

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТИТАНОВЫХ ПОДВЕСОЧНЫХ ПРИСПОСОБЛЕНИЙ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ПОЛИРОВАНИИ ЗОЛОТА БИПОЛЯРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ ТОКА

*Костромской государственной технологической университет,
ул. Чайковского, 17, г. Кострома, Россия, ikalinnikov@yandex.ru*

Введение

В ряде электрохимических процессов, например при электрохимическом полировании (ЭХП) ювелирных изделий и заготовок из различных сплавов золота, в качестве материала для анодных подвесочных приспособлений используются титан и его сплавы, так как их поверхность легко пассивируется. Основной конструкцией таких приспособлений при технологическом процессе ЭХП чаще всего является перфорированная корзина, в которую полируемые изделия загружаются «насыпью». При промышленном использовании ЭХП неизбежным становится вопрос о потерях технологического тока, связанных с формированием анодных пассивирующих плёнок на поверхности титана и протеканию части тока через достаточно развитую поверхность корзин. В практически единственном технологическом труде, связанном с исследованием процесса ЭХП сплавов золота, а точнее, процесса удаления поверхностного слоя с отливок из сплавов золота, отмечается, что через титановую корзину протекает незначительная часть технологического тока [1]. Однако в последнее время предложен более прогрессивный способ ЭХП поверхности изделий из различных сплавов золота с использованием биполярных импульсов тока [2–8], отличающийся рядом существенных преимуществ по сравнению с использованием постоянного тока. Естественно, в условиях прохождения через электролитическую ванну биполярных импульсов тока потери могут быть принципиально другими. Представленная работа посвящена исследованию распределения тока между обрабатываемыми изделиями из ювелирных сплавов золота и титановым подвесочным приспособлением в условиях ЭХП биполярными импульсами тока.

Описание эксперимента

Применялись образцы размером 10×10×1 мм, выполненные литьём по выплавляемым моделям из сплавов золота, состав которых представлен в табл. 1. Титановые образцы изготавливались из листового титана марки ОТ4-1, размер образцов 10×10×1 мм. Исследования проводились при следующих соотношениях площадей поверхности золота и титана:

$$K = \frac{S_{Au}}{S_{Ti}} = 2,0; 1,0; 0,5.$$

При необходимости изменения площади образцов часть их поверхности закрывалась лаком. Указанные соотношения выбирались из практических соображений – при площади поверхности корзины из титана в 300 см² общая площадь одновременно обрабатываемых ювелирных изделий находилась в диапазоне 150–600 см². Катод выполнялся тоже из листового титана марки ОТ4-1 (табл. 2 [9]). Площадь поверхности катода в 20 раз превосходила площадь поверхности анода. Образцы закреплялись в ячейке из винипласта при помощи специальных титановых зажимов. Ошибки измерений минимизировались по методике [10, 11]. Поверхность образцов тщательно очищалась от загрязнений, промывалась дистиллированной водой и высушивалась.

Таблица 1. Химический состав сплавов золота (ГОСТ 6835-2002)

Марка сплава	Цвет сплава	Состав сплава, %						
		<i>Au</i>	<i>Ag</i>	<i>Cu</i>	<i>Pd</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn</i>	<i>In</i>
ЗлСрМ 58,5-5,5	Красный	59,50	5,77	33,80	—	—	0,93	—
ЗлСрМ 58,5-30	Желтый	58,31	31,14	10,56	—	—	—	—
ЗлНМЦ 5,5-25-5,5	Белый	60,20	1,16	26,66	—	5,70	5,81	0,47

Таблица 2. Химический состав материала ОТ4-1

Fe	C	Si	Mn	N	Ti	Al	Zr	O	H	Примеси
до 0,3	до 0,1	до 0,15	0,7-2	до 0,05	94,138-94,3	1-2,5	до 0,3	до 0,15	до 0,012	0,3

Электролит – водный раствор тиокарбамида и серной кислоты: 9% $SC(NH_2)_2$ + 7% H_2SO_4 . Нагревательная система поддерживала заданную температуру электролита (25°C), которая выбиралась из целесообразности использования относительно холодных электролитов для ЭХП сплавов золота [2, 3, 5].

Образцы поляризовались непрерывной последовательностью биполярных импульсов тока от импульсного источника питания (ИИП), выполненного на основе программируемого логического контролера ОР6800 [5]. ИИП независимо задает временные параметры импульсов от 100 мкс до 10 мс с шагом 100 мкс. Форма выходного напряжения ИИП представлена на рис. 1. Амплитуды тока в импульсах независимо регулируются от 0 до 10 А.

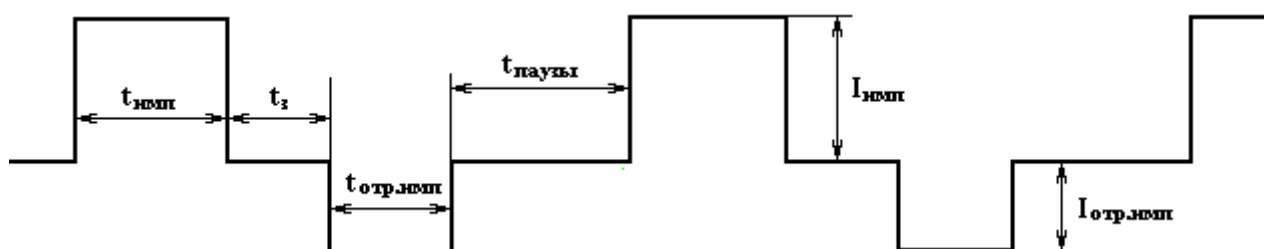


Рис. 1. Форма выходного напряжения импульсного источника питания: $t_{имп}$ – длительность импульса тока положительной полярности (ИТПП) – длительность первого временного интервала; $t_{отр.имп}$ – длительность импульса тока обратной полярности (ИТОП) – длительность второго временного интервала; t_3 – задержка между окончанием ИТПП и началом ИТОП – длительность третьего временного интервала; $t_{паузы}$ – пауза между окончанием ИТОП и началом последующего ИТПП – длительность четвертого временного интервала; $I_{имп}$ – амплитуда ИТПП; $I_{отр.имп}$ – амплитуда ИТОП

Зависимости «ток-время» фиксировались цифровым двухканальным осциллографом GRS-6052A с оцифровкой данных, снабженным портом RS-232 для связи с компьютером. Сервисное программное обеспечение позволяет управлять осциллографом программно, отображать полученные данные на экране и сохранять их в файлы *.csv, содержащие информацию о выбранном канале осциллографа, масштабе (вольты и секунды на деление), а также таблицу из 1000 оцифрованных данных, принимающих значение от 0 (минимум) до 255 (максимум). Так как этот формат неудобен для дальнейшей математической обработки и графического отображения данных, разработана программа, преобразующая информацию из большого количества *.csv файлов в базу данных, состоящую из таблиц значений измеренных величин. Возможно составление сводных таблиц отдельных экспериментальных результатов и их отображение в графическом виде.

Результирующие зависимости «ток-время» представляют собой функцию, построенную по средним значениям из пяти экспериментов, проведенных в одинаковых условиях. Проводилось математическое «сглаживание» полученных зависимостей.

Схема подключения образцов представлена на рис. 2. Измерения формы и значений тока производились при условии:

- погружения в электролит одного анода из сплава золота (1) с площадью поверхности $S_{Au} = 1,0 \text{ см}^2$;
- погружения в электролит только анода из титана (2) с площадью поверхности $S_{Ti} = 0,5; 1,0; 2,0 \text{ см}^2$;
- при погружении обоих анодов в электролит одновременно при различных соотношениях площадей между анодами (1) и (2), выражаемых коэффициентом K . В этом случае ток фиксировался как общий через ячейку, так и частичный ток через каждый анод в отдельности.

Ток через ячейку выбирался на основании технологических рекомендаций по процессу ЭХП и составлял величины, представленные в табл. 3.

Таблица 3. Анодная плотность тока при различном соотношении площадей анодов

№ опыта	$I_{общ}^{**}, A$	$S_{Au}/S_{Ti} (cm^2/cm^2)$	K	$i_{общ}^*, A/cm^2$
1	2,0	1,0/0	–	2,2
2		0/0,5	–	1,4
3		0/1,0	–	0,9
4		0/2,0	–	0,6
5		1,0/0,5	2,0	1,5
6		1,0/1,0	1,0	1,1
7		1,0/2,0	0,5	0,7
8	5,0	1,0/0	–	5,1
9		0/0,5	–	4,2
10		0/1,0	–	2,2
11		0/2,0	–	1,5
12		1,0/0,5	2,0	3,7
13		1,0/1,0	1,0	3,0
14		1,0/2,0	0,5	2,1

*Максимальная амплитудная плотность тока в импульсе.

**Максимальная амплитуда тока в импульсе.

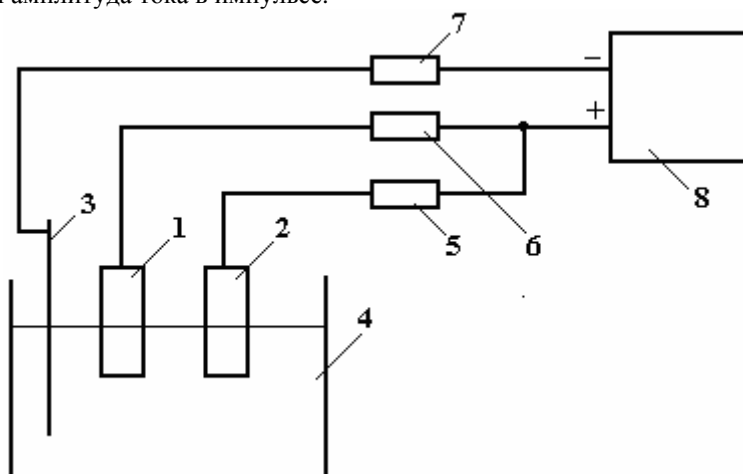


Рис. 2. Схема подключения образцов: 1 – образец из сплава золота; 2 – образец из титана; 3 – титановая катодная пластина; 4 – электрохимическая ячейка; 5, 6, 7 – коаксиальные шунты; 8 – импульсный источник питания

Результаты эксперимента и их обсуждение

Импульсы тока, проходящего через ячейку только при погружении в электролит образца из сплава золота, при различных плотностях тока и площадях поверхности образца представлены на рис. 3 (опыты №1, 8, табл. 3).

Из рисунка видно, что форма импульсов тока в этих условиях почти не искажается, оставаясь более или менее прямоугольной. Лишь на переднем фронте ИТПП и ИТОП при малых плотностях тока наблюдается небольшой «завал», по-видимому, связанный с большой приэлектродной емкостью и соответственно длительными переходными процессами на границе раздела «электрод-электролит» при относительно малых плотностях тока.

Форма импульсов тока, проходящего через ячейку с образцом из титана, при различных плотностях тока и площадях поверхности образца представлена на рис. 4 (опыты №2–4, 9–11, табл. 3). Форма импульсов тока свидетельствует о том, что за достаточно короткий промежуток времени от начала анодного импульса тока (примерно 150–250 мкс) поверхность титана успевает почти полностью пассивироваться. Об этом говорит резкое падение амплитудной плотности тока. Причем чем больше начальная амплитудная плотность тока, тем этот процесс протекает быстрее. В остальное время в импульсе протекает очень незначительный ток (около 50 мА), который, по-видимому, связан с полупроводниковым характером пленки, формируемой на поверхности титана. Эта пленка успевает

сформироваться за 150–250 мкс. В дальнейшем протекание тока через нее в течение анодного импульса обеспечивается за счет незначительно туннельного эффекта заряженных частиц через анодную пассивную пленку, то есть за счет тока «утечки».

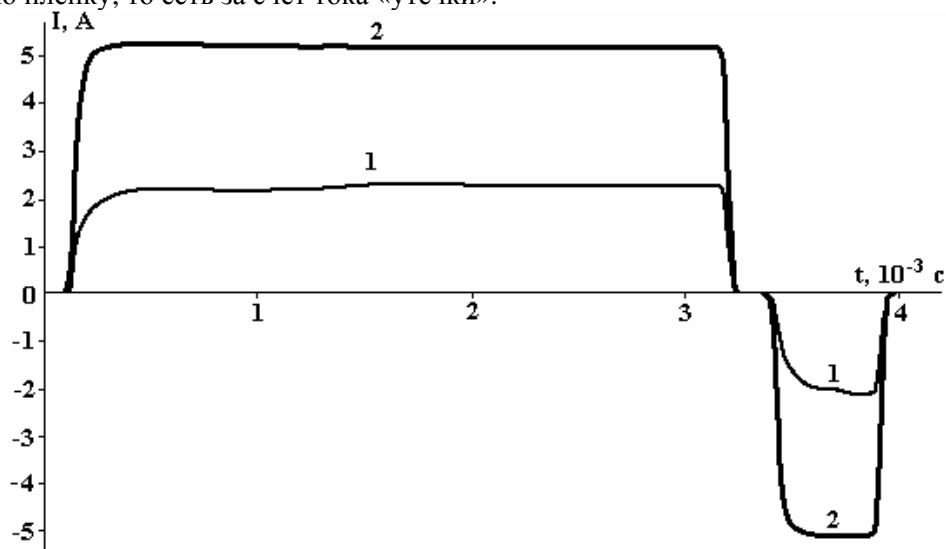


Рис. 3. Форма импульсов тока, проходящих через ячейку при обработке образца из сплава золота при плотности тока, A/cm^2 : 1 – 2, 2 – 5 ($t_{ИМП} = 3$ мс; $t_3 = 0,2$ мс; $t_{ОТР.ИМП} = 0,5$ мс; $t_{ПЛАУЗЫ} = 0,2$ мс)

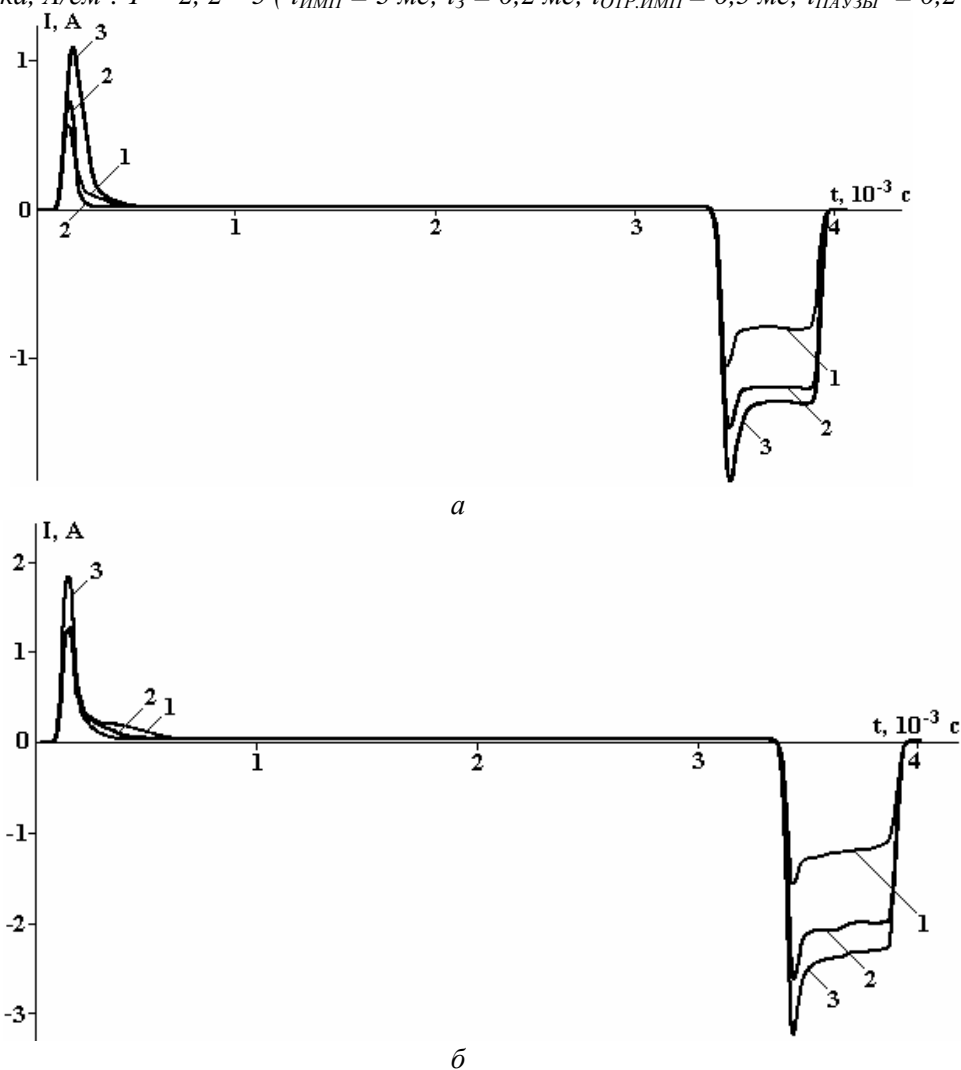


Рис. 4. Форма импульсов тока, проходящих через ячейку при обработке образца из сплава OT4-1 при плотности тока, A/cm^2 : а – 2, б – 5 ($t_{ИМП} = 3$ мс; $t_3 = 0,2$ мс; $t_{ОТР.ИМП} = 0,5$ мс; $t_{ПЛАУЗЫ} = 0,2$ мс). Площадь поверхности образца $S_{Тб}$, $см^2$: 1 – 0,5, 2 – 1,0, 3 – 2,0

За катодный импульс (за время «горба» на переднем фронте длительностью 50–100 мкс) пленка частично растворяется и в течение последующего анодного импульса формируется вновь. Чем быстрее падение тока после начала анодного импульса, тем толще формируется пленка. Электрическую схему замещения пассивной пленки в первом приближении можно представить в виде диода и емкости, шунтированных сопротивлением «утечки» (рис. 5).

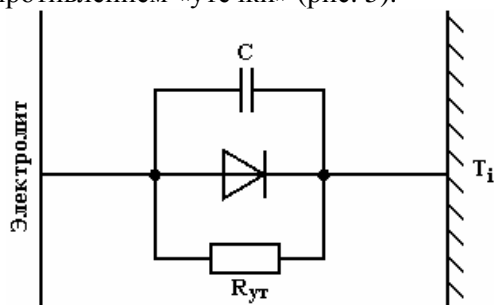


Рис. 5. Электрическая схема замещения пассивной анодной пленки, формирующейся на поверхности титана: C – емкость пленки, $R_{ут}$ – сопротивление «утечки»

При одновременном растворении обоих анодов форма импульсов тока меняется (рис. 6). Ток протекает одновременно через золото и титан, и образцы как бы шунтируют друг друга. Ток, протекающий через титановый образец, спадает уже не так значительно, амплитуда всплеска анодного импульса меньше, а на катодном импульсе всплеск вообще отсутствует, то есть картина сглажена. Это может быть связано с тем, что амплитуды тока (то есть количества электричества) в импульсе уже не достаточно для формирования столь мощных пленок, как в эксперименте с одним титановым образцом.

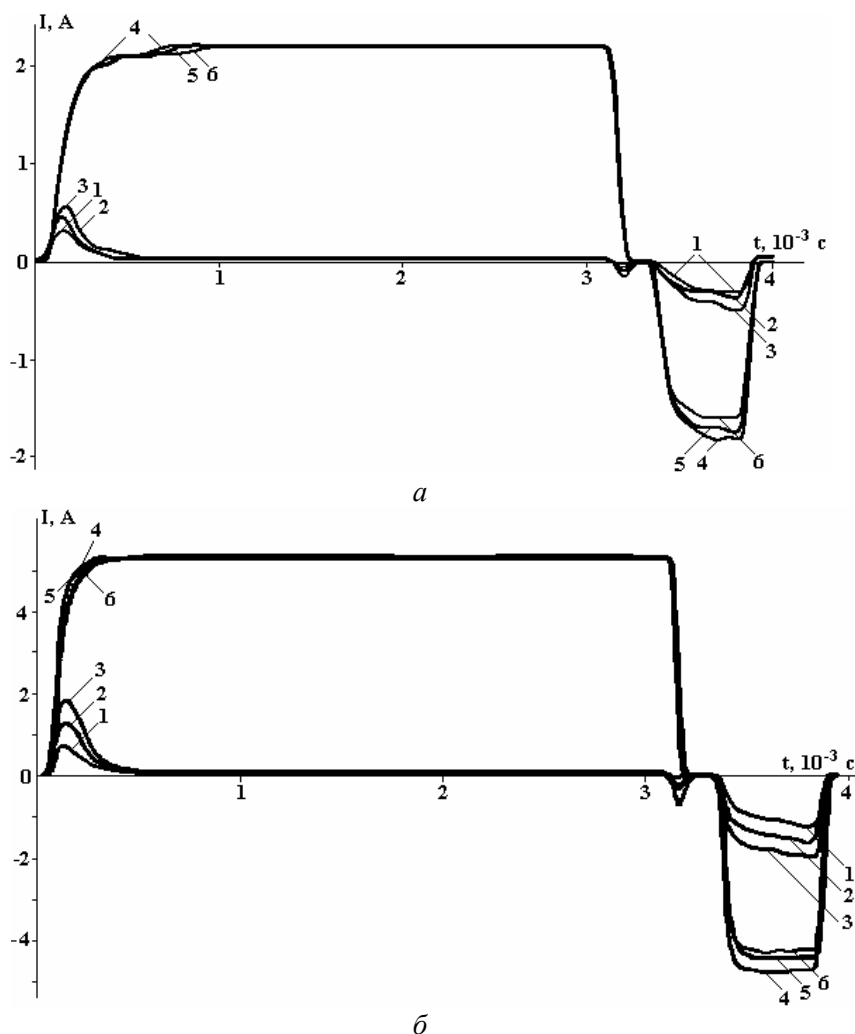


Рис. 6. Форма импульсов тока, протекающих через образец из золота (4, 5, 6) и через образец из титана (1, 2, 3) при одновременной обработке обоих образцов при плотности тока, A/cm^2 : а – 2; б – 5. Площадь образца из титана S_{Ti} , cm^2 : 1,4 – 0,5, 2,5 – 1,0, 3,6 – 2,0

Измерения величины общего тока показывают, что образуется как суперпозиция двух частных токов (через титановый и золотой образцы) не зависимо от плотности тока (рис. 7). Следует подчеркнуть, что формы импульсов тока для различных сплавов золота идентичны.

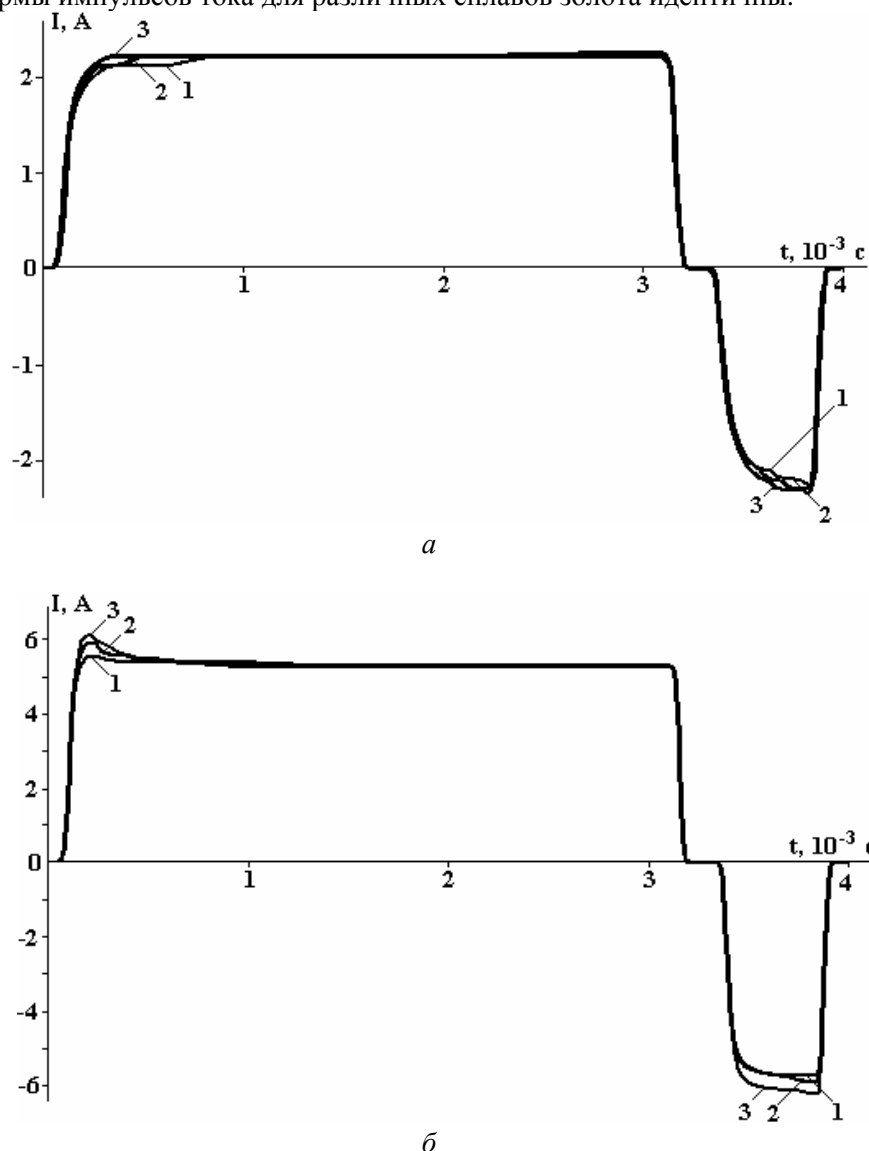


Рис. 7. Форма импульсов суммарного тока, протекающих через образцы из золота и титана при плотности тока, A/cm^2 : а – 2, б – 5 ($t_{имп} = 3$ мс; $t_3 = 0,2$ мс; $t_{отр.имп} = 0,5$ мс; $t_{паузы} = 0,2$ мс). Площадь титанового образца S_{Ti} , cm^2 : 1 – $0,5$ cm^2 , 2 – $1,0$ cm^2 , 3 – $2,0$ cm^2

Полученные экспериментальные данные позволяют определить, какая часть общего тока проходит через золотой образец, а какая – через титановый. Расчеты показывают, что не зависимо от соотношения площадей образцов между собой и соответственно от плотности импульсного тока, протекающего через эти образцы, величины частных токов между собой соотносятся, как 4:1.

Выводы и рекомендации

1. При ЭХП с использованием импульсных токов в технологической ванне наличие анодной системы «золото-титан» приводит к изменению формы импульсов тока по сравнению с таковой при обработке только титана или только золота.

2. Поверхность титана при использовании исследованного электролита покрывается пассивной анодной пленкой, что снижает долю тока, идущего через титановую корзину, при ЭХП золота.

3. Независимо от соотношения площадей поверхности титановых корзин и обрабатываемых изделий из золота через корзину протекает 20%, а через изделия – 80% от общего тока, протекающего через технологическую ванну. Этот вывод чрезвычайно важен для определения технологических параметров ЭХП в реальных производственных условиях.

4. Состав сплава золота на распределение тока в ячейке и на форму импульсов тока влияния не оказывает.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анодная обработка изделий из сплавов золота: Пособие по технологическому процессу производства ювелирных изделий. ВНИИювелирпром. Ленинград, 1975. 28 с.
2. Галанин С.И., Сорокина М.В., Токмаков А.Ю. Электрохимическое полирование поверхности ювелирных изделий с использованием импульсных токов // Материалы IV Международного симпозиума ювелиров «Традиции, инновации и перспективы современного ювелирного производства», июль 2005. Санкт-Петербург. С. 186–198.
3. Галанин С.И., Субботин Д.Н., Сорокина М.В., Токмаков А.Ю. Эффективность различных процессов полирования поверхности ювелирных изделий из сплава золота 585 пробы // Металлообработка, 2006. № 4. С. 20–25.
4. Галанин С.И., Сорокина М.В., Токмаков А.Ю., Галанина А.С. Полирование и глянцеование сложнопрофильных изделий из золота импульсами тока // Ювелирное обозрение, март 2007. С. 77.
5. Галанин С.И., Сорокина М.В., Галанина А.С. Электрохимическое полирование ювелирных сплавов золота импульсами биполярного тока // Физика и химия обработки материалов, 2007. № 5. С. 67–71.
6. Галанин С.И., Сорокина М.В., Галанина А.С. Изготовление ювелирных изделий из золота с использованием электрохимического полирования поверхности импульсами тока // Дизайн. Материалы. Технология, 2007. № 2(3). С. 91–94.
7. Галанин С.И., Сорокина М.В., Токмаков А.Ю. Способ обработки отливок из сплавов на основе золота. Патент РФ № 2284381, зарегистрирован 27.09.2006 г.
8. Галанин С.И. Способ электрохимического полирования сплавов на основе золота импульсным биполярным током. Патент РФ на изобретение № 2288978, зарегистрирован 10.12.2006 г.
9. www.splav.kharkov.com.
10. Галанин С.И. Теория и практика анодной электрохимической обработки короткими импульсами тока. Дисс... докт. техн. наук. Кострома, 2001. 277 с.
11. 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.

Поступила 12.01.09

Summary

Current distribution between treated jewelries made of gold alloys and titanitic hanging up device in the conditions of electrochemical polishing of a surface by means of bipolar current pulses has been investigated.
