

8. Резник Г. В. Стационарность в системах контактного обмена.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 3, с. 282—286.
 9. Фрумкин А. Н. Электродные потенциалы.— В кн.: Тр. II конф. по коррозии металлов. М.; Л.: Изд-во АН СССР, т. 1, 1940, с. 5—24.

Институт общей и неорганической химии
 АН УССР, Киев

Поступила 17.03.83

УДК 541.135:669.15.194

РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ МИКРОРЕЛЬЕФА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ

А. В. Городыский, И. Н. Иванова, Г. В. Резник

Пескоструйная обработка поверхности находит широкое применение в промышленности. Однако механически обработанная поверхность нуждается, как правило, в электрохимической обработке — полировке и защитном покрытии. В данной работе исследуются процессы электрополировки и последующего хромирования пескоструйной поверхности. Такая обработка применяется для улучшения качества нитепроводящей гарнитуры машин для производства химических нитей.

Для оптимизации условий электрообработки представляет интерес теоретическое исследование изменения микрорельефа с течением времени. С этой целью рассматривается упрощенная геометрическая модель поверхности для моментов времени $t=0$ и $t=t_1$ (рис. 1). Параметры такой поверхности можно оценить из профилограмм.

Изменение высоты микровыступов Z определяется двумя конкурирующими процессами: уменьшением Z за счет растворения вершины и увеличением Z за счет растворения впадин (растворивание поверхности). В связи с этими двумя процессами средняя линия, показанная пунктиром на рис. 1, с течением времени опускается. Поскольку в ходе процесса площадь основания выступов, а значит, и величина R , остается постоянной, то изменение высоты Z однозначно определяется значением угла при вершине (рис. 1): $Z(t) = Rctg\alpha(t)$. Проводя условное разделение на выступы и впадины и полагая, что выступы — это часть поверхности, расположенная выше, а впадины, соответственно, ниже средней линии, плотности тока через выступы и впадины (i_v и i_n соответственно) можно рассматривать как их средние значения на соответствующих поверхностях.

В такой модели суммарные площади выступов S_v и впадин S_n равны и определяются величиной

$$S = NaR \sin \alpha, \quad (1)$$

где N — число выступов; $a = \sqrt{S_0}$ (S_0 — суммарная площадь оснований выступов); $R = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{S_0}}{N}$.

Изменение высоты выступов с течением времени можно рассчитать по закону Фарадея:

$$Z = Z_0 - \gamma_F \int_0^t (i_v - i_n) dt', \quad (2)$$

где $\gamma_F = \frac{k}{\rho}$ (k — электрический эквивалент, ρ — плотность растворяющегося металла); Z_0 — высота выступов до начала процесса.

Для расчетов по формуле (2) необходимо определить соотношение между плотностями токов через выступы и впадины. Предполагая, что поверхность эквипотенциальна, а скорость процесса лимитируется диф-

фузией, можно считать, что i_B и i_H отличаются только разными значениями телесных углов, из которых идет отвод продуктов реакции (см. рис. 1, 2):

$$\frac{i_B}{i_H} = \frac{\pi - \alpha}{\alpha}. \quad (3)$$

Формула (3) получена в следующих приближениях: ребра AB и CD представляют собой бесконечно длинные нити малого радиуса (рис. 2). Через нить AB идет ток i_B , через CD — ток i_H . Рассматривая

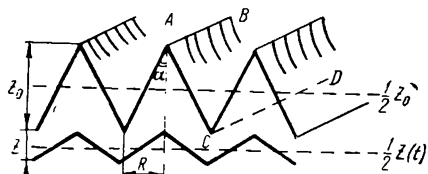


Рис. 1. Геометрическая модель поверхности.

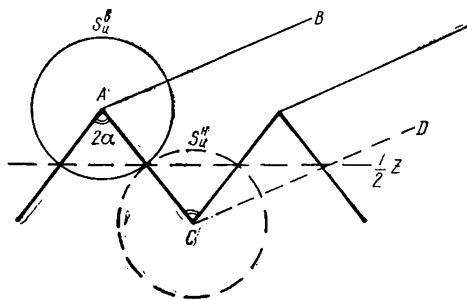


Рис. 2. Геометрическая модель транспортных процессов.

потоки через поверхности двух воображаемых цилиндров, для которых осевыми линиями служат AB и CD , можно записать следующие тождественные соотношения:

$$I_B = i_B S_B = i_{ц} S_{ц}^B; \quad (4)$$

$$I_H = i_H S_H = i_{ц} S_{ц}^H. \quad (5)$$

Поскольку $S_B = S_H = NaR \sin \alpha$, а отношение площадей однозначно определяется значением угла α : $\frac{S_{ц}^B}{S_{ц}^H} = \frac{\pi - \alpha}{\alpha}$, то из уравнений (4) и (5) следует, что

$$\frac{I_B}{I_H} = \frac{i_B}{i_H} = \frac{\pi - \alpha}{\alpha}.$$

Вводя формально среднюю плотность тока, $i_{cp} = \frac{I}{S_B + S_H}$ (I — внешний ток), с учетом (3) выражение (2) можно преобразовать к следующему виду:

$$\frac{R}{\operatorname{tg} \alpha} = Z_0 - \frac{1}{2} \gamma_F \int_0^t \frac{I}{NaR \sin \alpha} \left(1 - \frac{2\alpha}{\pi}\right) dt'. \quad (6)$$

Уравнение (6) описывает зависимость угла α от времени и, следовательно, высоты выступов (как следует из схемы, приведенной на рис. 2, $Z = R \operatorname{ctg} \alpha$).

Дифференцируя (6) по времени, разделяя переменные в полученном уравнении и интегрируя его в пределах от 0 до t , можно получить уравнение, удобное для численного анализа:

$$t = \frac{\pi NaR^2}{\gamma_F I} \int_{x_0}^x \frac{dy}{y \cos y}, \quad (7)$$

где $x_0 = \frac{\pi}{2} - \operatorname{arctg} \frac{R}{Z_0}$; $x = \frac{\pi}{2} - \operatorname{arctg} \frac{R}{Z}$.

Построенные по этому уравнению временные зависимости высоты выступов приведены на рис. 3. Из них следует: чем больше высота выступов при $t=0$, тем быстрее происходит выравнивание поверхности.

Рассмотренная модель дает правильное качественное описание процесса, однако расчетное время выравнивания существенно больше наблюдаемого в эксперименте. Экспериментальная временная зависимость среднеарифметической высоты микровыступов R_a (ГОСТ 2789-73) в процессе электрополировки показана на рис. 4.

Стальные образцы (Ст. 3) с поверхностью $S=0,2 \text{ см}^2$ обрабатывали абразивом 12ЭН при давлении 0,35 МПа и подвергали анодной обра-

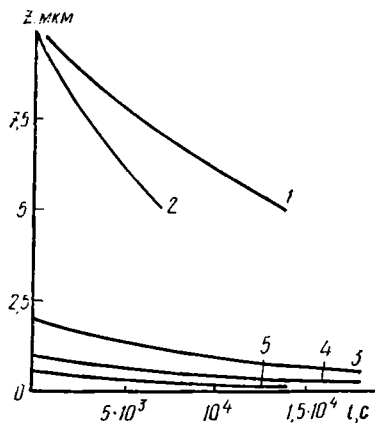


Рис. 3. Временная зависимость шероховатости поверхности в процессе электрополировки: 1 — $S_0=0,2 \text{ дм}^2$, $R=2 \text{ мкм}$, $Z_0=10 \text{ мкм}$, $I=4 \text{ А}$; 2 — $Z_0=10 \text{ мкм}$, $I=8 \text{ А}$; 3 — $Z_0=2 \text{ мкм}$, $I=8 \text{ А}$; 4 — $Z_0=1 \text{ мкм}$, $I=8 \text{ А}$; 5 — $Z_0=0,5 \text{ мкм}$, $I=8 \text{ А}$.

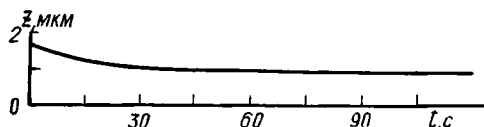


Рис. 4. Временная зависимость среднеарифметического отклонения профиля пескоструйной поверхности в процессе анодной обработки: $S_0=0,2 \text{ дм}^2$, $I=8 \text{ А}$.

ботке при токе 8 А в универсальном хромовом электролите при температуре 60° , что соответствует реальному технологическому процессу. Объем выборки равнялся пяти и определялся по t — распределению Стьюдента [1] при заданной надежности $\gamma=0,95$.

Расхождение расчетных и экспериментальных времен выравнивания обусловлено, по-видимому, тем, что чисто диффузионная модель и эквипотенциальность поверхности — приближения слишком сильные. Реальный процесс протекает на неэквипотенциальной поверхности в условиях смешанной кинетики. Описанный здесь подход пригоден для построения более сложных моделей выравнивания поверхности с лучшими прогностическими возможностями.

Экспериментальное изучение электроосаждения хрома на пескоструенной поверхности показало, что в зависимости от плотности тока распределение осадка различно. При плотности тока менее $0,3 \text{ А/см}^2$ образуются хаотичные микровыступы размером до 5 мкм. Увеличение плотности тока до $0,4 \text{ А/см}^2$ приводит к появлению отдельных крупных образований (до 30 мкм) на фоне мелких микровыступов. При плотности тока $0,5 \text{ А/см}^2$ происходит равномерный рост большого количества сферических образований. При плотностях тока 1 А/см² вершины микровыступов приобретают сферическую форму и без предварительной анодной обработки.

Эти результаты можно объяснить, проводя аналогию между единичным микровыступом и нитевидным кристаллом. При увеличении внешнего тока на некоторую критическую величину $\Delta I_{кр}$ происходит образование новых зародышей на боковой поверхности кристалла и их дальнейший нитевидный рост [2].

В данном случае ток, при котором идет процесс хромирования, существенно превышает $\Delta I_{кр}$. Поэтому образуется большое количество зародышей на боковой поверхности микровыступа и фронт диффузии к его поверхности становится сферическим. При плотности тока $0,4 \text{ А/см}^2$ такой процесс идет на микровыступах, высота которых существенно больше радиуса. При плотностях тока более $0,5 \text{ А/см}^2$ в этот процесс одновременно включается большое количество микровыступов и происходит выравнивание условий роста образовавшихся полусфер,

поскольку чем меньше радиус сферической поверхности, тем выше плотность тока, проходящего через нее и, соответственно, тем больше скорость роста этого радиуса. При очень больших плотностях тока ($I \geq 1 \text{ А/см}^2$) микровыступы, покрытые осадком, приобретут сферическую форму и без предварительной электрополировки.

Для описанного процесса существенно, что большие токи включались мгновенно. Постепенное повышение тока в ходе процесса не должно приводить к таким результатам.

На основе описанных представлений оказывается возможным качественный прогноз микрорельефа, который можно получить при электрохимической обработке поверхности.

1. Аксютина Э. М. Элементы математической оценки результатов наблюдений в биологических и рыбохозяйственных исследованиях.— М.: Пищевая промышленность, 1968.—289 с.

2. Феттер К. Электрохимическая кинетика.— М.: Химия, 1967.—856 с.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев ВНИИМСВ, Чернигов

Поступила 21.07.83

УДК 541.138.3:546

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ НА РОДИЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

А. К. Джасымбеков, Л. Ф. Козин

Кинетика и механизм электровосстановления комплексов Rh(III) из хлоридных растворов исследованы на ртутном [1, 2] и родиевом [3—6] электродах. На ртутном капаящем и твердом родиевом электродах разряжается комплексный ион RhCl_4^- , и природа медленной электрохимической стадии и предшествующих химических реакций при восстановлении хлоридных комплексов Rh(III) не зависит от материала катода. Хлорид-ионы тормозят электровосстановление комплексов Rh(III). Катодное восстановление комплексов родия было исследовано на стационарных родиевых электродах в аммонийно-фосфорнокислом растворе [7]. Показано, что с увеличением концентрации ионов хлора в растворе изменяется форма преобладающего комплекса, а электродный процесс восстановления комплексов родия тормозится хлор-ионами.

В настоящей работе изучена кинетика катодного электровосстановления хлоридных комплексов родия с помощью вращающегося дискового электрода [8] в условиях устранения диффузионных ограничений.

Опыты проводили в специально изготовленной электрохимической ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами. Объем электролита составлял 50 мл. Ячейка имела рубашку термостатирования и устройство для пропускания инертного газа. Заданную температуру поддерживали термостатом И-3 с точностью $\pm 0,2^\circ$. Вспомогательными электродами служили две спирали из платиновой проволоки. Дисковый платиновый электрод с поверхностью $0,5 \text{ см}^2$ перед исследованиями покрывали родием при плотности тока $2,5 \text{ мА/см}^2$ в течение 20 мин в растворе того же состава, что и исследуемый. После снятия поляризационной кривой родий с поверхности электрода растворяли с помощью переменного тока по методике [9]. Растворенный в электролите кислород удаляли, пропуская через электрохимическую ячейку в течение 30 мин очищенный аргон.

Потенциодинамические кривые снимали на потенциостате П-5827 со скоростью развертки потенциала $1,0 \text{ В/мин}$. Кривые записывали на автоматическом потенциометре КПС-4. Электродом сравнения служил