролиты на их основе. Показано, что наилучшими микровыравнивающими свойствами среди исследованных рабочих сред обладают водные растворы хлорнокислого натрия, которые обеспечивают возможность снижения параметров  $Ra$  и  $Rz$  от 35 и 180 мкм до 3,2 и 20 мкм соответственно за 30 с электролиза в проточном электролизере. Установлено, что выравнивание микрогеометрии соответствует модели вторичного распределения скоростей растворения, выявлены основные факторы, существенно влияющие на результат. Микрорастворивания по границам зерен в исследованных электролитах при принятых параметрах режима электролиза не обнаружено.

*Ключевые слова:* селективное электронно-лучевое плавление (СЭЛП), шероховатость поверхности, высокоскоростное электрохимическое растворение

УДК 621.7

<https://doi.org/10.52577/eom.2024.60.5.01>

## ВВЕДЕНИЕ

Технологии аддитивного производства (АП) изделий селективным послойным плавлением порошковых материалов лазерным лучом (СЛП) или пучком электронов (СЭЛП) обладают двумя основными недостатками: высокой шероховатостью поверхности и низкой точностью построения [1–7]. Так, шероховатость поверхности изделий СЛП и СЭЛП  $Ra$  изменяется в диапазоне 5–40 и 25–131 мкм соответственно [1], параметр  $Rz$  при некоторых режимах СЭЛП достигает значений 300 мкм и более [7], погрешность размера изделий, полученных методом СЭЛП, может достигать 1 мм [6]. В то же время наукоемкая продукция современного машиностроения характеризуются шероховатостью поверхности  $Ra < 1$  мкм,  $Rz < 20$  мкм, точностью изготовления по квалитетам IT6–IT8 [1–3].

По этой причине при изготовлении наукоемкой продукции заготовки АП из металлов и сплавов дополнительно обрабатывают для достижения требований технической документации [4, 8, 9]. Это приводит к снижению технико-экономических показателей технологий АП и нивелирует в какой-то степени преимуще-

ства аддитивного производства. При большом объеме дополнительных работ технологический процесс становится аддитивно-субтрактивным и применение заготовок АП требует специального обоснования [10].

Дополнительная обработка заготовок АП может осуществляться с применением множества различных альтернативных технологий, поэтому задача нахождения наилучшей из них по выбранному критерию является актуальной, что подтверждается значительным числом исследований в этой области [2–4, 8]. Электрохимическая обработка рассматривается как перспективный вариант такой технологии в ряде работ [11–14].

Цель настоящей работы – обосновать возможность и перспективность применения технологий электрохимической размерной обработки (ЭХРО) для финишной отделки конструктивных элементов заготовок АП. Рассматриваются результаты исследования электрохимической обработки (ЭХО) заготовок из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных методом СЭЛП и обработанных в водных растворах различного анионного состава.

## СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

В отличие от электрохимического полирования [12–14] возможность применения технологий ЭХРО, основанных на процессе высокоскоростного анодного растворения металлов в растворах минеральных солей, для обработки изделий АП мало изучена. Этот процесс осуществляется при условиях (плотность тока более 5–10 А/см<sup>2</sup>, значения межэлектродного промежутка 0,2–0,5 мм, скорость прокачки электролита через межэлектродный зазор 10–30 м/с), которые существенно отличаются от условий электрохимического полирования. Следует обратить внимание на то, что в весьма информативном обзоре электрохимических процессов финишной обработки изделий АП [11] указанный диапазон плотностей тока не рассмотрен.

Вместе с тем проблема отделки поверхности в технологиях ЭХО успешно решалась [15, 16], а достигнутые результаты позволяют обсудить эту проблему применительно к обработке заготовок АП.

В [17] приведен обзор применения операций ЭХРО для дополнительной обработки изделий АП, в котором выделены три важных обстоятельства. Во-первых, установлены два основных направления работ в этой области. Это обработка труднодоступных мест изделия АП, таких как внутренние отверстия, в том числе с криволинейной осью [18, 19], пазы, канавки, выступы [20], решетчатые конструкции [21], и обработка сложно-контурных поверхностей на операциях струйной электрохимической обработки [22–26].

Во-вторых, технологическая задача электрохимической доработки изделий АП сформулирована, как достижение максимальной степени выравнивания микрогеометрии при минимальном снятом припуске [27].

В-третьих, поставлен и обсуждается вопрос о том, что с точки зрения повышения циклической долговечности и предела выносливости в дополнительной обработке нуждаются лишь отдельные, критические конструктивные элементы, определяющие сопротивление усталости всего изделия.

Во всех перечисленных работах отмечается возможность значительного снижения шероховатости поверхности на использованных режимах ЭХРО.

Для решения задач отделочной обработки изделий АП целесообразно использовать технологии ЭХО, обеспечивающие низкую технологическую себестоимость, в том числе за счет применения универсальных средств технологи-

ческого оснащения. К таким технологиям относятся, например, операции струйной электрохимической обработки (СЭХО) [22–26]. Так, в [22] проведены исследования этой технологии при обработке образцов из стали 316L, полученных методом СЛП. Значения параметров  $Rz_{max}$  и  $Ra$  после электрохимической обработки снизились соответственно на 72 и 61%. Кроме того, в результате СЭХО были удалены слои оксидов и карбидов, сформированные на поверхности построения при изготовлении образцов. Отмечается конкурентоспособность технологии СЭХО при доработке изделий АП.

В [23] указывается, что технологии СЭХО применяются как для обработки поверхностей большой площади, так и для выборочного формообразования малоразмерных конструктивных элементов изделия. В [24] использовался электрод-инструмент в виде сопла с диаметром рабочего торца 0,5 мм с продольной подачей 0,3–0,5 мм/с. Величина межэлектродного зазора составляла 0,4 мм, плотность тока – 2–4 А/мм<sup>2</sup>, в качестве электролита использовался водный раствор NaCl с концентрацией соли 2 моль/л. Показано, что при подаче инструмента вдоль обрабатываемой поверхности формируется канавка со значительно меньшей шероховатостью доньшка, а наложение таких канавок с соответствующим перекрытием позволяет обрабатывать поверхности, в том числе сложно-контурные. Шероховатость деталей из Ti-6Al-4V по параметру  $Sq$  снижается от 18,6 (в исходном состоянии) до 2,4 мм после ЭХО.

В [25] исследовано влияние состава электролита на геометрические параметры обработанной лунки в титановом сплаве. Показано, что электролиты на основе хлорида натрия в условиях данного эксперимента обеспечивают наилучшую морфологию поверхности и наибольшую скорость съема материала, а бромидные электролиты – более высокую точность формы лунки.

Авторы работы [26] представили комбинированный технологический метод струйной электрохимической обработки и струйного электрохимического осаждения, который обладает значительным потенциалом развития.

Таким образом, приведенный анализ позволяет судить об актуальности поставленной в работе цели.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РАБОТ

ЭХО образцов производили в прямоочной ячейке с шириной канала 5 мм и высотой, равной

величине межэлектродного зазора (рис. 1). Ячейка, состоит из двух электродных блоков и прокладки из электротехнического картона, точная сборка которых обеспечивается штифтами. Электроды устанавливались в соответствующие пазы анодного и катодного блоков из органического стекла и фиксировались. Катод изготовлен из стали 12Х18Н10Т, его рабочая поверхность полировалась до  $Ra = 0,1$  мкм.

Величина начального межэлектродного зазора обеспечивалась толщиной мерной диэлектрической прокладки между электродными блоками. Жидкость подавалась в зазор насосом. Использовали источник питания, работающий в режиме стабилизации тока или напряжения.

Методика проведения экспериментальных работ, экспериментальное оборудование и оснастка, а также обработка результатов измерений подробно представлены в работе [28]. Методика и режимы построения образцов из сплава Ti-6Al-4V методом СЭЛП и результаты статистической обработки параметров шероховатости приведены в [29].

Образцы размерами  $10 \times 20 \times 50$  мм со средним значением  $Rz = 180$  мкм обмеряли, обезжиривали, промывали, сушили и устанавливали в электродный блок. Ячейку собирали и выполняли ЭХО поверхности площадью  $1 \text{ см}^2$  ( $5 \times 20$  мм) в течение заданного времени.

ЭХО выполняли на заданном режиме (плотность тока –  $20 \text{ А/см}^2$ , входное давление –  $0,2$  МПа, начальный межэлектродный зазор –  $0,3$  мм), после чего образец снимали, промывали в воде, высушивали и обмеряли, устанавливали в ячейку и повторяли цикл. Время цикла составляло  $5\text{--}10$  с, общее время обработки –  $30\text{--}40$  с. После каждого цикла обработки измеряли параметры шероховатости, устанавливали среднее значение снятого припуска и производили обработку результатов измерений. Измерения снятого припуска выполнялись в трех точках образца, расположенных в  $5$ ,  $10$  и  $15$  мм от начала образца вдоль потока электролита. В каждой точке выполняли  $10$  измерений с помощью индикатора линейных перемещений с ценой деления  $1$  мкм, в качестве измеренной величины представляли среднее значение съема относительно измерительной базы. Плотность тока приведена в расчете на геометрическую площадь обработки без учета топографии поверхности.

В качестве электролитов применялись водные растворы солей  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaClO}_4$  и смешанные бисолевые растворы на их основе (табл. 1).

Измерения параметров шероховатости и запись профилограмм проводились на профилографе-профилометре модели 130 ОАО «Завод Протон-МИЭТ», анализ поверхности – на оптическом микроскопе OLIMPUS BX51M, исследование морфологии поверхности – на сканирующем электронном микроскопе Phenom G2 ProX.

Степень выравнивания микрогеометрии оценивается величиной  $\varepsilon_{Rt}$ :

$$\varepsilon_{Rt} = (R_0 - R_t) / R_0, \quad (1)$$

где  $R_0$  и  $R_t$  – соответственно начальное и текущее значения параметра шероховатости;  $t$  – время обработки.

Выход по току  $\eta$  определяли по выражению:

$$\eta = \frac{\Delta m_s}{\Delta m_t} = \frac{\Delta m_s}{sQ}. \quad (2)$$

Электрохимический эквивалент сплава  $\varepsilon$ , г/Кл определяли по формуле:

$$\varepsilon_{\text{сн}} = \left( F \sum_{i=1}^l \frac{x_i n_i}{A_i} \right)^{-1}, \quad (3)$$

где  $\Delta m_s$  и  $\Delta m_t$  – экспериментально найденная и расчетная массы растворенного материала;  $Q$  – количество пропущенного электричества;  $x_i$  – массовая доля каждого компонента в сплаве;  $n_i$  – степень окисления ионов  $i$ -го компонента, переходящих в раствор;  $A_i$  – атомная масса каждого компонента сплава;  $A_c$  – атомная масса сплава;  $F$  – число Фарадея. При расчете  $\varepsilon$  приняты следующие степени окисления ионов металлов, переходящих в раствор: Ti (IV), Mo (VI), Zr (III), Al (III), V (V), Cr (VI).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Водный раствор хлористого натрия с концентрацией соли  $120 \text{ г/л}$  ( $2,05 \text{ М}$ ) использован в качестве базового раствора. В этом электролите выход по току анодной реакции растворения титановых сплавов близок к единице ( $\eta = 1,04$ ) и практически не зависит от гидродинамики, концентрации соли, температуры раствора и плотности тока [31]. Удельная электропроводность электролита  $\chi_0 = 15,2 \text{ См/м}$ , сумма электродных потенциалов при растворении сплава Ti-6Al-4V принята равной  $\Delta\varphi = 3,5 \text{ В}$ , электрохимический эквивалент сплава  $\varepsilon_{\text{сн}} = 1,216 \times 10^{-4} \text{ г/Кл}$ , удельная скорость растворения сплава,  $\nu_{\text{уд}} = \varepsilon_{\text{сн}} \eta / \rho_{\text{сн}} = 2,7 \times 10^{-5} \text{ см}^3/\text{Кл}$ , плотность сплава  $\rho_{\text{сн}} = 4,5 \text{ г/см}^3$ .



Рис. 1. Электрохимическая ячейка в сборе (а); катодный (слева) и анодный электродные блоки и прокладка (б) для локальной обработки поверхности.

Таблица 1. Состав и удельная электропроводность использованных электролитов

| N<br>п/п | Солевой<br>состав        | Концентрация<br>соли, г/л (моль/л)           | $\chi_{\text{р}}^{-1} \text{ м}^{-1} \text{ см}^{-1} \text{ }^*$ |
|----------|--------------------------|--|--|
| 1        | NaCl                     | 120 (2,05)                                   | 15,2 [30]  |
| 2        | NaNO <sub>3</sub>        | 200 (2,35)                                   | 13,8 [30]  |
| 3        | NaClO <sub>4</sub>       | 150 (1,22)                                   | 8,2 [30]   |
| 4        | NaClO <sub>4</sub> +NaCl | 150NaClO <sub>4</sub> +50NaCl<br>(1,22+0,85) | –  |
| 5        | NaNO <sub>3</sub> +NaCl  | 150NaNO <sub>3</sub> +100NaCl<br>(1,76+1,7)  | 18,8 [15]  |

\*Значения  $\chi$  соответствуют температуре 25 °С.

#### Исследование кинетики выравнивания микрогеометрии

Числовые результаты и погрешности измерения параметров шероховатости поверхности для различных значений времени электролиза представлены в табл. 2.

Ошибка измерений параметров шероховатости в большинстве случаев не превышает  $\pm 12\%$  номинальной величины при числе измерений 8–10. Графическое представление кинетики выравнивания исходной шероховатости поверхности в различных электролитах выполнено на рис. 2.

Как видно, для всех исследованных электролитов параметры  $Ra$  и  $Rz$  быстро снижаются в первые 10 с обработки, а затем выравнивание замедляется. В нитратном растворе наблюдается даже некоторое увеличение этих параметров. Данные табл. 3 свидетельствуют о влиянии состава электролита и времени обработки на величину степени выравнивания  $\varepsilon_{Rt}$ .

Наилучшие результаты достигнуты в перхлоратном электролите, причем электролиз на постоянном токе несколько эффективнее, чем электролиз на постоянном напряжении. Так, после 30 с обработки получены значения коэффициентов выравнивания по  $Rz$  и  $Ra$ : в первом случае – 88,7 и 91%, а во втором – 85 и 87% соответственно. Отметим, что через 20 с обра-

ботки в перхлоратном водном растворе получено снижение  $Ra$  с 35 до 3,7–5,5 мкм (табл. 2). Близкий результат представлен в работе [31] при электрополировке образцов, полученных методом СЭЛП в растворе, содержащем уксусную кислоту, хлорную кислоту и этиловый спирт при плотности тока 0,44 А/см<sup>2</sup>. При электролизе параметр  $Ra$  снизился с 24 до 4,5 мкм, но за 20 мин. Этот пример указывает на перспективность технологий ЭХО при высоких плотностях тока с точки зрения производительности, трудоемкости и, в конечном счете, издержек производства на этапе дополнительной обработки изделий АП.

Низкие значения степени выравнивания характерны для обработки в растворах азотно-кислого натрия – 46 и 44% при времени электролиза 30 с.

На рис. 3 показаны профилограммы исходной поверхности и поверхности образцов, обработанных в различных электролитах в течение 30 с.

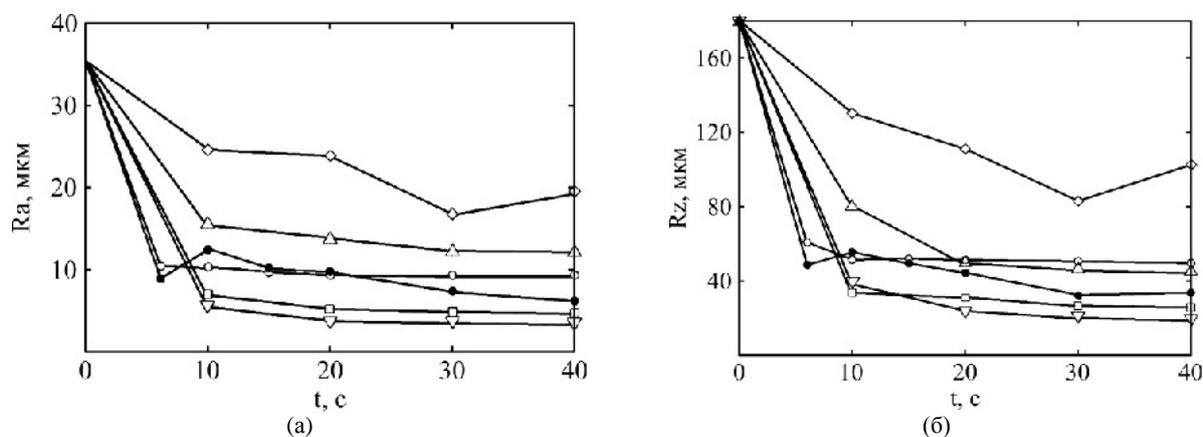
В нитратном растворе радиусы скругления вершин микровыступов заметно увеличиваются, исчезает высокочастотная составляющая, обусловленная адгезией частиц порошка, но степень выравнивания невелика.

Заметим, что в бисолевых растворах выявлены отдельные выступы на фоне относительно однородных профилограмм. Наличие

**Таблица 2.** Результаты измерения параметров шероховатости  $Rz$ , мкм (верхняя строка) и  $Ra$ , мкм (нижняя строка) через заданные промежутки времени электролиза в электролитах различного состава

| Состав электролита                        | Время электролиза, с |                    |                  |                     |                     |                     |
|---|----------------------|--------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|   | 6                    | 10                 | 15               | 20                  | 30                  | 40                  |
| NaCl                                      | 48±3<br>9,5±2        | 56±3,5<br>12,2±0,5 | 49±1,5<br>10,7±1 | 44±5<br>9,8±0,65    | 32,6±4<br>7,6±0,9   | 33,2±2,5<br>7,2±0,6 |
| NaNO <sub>3</sub>                         | –                    | 130±8<br>24,7±2    | –                | 111±4<br>24±1       | 82,6±3<br>17,4±1,5  | 103±7<br>19,7±1,2   |
| NaClO <sub>4</sub> ( $I = \text{const}$ ) | –                    | 38±3<br>6,2±0,7    | –                | 23,5±2,5<br>3,7±0,4 | 20,3±2<br>3,2±0,3   | 19,4±1,5<br>3,0±0,2 |
| NaClO <sub>4</sub> ( $U = \text{const}$ ) | –                    | 35±3,5<br>6,8±0,7  | –                | 32±3,5<br>5,5±0,5   | 27±3<br>4,6±0,5     | 25±2,5<br>4,0±0,5   |
| NaClO <sub>4</sub> + NaCl                 | 61,2±5<br>10,8±1     | 54,4±1,5<br>10,3±1 | 54,4±2<br>10,2±1 | 53±1,5<br>9,4±0,6   | 52,8±1<br>9,2±1     | 51,5±1,0<br>9,0±1,0 |
| NaCl + NaNO <sub>3</sub>                  | –                    | 79±3<br>15,4±1     | –                | 51±3<br>8,7±0,7     | 47,3±3,5<br>7,2±0,2 | 45,0±3,0<br>6,9±0,2 |

Исходная поверхность:  $Rz = 180 \pm 30$  мкм,  $Ra = 35 \pm 5$  мкм



**Рис. 2.** Кинетика выравнивания микронеровностей при электролизе в электролитах: ● – NaCl; ◊ – NaNO<sub>3</sub>; ∇ – NaClO<sub>4</sub> ( $I = \text{const}$ ); □ – NaClO<sub>4</sub> ( $U = \text{const}$ ); ○ – NaClO<sub>4</sub> + NaCl; Δ – NaCl + NaNO<sub>3</sub>.

**Таблица 3.** Степень выравнивания микрогеометрии при электролизе в электролитах различного состава

| Электролит (концентрация соли, г/л) | Режим обработки        | $\epsilon_{R10}$ , % | $\epsilon_{R30}$ , % |
|-------------------------------------|------------------------|----------------------|----------------------|
| 120NaCl                             | Постоянный ток         | 69                   | 82                   |
|                                     |                        | 66                   | 78                   |
| 200NaNO <sub>3</sub>                | Постоянный ток         | 51                   | 46                   |
|                                     |                        | 50                   | 44                   |
| 150NaClO <sub>4</sub>               | Постоянный ток         | 79                   | 88,7                 |
|                                     |                        | 82                   | 91                   |
| 150NaClO <sub>4</sub>               | Постоянное напряжение* | 80                   | 85                   |
|                                     |                        | 80                   | 87                   |
| 150NaClO <sub>4</sub> + 50NaCl      | Постоянный ток         | 70                   | 70,6                 |
|                                     |                        | 70                   | 73                   |
| 150NaNO <sub>3</sub> + 100NaCl      | Постоянный ток         | 56                   | 74                   |
|                                     |                        | 56                   | 79                   |

$\epsilon_{R10}$  и  $\epsilon_{R30}$  – степень выравнивания соответственно через 10 и 30 с обработки;  $\epsilon_{Rz}$  – верхняя;  $\epsilon_{Ra}$  – нижняя строки.  
\*За 30 с электролиза плотность тока снизилась с 21 до 17 А/см<sup>2</sup> при начальном напряжении 16,5 В.

таких выступов хорошо заметно на фотографиях поперечных шлифов образцов (рис. 4).

#### Морфология обработанной поверхности

Общий вид поверхности образцов, обработанных в различных электролитах, показан на

рис. 5, а оптические электронные микрофотографии – на рис. 6.

В хлоридном электролите формируется однородная светло-серая поверхность. Остаточные выступы в виде площадок со следами струйности (рис. 6а) соседствуют с впадинами, в которых

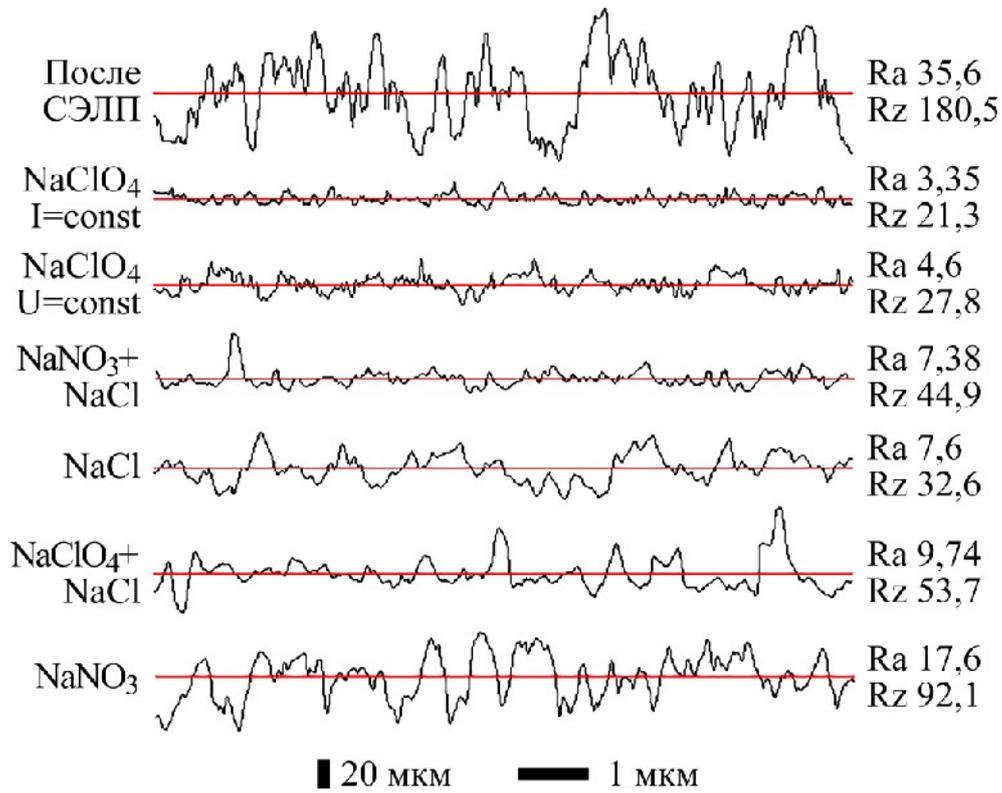


Рис. 3. Профилотграммы поверхности образцов после 30 с обработки в различных электролитах.

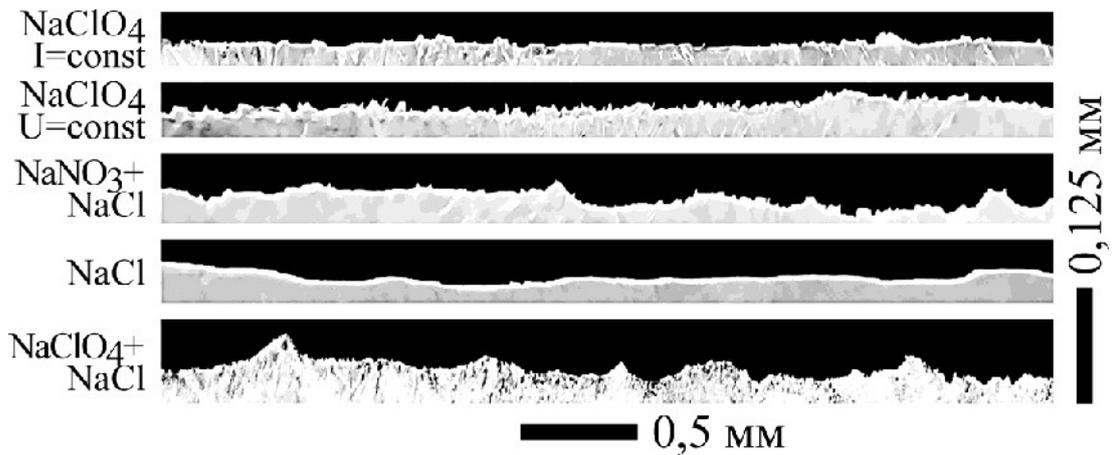


Рис. 4. Микрофотографии поверхности поперечных шлифов после ЭХО в электролитах различного состава.

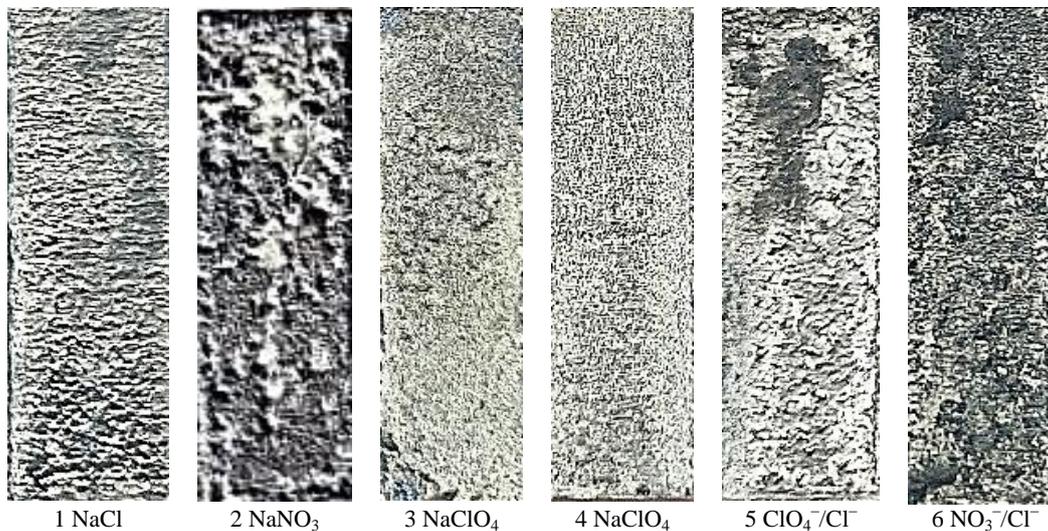
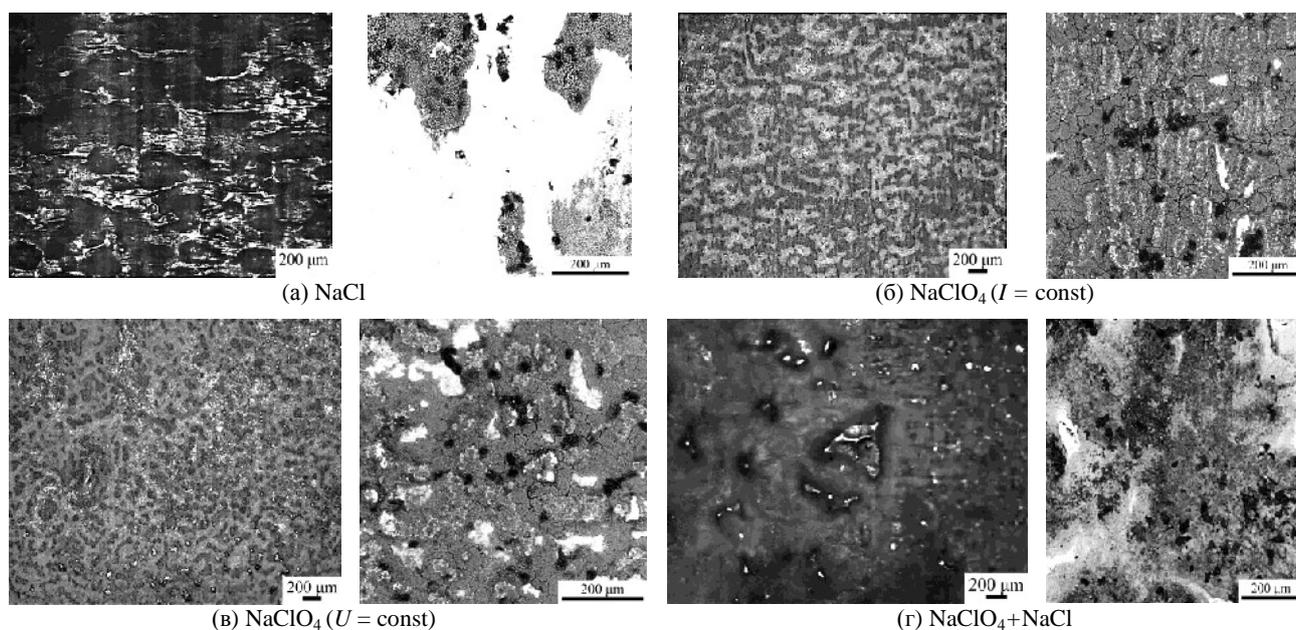


Рис. 5. Влияние состава электролита на морфологию обработанной поверхности.



**Рис. 6.** Оптические (левый снимок) и электронные микрофотографии поверхностей образцов, обработанных в различных электролитах.

наблюдаются фрагментированные поверхностные новообразования. После электрохимического травления в перхлоратном растворе получена однородная поверхность светло-серого цвета при обоих режимах электролиза, хотя для гальваностатического режима однородность более выражена.

На оптических и электронных микрофотографиях микровыступы покрыты продуктами белого цвета, а в занижениях наблюдается фрагментированная пленка продуктов электролиза темно-серого цвета (рис. 6б,в). Микровыступы более выражены на образцах, полученных при  $U = \text{const}$ .

В нитратном растворе (рис. 5) получена грубая поверхность, включающая выступы белого цвета и занижения темно-фиолетового цвета. Параметры  $R_z$  и  $R_a$  зависят от места измерения.

Хлорид-перхлоратный электролит обеспечивает примерно такую же степень выравнивания, как и хлоридный раствор при времени обработки 10 с (табл. 3). Однако дальнейшая обработка приводит к незначительному увеличению степени выравнивания. На поверхности образца на некотором расстоянии от входа потока электролита наблюдается область занижения, покрытая новообразованиями темно-синего цвета (рис. 5). На относительно ровной поверхности в этой области наблюдаются столбчатые образования (микровыступы), покрытые продуктами белого цвета (рис. 6д). Микровыступы поверхности, полученной в хлорид-нитратном растворе (рис. 5), покрыты продуктами белого

цвета, а микровпадины – продуктами темно-фиолетового цвета (рис. 6г).

#### *Металлография поверхности*

На рис. 7 представлены микрофотографии шлифов, по которым можно судить о состоянии поверхности. Анализ шлифов показал, что микрораствраивание по границам зерен в исследованных электролитах отсутствует.

На рис. 7а видно, что микровыступы, характерные для образцов, обработанных в хлоридном электролите, имеют сечение, близкое к трапецеидальному, и, как правило, четко выраженная вершина не наблюдается. Этот факт отмечался выше при анализе микрофотографий поверхности.

В перхлоратном электролите радиусный характер остаточных элементов микрогеометрии более выражен (рис. 7б). На шлифе образца, обработанного в перхлоратном электролите при постоянном напряжении (рис. 7в), видны остаточные элементы микровыступов. Можно отметить, что боковые стенки исходного микровыступа растворяются в перхлоратном электролите интенсивнее, чем в хлоридном, что и приводит к более гладкому профилю.

На шлифах образцов, обработанных в бисолевых растворах, также не обнаружены следы растравливания по границам зерен. На рис. 7г показана поверхность образца 5, обработанного в электролите  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ , на которой присутствуют выступы с плоской вершиной, характерные для хлоридного электролита, и

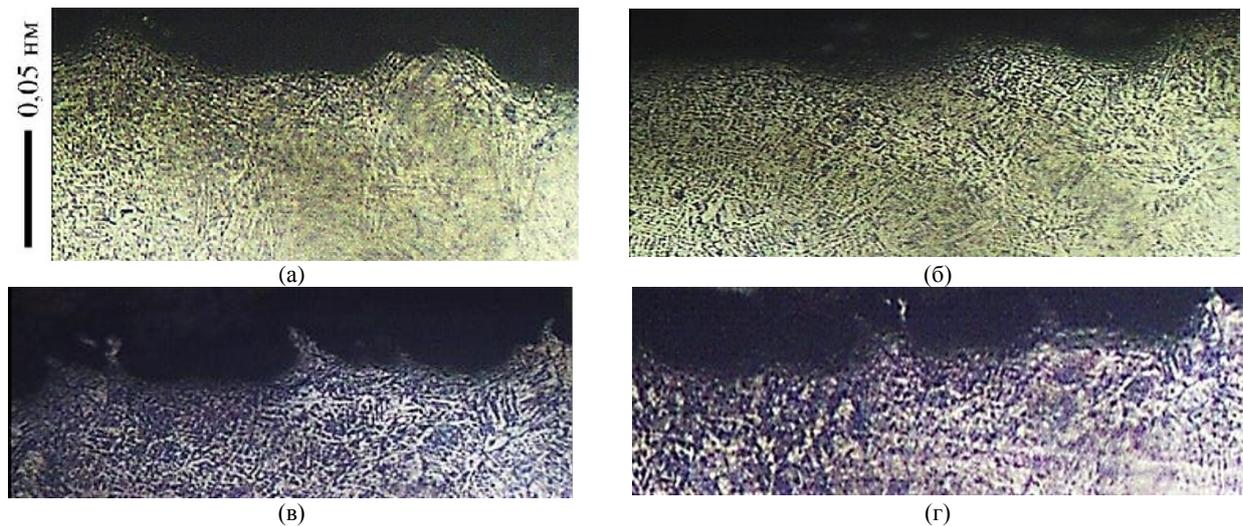
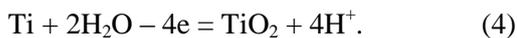


Рис. 7. Микрофотографии шлифов образцов 1 (а); 4 (б); 3 (в); 5 (г).

столбчатые вытянутые выступы, характерные для нитратного электролита.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

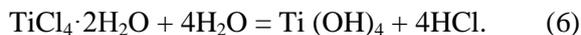
Обсуждая цвет поверхностных образований на титане, следует иметь в виду следующее [32]. В результате электрохимической реакции на окисленной поверхности титана в пассивной области образуется устойчивое соединение Ti (IV) – диоксид титана – *вещество белого цвета*, химически инертное, не растворимое в воде, холодных разбавленных кислотах (кроме HF) и щелочах. Образуется в результате электрохимической реакции на окисленной поверхности титана в пассивной области:



В кислых средах диоксидная пленка может растворяться с образованием иона титанила:



При растворении титана в растворе NaCl образуются тетрахлориды – бесцветные вещества, которые легко гидролизуются, например по реакции:



Комплексы титана растут до размеров коллоидных частиц вплоть до выделения свободных гидроксидов  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . В таких комплексах молекулы воды и гидроксил-ионы могут замещаться на анионы раствора, образуя сложные соединения, например, малорастворимые оксихлориды титана  $-\text{TiOCl}_2$ .

В кислых растворах устойчивы соединения Ti (III). Так, в результате электрохимических или химических взаимодействий образуется трехвалентный фиолетовый аквакомплекс титана  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ . Соединения Ti (III) имеют фиолетовую

или темно-фиолетовую окраску ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiCl}_3$ ). В воде  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  не растворяется. Гидратированные соединения  $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  могут выпадать в виде темно-фиолетового осадка. Производные Ti (III) – восстановители, окисление Ti (III) до Ti (IV) сопровождается исчезновением фиолетовой окраски.

Из сказанного следует, что белый цвет продуктов электролиза косвенно свидетельствует о присутствии продуктов Ti (IV), а фиолетовый или темно-фиолетовый – о присутствии продуктов Ti (III). Причем первые из них локализованы преимущественно на выступах, а последние – во впадинах микронеровностей. Этот факт имеет непосредственное отношение к процессу выравнивания исходной микрогеометрии, так как позволяет объяснить возможность перераспределения скоростей растворения выступов и впадин по отношению к первичному (геометрическому) распределению.

Действительно, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что за первые 10 с электролиза выравнивание микрогеометрии в хлоридном электролите осуществляется главным образом в результате растворения выступов – впадины практически не растворяются. Резкое снижение шероховатости с  $Rz$  180 мкм до  $Rz$  56 мкм при съеме припуска  $\sim 60$  мкм по нейтральной линии профиля, полученное в хлоридном электролите, возможно лишь при практическом отсутствии съема металла во впадинах исходного профиля.

В нитратном растворе наблюдается иная картина: скорости растворения выступов и впадин соизмеримы, в результате чего шероховатость снижается в меньшей степени. Снижение шероховатости с  $Rz$  180 мкм до  $Rz$  88 мкм, полученное в нитратном электролите, должно сопровождаться заметным растворением материала во впадинах.

Для объяснения полученных результатов заметим, что современные представления о механизме выравнивания микрогеометрии поверхности в процессе ЭХО металла основаны на анализе выражения, описывающего локальную скорость растворения точки анодной поверхности, которое имеет вид:

$$v = \frac{\varepsilon_{\text{сп}} \eta \chi}{\rho_{\text{сп}}} \text{grad} \varphi, \quad (7)$$

где  $\varphi$  – потенциал электрического поля с учетом поляризации электродов;  $\rho_{\text{сп}}$  – плотность сплава. Эта скорость направлена по нормали к поверхности в данной точке в сторону перемещения границы анода. Накладывая ограничения на физические величины, входящие в это выражение, получают и рассматривают различные модели выравнивания [12–14].

Как следует из вышесказанного, в нашем случае, кроме геометрического фактора (первичное распределение локальных скоростей в соответствии с локальными значениями межэлектродного промежутка), существенными являются два основных фактора.

Первый из них связан с поляризацией анода. Гальвано-динамические кривые растворения титана и его сплавов после нарушения пассивного состояния характеризуются обратным наклоном, то есть  $di/d\varphi < 0$ . Высокие значения потенциалов активации, возрастающие в ряду анионов  $\text{Cl}^- < \text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^-$ , обусловлены присутствием на поверхности фазовых оксидных пленок, а обратный наклон поляризационной кривой – процессами роста и разрушения этих пленок, определяющими их толщину и диэлектрические свойства [33].

Во впадинах плотность тока меньше, чем на выступах, так как они расположены на большем расстоянии от катода, выше потенциалы поляризации и разрушение поверхностных пленок протекает медленнее. Все это приводит к перераспределению тока и более интенсивному растворению вершин микронеровностей, что, вероятно, является одной из причин быстрого выравнивания микронеровностей в хлоридных и перхлоратных растворах (рис. 2).

Второй фактор определяется возможным изменением значений степени окисления ионов металла  $n$  в окрестностях впадины по отношению к выступу из-за изменения локальных условий электролиза. Эффективная степень окисления сплава рассчитывается по выражению:

$$n_{\text{эф}} = \frac{QA_{\text{сп}}}{F\Delta m_3}, \quad (8)$$

где  $\Delta m_3$  – экспериментально найденная масса растворенного материала;  $Q$  – количество пропущенного электричества;  $A_{\text{сп}}$  – атомная масса сплава.

В [33] показано, что в рамках модели стадийного растворения поливалентных металлов снижение  $n_{\text{эф}}$  при растворении титана и его сплавов может быть связано с химическим окислением промежуточных низковалентных частиц. Так, в перхлоратных водных растворах солей  $n_{\text{эф}}$  достигает значений 2,2, что объясняется химическим взаимодействием перхлорат-иона с промежуточными частицами Ti (II) и Ti (III) [33].

Снижение  $n_{\text{эф}}$  может быть связано также с образованием в данной среде в результате электрохимической реакции термодинамически устойчивых соединений трехвалентного титана. Так, отмечается, что в кислых и подкисленных растворах титан может переходить в раствор в виде Ti (III) [34, 35].

Есть основания предполагать, что во впадинах микрогеометрии поверхности при достаточно больших значениях высотного параметра шероховатости раствор электролита вблизи реакционной поверхности подкисляется. Действительно, скорость массопереноса продуктов электролиза в окрестностях впадины близка к скорости диффузии, так как конвективная составляющая массопереноса вблизи стенки невелика [36]. Это приводит к быстрому снижению pH электролита из-за накопления вблизи реакционной поверхности ионов  $\text{H}^+$ , генерируемых при протекании реакции с участием воды (1).

На выступах в связи с интенсивным перемещением значения pH близки к кислотности раствора (6–7), и титан растворяется в виде Ti (IV). Это может служить причиной снижения разности локальных скоростей растворения на выступах и впадинах микронеровностей и замедления микровыравнивания, наблюдаемых в нитратном растворе, так как электрохимический эквивалент для Ti (III) в 1,33 раза выше, чем для Ti (IV).

## ВЫВОДЫ

Таким образом, при отличительных параметрах режима ЭХО составлена сравнительная характеристика микровыравнивающих свойств водных электролитов различного ионного состава и представлено объяснение полученных результатов. Определена возможность значительного улучшения шероховатости поверхности изделий, полученных методом СЭЛП, за время порядка 5–10 с, что указывает на высокую конкурентоспособность операций ЭХО с точки зрения производительности и трудоемкости дополнительной обработки изделий АП. Для достижения более низких значений шероховатости необходимо проводить

электролиз при стационарном зазоре за счет перемещения катода, использовать импульсный ток или импульсно-циклический режим обработки.

1. Выполнены сравнительные исследования выравнивания исходной шероховатости поверхности ( $Ra = 35$  мкм,  $Rz = 180$  мкм) изделий АП, полученных СЭЛП, в моно- и бисолевых растворах минеральных солей  $NaCl$ ,  $NaNO_3$ ,  $NaClO_4$  при электрохимической обработке образцов из сплава Ti-6Al-4V в прямоочной ячейке при типичных для ЭХО значениях параметров режима.

2. Показано, что в условиях данного эксперимента за 30 с в хлоридном и хлорнокислом растворах солей достигается коэффициент выравнивания соответственно 80 и 90%, параметр  $Ra$  снижается с 35 до 7,6 и 3,2 мкм. Наибольшее снижение коэффициента выравнивания достигается в первые 6–10 с электролиза: соответственно 70 и 80%, затем скорость выравнивания снижается.

3. Установлено, что снижение параметров микрогеометрии соответствует модели вторичного распределения скоростей растворения, выявлены два основных фактора, существенно влияющих на результат: поляризация электродов и снижение значений степени окисления ионов металла, переходящих в раствор при ЭХО в окрестностях впадины по отношению к выступу из-за изменения локальных условий электролиза.

4. Поляризация электродов определяет процессы роста и разрушения фазовых окисных пленок, присутствующих на поверхности анода и может обеспечить замедление или ускорение разрушения окисных пленок на выступах по отношению к впадинам микронеровностей в зависимости от локальных условий электролиза.

5. Ожидаемый эффект интенсификации процесса выравнивания в использованных бисолевых электролитах, связанный с присущей им возрастающей зависимостью выхода по току основной анодной реакции от плотности тока, не обнаружен, по-видимому, из-за сильного влияния гидродинамики на эту зависимость.

6. В хлорнокислом электролите при обработке образца в условиях постоянства силы тока, проходящего через электрохимическую ячейку, получен коэффициент выравнивания  $\epsilon_{30}$  на 4,3–4,5% выше, чем при обработке в условиях постоянства напряжения, что связано с большим количеством электричества, использованного при электролизе.

7. Следует отметить, что изменение параметров режима обработки приводит к изменению локальных условий электролиза во

впадинах по отношению к выступам, что может повлиять на сравнительную оценку выравнивающих свойств изученных электролитов. Этот вопрос требует дополнительных исследований.

8. В рассмотренных электролитах при использованных параметрах режима не обнаружено растравливания поверхностного слоя по границам зерен.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## ЛИТЕРАТУРА

- Liu, S. and Shin, Y.C., Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy: a review, *Mater. Des.*, 2019, vol. 164, art. ID 107552.
- Lee, J.-Y., Nagalingam, A.P. and Yeo, S.H., A review on the state-of-the-art of surface finishing processes and related ISO/ASTM standards for metal additive manufactured components, *Virt. Phys. Protot.*, 2021, vol. 16, p. 68. <https://doi.org/10.1080/17452759.2020.1830346>
- Hashmi, A.W., Mali, H.S., Meena, A., Puerta, A.P.V., et al., Surface characteristics improvement methods for metal additively manufactured parts: a review, *Adv. Mater. Process. Technol.*, 2022, vol. 8, no. 4, p. 4524. <https://doi.org/10.1080/2374068X.2022.2077535>
- Kumbhar, N.N. and Mulay, A.V., Post processing methods used to improve surface finish of products which are manufactured by additive manufacturing technologies: a review, *J. Inst. Eng.*, 2018, vol. 99, p. 481.
- Sankara, Narayanan, T.S.N. and Park, H.W., Surface finishing post-treatments for additive manufactured metallic components. In: *Innovations in Additive Manufacturing*, Khan M.A., Jappes J.T.W. (eds). Springer: Cham, 2022. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-89401-6\\_8](https://doi.org/10.1007/978-3-030-89401-6_8)
- Wang, P., Sin, W.J., Nai, M.L.S. and Wei, J., Effects of processing parameters on surface roughness of additive manufactured Ti-6Al-4V via electron beam melting, *Materials*, 2017, vol. 10, art. ID 1121. <https://doi.org/10.3390/ma10101121>
- Klassen, A., Bauereiß, Korner, C., Modelling of electron beam absorption in complex geometries, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2014, vol. 47, art. ID 065307. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/6/065307>
- Childerhouse, T., Hernandez-Nava, E., M'Saoubi, R., Tapoglou, N., et al., Surface and sub-surface integrity of Ti-6Al-4V components produced by selective electron beam melting with post-build finish machining, *Proc. CIRP*, 2020, vol. 87, p. 309.
- De Oliveira, D., Gomes, M.C., Dos Santos, A.G., Barros, K.S., et al., Abrasive and non-conventional post-processing techniques to improve surface finish of additively manufactured metals: a review, *Progr. Add. Manufact.*, 2023, vol. 8, no. 2, p. 223.

10. Krasnova, E.V., Saushkin, B.P. and Shandrov, B.V., Pre-production engineering in additive manufacturing, In: *Proc. 7th Int. Conf. on Industrial Engineering (ICIE 2021)*, 2021, Radionov, A.A., Gasiyarov, V.R. (eds). Springer: Cham, p. 261. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-85230-6\\_31](https://doi.org/10.1007/978-3-030-85230-6_31)
11. Basha, M.M., Basha, S.M., Jain, V.K. and Sankar, M.R., State of the art on chemical and electrochemical based finishing processes for additive manufactured features, *Add. Manuf.*, 2022, vol. 58, art ID 103028. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103028>
12. Гамбург, Ю.Д., Давыдов, А.Д., Харкац, Ю.И., Изменение шероховатости поверхности при анодном растворении и катодном выделении металлов (обзор), *Электрохимия*, 1994, т. 30, № 4, с. 422.
13. Yang, G., Wang, B., Tawfiq, K., Wei, H., et al., Electropolishing of surfaces: theory and applications, *Surf. Eng.*, 2017, vol. 33, no. 2, p. 149.
14. Han, W. and Fang, F., Fundamental aspects and recent developments in electropolishing, *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, 2019, vol. 139, p. 1. <https://doi.org/10.1016/j.ijmactools.2019.01.001>
15. Ломаев, В.И., Моргунов, Ю.А., Саушкин, Б.П., Саушкин, Г.Б., *Электрохимическая обработка изделий авиационно-космической техники*. М.: ФОРУМ, 2013. 480 с.
16. Саушкин, Б.П., Электрохимическая отделочная обработка материалов, *Металлообработка*, 2001, № 1, с. 27.
17. Краснова, Е.В., Саушкин, Б.П., Слюсарь, И.А., Смеян, С.В., Электрохимическая финишная обработка изделий аддитивного производства из сплава Ti-6Al-4V, *Аддитивные технологии*, 2023, № 2, с. 50.
18. Zhao, Ch., Qu, N. and Tang, X., Removal of adhesive powders from additive-manufactured internal surface via electrochemical machining with flexible cathode, *Precis. Eng.*, 2021, vol. 67, p. 438. <https://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2020.11.003>
19. An, L., Wang, D. and Zhu, D., Combined electrochemical and mechanical polishing of interior channels in parts made by additive manufacturing, *Add. Manuf.*, 2022, vol. 51, art. ID 102638. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.102638>
20. Wang, X., Qu, N., Guo, P., Fang, X., et al., Electrochemical machining properties of the laser rapid formed Inconel 718 alloy in NaNO<sub>3</sub> solution, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 14, p. E548. <https://doi.org/10.1149/2.1221714jes>.
21. Lynch, M.E., Williams, K., Cabrera, M. and Beccuti, T., Surface finishing of additively manufactured IN718 lattices by electrochemical machining, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 2021, vol. 113, p. 967.
22. Kumar, P., Dixit, P., Chaudhary, B. and Jain, N.K., Surface finishing of an additively manufactured part using electrochemical jet machining, *Mater. Today Commun.*, 2023, vol. 35, art. ID 105581. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105581>
23. Speidel, A., Bisterov, I., Saxena, K.K. and Zubayr, M., Electrochemical jet manufacturing technology: From fundamentals to application, *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, 2022, vol. 180, art. ID 103931. <https://doi.org/10.1016/j.ijmactools.2022.103931>
24. Speidel, A., Sélo, R., Bisterov, I. and Mitchell-Smith, J., Post processing of additively manufactured parts using electrochemical jet machining, *Mater. Lett.*, 2021, vol. 292, no. 6, art. ID 129671. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129671>
25. Speidel, A., Mitchell-Smith, J., Walsh, D.A., Hirsch, M., et al., Electrolyte jet machining of titanium alloys using novel electrolyte solutions, *Proc. CIRP*, 2016, vol. 42, p. 367. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2016.02.200>
26. Cheng, H., Xu, B., Xie, D., Yang, Y., et al., Improvement of selective laser melting substrate surface performance via combined processing of jet electrochemical machining and jet electrodeposition, *Surf. Coat. Technol.*, 2021, vol. 412, art. ID 127028.
27. Garich, H. and Hall, T.D., Electrochemical Surface Finishing of Additively Manufactured Parts, *ECS Transactions*, 2018, vol. 85, no. 4, p. 155. <https://doi.org/10.1149/08504.0155ecst>
28. Краснова, Е.В., Моргунов, Ю.А., Саушкин, Б.П., Слюсарь, И.А., и др., Электрохимическая обработка изделий аддитивного производства из сплава Ti-6Al-4V, *Вестник машиностроения*, 2024, № 5, с. 50.
29. Krasnova, E.V., Morgunov, Yu.A. and Saushkin, B.P., Statistical analysis of surface roughness of Ti-6Al-4V products manufactured by selective electron beam melting, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2023, vol. 59, no. 4, p. 401. <https://doi.org/10.3103/S1068375523040063>
30. *Справочник по электрохимии*. Л.: Химия, 1981. 488 с.
31. Wu, Y.-C., Kuo, C.-N., Chung, Y.-C., Ng, C.-H., et al., Effects of electropolishing on mechanical properties and bio-corrosion of Ti6Al4V fabricated by electron beam melting additive manufacturing, *Materials*, 2019, vol. 12, no. 9, art. ID 1466. <https://doi.org/10.3390/ma12091466>
32. Лучинский, Г.П., *Химия титан*. М.: Химия, 1971. 471 с.
33. Саушкин, Б.П., Петров, Ю.Н., Нистрян, А.З., Маслов, А.В., *Электрохимическая обработка изделий из титановых сплавов*. Кишинев: Штиинца, 1988. 198 с.
34. Armstrong, R.D., Harrison, J.A., Thirsk, H.R. and Whitfield, R., The anodic dissolution of titanium in sulfuric acid, *J. Electrochem. Soc.*, 1970, vol. 117, no. 8, p. 1003.
35. Иваненко, В.И., Кравцов, В.И., Столяров, Б.К., Потенциометрическое исследование кинетики окисления титана (III) перхлорат-ионами, *Электрохимия*, 1980, № 3, с. 436.

36. Дейли, Дж., Харлеман, Д., *Механика жидкости*. М.: Энергия, 1971. 480 с.

### Summary

The influence of the anionic composition of an aqueous electrolyte on the efficiency of the electrochemical leveling of the initial microgeometry of samples obtained by the selective electron beam melting (SEBM) at the following mode parameters was studied: current density – 20 A/cm<sup>2</sup>, initial interelectrode gap – 0.3 mm, average speed of electrolyte pumping – 12 m/c. Aqueous solutions of sodium chloride, nitrate, perchlorate and bisalt electrolytes based on them were studied. It was that aqueous solutions of sodium perchlorate have the best microleveling properties among the studied working media, which provides the ability to reduce the parameters  $R_a$  and  $R_z$  from values of 35 and 180 μm,

respectively, to values of 3.2 and 20 μm during electrolysis of 30 s in a direct-flow electrolyzer. It was established that the microgeometry leveling corresponds to the model of the secondary distribution of dissolution rates; two main factors were identified that significantly influenced on the result: polarization of the electrodes and a decrease in the oxidation state of metal ions passing into the solution during electrochemical machining in the vicinity of the depression in relation to the protrusion due to changes in the local conditions of electrolysis. Microetching along grain boundaries in the studied electrolytes was not detected at the accepted parameters of the electrolysis mode.

*Keywords:* selective electron beam melting, surface roughness, high-speed electrochemical dissolution