

А.И. Дикусар^{* **}, И.А. Иваненков^{***}, Б.П. Саушкин^{***}, С.А. Силкин^{**}, С.П. Ющенко^{* **}

ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЖАРОПРОЧНЫХ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ ВОЛЬФРАМ И РЕНИЙ. III. ХЛОРИДНО-НИТРАТНЫЕ РАСТВОРЫ

^{*} *Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

^{**} *Приднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,
ул. 25 Октября, г. Тирасполь, Республика Молдова*

^{***} *МАТИ-РГТУ Российский государственный
технологический университет им. К.Э. Циолковского,
Бережковская набережная, 14, г. Москва, 109240, Российская Федерация*

Вследствие многофазности жаропрочных хромоникелевых сплавов для электрохимической размерной обработки (ЭХРО) деталей широкое применение среди них нашли хлоридно-нитратные смеси [1–6]. Их использование позволяет, как правило, обеспечить выравнивание скоростей анодного растворения различных фаз сплавов и тем самым повысить наряду с качеством поверхностного слоя и другие технологические показатели обработки [4–6]. В работах [7–8] были описаны электрохимические особенности высокоскоростного растворения жаропрочных хромоникелевых сплавов, содержащих вольфрам и рений в хлоридных и нитратных растворах. Показано, что для этих сплавов существуют оптимальные условия обработки [8]. Они определяются тем, что при превышении значений некоторых критических плотностей тока (зависящих от гидродинамических режимов) наблюдается значительное окисление поверхностных слоев, что должно приводить к снижению не только выхода по току, но и других показателей обработки.

Настоящая работа посвящена описанию результатов исследования высокоскоростного анодного растворения вышеуказанных сплавов в смешанном хлоридно-нитратном электролите.

Методика эксперимента

Изучено анодное растворение двух хромоникелевых сплавов, состав которых приведен в таблице. Методика исследования полностью соответствовала описанной в [7, 8] с той лишь разницей, что полученные при этом максимальные плотности тока были $\sim 30 \text{ А/см}^2$, а анодное растворение проводили в смеси $\sim 0,5\text{М NaCl} + 1,5\text{М NaNO}_3$ (30 г/л NaCl + 120 г/л NaNO₃).

Результаты и их обсуждение

Результаты поляризационных измерений. Из результатов гальваностатических поляризационных измерений, представленных на рис. 1 и 2, видно, что: 1) растворение при плотностях тока, меньших плотности критического тока i_{cr} , природа которой будет обсуждаться ниже, происходит при потенциалах, меньших, чем в случае анодного растворения в растворе, содержащем только нитраты (рис. 2); 2) при всех исследованных плотностях тока потенциалы растворения сплава, содержащего рений (сплав I), меньше; 3) при $i > i_{cr}$ потенциалы растворения сплава ЖС-6У превышают наблюдаемые для этого сплава в нитратном растворе (2М NaNO₃) (рис. 2).

При сравнении значений потенциалов растворения с наблюдаемыми в 2М NaCl (см. рис. 1 и 2, а также [7]) при $i > i_{cr}$ выясняется, что если для сплава I (содержащего рений) они превышают наблюдаемые в хлориде, то для сплава ЖС-6У они ниже.

В [7] было показано, что величина i_{cr} в хлоридном растворе связана с достижением условий солевой пассивации, обусловленных образованием на поверхности сплава насыщенного раствора из продуктов анодного растворения основных компонентов (никеля и кобальта). В [8] показано, что при

использованной скорости движения вращающегося дискового электрода (ВДЭ) и при одинаковых концентрациях (2М) близкие значения i_{cr} наблюдаются при применении нитратных растворов, что также может быть следствием достижения концентрации насыщения в нитратных растворах. Видно, что и в хлоридно-нитратной смеси значения i_{cr} близки к наблюдаемым в хлоридах и нитратах (рис. 3). Однако механизм образования предельных условий растворения может быть и иным. Очевидно только то, что он связан с замедленностью транспорта в растворе. И помимо замедленности отвода продуктов растворения (как в случае хлоридных растворов) это может быть замедленность подвода активирующего иона или замедленность транспорта молекул растворителя (подробнее см., например, [9]). Каждый из этих механизмов может приводить к возникновению критических плотностей тока, превышение которых принципиально меняет природу растворения.

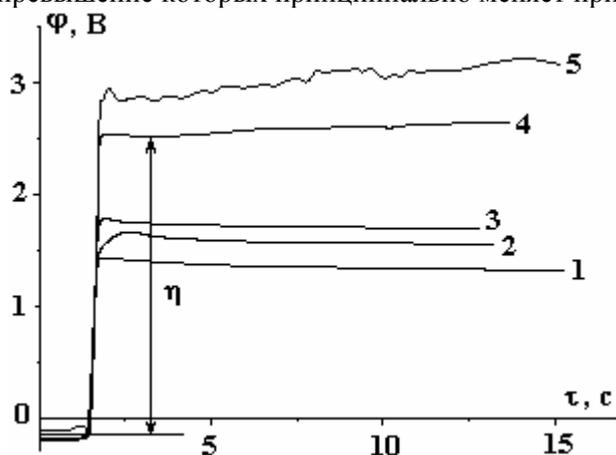


Рис. 1. Зависимость потенциала анодного растворения сплава I (1, 3, 4) и ЖС-6У (2, 5) от времени при плотностях тока (A/cm^2): 0,1 (1), 0,3 (2), 3 (3), 10 (4,5) в хлоридно-нитратном растворе при скорости вращения ВДЭ 1260 об/мин

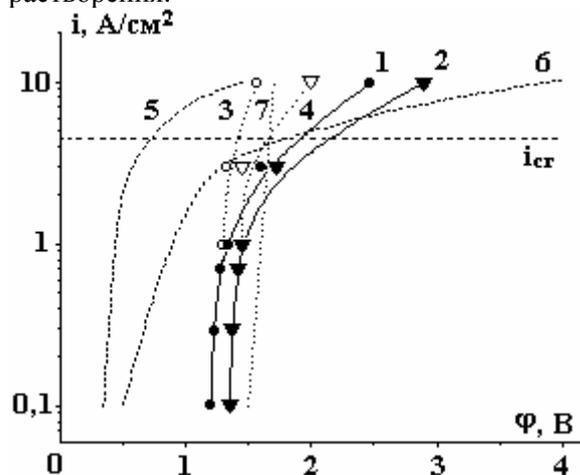


Рис. 2. Поляризационные кривые анодного растворения сплава I (1) и ЖС-6У (2) в хлоридно-нитратном растворе. Белыми значками показаны значения потенциалов, скорректированные с учетом омической составляющей для сплава I (3) и ЖС-6У (4). Пунктирные кривые соответствуют поляризационным кривым, скорректированным с учетом омической составляющей в 2М NaCl для сплава I (5) и ЖС-6У (6) [7] и в 2М NaNO₃ (7) [8]

Влияние плотности тока и состава сплавов на удельную скорость растворения. Зависимость экспериментально измеренной удельной скорости растворения (ϵC , г/(А·час), ϵ – выход металла по току, C – электрохимический эквивалент сплава) от плотности тока поляризации для сплава I (с рением), так же как и при растворении в NaCl и NaNO₃, представляет собой кривую с максимумом, наблюдаемым при $i = i_{cr}$ (рис. 3). На этом же рисунке приведены аналогичные зависимости для этого сплава, полученные в 2М NaCl и 2М NaNO₃. Видно, что зависимости могут быть разделены на 2 области: при $i < i_{cr}$ и $i > i_{cr}$. При $i < i_{cr}$ удельная скорость растворения зависит от используемого электролита и увеличивается при переходе от раствора NaCl к NaNO₃, а максимальная скорость растворения при заданной плотности тока наблюдается в смешанном хлоридно-нитратном электролите. Видно также, что в смешанном электролите в этой области плотностей тока наблюдаемые значения ϵC превышают рассчитанные в предположении: а) только электрохимического механизма растворения; б) электрохимического механизма с образованием в качестве продуктов растворения Ni(II) и Co(II), а остальных компонентов сплавов – в высшей степени окисления (рис. 3).

Очевидно, что в этом электролите, так же как в растворе NaNO₃, наряду с электрохимическим растворением имеет место аномальное, неэлектрохимическое удаление компонентов сплава с анодно растворяющейся поверхности. Очевидно также, что в рамках ранее выдвинутых предположений о возможных механизмах неэлектрохимического съема металла [7, 8] объяснить, почему в смешанном электролите экспериментально наблюдаемые значения ϵC выше, чем в нитратных растворах, не представляется возможным.

Результаты поляризационных измерений (рис. 1, 2) показывают, что ионизация компонентов сплава должна происходить по механизму транспассивного растворения, то есть в высшей степени

окисления. Это одновременно означает, что она должна проходить через стадию образования и растворения поверхностных оксидных образований.

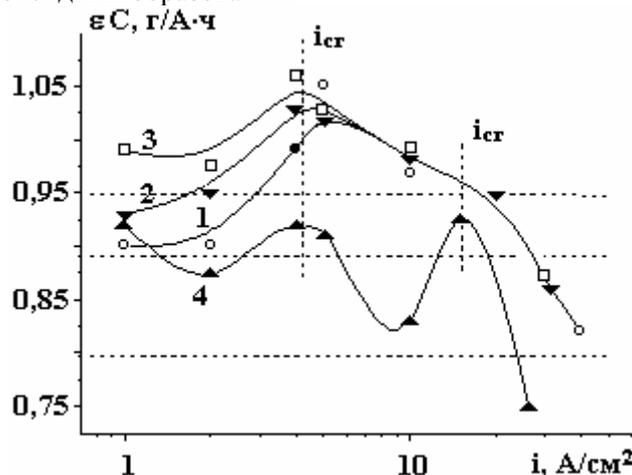


Рис. 3. Зависимость удельной скорости растворения сплава I (1 - 3) и ЖС-6У (4) от плотности тока в 2М NaCl (1), 2М NaNO₃ (2) и хлоридно-нитратном растворе (3, 4) при скорости вращения ВДЭ 1260 об/мин и Q = 0,023 А·час. Горизонтальные пунктирные линии соответствуют рассчитанным значениям εС при 100% выходе по току для сплава I (0,95 и 0,89 г/(А·час) соответственно) и ЖС-6У (0,89 и 0,79 г/(А·час) соответственно)

Согласно результатам исследования химического состава поверхностных слоев (см. табл.), даже при плотности тока 2 А/см² образование оксидных слоев действительно имеет место. Однако для объяснения причин снижения эффективной валентности растворения сплава по сравнению с нейтральными и хлоридными растворами необходимы дальнейшие исследования.

При плотностях тока, превышающих $i_{кр}$, наблюдаются снижение удельной скорости растворения с повышением плотности тока; отсутствие влияния состава электролита (рис. 3). При плотностях тока ~ 20–30 А/см² измеряемые значения εС для сплава I ниже, чем рассчитанные, с учетом предположения об электрохимическом механизме растворения.

Кажется очевидным, что в этом интервале плотностей тока имеет место интенсивное окисление поверхности в соответствии с общей схемой:



Ионизация поверхности в соответствии со схемой (1) не приводит к удалению металла с поверхности. Очевидно, что при $i > i_{кр}$ наряду с электрохимическим растворением наблюдается ионизация по схеме (1), причем доля расходуемого заряда на реакцию (1) увеличивается с плотностью тока, что приводит к снижению εС (повышению эффективной валентности растворения). Тот факт, что имеет место существенное окисление поверхности, подтверждается результатами, приведенными в таблице, из которых следует, в какой степени наблюдается увеличение концентрации кислорода в поверхностном слое при росте плотности тока обработки.

Необходимо отметить, что вследствие многофазности сплава степень окисления поверхности является неравномерной и наряду с участками, на которых окисления нет, есть другие участки, где наблюдается интенсивное окисление (см. табл., рис. 4 и 5).

Отсутствие влияния природы аниона позволяет предполагать, что в этой области плотностей тока лимитирующей стадией процесса становятся транспорт молекул растворителя (воды) к поверхности и снижение ее поверхностной концентрации (вплоть до нулевой (схема III) на рис. 6)), а следовательно, общую скорость растворения определяет реакция (1).

Сказанное выше относится к особенностям растворения сплава I (с рением). Что касается сплава ЖС-6У, то экспериментально измеряемые значения εС для него ниже наблюдаемых для сплава I, что обусловлено (частично) его более низким расчетным электрохимическим эквивалентом вследствие большего содержания в сплаве хрома и вольфрама; наблюдается как минимум два значения $i_{кр}$ (одно из них совпадает со значением $i_{кр}$ для сплава I, а другое наблюдается при более высоких плотностях тока (так же, как и при растворении в нитратах (см. [8])). Возможность различных механизмов транспорта к анодно растворяющейся поверхности (см. рис. 6 [9]) позволяет обеспечить наличие нескольких значений $i_{кр}$, что наблюдается, в частности, для сплава ЖС-6У (рис. 3). Известно, что для одного и того же металла могут достигаться в зависимости от условий (например, от объемной концентрации активирующего аниона) критические условия растворения в соответствии либо с

механизмом (I), либо (II) или (III) (рис. 6). Это, например, было показано в [1, с. 140] применительно к растворению вольфрама в щелочах. Учитывая же многокомпонентность как электролита, так и сплава, возможность изменения механизмов транспорта при росте плотности тока в таких условиях возрастает.

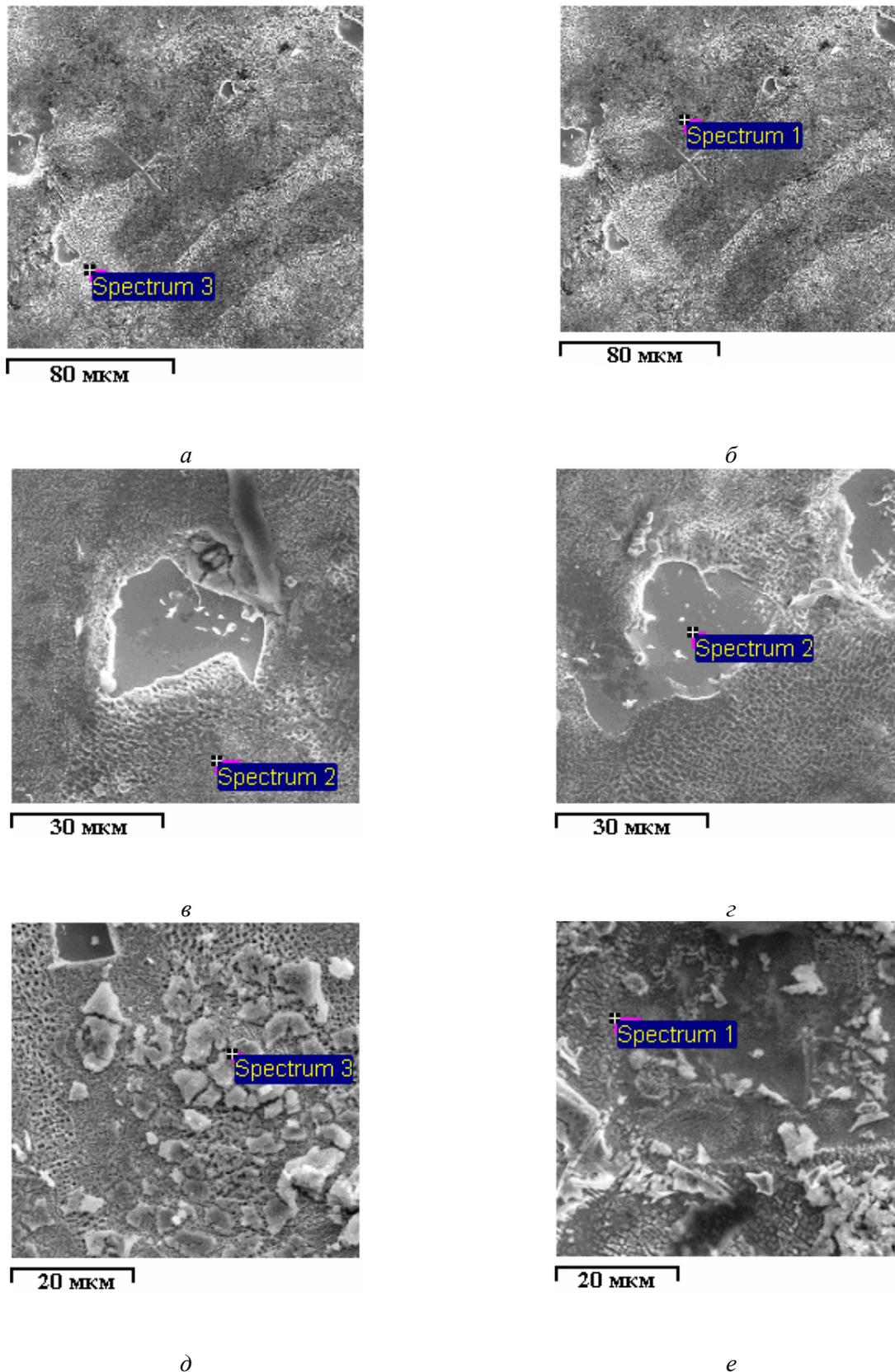


Рис. 4. Микрофотографии поверхностей сплава I, полученных после анодного растворения ($0,023 \text{ A}\cdot\text{час}$) в хлоридно-нитратном растворе при скорости вращения ВДЭ 1260 об/мин и плотностях тока ($\text{A}/\text{см}^2$): 2,0 (а, б), 5,0 (в, г) и 29,0 (д, е). Крестиками отмечены области измерений элементного состава (см. также табл.)

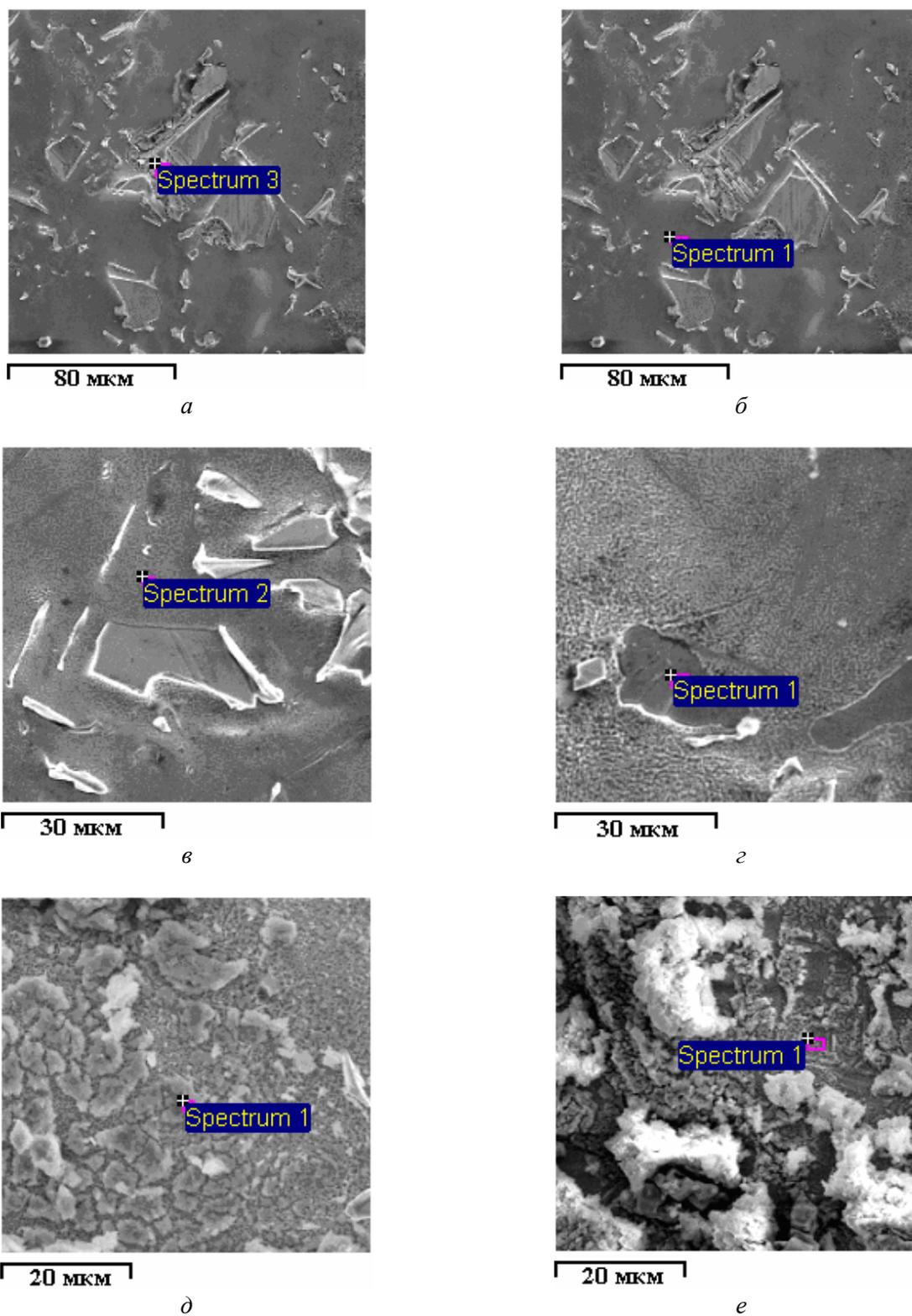


Рис. 5. Микрофотографии поверхностей сплава ЖС-6У, полученных после анодного растворения (0,023 А·час) в хлоридно-нитратном растворе при скорости вращения ВДЭ 1260 об/мин и плотностях тока (A/cm^2): 2,0 (а, б), 5,0 (в, г) и 25,0 (д, е). Крестиками отмечены области измерений элементного состава (см. также табл.)

Немаловажным фактором влияния на скорость растворения сплава является рост поверхностной температуры. На рис. 7 представлены рассчитанные по (2) значения поверхностной температуры растворения [10]:

$$\Delta T_s = \frac{i(\eta + \pi)}{\alpha}, \quad (2)$$

где ΔT_s – превышение поверхностной температуры над объемной, η – перенапряжение процесса, π – коэффициент Пельтье, α – коэффициент теплоотдачи от электродной поверхности.

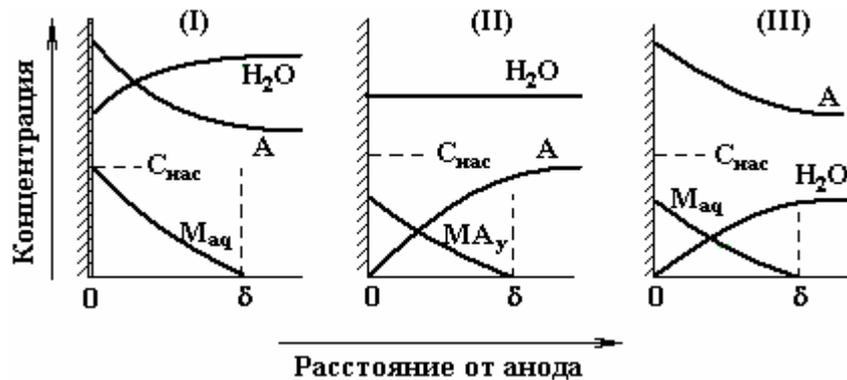


Рис. 6. Схематическое представление механизмов массопереноса, определяемых анодным генерированием ионов M_{aq} (I), подводом активирующего аниона (II) или молекул H_2O (III). MA_y соответствует образующемуся комплексному иону, $C_{нас}$ – концентрация насыщения

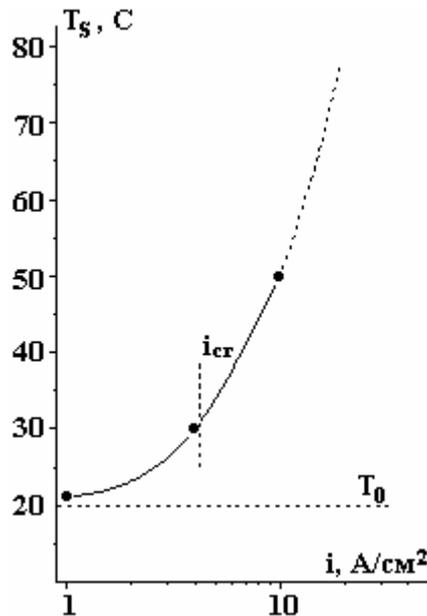


Рис. 7. Зависимость рассчитанных по (2) значений поверхностной температуры для сплава I в хлоридно-нитратном растворе от плотности тока при скорости вращения ВДЭ 1260 об/мин. Штриховая линия при $i > 10 \text{ A/cm}^2$ соответствует экстраполированным значениям перенапряжения

Значения, приведенные на рис. 7, получены при условии $\eta \gg \pi$ и использовании данных по измеренным значениям η (рис. 1), а также $\alpha = 0,63 \text{ Вт/}(\text{см}^2 \cdot \text{град})$ для скорости вращения ВДЭ 1260 об/мин [10, с. 59]. Видно, что при $i < i_{cr}$ температура поверхности незначительно превышает объемную (20°C), в то время как при $i > i_{cr}$ наблюдается резкий рост поверхностной температуры и при максимальной использованной плотности тока она близка к температуре кипения раствора.

Изменение состава поверхностных слоев в процессе обработки. Сплав I. В таблице представлены значения концентраций в поверхностном слое после обработки, а на рис. 4 показаны участки поверхности, которым соответствуют результаты измерений. Видно, что уже при низких плотностях тока ($i < i_{cr}$) имеет место окисление поверхности (рис. 4, а, б), но, если не считать существенного изменения концентрации рения в поверхностном слое в условиях обработки при этой плотности тока, концентрации элементов после растворения практически равны концентрациям в сплаве в исходном состоянии, то есть изменения состава поверхности практически не происходит.

Состав поверхности исследуемых сплавов

Сплав	Место измерения; рисунок	i , А/см ²	Фаза	Ni	Cr	W
Сплав I			Исходная	62,1±0,1	4,8±0,1	7,8±0,5
	4,а,б	2,0		59,6±0,4	5,2±0,2	11,0±0,2
	4,в	5,0	Основная	75,9±0,6	2,5±0,3	-
	4,г		Окисленная	51,1±0,3	5,5±0,3	11,8±0,7
			Средняя	63,5	4,0	5,9
	4,е	29,0	Основная	61,9±6,3	4,5±1,4	10,2±2,4
	4,д		Окисленная	13,1	7,8	42,2
ЖС-6У			Исходная	56,5±0,8	9,1±0,7	12,1±2,0
	5,б	2,0	Основная	57,1	8,1	14,5
	5,а		Окисленная	15,9±7,3	3,4±1,0	39,1±6,8
	5,г	5,0	Основная	62,2±3,6	6,8±2,2	9,2±4,5
	5,в		Окисленная	10,8	2,8	43,8
	5,е	25,0	Основная	43,6±4,1	7,9±2,7	23,1±2,8
	5,д		Окисленная	9,9	7,6	59,0

Re	Co	Ti	Al	C	Si	O
5,6±0,7	10,1±0,4	-	5,0±0,3	3,7±0,2	0,9±0,1	-
1,2	10,2±0,5	-	4,8±0,5	4,6±0,5	~ 0,03	3,5±0,5
-	8,4±0,2	-	10,4±0,2	-	2,9±0,1	-
-	8,4±0,4	-	4,5±0,5	11,2±0,4	-	7,8±0,2
-	8,4	-	7,5	5,6	1,5	3,9
5,9±1,6	9,0±0,6	-	6,9±1,6	-	-	4,7±1,7
-	2,7	-	-	-	4,9	29,0
-	9,5±0,4	2,6±0,5	5,5±0,1	4,5±0,6	-	-
-	10,0	1,8	5,2	3,2	-	-
-	2,7±1,4	15,8±6,8	~ 0,5	13,3±0,3	-	9,4±3,1
-	8,8±1,6	3,9±1,5	6,6±0,7	~ 2,5	-	-
-	-	23,8	-	11,5	-	7,3
-	8,5±0,2	-	~ 2,2	~ 2,0	-	13,9±1,5
-	1,8	-	-	-	-	21,6

Аналогичная картина наблюдается и при $i \approx i_{cr}$ (5 А/см², рис. 4,в,з), однако только если рассматривать среднюю концентрацию по обрабатываемой поверхности. Результаты измерений пористой поверхности (рис. 4,в, «оксидная фаза», табл.) свидетельствуют о значительной окисленности слоя (за счет образования оксидов вольфрама и повышения концентрации карбидов, табл.), в то время как на полированной поверхности (рис. 4,з, «основная фаза») оксиды вольфрама и карбиды отсутствуют. В среднем же окисленность поверхности не превышает наблюдаемую при $i < i_{cr}$ (табл.). Значительно большее окисление поверхности имеет место при $i > i_{cr}$ (29 А/см²). В этом случае наблюдается окисление «основной фазы» (рис. 4,е), а поверхностные образования, показанные на рис. 4,д, представляют собой в основном оксид вольфрама.

Кажется очевидным, что оптимальным условием обработки является использование плотностей тока $i \approx i_{cr}$. Повышение i_{cr} возможно за счет интенсификации гидродинамических режимов, что приводит к выравниванию значений объемных и поверхностных концентраций компонентов электролита и снижению поверхностной температуры.

Сплав ЖС-6У. Более высокая концентрация вольфрама в сплаве, склонного к пассивации в нейтральных растворах, приводит к существенной его окисленности даже при низких плотностях тока. С увеличением плотности тока степень окисленности поверхности (так же как и в случае сплава I) возрастает (см. табл.). С учетом изменения в поверхностном слое после обработки можно утвер-

ждать, что данный материал хуже подвергается электрохимической обработке в использованном электролите.

Заключение

Исследование электрохимических особенностей высокоскоростного анодного растворения жаропрочных хромоникелевых сплавов, содержащих вольфрам и рений, в смешанном хлоридно-нитратном электролите (30 г/л NaCl + 120 г/л NaNO₃) показало, что ионизация компонентов сплава происходит в транспассивной области при потенциалах на ~ 0,2–0,3 В более отрицательных по сравнению с растворением в растворе NaNO₃. И что наряду с электрохимическим растворением наблюдается ряд других механизмов, определяющих общую скорость процесса (так же как и при растворении в нитратах и хлоридах).

Показано существование критических плотностей тока растворения (i_{cr}), превышение которых приводит к тому, что скорость растворения перестает зависеть от природы аниона раствора (при $i < i_{cr}$ скорость растворения при заданной области тока возрастает в ряду хлорид – нитрат – хлоридно-нитратная смесь). Экспериментально доказано, что при $i > i_{cr}$ наблюдаются интенсивное окисление поверхностных слоев и уменьшение выхода по току с плотностью тока. Предложена гипотеза о лимитирующей стадии процесса массопереноса при $i > i_{cr}$.

Представлены возможности оптимизации режимов ЭХРО исследованных материалов с использованием хлоридно-нитратных смесей в качестве электролитов.

Авторы выражают благодарность Э. Монойко (Центр исследования и тестирования материалов Технического университета Молдовы) за проведение анализа поверхностей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Петренко В.И., Петров Ю.Н. Электродные процессы и процессы переноса при электрохимической размерной обработке металлов. Кишинев: Штиинца, 1983.
2. Давыдов А.Д., Козак Е. Высокоскоростное электрохимическое формообразование. М.: Наука, 1990.
3. Елисеев Ю.С., Крымов В.В., Митрофанов А.А., Саушкин Б.П., Сычков Г.А., Трошин А.И. Физико-химические методы обработки в производстве газотурбинных двигателей (ред. Б.П. Саушкин). М.: Дрофа, 2002.
4. Atanasyants A.G., Kuznetsova T.N., Kornienko V.A., Kuzin V.I. A Study of the Anodic Dissolution of Type Zh-64 and Ah-26 Alloys with Respect to Electrochemical Machining to Size // Soviet Surface Eng. and Appl. Electrochem. 1985. №3. P. 1–5.
5. Петренко В.И. Исследование влияния электродных процессов на технологические характеристики электрохимической обработки никеля, хрома и жаропрочных сплавов на их основе. Автореф. дис. канд. техн. наук. Новочеркасск, 1979.
6. Amirkhanova N.A., Balmasov A.V., Lilin S.A., Pimenova N.I., Saypova V.V. Comparative Characteristics of High – Speed Anodic Dissolution of Prospective Heat – Resistant Nickel – Based Alloys//Surface Eng. Eng. And Apple Electrochem. 1997. № 5. P. 23–27.
7. Дикусар А.И., Иваненков И.А., Саушкин Б.П., Силкин С.А., Юценко С.П. Высокоскоростное анодное растворение жаропрочных хромоникелевых сплавов, содержащих вольфрам и рений. I. Хлоридные растворы // Электронная обработка материалов. 2007. № 1. С. 4–15.
8. Дикусар А.И., Иваненков И.А., Саушкин Б.П., Силкин С.А., Юценко С.П. Высокоскоростное анодное растворение жаропрочных хромоникелевых сплавов, содержащих вольфрам и рений. II. Нитратные растворы // Электронная обработка материалов. 2007. № 3. С. 4–12.
9. Landolt D. Fundamental Aspects of Electropolishing//Electrochim. Acta. 1987. V. 32. № 1. P. 1–11.
10. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Молин А.Н. Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах. Кишинев, 1989.

Поступила 26.10.06

Summary

The comparison of anodic dissolution rates of two heat resistant tungsten (12 % weight) and tungsten and rhenium (8 % W – 6 % Re) alloys in chloride, nitrate and chloride-nitrate (30 g/l NaCl + 120 g/l NaNO₃) electrolytes has been fulfilled. It is shown that excess of critical current density (i_{cr}) depending on hydrodynamic conditions leads to: falling dependence of current efficiency on current density and absence of influence of solution content on dissolution rate. The mechanism of mass transfer, determining dissolution rate and structure of superficial layers at $i > i_{cr}$ is discussed. Data on chemical content of surface layers depending on machining modes are presented. The modes of electrochemical machining (ECM) of parts made of these alloys for achievement of best performance parameters of ECM are offered.