

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	7
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ	9
1.1. Активное растворение металлов.....	9
1.1.1. Анодное растворение и катодное осаждение металлов. Электродный потенциал	9
1.1.2. Морфология поверхности при активном растворении металлов	13
1.1.3. Активное растворение сплавов	16
1.2. Пассивность металла и пассивное растворение.....	19
1.2.1. Активно-пассивный переход	19
1.2.2. Механизм и скорость пассивного растворения	24
1.2.3. Транспассивное растворение.....	28
1.2.4. Усиленное полем растворение пассивирующих оксидных пленок.....	32
1.3. Пассивное растворение, ограниченное скоростью диффузии в электролит	34
1.3.1. Концентрационные изменения у поверхности металла	34
1.3.2. Выравнивание микрорельефа при диффузионном контроле пассивного растворения	37
1.3.3. Нарушение пассивного состояния. Анодно-анионно-активированное (питтинговое) растворение	42
1.3.4. Неустойчивость фронта оксидирования. Пористое оксидирование (анодирование).....	55
1.3.5. Термическая неустойчивость пассивного состояния.....	67
1.3.5.1. Электротепловой пробой.....	67
1.3.5.2. Анодно-плазменные (анодно-искровые) процессы	70
1.4. Механизм образования, структура и свойства пассивирующих оксидных пленок	74
1.4.1. Пассивирующие и термические оксидные пленки.	74
1.4.2. Природа точечных дефектов и поведение примесей	80
1.4.3. Рост анодных пленок в гальваностатическом режиме	86
1.4.4. Рост анодных пленок при постоянном потенциале (напряжении)	97
1.5. Классификация анодных и химических процессов обработки поверхности металлов.....	100
1.5.1. Электрохимические и химические процессы	100
1.5.2. Обобщенная анодная поляризационная кривая.....	103
1.5.3. Классификация процессов обработки поверхности металлов.	105
Литература к главе 1	109
2. ТРАВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ	112
2.1. Назначение процессов травления	112
2.2. Травление для очистки от окислов и продуктов коррозии	113

2.2.1. Углеродистые и низколегированные стали	113
2.2.2. Высоколегированные нержавеющие стали аустенитного и ферритного классов	120
2.2.3. Травление меди и медных сплавов	123
2.2.4. Никелевые сплавы	126
2.2.5. Алюминий и алюминиевые сплавы	127
2.2.6. Магниевого сплавы	129
2.2.7. Титан и титановые сплавы	130
2.2.8. Другие металлы и сплавы	134
2.2.9. Травление в пастообразных и гелеобразных растворах	136
2.2.10. Современные тенденции совершенствования процессов травления	137
2.3. Локальное травление металлических изделий для нанесения рисунков и перфорации фольги	138
2.3.1. Углеродистые и низколегированные стали	140
2.3.2. Медь и медные сплавы	142
2.3.3. Алюминий и алюминиевые сплавы	143
2.3.4. Кремний	144
2.3.5. Нержавеющие стали, никелевые и титановые сплавы	144
2.4. Травление с целью развития поверхности	146
2.4.1. Питтинговое травление алюминиевой фольги для электролитических и оксидно-полупроводниковых конденсаторов	148
2.4.2. Питтинговое травление металлов для других целей	151
2.5. Металлографическое травление металлов и сплавов	152
2.6. Травление в технологиях микроэлектроники и микромеханики	153
Литература к главе 2	153
3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И ХИМИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ	155
3.1. Назначение процессов электрохимического и химического полирования	155
3.2. Механизм сглаживания поверхности при электрохимическом полировании	158
3.3. Морфология электрохимически полированной поверхности	160
3.4. Электролиты для электрохимического полирования	162
3.4.1. Железо и стали	170
3.4.2. Медь и медные сплавы	175
3.4.3. Никель и никелевые сплавы	179
3.4.4. Алюминий и алюминиевые сплавы	180
3.4.5. Серебряные и золотые изделия	185
3.4.6. Титан и его сплавы	188
3.4.7. Другие металлы и сплавы	193
3.5. Химическое полирование	197
3.5.1. Механизм химического полирования	197
3.5.2. Растворы и режимы химического полирования	200

3.6. Электролитно-плазменное полирование	205
3.7. Химико-механическое полирование	210
Литература к главе 3	213
4. ОКСИДИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ	214
4.1. Применение.....	214
4.2. Электрохимическое беспористое (барьерное) окисление металлов	215
4.2.1. Окисление алюминиевой конденсаторной фольги	215
4.2.2. Окисление объемно-пористых анодов конденсаторов из алюминия, тантала, ниобия.....	218
4.2.3. Окисление с целью интерференционного окрашивания	219
4.2.4. Пассивирование металлов.....	224
4.2.5. Барьерные пленки в микро- и нанотехнологиях	228
4.3. Пористое окисление металлов	229
4.3.1. Пористое окисление (анодирование) алюминия и его сплавов.....	229
4.3.2. Общие закономерности процесса пористого окисления (анодирования) алюминия	230
4.3.3. Термическая неустойчивость процесса пористого окисления	241
4.3.4. Электролиты и режимы анодирования. Свойства пленок.....	246
4.3.5. Уплотнение и окрашивание пористых анодных пленок	250
4.3.6. Самоорганизация пористой структуры пленок.	254
4.3.7. Искусственная организация пористой структуры анодных пленок; монодоменные пористые пленки	262
4.3.8. Анодирование магния и магниевых сплавов	269
4.3.9. Анодирование титана и его сплавов	274
4.3.10. Пористое окисление железа и сталей	280
4.3.11. Пористое окисление других металлов.....	286
4.4. Плазменно-электролитическое окисление (ПЭО)	291
4.4.1. Терминология и применение	291
4.4.2. Механизм процесса, структура и свойства покрытий	294
4.4.3. Электролиты и режимы.....	301
4.4.4. Магниевые сплавы	303
4.4.5. Алюминиевые сплавы	304
4.4.6. Титановые сплавы.....	311
4.4.7. Другие металлы.....	314
Литература к главе 4	315
5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ РАЗМЕРНАЯ ОБРАБОТКА (ЭХРО)	319
5.1. Введение.....	319
5.2. Процессы на электродах и в межэлектродном пространстве.....	325
5.3. Основы теории формообразования [1].....	329
5.4. Поляризационные кривые при высоких плотностях тока	340
5.5. Импульсная электрохимическая размерная обработка.....	351

5.6. Выбор состава электролита.....	354
5.7. Циклические режимы	366
5.8. Некоторые другие методы повышения точности	368
5.9. Электрохимическая микрообработка.....	374
5.10. ЭХРО и сопутствующие процессы.....	382
5.10.1. Электрохимическое сверление (ЭХС).....	382
5.10.2. Электрохимическое удаление заусенцев.....	389
Литература к главе 5	394
6. КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ	
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ	398
6.1. Электрохимическое шлифование (ЭХШ).....	398
6.2. Другие методы абразивно-электрохимической обработки.....	413
6.2.1. Алмазно-электрохимическое сверление	413
6.2.2. Электрохимическое хонингование и суперфиниширование	414
6.2.3. Абразивно-электрохимическое полирование	415
6.2.4. Анодно (химико)-абразивная обработка деталей	
во вращающихся барабанах	417
6.3. Электроэрозионно-электрохимическая размерная	
обработка (ЭЭХО).....	418
6.4. Лазерно-электрохимическая обработка	423
6.5. Комбинация методов электрохимической	
и ультразвуковой обработки	433
Литература к главе 6	434

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее учебное пособие посвящено анодным процессам в электрохимических и химических технологиях обработки металлов.

Используемый здесь термин «химическая обработка» обозначает, что процесс, в отличие от электрохимической обработки, проводится без использования внешнего источника питания. При этом реакции, лежащие в основе обработки металла и приводящие к желаемой трансформации геометрии поверхности изделия или её свойств, имеют электрохимическую природу и являются анодными. Методами анодной электрохимической обработки (ЭХО) может быть осуществлен целый ряд различных операций, направленных на улучшение свойств поверхностного слоя металла (очистка поверхности травлением, полирование, удаление заусенцев, удаление дефектного поверхностного слоя, образовавшегося в процессе других операций обработки), развитие поверхности с целью увеличения ее площади (специальные виды травления), превращение поверхностного слоя детали в слой оксида (оксидирование) для придания диэлектрических, антикоррозионных или других полезных свойств, придание заготовке детали требуемой формы и размеров путём электрохимического или химического растворения металла в заданных местах (электрохимическая размерная обработка, травление частично изолированной поверхности).

В первой главе рассмотрены основные виды и механизмы электрохимического растворения металлов, роста и растворения анодных пленок, явление пассивности и ее нарушения. Предложена классификация электрохимических и химических процессов обработки металлов.

В главах 2–4 приведены сведения о составах электролитов и режимах обработки различных металлов в технологиях травления, полирования и оксидирования, в том числе относительно молодых технологиях, в которых электрохимические реакции совмещены с воздействием плазмы.

Пятая глава посвящена электрохимической размерной обработке металлов (ЭХРО) — методу изготовления деталей из металлов и сплавов с заданной формой, размерами и качеством поверхности, в котором удаление металла на заранее заданных местах заготовки осуществляется за счет локального электрохимического растворения металла.

В шестой главе кратко изложены сведения о так называемых совмещенных (гибридных) методах обработки, в которых электрохимическое воздействие на обрабатываемый металл совмещено с абразивным, электроэрозионным, лазерным, ультразвуковым воздействием с целью использования сочетания преимуществ разных методов и снижения их недостатков за счет взаимного влияния воздействий различной природы.

Наряду с изложением уже проверенных практикой технологий в книге достаточно много внимания уделяется вопросам теоретического анализа и практического усовершенствования традиционных технологий, а также новым, относительно недавно предложенным процессам. Каждая глава сопровождается списком литературы, необходимой для ознакомления с направлениями развития данной технологии.

Учебное пособие предназначено для студентов и аспирантов химико-технологических, металлургических, машиностроительных и других факультетов университетов, специализирующихся в электрохимических технологиях и нетрадиционных методах обработки материалов, при изучении соответствующих курсов и выполнении курсовых, дипломных и диссертационных работ. Оно может быть полезным для работников научных и производственных предприятий, применяющих или рассматривающих целесообразность применения анодных электрохимических и химических методов обработки металлов в своей деятельности.

В настоящем исправленном и дополненном издании существенные изменения внесены в главы 1, 4 и 5. Они обусловлены публикацией за период с 2009 по 2021 г. ряда новых работ по теории оксидирования и необходимостью более подробного освещения теории анодных реакций в ЭХРО.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

1.1. Активное растворение металлов

1.1.1. Анодное растворение и катодное осаждение металлов.

Электродный потенциал

При погружении металла в электролит, содержащий ионы этого металла, начинается переход атомов данного металла в раствор в форме гидратированных или комплексных ионов и обратный процесс восстановления этих ионов до атомов металла:



Накапливающийся заряд электронов заряжает металл относительно электролита до некоторого потенциала, при котором обе реакции — прямая и обратная — протекают с одинаковой скоростью, при этом зарядение металла прекращается, а макроскопическое растворение (прямая реакция) и электроосаждение (обратная реакция) отсутствуют из-за полного баланса скоростей. Равные друг другу скорости прямой и обратной реакции, выраженные в единицах плотности тока, например мА/см², называются плотностью тока обмена i_0 , а электрический потенциал, до которого заряжается металл относительно раствора, называется равновесным электродным потенциалом E_p .

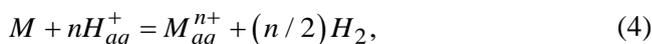
Так как практически невозможно измерить электрический потенциал между металлом (электронным проводником) и электролитом (ионным проводником), измерение потенциала проводят между металлом и так называемым водородным электродом сравнения. Последний представляет собой платиновую пластинку, погруженную в раствор кислоты (соляной) с концентрацией (активностью) ионов водорода H_{aq}^{+} , равной 1 моль/л, в котором пробулькивается газообразный водород. На таком электроде устанавливается равновесный потенциал реакции:



Значения равновесных потенциалов различных металлов в растворах солей этих металлов с концентрацией (активностью) 1 моль/л, измеренных относительно водородного электрода, приведены в таблице 1 и во многих химических справочниках. Эти равновесные потенциалы называются стандартными потенциалами. Они могут быть измерены экспериментально или рассчитаны теоретически из термодинамических данных по формуле

$$E_0 = \frac{\Delta G}{nF}, \quad (3)$$

где F — постоянная Фарадея ($\approx 96\,500$ Кл/г-эquiv); n и ΔG — соответственно заряд ионов и стандартная свободная энергия Гиббса реакции



являющейся разностью реакций (1) и (2).

При других концентрациях ионов металла в растворе равновесный потенциал может быть вычислен по уравнению Нернста:

$$E_p = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(C_{M^{n+}} / C_{M^{n+}}^0 \right), \quad (5)$$

где R — газовая постоянная (8,32 Дж/К·моль); T — абсолютная температура (К); $C_{M^{n+}}$ и $C_{M^{n+}}^0$ — концентрация ионов металла в опыте и принятая в определении стандартного потенциала соответственно.

Если к погруженному в электролит металлу подключить один из полюсов источника постоянного тока, а второй полюс подключить к какому-то электроду (вспомогательному электроду), погруженному в этот же электролит, то мы приобретаем возможность произвольно изменять электрический потенциал изучаемого металла E , делая его больше (положительнее) или меньше (отрицательнее), чем равновесный E_p .

Стандартные потенциалы металлов E_0 в водных растворах их солей при 25°C
(по данным [1])

Металл	Электрод	E_0 , В	Металл	Электрод	E_0 , В
Золото	Au/Au ¹⁺	+1,68	Кадмий	Cd/Cd ²⁺	-0,403
Золото	Au/Au ³⁺	+1,50	Галлий	Ga/Ga ³⁺	-0,530
Палладий	Pd/Pd ²⁺	+0,987	Хром	Cr/Cr ³⁺	-0,740
Серебро	Ag/Ag ⁺	+0,799	Цинк	Zn/Zn ²⁺	-0,763
Ртуть	Hg/Hg ²⁺	+0,789	Ванадий	V/V ²⁺	-1,18
Медь	Cu/Cu ⁺	+0,521	Цирконий	Zr/Zr ⁴⁺	-1,53
Медь	Cu/Cu ²⁺	+0,337	Титан	Ti/Ti ²⁺	-1,63
Висмут	Bi/BiO ⁺	+0,32	Алюминий	Al/Al ³⁺	-1,66
Мышьяк	As/HAsO ₂	+0,247	Бериллий	Be/Be ²⁺	-1,85
Водород	H ₂ /H ⁺	0,000	Магний	Mg/Mg ²⁺	-2,37
Железо	Fe/Fe ³⁺	-0,036	Церий	Ce/Ce ³⁺	-2,48
Железо	Fe/Fe ²⁺	-0,440	Натрий	Na/Na ⁺	-2,714
Свинец	Pb/Pb ²⁺	-0,126	Кальций	Ca/Ca ²⁺	-2,87
Олово	Sn/Sn ²⁺	-0,136	Стронций	Sr/Sr ²⁺	-2,89
Никель	Ni/Ni ²⁺	-0,250	Барий	Ba/Ba ²⁺	-2,90
Кобальт	Co/Co ²⁺	-0,277	Рубидий	Rb/Rb ⁺	-2,925
Таллий	Tl/Tl ⁺	-0,336	Калий	K/K ⁺	-2,925
Индий	In/In ³⁺	-0,342	Литий	Li/Li ⁺	-3,045

Разность между электрическим потенциалом металла и его равновесным значением называется перенапряжением η :

$$\eta = E - E_p. \quad (6)$$

При $\eta > 0$ потенциал металла больше равновесного, скорость прямой реакции уравнения (1) превышает скорость обратной, и результирующей реакцией будет анодное растворение металла. При $\eta < 0$ потенциал металла меньше равновесного, скорость обратной реакции превышает скорость прямой, и результирующей реакцией будет электроосаждение металла:



Таким образом, процессы катодного осаждения металла, используемые в гальванотехнике при нанесении покрытий и в металлургии при электроэкстракции и электрорафинировании металлов, являются обратными процессам анодного растворения. Неудивительно, что оба процесса описываются одним и тем же уравнением электрохимической кинетики (уравнением Фольмера — Батлера):

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) \right], \quad (8)$$

где i_0 — плотность тока обмена; i — плотность тока анодного растворения (+) или катодного осаждения (-) металла; α — численный параметр ($0 < \alpha < 1$), называемый коэффициентом переноса. На рисунке 1 графически представлено уравнение (8).

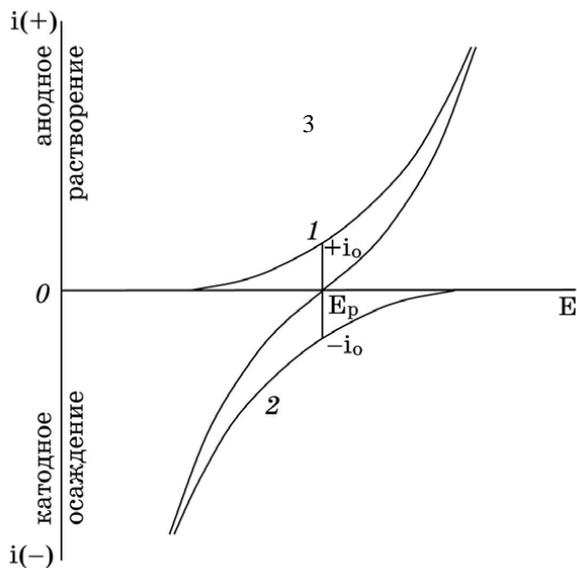


Рис. 1. Графическое представление уравнения электрохимической кинетики анодного растворения и катодного осаждения металлов:
 1 — анодное растворение; 2 — катодное осаждение;
 3 — суммарная кривая.

При $\eta = 0$ (равновесный потенциал) суммарная плотность тока равна нулю, так как ток анодного растворения в точности компенсируется током катодного осаждения.

При $\eta < 0$ (катодное перенапряжение) второе слагаемое в (8) превышает первое и результирующий ток отрицательный, т. е. идет катодное осаждение металла.

При $\eta > 0$ (анодное перенапряжение) первое слагаемое в (8) превышает второе и результирующий ток положительный, т. е. идет анодное растворение металла.

Именно этот, последний, случай является предметом рассмотрения в настоящей книге, ему она посвящена.

При относительно высоких значениях перенапряжения ($\eta \geq RT/anF$) второе слагаемое в правой части уравнения (8) намного меньше первого, и уравнение упрощается:

$$i = i_0 \exp(anF\eta/RT) \quad (8a)$$

или

$$\eta = a + b \ln(i). \quad (8b)$$

В формуле (8b), называемой уравнением Таффеля, постоянные:

$$a = -(RT/anF) \ln(i_0); \quad b = RT/anF.$$

При малых значениях $\eta \ll RT/anF$ уравнение (8) переходит в линейное:

$$i = i_0 nF\eta/RT. \quad (8c)$$

1.1.2. Морфология поверхности при активном растворении металлов

Благодаря большой практической значимости процессов катодного осаждения металлов их теория была разработана весьма подробно. Так как эта теория имеет лишь косвенное отношение к нашему предмету, отметим только её качественный аспект.

В соответствии с основной предпосылкой теории Косселя — Странского реакция (7) протекает в несколько этапов:

1) разряд ионов M_{aq}^{z+} до образования так называемых адатомов, частично связанных металлическими связями с поверхностью металлов, но не полностью лишившихся гидратной оболочки и связи с анионами электролита;

2) диффузия адатомов по поверхности металла до достижения ступени роста, в качестве которой могут выступать незавершенные плоскости и выходы дислокаций на поверхность;

3) встраивание адатомов в ступени роста и, как следствие, достраивание незавершенных плоскостей.

При малом числе ступеней роста за счет конденсации адатомов образуются новые двумерные зародыши — участки незавершенных плоскостей.

Неплотно упакованные кристаллографические плоскости с высокими значениями индексов могут рассматриваться как стопки плотноупакованных плоскостей, сдвинутых относительно друг друга, как колода карт. В этом случае появляется огромное число ступеней роста, быстро зарастающих из-за малого расстояния диффузии адатомов.

Винтовые дислокации при встраивании адатомов не исчезают, но происходит лишь поворот ступеней роста при последовательном их заполнении.

Эта качественная картина может достаточно полно отразить и обратный процесс растворения металла, если мысленно представить, что при небольшом анодном перенапряжении ($\eta > 0$) все процессы, как в видеофильме, прокручиваемом в обратном направлении, пойдут вспять.

Теперь атомы металла из ступеней роста будут превращаться в адатомы, диффундировать на плотноупакованные плоскости и переходить в раствор, обрывая свои металлические связи с поверхностью металла и образуя гидратную (сольватную) оболочку и связи с анионами раствора.

Этой качественной картины достаточно, чтобы предсказать важнейшие свойства анодного растворения при небольших анодных перенапряжениях (активного растворения):

- сильную зависимость скорости растворения от ориентации зерна;

- ускоренное растворение в местах выходов дислокаций на поверхность;
- чувствительность скорости растворения к локальным изменениям состава металла, особенно в случае многофазности металла.

Все эти заключения прекрасно согласуются с практическим опытом, накопленным главным образом при использовании активного электрохимического или химического растворения для травления металлографических шлифов. Изначально оптически гладкая поверхность, подготовленная тщательной механической полировкой, в результате травления в режиме активного растворения становится матовой за счет неравномерного растворения отдельных зерен, блоков, малугловых и межзеренных границ, образования ямок, часто кристаллографически ограненных, на выходах дислокаций.

Электрохимическое растворение отличается от химического лишь судьбой электронов, образующихся по реакции (1): при электрохимическом растворении излишние электроны, образующиеся по этой реакции, по внешней цепи перетекают на вспомогательный электрод и там расходуются на какую-нибудь катодную реакцию, например на реакцию выделения водорода, обратную (2), или реакцию восстановления металла, обратную (1). При химическом растворении эта ответная катодная реакция протекает непосредственно на обрабатываемом металле. При широко распространенном травлении в кислотах ответной реакцией часто является реакция восстановления ионов водорода H_{aq}^+ , обратная (2).

На рисунке 2 представлена диаграмма, поясняющая принцип химического растворения неблагородного металла ($E_0 < 0$) в кислотах. Плотность тока активного растворения (кривая 1) в точности равна плотности тока восстановления водорода (кривая 2). Такие диаграммы широко используют для наглядного представления механизма коррозионных процессов. Мы также будем их использовать.

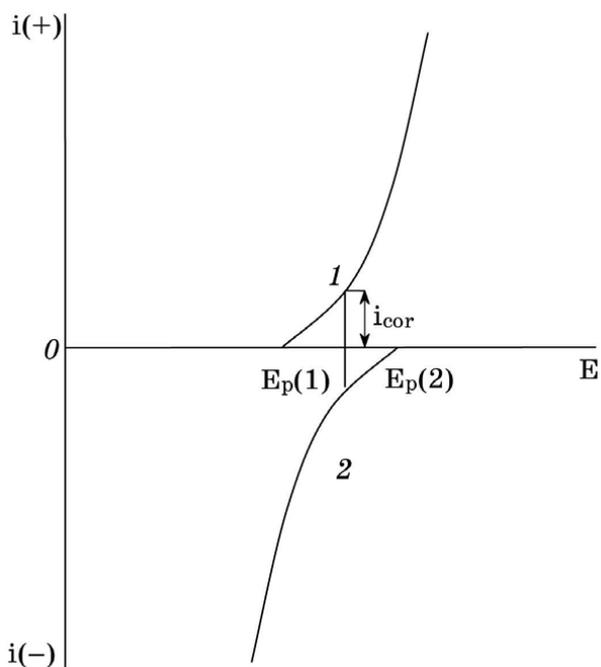


Рис. 2. Коррозионная диаграмма растворения неблагородного металла в растворе кислоты:

1 — анодная поляризационная кривая растворения металла;
2 — катодная поляризационная кривая восстановления водорода.

1.1.3. Активное растворение сплавов

В технике чаще всего используют не чистые металлы, а их сплавы. Стали, чугуны, латуни, бронзы, алюминиевые, магниевые, титановые сплавы — примеры промышленных сплавов. Законы их анодного растворения интересны не только теоретически, но и в первую очередь практически, так как они определяют коррозионное поведение этих металлов и в конечном счете функциональную применимость сплавов.

Известно, что сплавы могут быть однофазными, двухфазными и многофазными. В первом случае они состоят из твердого раствора компонента B в основном металле A или из химического соединения A_mB_n . Экспериментальное изучение однофазных сплавов, образующих твердые растворы в достаточно

Конец ознакомительного фрагмента.

Приобрести книгу можно

в интернет-магазине

«Электронный универс»

e-Univers.ru