

Н.А. Амирханова, В.А. Белоногов, Г.У. Белоногова

## ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЕ ПОЛИРОВАНИЕ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ

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

### **Введение**

Обработку электропроводных материалов в разбавленных растворах солей и щелочей при наложении высоких напряжений (90–400В) в условиях существования вокруг рабочего электрода парогазовой оболочки (ПГО) используют для закалки, азотирования, цементации и других способов термической и химико-термической обработки ([1–4] и др.). При этом высокая скорость обработки, относительная дешевизна оборудования и электролитов придают этому методу существенные преимущества по сравнению с традиционными.

В 70-е годы В. Дураджи с сотрудниками впервые указали на возможность сглаживания микронеровностей поверхности при анодной обработке вольфрама при наличии парогазовой оболочки электрода [5]. Дальнейшие исследования полирования металлов и сплавов в электролитной плазме имели, в основном, патентный характер и посвящены решению задач оптимизации состава раствора и режима обработки различных металлов и сплавов [6–9]. Оптимизированы процессы электролитно-плазменной обработки нержавеющей стали [6, 10], меди и сплавов на ее основе [7]. Таким образом, исследования в области электролитно-плазменного полирования (ЭПП) находятся в настоящее время на стадии накопления фактического материала, хотя отдельные попытки выявления закономерностей процесса уже предпринимались. В работе [11] указывается на важную роль доли переменной составляющей в поляризующем напряжении при ЭПП. Отмечается также положительное влияние комплексообразующих добавок [8].

### **Методика эксперимента**

Образцы представляли собой полоски толщиной 1 мм, шириной 7 мм, которые погружались в раствор на глубину 1 см. В некоторых случаях использовали цилиндрические образцы диаметром 2 мм, также погруженные в раствор на глубину 1 см. В качестве рабочих растворов использовали разбавленные (2–10%) растворы солей некоторых неорганических, а также низших карбоновых кислот. В некоторых случаях использовали добавки комплексообразователей (Трилон Б). В качестве источника поляризующего напряжения использовался трехфазный выпрямитель содержащий LC-фильтр, позволяющий получать выходное напряжение от 0 до 500 В с долей переменной составляющей менее 2%. Степень сглаживания поверхности определяли по высоте микронеровностей поверхности ( $R_a$ ), измеряемой профилометром 170622. Блеск поверхности обработанных образцов оценивали визуально. Выход по току процесса растворения определяли гравиметрически. При этом процесс ионизации компонентов сплавов (Zn, Ni, Cu) рассматривался как двухэлектронный. Количество электричества определяли графическим интегрированием кривых ток – время.

### **Результаты и обсуждение**

Настоящая работа посвящена исследованию процесса электролитно-плазменной обработки (ЭПО) меди и некоторых сплавов на ее основе (латунь и нейзильбер) с целью выявления влияния различных факторов на сглаживание микронеровностей поверхности.

Для ЭПО используют ограниченный круг электролитов: карбонаты и гидрокарбонаты щелочных металлов, щелочи, сульфат аммония. Поэтому целесообразно выявить влияние природы и состава электролита на процессы, протекающие на аноде в широкой области напряжений. Исследована ЭПО в растворах неорганических солей (хлориды, сульфаты, фосфаты, нитраты), а также в солях низших карбоновых кислот (ацетаты).

На рис. 1 приведены вольтамперные кривые (ВАК) анодного поведения нейзильбера в растворах различных электролитов. Как видно из рис. 1, во всех изученных электролитах ВАК имеют идентичный вид.

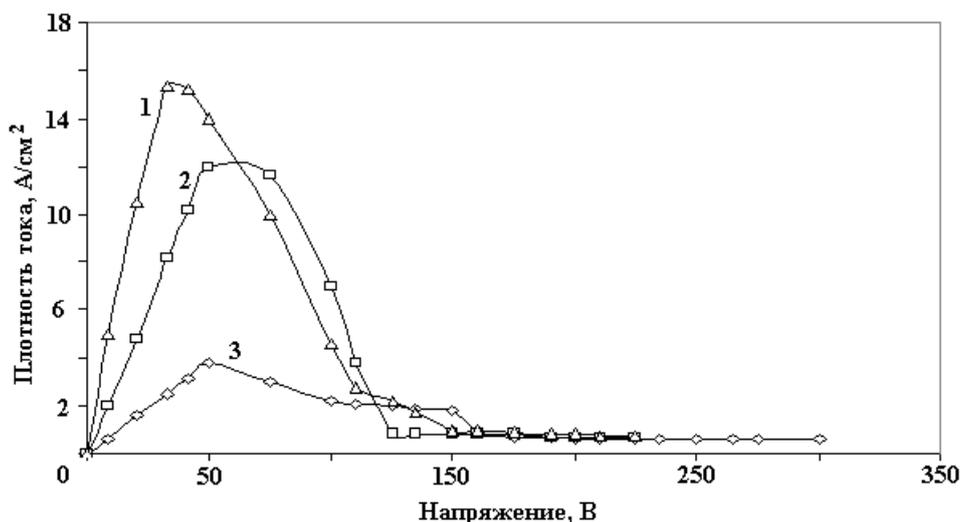


Рис. 1. ВАК анодного поведения нейзильбера в растворах:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 4% (1);  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 4% (2);  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ , 4% (3).

До напряжений 40–50 В происходит линейный рост тока, достигая в зависимости от раствора плотности тока 4–15 А на квадратный сантиметр геометрической поверхности анода. В области напряжений 50–150 В ток падает, при этом у поверхности рабочего электрода происходит периодическое образование ПГО и ее срыв, что сопровождается резкими изменениями тока. При дальнейшем увеличении напряжения выше 130–150 В плотность тока стабилизируется при значениях 0,5–0,8 А/см<sup>2</sup>, не изменяясь вплоть до напряжений 400–450 В. Как видно из рис. 1, наибольшее влияние природы электролита сказывается на начальном участке ВАК. В растворе фосфата аммония плотность тока достигает максимального значения 4 А/см<sup>2</sup>, в растворе нитрата аммония – 12 А/см<sup>2</sup>, а в растворе хлорида аммония – 15 А/см<sup>2</sup>. Аналогичная зависимость наблюдается также для латуни и меди.

В области напряжений, соответствующих начальному линейному участку ВАК, происходит активное растворение компонентов сплавов. В случае латуни и нейзильбера наблюдается селективное растворение более электроотрицательных компонентов (Zn, Ni). При этом используемые электролиты можно разделить на две группы. В растворах электролитов первой группы, содержащих анионы растворимых солей цинка, никеля и меди ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), поверхностный слой обогащается медью, поверхность приобретает характерный для меди красный цвет. В растворах фосфатов, образующих вторую группу, на поверхности образуется налет нерастворимого в воде фосфата меди синего цвета, который, очевидно, пассивирует поверхность. Поэтому токи на этом участке ВАК в фосфатных электролитах значительно ниже.

Падающий участок ВАК соответствует периодическому образованию ПГО, при этом электрохимические процессы, протекающие в этой области напряжений, также зависят от природы электролита. В растворах электролитов первой группы на поверхности образцов образуется черный налет из-за окисления поверхностного слоя меди. В растворах фосфата аммония при напряжениях, соответствующих этому участку ВАК, происходит осыпание первоначально образующегося солевого слоя, в результате чего поверхность приобретает естественный для данного сплава цвет. Установлено, что нижняя граница напряжения устойчивости ПГО зависит от природы электролита и его концентрации. При концентрации электролита 4–5 масс.% ПГО стабилизируется в растворах хлоридов при 100 В, в нитратах, фосфатах, сульфатах – при 140–160 В, в то же время в растворе ацетата аммония даже при 300 В наблюдаются резкие скачки тока, связанные со срывом ПГО.

После стабилизации ПГО во всех растворах токи практически одинаковы, что свидетельствует о том, что основное падение напряжения происходит в ПГО и практически не зависит от природы электролита и электрода.

Выявлена еще одна зависимость ЭПО от природы электролита. В растворах электролитов первой группы в определенной области напряжений происходит сильный разогрев рабочего электрода. В растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  концентрации 5 мас.% разогрев наблюдался при напряжениях выше 140 В, в нитратных растворах – выше 220 В, в растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – выше 260 В при той же концентрации раствора, в то же время в растворах фосфата аммония разогрева электрода не наблюдалось во всей области напряжений.

Влияние состава сплава на характер ВАК представлено на рис. 2, где приведены ВАК для меди, латуни и нейзильбера в растворе фосфата аммония.

Как видно из рис. 2, состав сплава сказывается на характере ВАК. Начальный участок ВАК, возможно, определяется ионизацией электроотрицательного компонента сплава (Zn). По мере увеличения содержания цинка токи растут, достигая максимального значения при меньших напряжениях. Токи на падающем участке ВАК, напротив, пропорциональны содержанию меди в сплаве, причем на ВАК в этой области отмечается характерная площадка предельного тока, наблюдаемая для всех изученных материалов. Характерно, что на ВАК исследованных сплавов в растворах электролитов первой группы подобных площадок не наблюдалось. Наличие площадки предельного тока связано с образованием пассивирующего слоя фосфата меди на поверхности обрабатываемых образцов, что подтверждается результатами экспериментов по изучению влияния кислотности среды на вольтамперные зависимости (рис. 3).

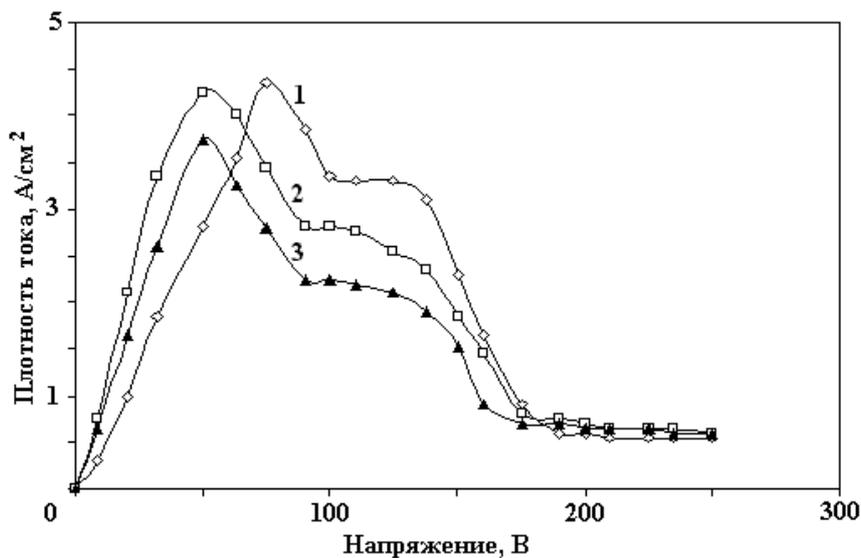


Рис. 2. Вольтамперные кривые анодного поведения меди (1), латуни (2), нейзильбера (3) в растворе фосфата аммония.

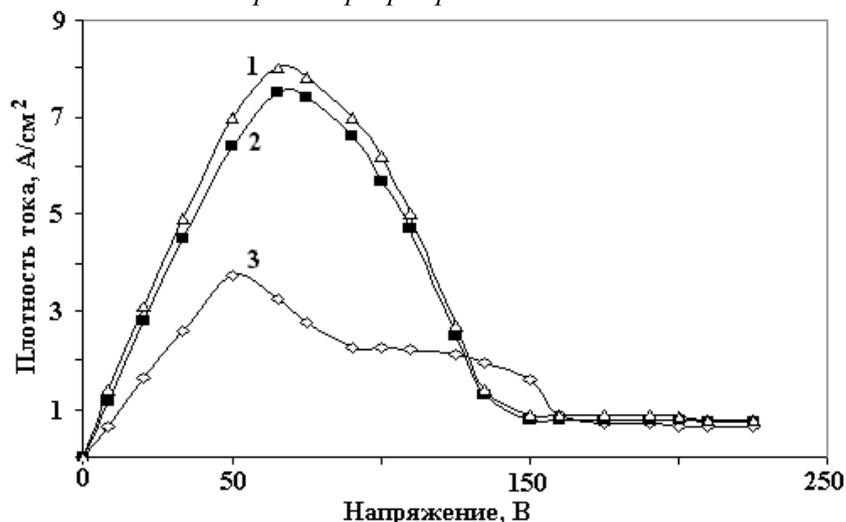


Рис. 3. ВАК анодного поведения нейзильбера в 4% растворе  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  при  $\text{pH}=3(1), 5(2), 7(3)$ .

При снижении рН среды наряду с увеличением тока на начальном участке ВАК происходит уменьшение и исчезновение площадки предельного тока. При этом отмечено отсутствие образования солевых налетов на поверхности образцов во всей области напряжений. При значениях рН=3 и рН=5 кривые практически совпадают между собой и резко отличаются от ВАК в том же растворе при рН=7 в условиях образования солевого налета.

Важную роль в ходе процесса играют добавки комплексообразователей. В работе исследовалось влияние Трилона Б на ЭПО меди и ее сплавов. Выявлено, что добавление Трилона Б не изменяет ВАК, однако характер протекающих процессов существенно изменяется. Во всех электролитах не наблюдалось образования солевых и оксидных пленок. Поверхность образцов сохраняла естественный цвет. Отсутствовал разогрев образцов. При использовании комплексообразователей полирование поверхности происходило практически во всех электролитах.

Нагрев электрода, возможно, связан с образованием на поверхности оксидной пленки. При наличии оксидной пленки, обладающей низкой электропроводностью, именно в ней происходит значительное падение напряжения и соответственно существенное тепловыделение. Характерно, что при использовании комплексообразователей, предотвращающих образование оксида на поверхности, нагрева образцов не наблюдалось.

Важную информацию для понимания механизма ЭПО дают измерения выхода по току процессов, протекающих на электродах (см. таблицу). Некоторые результаты этих измерений приведены в таблице. Приведены средние значения выхода по току из трех измерений, при этом погрешность определения выхода по току составляет не менее 5%.

*Зависимость выхода по току анодного растворения компонентов сплавов от состава раствора и режима обработки*

Образец	Раствор	Напряжение, В	Т, °С	Время обработки, мин	Выход по току, %	
Медь, плоский	4% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	320	70	2	<b>25</b>	
		360	70	2	<b>32</b>	
	5% NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	320	20	2	<b>17</b>	
		320	70	2	<b>30</b>	
		370	70	2	<b>37</b>	
	4% NH <sub>4</sub> Cl	330	70	2	496	
		370	70	2	444	
	8% NH <sub>4</sub> Cl	330	70	2	304	
		2% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , рН=7	420	70	2	72
			370	70	2	64
	320		70	2	64	
	5% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , рН=7	420	70	2	64	
		370	70	2	63	
		320	70	2	65	
		280	70	2	55	
	10% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , рН=7	420	70	2	78	
		370	70	2	223	
		320	70	2	192	
		280	70	2	169	
	5% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , рН=5	420	70	2	31	
370		70	2	69		
320		70	2	90		
280		70	2	74		
5% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , рН=3	400	70	2	53		
	370	70	2	147		
	320	70	2	140		
	280	70	2	131		
Медь, Цилиндр.	5% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , рН=7	320	70	2	60	
	5% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , рН=5	370	70	2	71	
	5% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , рН=3	320	70	2	140	

Латунь, плоский	4% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	320	70	1	<b>22</b>	
		320	70	5	<b>23</b>	
	8% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	320	70	2	<b>18</b>	
	5% NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	340	60	1	<b>25</b>	
	5% NH <sub>4</sub> Cl	330	70	2	317	
		370	70	2	262	
	8% NH <sub>4</sub> Cl	370	70	2	203	
		330	70	2	244	
	5% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , pH=7	280	70	2	84	
		300	70	2	65	
		360	70	1	65	
		360	70	2	65	
		360	70	5	60	
	400	70	2	53		
		5% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , pH=5	280	70	2	100
			320	70	2	103
			370	70	2	100
	420		70	2	49	
	5% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , pH=3	400	70	2	158	
		370	70	2	156	
		320	70	2	143	
		280	70	2	142	
	5% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + 2,5% Трилон Б	240	70	2	99	
		280	70	2	103	
		340	70	2	101	
		380	70	2	104	
	10% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ,	420	70	2	68	
370		70	2	120		
320		70	2	145		
Нейзильбер, плоский	4% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	320	20	1	<b>19</b>	
		320	70	1	<b>22</b>	
	8% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	320	70	2	<b>20</b>	
	4% NH <sub>4</sub> Cl	340	70	2	247	
	8% NH <sub>4</sub> Cl	320	40	1	244	
		320	70	1	234	
	5% NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	340	20	1	<b>17</b>	
		340	70	1	<b>33</b>	
	5% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , pH=7	420	70	2	54	
		370	70	2	60	
		320	70	2	60	
		280	70	2	49	
	5% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , pH=5	420	70	2	50	
		370	70	2	76	
		320	70	2	93	
		280	70	2	74	
	5% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , pH=3	400	70	2	140	
		370	70	2	147	
		320	70	2	125	
		280	70	2	128	
	5% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + 2,5% Трилон Б	360	70	2	102	
		320	70	2	98	
		280	70	2	100	
	10% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ,	420	70	2	63	
		370	70	2	75	
		320	70	2	102	
		280	70	2	82	

Исследовалось влияние длительности обработки, накладываемого напряжения, температуры электролита, pH раствора, комплексообразователя на процесс растворения компонентов сплава. При этом из-за близости атомных масс компонентов сплава (Zn, Ni, Cu), а также одинаковых затрат количества электричества на их растворение, даже при селективном растворении одного из компонентов определяемый выход по току имел вполне достоверные значения.

Солевые налеты (нерастворимые в воде фосфаты) удаляли обработкой образцов в растворе щавелевой кислоты. Предварительными опытами было установлено, что щавелевая кислота не действует на компоненты самого сплава. Оксидные пленки, образуемые в некоторых условиях и значительно занижающие выход по току, щавелевой кислотой не удаляются. Наблюдаемые при этом величины выхода по току выделены в таблице жирным шрифтом. Измерения выхода по току проводили лишь в области напряжений стабильной ПГО, где не наблюдалось резких изменений тока.

Основная доля тока тратится на растворение поверхностного слоя образцов. Как видно из таблицы, в растворах на основе фосфата аммония, в которых оксидные пленки не образуются, выход по току процесса растворения металлов существенно зависит от концентрации электролита и pH раствора. В 2 и 5% растворах выход по току практически одинаков и составляет в среднем 55–70%. В то же время в 10% растворе в тех же условиях обработки выход по току достигает 140% на латуни и 220% на меди, что свидетельствует о включении дополнительных механизмов растворения. Возможно, в этих условиях наряду с двухэлектронным процессом ионизации компонентов сплавов происходит ионизация с затратой одного электрона с последующим окислением образованного иона водой, либо потенциал поверхности анод-ПГО близок к коррозионному, при котором имеет место сопряженный анодному процесс восстановления, то есть реализуется процесс высокотемпературной коррозии [12]. В случае нейзильбера выход по току в этом растворе не превышал 100%, что свидетельствует о важной роли никеля в механизме анодного растворения сплава.

Еще более яркой получается зависимость от pH. При снижении pH ниже 5 единиц выход по току резко возрастает и достигает при pH=3 значений 150%, причем на всех сплавах значения выхода по току близки. Это доказывает отсутствие химического растворения образцов в данных условиях. Химическому растворению подвергались бы более электроотрицательные компоненты сплавов (Zn, Ni). Остальные факторы практически не влияют на выход по току, который не зависит от температуры раствора, длительности обработки, формы электрода.

Аномально высокие значения выхода по току наблюдались в растворе хлорида аммония. При всех исследованных режимах и концентрациях растворов выход по току превышал 200%. Превышение выхода по току более 200% указывает, скорее, на наличие особого механизма растворения, так как даже в расчете на одноэлектронный процесс ионизации всех компонентов сплавов выход по току не должен превышать 200%. Процесс растворения мало зависит от природы сплава, напряжения обработки и температуры раствора. Не исключено, что в этом случае реализуется процесс высокотемпературной коррозии.

Важно отметить, что добавка комплексообразователя стабилизирует величину выхода по току на значении ~100% во всех растворах.

Выявлены условия, при которых происходит максимальное выравнивание микрорельефа поверхности. Из всех изученных растворов полирование достигается лишь в фосфатных и сульфатных электролитах. Конечная шероховатость достигается уже через две минуты обработки, причем высота микронеровностей практически одинакова для меди и ее сплавов. В 5% растворе сульфата аммония за две минуты параметр  $R_a$  изменяется от 0,85–0,97 до 0,15–0,18 мкм, поверхность имеет блеск, несмотря на наличие оксидной пленки. В зависимости от напряжения оксидная пленка изменяет цвет от розово-фиолетового до черного. В растворах фосфата аммония оксидная пленка отсутствовала. Конечная шероховатость поверхности 0,11–0,15 мкм. При этом оптимальные результаты получались после обработки меди и ее сплавов в растворах с концентрацией около 5% в области напряжений 300–360 В. При более низких и высоких напряжениях качество полирования снижается. Оптимальной является область pH~ 4–6. В этой области pH наряду с высоким качеством обработки обеспечиваются условия для регенерации электролита, так как не происходит образования аминоккомплексов, как при более высоких значениях pH и растворимых гидрофосфатов, как при более низких значениях pH. Продукты растворения анода выделяются в виде шлама и могут быть легко выделены из раствора.

Добавки комплексообразователей значительно расширяют границы по электролитам и режимам обработки для полирования исследованных материалов. Установлено, что добавки Трилона Б способствуют достаточно быстрой потере электролитом своих эксплуатационных свойств, что связано с постепенной деструкцией комплексообразователя в условиях существования ПГО и прекращению его действия. Кроме этого, комплексообразователи значительно улучшают растворимость продуктов

анодного растворения и тем самым способствуют накоплению их в растворе. В результате этого становится невозможной регенерация электролита.

### Выводы

1. Изучено поведение меди, латуни Л63 и нейзильбера в разбавленных растворах некоторых солей при анодной поляризации в широкой области напряжений. Показано, что с увеличением напряжения на аноде последовательно протекает ряд процессов: активное растворение анода, окислирование или образование солевых пленок, образование парогазовой оболочки.

2. Отмечено влияние материала анода на электродный процесс. При напряжениях до 50 В поведение определяется электроотрицательной составляющей сплава; от 50 до 120–150 В – напротив, определяющим является наличие меди – электроположительного компонента. При более высоких напряжениях медь и ее сплавы ведут себя одинаково.

3. Измерение выхода по току процесса растворения материала анода показало, что растворение является основным процессом, протекающим на аноде. Обнаружено, что в некоторых условиях выход по току процесса растворения достигает значений более 200%.

4. Установлено, что комплексообразователи существенно влияют на процессы, протекающие на аноде, предотвращая образование солевых и оксидных пленок. Отмечены положительные и отрицательные стороны использования комплексообразователей.

5. На основе полученных зависимостей предложены оптимальные условия для полирования изученных материалов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Дураджи В.Н., Фонин Г.А. Закалка стали в электролите при нагреве в электролитной плазме // Электронная обработка материалов. 1989. № 4. С. 43–46.
2. Белкин П.Н., Земский С.В., Пасинковский Е.А., Факторович А.А. Обезуглероживание стали при анодном процессе электролитного нагрева // Электронная обработка материалов. 1984. № 1. С. 42–43.
3. Дураджи В.Н., Брянцев И.В., Пасинковский Е.А. Цементация и нитроцементация стали при нагреве в электролитной плазме // Электронная обработка материалов. 1977. № 2. С. 15–18.
4. Ясногородский И.З. Нагрев металлов и сплавов в электролите. М., 1949.
5. Дураджи В.Н., Брянцев И.В., Товарков А.К. Исследование эрозии анода при воздействии на него электролитной плазмы // Электронная обработка материалов. 1979. № 5. С. 13–17.
6. Патент 1767048 СССР. МКИ<sup>4</sup> С25 F3/16. Способ обработки наружных поверхностей распылителя топливной форсунки дизеля / Чачин В.Н., Паршута А.Э., Кухаренок Г.М., Пинский Д.М. и др. Оpubл. 7.10.92. Бюл. № 37
7. Патент 2127337 РФ. МКИ<sup>4</sup> С25 F3/22. Способ полирования меди и сплавов на ее основе / Амирханова Н.А., Белоногов В.А., Белоногова Г.У., Вотинцева Л.В. Оpubл. 10.03.99. Бюл. № 7.
8. Патент 2116391 РФ. МКИ<sup>4</sup> С25 F3/16. Способ полирования изделий / Амирханова Н.А., Белоногов В.А., Касимов Р.Г., Горяйнов В.Н. Оpubл. 27.07.98. Бюл. № 21.
9. Патент 238074 ГДР. МКИ<sup>4</sup> С25 F3/16. Verfahren zum Hochglänzen stromleitender Werkstücke im anodischen Electrolyt plasma / Н.Нoyer, F.Rössner, K.Rabending, E.Kirsche, J.Pampel. Оpubл. 6.08.86.
10. Патент 2118412 РФ. МКИ<sup>4</sup> С25 F3/24. Способ электрохимического полирования изделий из хромоникелевых сталей / Ставыщенко А.С., Скифский С.В., Наук П.Е. Оpubл. 27.08.98. Бюл. № 24.
11. Савотин И.В., Давыдов А.Д. Электрохимическое полирование меди и вольфрама при высоких напряжениях в присутствии парогазовой оболочки на электроде // Электронная обработка материалов. 1998. № 5. С. 4–11.
12. Згардан И.М., Ганчар В.И., Дикусар А.И. Аномальное анодное растворение меди в условиях электролитного нагрева // Электрохимия. 1999. Т.35. № 4. С.542–544.

Поступила 06.12.2000

### Summary

The behavior of copper and its alloys (brass and nickel silver) was analysed in diluting solutions of some salt with anodic polarisation in wide region of voltage (from 0 to 420 V). The region of voltage corresponding to electrode surface dissolution, to oxide film formation or to salts films formation, gaseous vapour envelope formation were investigated. The influence of anode material on electrode process is investigated. It was shown that the process of anode dissolution is the main thing in the voltages region of stable gaseous vapour envelope. Anomalous high meaning of current efficiency process dissolution in some conditions were found. Positive and negative sites of using complexing agent were marked. Optimal compositions of electrolytes and parameters for polishing of investigative materials were suggested.