

12. Оборудование для виброшлифовки, струйной обработки и др. WALTER TROWAL // РАЛ-Инфо [Электронный ресурс]. – 2005–2011: – Режим доступа: <http://www.ruscastings.ru/work/168/5619/5678/5786>. – Дата доступа: 18.09.2017.

13. Барон, Ю.М. Магнитно-абразивная и магнитная обработка изделий и режущих инструментов / Ю.М. Барон. – Л.: Машиностроение, 1986. – 176 с.

14. Справочник по электрохимическим и электрофизическим методам обработки / Под общ. ред. В.А. Волосатова. – Л.: Машиностроение, 1988. – 719 с.

15. Михайлов, А.Н. Формирование технологической зоны при магнитно-абразивной обработке сложных пространственных поверхностей / А.Н. Михайлов, А.В. Пелих // Прогрессивные технологии и системы машиностроения: Междун. сб. науч. трудов. – Донецк: ДонНТУ. – 2007. – Вып. 34. – С. 157–162.

16. Одинцов, Л.Г. Применение проволочных инструментов / Л.Г. Одинцов // Технология автомобилестроения. – 1982. – № 5. – С. 6–10.

17. Баршай, И.Л. Формирование шероховатости поверхности при иглофрезеровании / И.Л. Баршай, С.П. Гончаров // Машиностроение: республ. сб. науч. трудов – Минск: БНТУ. – 2007. – Вып. 22. – С. 356–358.

18. Шнейдер, Ю.Г. Эксплуатационные свойства деталей с регулируемым микрорельефом / Ю.Г. Шнейдер. – Л.: Машиностроение, 1982. – 248 с.

УДК 621.794

Синькевич Ю.В.

ХИМИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Белорусский национальный технический университет

Минск, Беларусь

Приведены преимущества и недостатки процесса химического полирования металлов и сплавов. На основании анализа литературных источников показано, что механизм химического полирования имеет электрохимическую природу, основанную на коррозионных процессах. Съём металла осуществляется за счёт анодного растворения металлов и компонентов сплавов по механизму комплексообразования в условиях диффузионных ограничений.

В современном машиностроительном производстве большое внимание уделяется новым высокоэффективным методам финишной обработки, обеспечивающим наряду со снижением трудоёмкости изготовления деталей повышение качества и эксплуатационных характеристик поверхности. Широкое применение коррозионноустойчивых, жаропрочных, магнитных и других высоколегированных сталей и сплавов, обработка которых механическими методами затруднена или невозможна, вызывает необходимость использования в технологических процессах изготовления деталей электрофизических и электрохимических методов обработки. К электрохимическим методам финишной обработки, основанным на анодном растворении поверхности заготовки, в частности, относится химическое полирование [1–3]. В зависимости от поставленных задач и толщины слоя металла, снимаемого при химическом полировании, различают [1]:

– глянецование с приданием поверхности блеска и выравниванием субнеровностей профиля при толщине снимаемого слоя менее 1 мкм,

– полирование – сглаживание неровностей профиля поверхности при толщине снимаемого слоя от 1 до 10 мкм,

– шлифование (химический ремонт), при котором толщина снимаемого слоя составляет от 10 до 200 мкм и более с одновременным сглаживанием шероховатости поверхности.

К основным преимуществам процесса химического полирования относятся [1, 2]:

- производительность химического полирования в отличие от методов механической обработки не зависит от физико-механических свойств обрабатываемого сплава и конфигурации заготовки,

- на поверхности после химического полирования вследствие особенностей рельефа меньше оседает и удерживается загрязнений, а сама поверхность приобретает повышенную коррозионную стойкость,

- химическое полирование удаляет дефектный поверхностный слой металла, возникший после предварительной механической обработки, вследствие чего улучшаются физико-механические свойства и эксплуатационные характеристики поверхности,

- после химического полирования повышается надежность работы изделий в особых условиях, например, клапанов искусственного сердца, пневмогидроаппаратуры,

- процесс обработки отличается простотой и не требует значительных капитальных вложений.

В большинстве случаев химическое полирование используют для декоративной отделки поверхности деталей, удаления мелких заусенцев и подготовки поверхности перед осаждением гальванических покрытий. Однако существующие в настоящее время промышленные технологии химического полирования наряду с достоинствами имеют ряд серьезных недостатков, таких как [1, 2]:

- крайне низкая работоспособность растворов (до 6–18 дм²/л), невозможность их корректировки, высокая стоимость как самих растворов, так и их утилизации,

- невозможность регулирования толщины снимаемого слоя металла и, как следствие, невозможность обработки прецизионных деталей,

- применение концентрированных кислот, вредных веществ и выделение в больших объемах токсичных газов (*NO*, *NO*₂ и других) и паров кислот,

- по сравнению с электрохимическим полированием и механическими доводочными методами меньшая отражательная способность, относительное сглаживание и минимально достижимая шероховатость поверхности (более *Ra* 0,2 мкм).

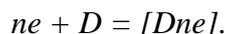
Следует отметить, что химическое полирование сплавов на основе железа, хрома и никеля не нашло широкого применения в промышленных масштабах. По мнению авторов [1], одной из главных причин ограниченного применения химического полирования является недостаточная информация о теоретических основах механизма процесса. В работах [4, 5] авторы рассматривают химическое и электрохимическое полирование как аналогичные процессы. В обоих случаях происходит анодное растворение металла со сглаживанием шероховатости поверхности и повышением отражательной способности. Однако в отличие от электрохимического при химическом полировании растворение металла происходит без внешней поляризации в присутствии окислителей за счет токов саморастворения [1].

Согласно [6–8], в основе процесса саморастворения металла лежит механизм электрохимической коррозии в виде протекающих электрохимических реакций с участием свободных электронов, причем ионизация (окисление) атомов металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды происходят не в одной стадии. Скорости анодной и катодной реакций зависят от величины электродного потенциала металла. По данным [9], при установлении на металле *Me* необратимого электродного потенциала происходит его электрохимическое растворение, включающее

- анодную стадию, протекающую через образование сольватированных ионов металла $Me^{n+}mH_2O$ в электролите и электронов *ne* на поверхности металла по схеме:



– катодную стадию, в результате которой происходит ассимиляция электронов какими либо ионами (кроме ионов данного металла) или молекулами раствора – деполаризаторами (окислителями) D , способными к восстановлению по реакции:



К необратимым электродным потенциалам относятся потенциалы почти всех металлов в растворах чужеродных ионов (H_2O , $NaCl$, H_2SO_4 и других) [9]. Величина необратимых электродных потенциалов металлов определяется как внутренними, связанными с металлом, так и внешними, связанными с электролитом и физическими условиями, факторами. Влияние этих факторов на изменение величины необратимых электродных потенциалов и коррозионное поведение металлов приведено в [6, 7, 10].

На рис. 1. представлена схематичная обобщенная анодная поляризационная кривая металла, склонного к пассивации [1].

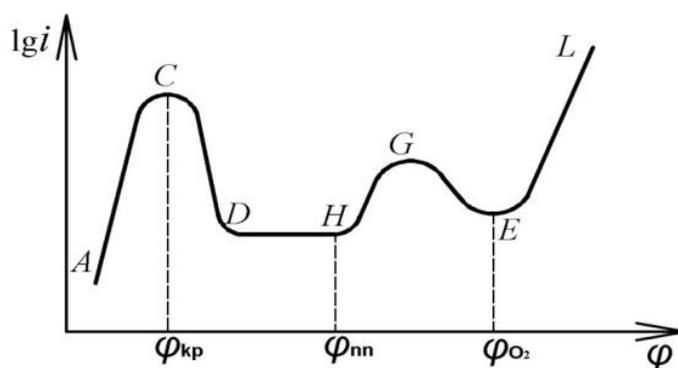


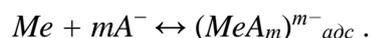
Рис. 1. Зависимость скорости коррозии i от потенциала φ

На участке AC (активная область), описываемом уравнением Тафеля, происходит активное растворение металла. По мере увеличения потенциала скорость растворения растет по логарифмическому закону. При превышении критического потенциала пассивации $\varphi_{кр}$ происходит торможение растворения металла, связанное с началом адсорбции кислорода на поверхности металла. При дальнейшем повышении потенциала на поверхности образуется пассивный защитный слой. Область CD представляет собой переходную область.

В области пассивного состояния DH скорость растворения металла невелика и практически не зависит от потенциала. Для некоторых металлов при потенциалах положительнее потенциала перепассивации $\varphi_{пн}$ наблюдается область перепассивации HG (область транспассивного состояния), обусловленная переходом металлов в раствор в виде комплексных ионов с более высокой степенью окисления, чем в области AC . За область перепассивации (участок GE) может вновь наблюдаться торможение анодной реакции. В точке E начинается выделение кислорода. На участке EL анодная поляризационная кривая снова имеет логарифмическую зависимость. В зависимости от того, на каком участке анодная поляризационная кривая пересекается с катодной кривой можно судить о состоянии поверхности металла: активном, переходном или пассивном.

Особенностью анодного процесса в области активного растворения металла является то, что он включает несколько последовательных стадий, в которых принимают участие компоненты раствора [1, 8]:

стадия 1 – адсорбция анионов раствора mA^- на поверхности металла Me с образованием поверхностного комплекса металла $(MeA_m)^{m-}_{адс}$ по схеме:



стадия 2 – электрохимическая стадия, определяющая переход поверхностного комплекса $(MeA_m)^{m^-}_{ad\bar{c}}$ в раствор и скорость всего процесса:



стадия 3 – распад комплекса $(MeA_m)^{(m-n)}$ в растворе на простые ионы – катионы Me^{n+} и анионы mA^- по схеме:



В большинстве случаев самопроизвольный анодный процесс осуществляется преимущественно за счет ионизации металла, а самопроизвольный катодный процесс – за счет восстановления молекул кислорода, ионов водорода, молекул воды и других компонентов – окислителей, присутствующих в растворе [11].

В многочисленных авторских свидетельствах и патентах предложено большое количество растворов для химического полирования сплавов на основе железа, хрома и никеля. Составы характеризуются высоким содержанием кислот (серной, азотной, соляной, ортофосфорной, фтористоводородной, щавелевой, уксусной ледяной и других) и окислителей, в качестве которых используются перекись водорода и хромовый ангидрид [1, 2, 4, 12–14]. Однако предложенные растворы не обеспечивают высокой отражательной способности поверхности и снижения шероховатости ниже Ra 1,25–0,63 мкм. При обработке в растворах на основе азотной, соляной, серной или ортофосфорной кислот с добавками водорастворимых полимеров и поверхностно-активных веществ лучшее качество поверхности обеспечивается у коррозионностойких сталей [1, 2, 13].

Эффект сглаживания шероховатости поверхности при химическом полировании авторы [4, 15] объясняют с позиций адсорбционно-пленочной теории. По их мнению, около обрабатываемой поверхности образуется вязкий слой, состоящий из продуктов реакций. Было отмечено, что эффект полирования совпадает с образованием на поверхности оксидной пленки и последующим ее восстановлением, в частности, азотистой кислотой. Для подавления травления отдельных структурных составляющих под действием микрогальванопар в состав раствора, состоявшего из смеси серной, азотной и соляной кислот, вводили органический кислотный краситель, выполнявший роль ингибитора травления [15]. Подавление травления авторы объясняют преимущественной адсорбцией красителя на анодных участках обрабатываемой поверхности. В результате, наряду со сглаживанием шероховатости, проходящим под диффузионным контролем, обеспечивается повышение отражательной способности поверхности.

В ряде работ рассматривается механизм возникновения пассивирующих пленок. Так, по данным работ [9, 12], местные коррозионные токи, вызванные микрогальванопарами, способствуют созданию на поверхности металла пассивирующего слоя преимущественно оксидной природы, который, по мнению авторов, оказывает значительное влияние на растворение металла. При этом предполагается, что процесс химического полирования связан с диффузионными ограничениями в непосредственной близости от обрабатываемой поверхности и непрерывным формированием и растворением на поверхности тонкой оксидной пленки. Для получения эффекта полирования скорости этих процессов должны быть близкими.

В работах [1, 13, 16] представлены результаты исследований процесса химического полирования сталей 10, 12Х18Н10Т и ЭИ-448. Обработку проводили в водных растворах, содержащих серную, азотную и соляную кислоты с добавками водорастворимых органических соединений (полиакриламида и неионогенного поверхностно-

активного вещества ОП-10) и блескообразователя – красителя кислотного оранжевого. Было установлено, что в процессе химического глянцеования блескообразование наблюдается в области активного растворения металла (область *АС* на рис. 1.) и происходит благодаря образованию на поверхности металла пленок хелатных комплексных соединений. Показано, что химическое полирование и шлифование также протекают в области активного растворения металла. По мнению авторов работ, комплекс водорастворимых органических соединений способствует образованию вязкого диффузионного слоя, который накапливается во впадинах профиля поверхности. В результате, растворение металла на этих участках поверхности протекает с диффузионными ограничениями и характеризуется низкими скоростями. Сглаживание шероховатости обусловлено в основном диффузионными преимуществами выступов профиля и практически прекращается тогда, когда радиус кривизны выступов становится равным толщине диффузионного слоя.

Таким образом, проведенный анализ литературных источников показал, что механизм химического полирования металлов и сплавов имеет электрохимическую природу, основанную на коррозионных процессах. Съем металла осуществляется за счет анодного растворения металлов и компонентов сплавов по механизму комплексобразования в условиях диффузионных ограничений. Повышение отражательной способности поверхности связано с подавлением травления и улучшением электрохимической однородности поверхности вследствие формирования пассивирующих пленок, а сглаживание шероховатости – с диффузионными ограничениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липкин, Я.Н. Химическое полирование металлов / Я.Н. Липкин, Т.М. Бершадская. – М.: Машиностроение, 1988. – 112 с.
2. Грилихес, С.Я. Электрохимическое и химическое полирование: Теория и практика. Влияние на свойства металлов / С.Я. Грилихес. – Л.: Машиностроение, 1987. – 232 с.
3. Попилов, Д.Я. Электрофизическая и электрохимическая обработка материалов: Справочник / Д.Я. Попилов. – М.: Машиностроение, 1982. – 400 с.
4. Тегард, В. Электролитическое и химическое полирование металлов: пер. с англ. / В. Тегард; под ред. П.В. Щиголева. – Л.: Изд-во иностр. лит., 1957. – 180 с.
5. Жаке, П. Электролитическое и химическое полирование / П. Жаке. – М.: Metallurgizdat, 1959. – 139 с.
6. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н.П. Жук. – М.: Metallurgiya, 1976. – 472 с.
7. Рачев, Х. Справочник по коррозии: пер. с болгарского / Х. Рачев, С. Стефанова; под ред. Н.И. Исаева. – М.: Мир, 1982. – 520 с.
8. Малахов, А.И. Коррозия и основы гальваностегии / А.И. Малахов, К.М. Тютина, Т.Е. Цупак. – М.: Химия, 1987. – 208 с.
9. Справочное руководство по гальванотехнике. Ч. 1: пер. с немецкого / Под ред. В.И. Лайнера. – М.: Metallurgizdat, 1969. – 415 с.
10. Коррозия. Справочн. пер. с англ. / Под ред. Л.Л. Шрайера. – М.: Metallurgiya, 1981. – 632 с.
11. Основы теории и практики электрохимической обработки металлов и сплавов / М.В. Щербак [и др.]. – М.: Машиностроение, 1981. – 263 с.
12. Кириллов, В.И. Новые способы химического полирования деталей из углеродистых сталей / В.И. Кириллов, Л.В. Изюмова. – Л.: ЛДНТП, 1979. – 28 с.
13. Бершадская, Т.М. Исследование и разработка процессов химического полирования сталей: дис. канд. хим. наук: 05.17.14 / Т.М. Бершадская. – Челябинск, 1978. – 186 с.
14. Балмасов, А.В. Повышение качества поверхности металлов методами электрохимической и химической обработки: закономерности и технологические решения: автореф. дис. докт. техн. наук: 05.17.03 / А.В. Балмасов; Ивановский гос. химико-технол. ун-т. – Иваново, 2007. – 33 с.

15. Зеленкова, А.Т. Влияние ингибиторов на травление нержавеющей стали 1X18H9T в смеси кислот / А.Т. Зеленкова, А.Г. Самарцев // Журнал прикладной химии. – 1965. – Т. 38. – Вып. 5. – С. 1033–1037.

16. Липкин, Я.Н. Особенности химического полирования сталей / Я.Н. Липкин [и др.] // Защита металлов. – 1984. – № 6. – С. 908–913.

УДК 621.793

Фролов И.С., Мрочек Ж.А., Фролов Ю.И.
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ЧАСТИЦЫ ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННОГО ПОКРЫТИЯ С ОСНОВОЙ

Белорусский национальный технический университет

Минск, Беларусь

Представлена математическая постановка задачи теплофизического взаимодействия частицы вакуумно-плазменного покрытия с основой. Решение этой задачи произведено интегральным методом Гудмена с введением допущения об односторонней кристаллизации частицы покрытия за счет теплоотдачи в основу. Получены зависимости распределения температуры в системе основа-покрытие при вакуумно-плазменном напылении.

Процесс формирования вакуумно-плазменных покрытий происходит в условиях значительных температурных градиентов вследствие воздействия на основу высокоэнергетических плазменных потоков. Поэтому освоение технологического процесса плазменно-вакуумного нанесения покрытий требует знания закономерности распределения температуры в системе основа-покрытие и в этом случае позволяет осуществлять управление процессом его формирования путем внешнего температурного воздействия на основу, а также с помощью варьирования начальных температур основы и покрытия. Известные математические модели [1], описывающие распространение теплоты в системе основа-покрытие, не могут быть использованы при расчете теплофизических параметров вакуумно-плазменных покрытий, так как не учитывают особенности формирования таких покрытий в вакууме. В связи с этим решение задачи теплофизического моделирования применительно к вакуумно-плазменным покрытиям представляется актуальным.

Математическую постановку задачи расчета температурных полей в основе и покрытии произведем на примере взаимодействия отдельной частицы наносимого в вакууме плазменного покрытия с основой при следующих условиях.

Предположим, что на основу с теплофизическими характеристиками материала (λ_2 , a_2) наносится методом вакуумно-плазменного напыления покрытие, характеристики которого (λ_1 , a_1) отличны от характеристик основы. Последняя имеет начальную температуру t_0 и толщину H_2 . Свободная поверхность частицы толщиной H_1 охлаждается за счет излучения в вакуум, а теплообмен между свободной поверхностью основы и окружающей средой осуществляется по закону Стефана-Больцмана. Напыляемые частицы находятся в расплавленном состоянии и имеют температуру t_s . Условия теплообмена на границе основа-частица относятся к твердому состоянию обоих материалов [2]. Так как в реальных процессах тепловое взаимодействие частицы с основой весьма кратковременно и частицы затвердевают за время 10^{-4} - 10^{-7} с, то расчет температурного