

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. II. 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*

В работе [1] описаны результаты высокоскоростного анодного растворения жаропрочных хромоникелевых сплавов, содержащих вольфрам и рений, в хлоридных растворах. Для обработки вышеуказанных материалов широко применяется электрохимическая размерная обработка (ЭХРО), а электролитами служат нитратные растворы или их смеси с хлоридами [2–4].

Использование нитратных растворов может оказаться целесообразным по ряду причин. Во-первых, катодный процесс в условиях ЭХРО в нитратах может протекать без газовой выделения или с существенным его уменьшением, так как в нитратах катодная реакция выделения газообразного водорода может замещаться на реакцию восстановления нитрат-ионов до продуктов, не образующих газовой фазы, что принципиально важно при использовании малых межэлектродных зазоров, а следовательно, для повышения локализации процесса [2–4]. Во-вторых, для целого ряда металлов и сплавов в нитратных растворах характерна возрастающая зависимость выхода по току от его плотности, что также важно для повышения локализации процессов в условиях ЭХРО [2–4]. Кроме того, при растворении жаропрочных хромоникелевых сплавов, содержащих упрочняющую γ' -фазу, в нитратных и хлоратных электролитах возможна ее дезинтеграция, что снижает энергоемкость процесса электрохимической обработки [5].

Отличительная особенность анодного растворения металлов подгруппы железа (в том числе и никеля) в нитратных растворах – разрушение поверхностных оксидов при высоких плотностях тока и, как следствие, переход при повышении плотности тока от реакции выделения кислорода к реакции анодного растворения [2, 3]. Следствием этого эффекта является возрастающая зависимость выхода по току от плотности тока, что обеспечивает условия повышения локализации процесса ЭХРО этих металлов [2–4].

При высокоскоростном анодном растворении хромоникелевых сплавов в нитратах подобного эффекта не наблюдается [2–5]. Электрохимическое растворение сплавов никеля с вольфрамом в нитратах в сильной степени зависит от концентрации вольфрама в сплаве, и при высокой его концентрации (то есть с образованием твердого раствора вольфрама в никеле, ~ 20–30% W) сплав ведет себя подобно хромоникелевым сплавам, то есть растворяется с высокой скоростью, в то время как при низких концентрациях вольфрама его электрохимические характеристики близки к электрохимическим свойствам чистого никеля [6]. Высокоскоростное растворение хромоникелевых сплавов с рением, а также с вольфрамом, в котором вольфрам частично заменен на рений, в нитратных электролитах ранее не исследовалось. Известно, однако, что в отличие от вольфрама рений при высоких плотностях тока растворяется в нитратах с высокой скоростью, в то время как для вольфрама характерна глубокая пассивность вследствие образования нерастворимого оксида WO_3 [2, 3, 7]. Анодное растворение рения в нитратах при высоких плотностях тока происходит с образованием перренат-иона ReO_4^- [7].

Основной задачей настоящей работы (так же как и [1] применительно к растворению этих сплавов в хлоридах) являлось исследование механизма формирования поверхностных покрывающих слоев при анодном растворении вышеуказанных сплавов в нитратных электролитах в широкой области плотностей тока и их роли в достижении конкретных значений скоростей съема материала при ЭХРО, а также влияния макроскопической неоднородности сплавов в формировании состава и свойств поверхности.

Методика эксперимента

Исследовано анодное растворение двух хромоникелевых сплавов, состав которых приведен в табл. 1. Методика исследования полностью соответствовала описанной в [1], с той лишь разницей, что максимальные плотности тока, достигнутые в настоящей работе, были меньше, чем описанные в [1] ($\sim 30 \text{ A/cm}^2$), а растворение происходило в 2 M NaNO_3 .

Результаты и их обсуждение

Результаты поляризационных измерений. Из результатов гальваностатических поляризационных измерений, представленных на рис. 1 и 2, видно, что: 1) растворение при относительно низких плотностях тока происходит при потенциалах, существенно превышающих потенциалы растворения исследуемых сплавов в хлоридах, то есть при потенциалах так называемого транспассивного растворения; 2) гидродинамика не влияет на скорость растворения вплоть до самых высоких измеренных плотностей тока; 3) в пределах ошибки измерений зависимость плотности тока от потенциала подчиняется тафельской зависимости с наклоном $\sim 100 \text{ мВ/порядок}$ для сплава I (с рением) с учетом корректировки омического падения потенциала между концом капилляра и поверхностью растворения, осуществленной по методике, описанной в [8, с. 54]; 4) тафельский наклон для сплава ЖС-6У, содержащий больше вольфрама, выше, что является косвенным свидетельством того, что частично заряд тратится на окисление поверхности и для сплава ЖС-6У этот вклад больше.

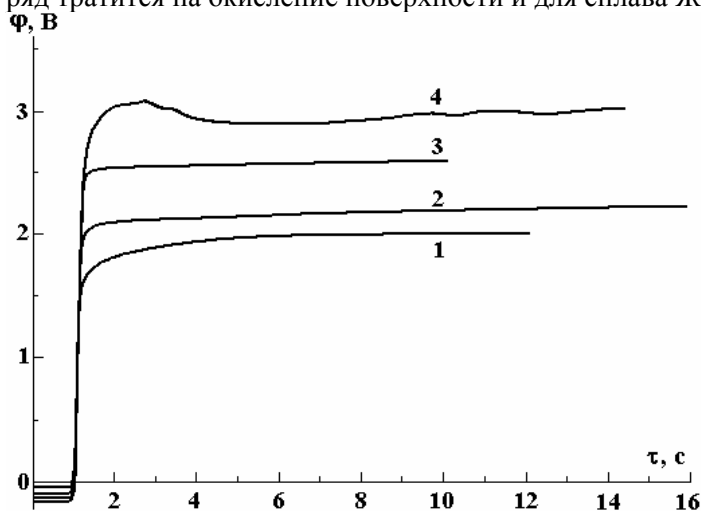


Рис. 1. Типичные зависимости потенциала растворения от времени для сплавов I (1 - 3) и ЖС-6У (4) в 2 M NaNO_3 при плотностях тока (A/cm^2) 1,0 (1); 3,0(2); 5,0(3); 10,0 (4) и скоростях вращения ВДЭ (об/мин) 260 (1, 3); 1260 (2, 4)

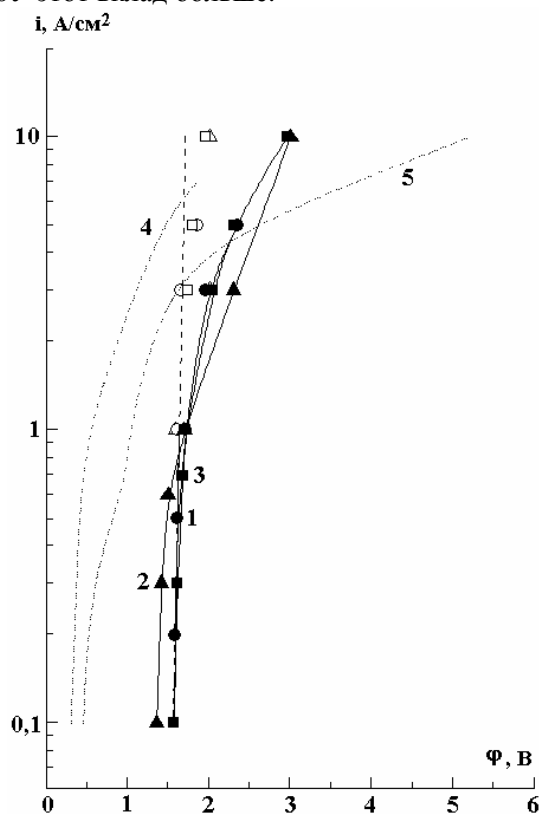


Рис. 2. Гальваностатические поляризационные кривые в 2 M NaNO_3 для сплава I (1, 3), ЖС-6У (2) при скоростях вращения ВДЭ (об/мин) 260 (1); 1260 (2, 3). Пунктирные кривые соответствуют поляризационным кривым для сплава I (4) и ЖС-6У (5) при обработке этих сплавов в 2 M NaCl [1]. Белыми значками показаны значения потенциалов, скорректированные с учетом омической составляющей

Данные EDX-анализа (табл. 1) свидетельствуют о том, что даже в условиях растворения при относительно низких плотностях тока (2 A/cm^2) наблюдается окисление поверхности для обоих материалов. Необходимо также подчеркнуть, что вследствие макроскопической неоднородности сплавов окисленность поверхности была различной на различных ее участках, о чем свидетельствуют результаты локального EDX-анализа (рис. 3). Крестиками на рис. 3 показаны анализируемые области, соответствующие основной, оксидной (обогащенной кислородом) и граничной (обогащенной никелем) фазам (см. также табл. 1 – здесь результаты EDX-анализа относятся к точкам на соответствующих микрофотографиях рис. 3).

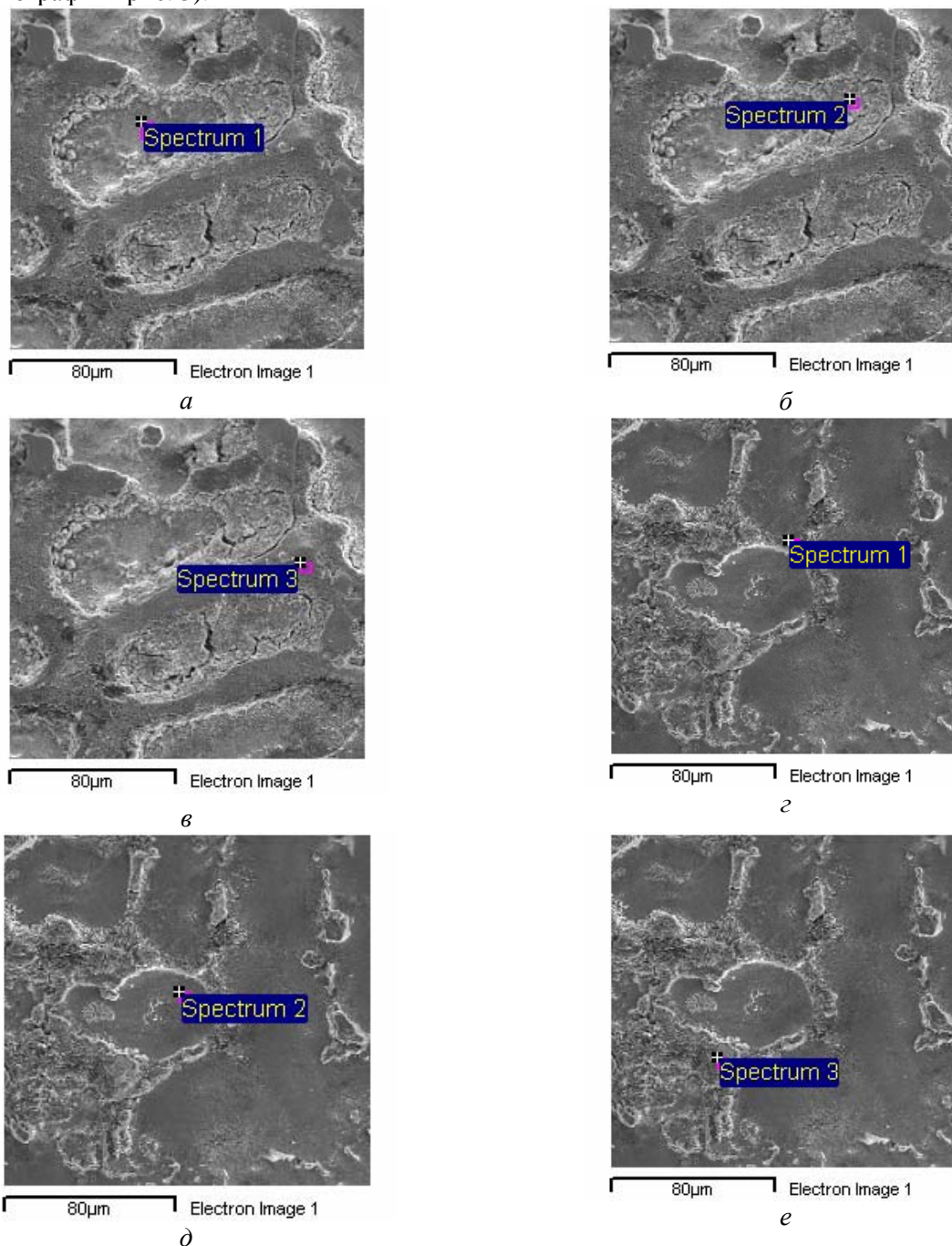


Рис. 3. Микрофотографии (SEM) поверхностей сплавов I (а – в) и ЖС-6У (г – е), полученных после анодного растворения (0,023 А·час) в 2 М NaNO₃ при скорости вращения ВДЭ 1260 об/мин и плотности тока 2 А/см²

Влияние плотности тока и состава сплавов на удельную скорость растворения. Несмотря на то что в нитратном электролите растворение происходит при потенциалах на $\sim 1 \text{ В}$ больше, чем в хлориде, удельная скорость растворения ϵC (ϵ – выход по току, C – электрохимический эквивалент) при $i < i_{cr}$ (i_{cr} – критическая плотность тока, природа которой будет обсуждаться ниже) выше, чем в хлоридном растворе, для обоих исследованных сплавов (рис. 4).

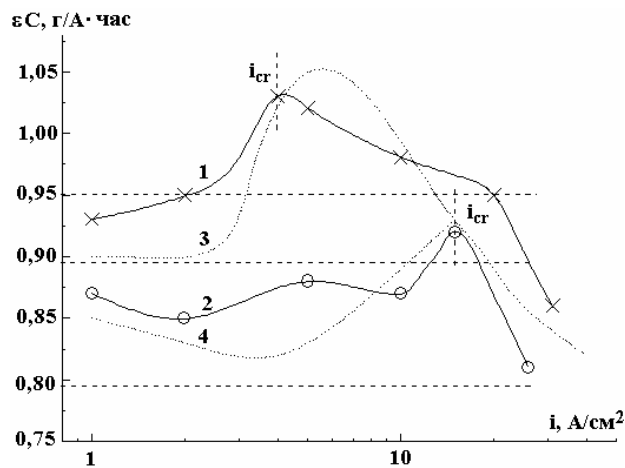


Рис. 4. Зависимость удельной скорости растворения сплава I (1) и ЖС-6У (2) в 2 М NaNO₃ от плотности тока при скорости вращения 1260 об/мин. Пунктирными линиями показаны аналогичные зависимости для сплавов I (3) и ЖС-6У (4), полученные при обработке в 2 М NaCl

Таблица 1. Состав поверхностного слоя после анодного растворения сплавов при $i = 2 \text{ A/cm}^2$ в 2М NaNO₃ (вес. %)

Место изм. рис. 3		Ni	Cr	W	Re	Co	Ti	Al	C	Si	O
		Сплав ЖС-6У									
	Исходный состав	56,5±0,8	9,1±0,7	12,1±2,0	-	9,5±0,4	2,6±0,5	5,5±0,1	4,5±0,6	-	-
δ	Основная фаза	53,1	8,7	14,2	-	9,1	1,8	4,4	4,5	-	3,5
ε	Граничная фаза	49,2	6,6	6,7	-	6,1	2,8	3,2	21,0	-	4,3
e	Фаза, обогащенная Ni (γ)	66,0	3,3	5,5	-	6,9	4,8	6,4	4,4	-	2,8
Сплав I											
	Исходный состав	62,1±0,1	4,8±0,1	7,8±0,5	5,6±0,7	10,1±0,4	-	5,0±0,3	3,7±0,2	0,9±0,1	-
a	Основная фаза	59,4	4,5	9,3	5,2	9,0	-	5,8	3,5	1,0	2,2
в	Граничная фаза	62,9	2,4	9,7	-	7,3	-	7,8	5,9	-	4,0
б	Оксидная фаза	42,6	3,2	22,4	2,7	4,8	-	4,2	4,4	1,6	14,3

При $i > i_{cr}$ (также для двух сплавов) удельная скорость растворения уменьшается с плотностью тока, что характерно и для растворения в хлоридах. В [1] показано, что причина наблюдаемого эффекта связана с интенсивным окислением поверхности.

Кажется очевидным, что более высокая удельная скорость растворения при $i < i_{cr}$ связана с дезинтеграцией γ' -фазы в нитратных растворах – фактом, достаточно хорошо известным для ЭХРО в этих растворах [2–5]. И, несмотря на то что количественно он не может быть подтвержден в данном конкретном случае, поскольку концентрация γ' -фазы в сплавах не определялась, нет никаких оснований исключать такой механизм удаления материала при обработке исследованных сплавов.

Величина $i = i_{cr}$ оценивалась аналогично тому, как она была оценена в [1], но только применительно к нитратным растворам на основе данных работы [9] (см. также [8, с. 86–90]). Проведенная оценка показала, что достижение концентрации насыщения по продуктам растворения основного компонента – никеля в нитратном растворе – наблюдается при концентрации 2 М и скорости вращения 1260 об/мин для сплава I при плотности тока $\sim 4 \text{ A/cm}^2$ (см. рис. 4).

Сравнение экспериментально наблюдаемых значений εC в области, близкой к i_{cr} (аналогичное значение для сплава ЖС-6У наблюдается при $i \approx 15 \text{ A/cm}^2$ (рис. 4)), с рассчитанными с учетом только электрохимического растворения (0,95 и 0,89 г/(А·час) для сплава I и 0,89 и 0,79 г/(А·час) для сплава ЖС-6У в предположении растворения хрома в виде Cr(III) и Cr(VI) соответственно, что представлено горизонтальными штриховыми линиями на рис. 4) показывает, что в области $i \approx i_{cr}$ в обоих случаях имеет место превышение скорости растворения в соответствии с фарадеевской.

Изменение состава поверхностных слоев в процессе обработки. Из результатов, приведенных в табл. 1, видно, что уже при относительно низких плотностях тока идет окисление поверхностного слоя, а наличие макроскопической неоднородности (многофазности) сплава приводит к неоднородности распределения скоростей растворения (рис. 3). Однако в условиях травления при $i \approx i_{cr}$ скорость растворения различных фаз сплава выравнивается, что следует как из данных сканирующей электронной микроскопии (SEM) (рис. 5), так и из результатов анализа поверхности, приведенных в табл. 2 для сплава I. Это обусловлено тем обстоятельством, следующим из приведенных выше оценочных расчетов значения i_{cr} для использованной скорости вращения дискового электрода (ВДЭ), что в этих условиях растворение происходит через солевую поверхностную пленку из продуктов растворения компонентов сплава, существование которой обеспечивает выравнивание скоростей растворения различных фазовых составляющих. Однако достигается эффект выравнивания за счет того, что часть поверхности растворяется в режиме полирования (область «spectrum 2» на рис. 5, б), которая в табл. 2 представлена как «основная фаза», но на другой части поверхности образуется пористый окисленный поверхностный слой (область «spectrum 1» на рис. 5, а, «оксидная фаза» – в табл. 2). Фактически растворение при $i \approx i_{cr}$ происходит в режиме анодного предельного тока, обусловленного солевой пассивацией, что, как правило, приводит к полированию поверхности. Сравнение результатов, приведенных в табл. 1 и 2, показывает, что если и происходит незначительное окисление поверхности, то оно не превышает наблюдаемого при более низких плотностях тока.

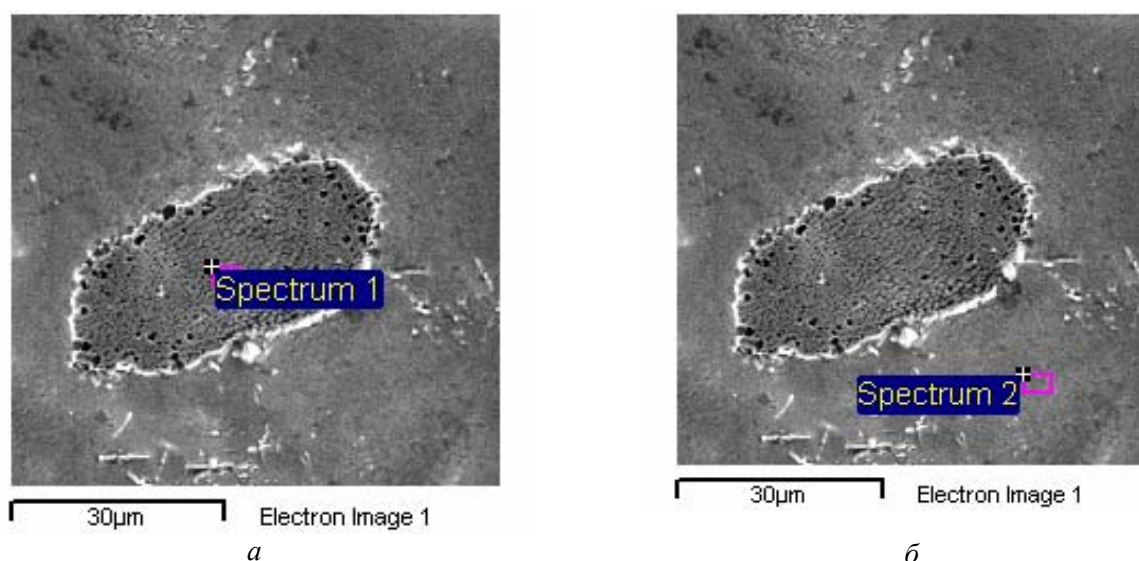


Рис. 5. Микрофотографии (SEM) поверхности сплава I после обработки в 2 М NaNO_3 (0,023 А·час) при плотности тока 5 A/cm^2 и скорости вращения 1260 об/мин. Пояснения в тексте

Величина i_{cr} определяется гидродинамическими условиями и должна смещаться в область более высоких плотностей тока при увеличении скорости потока электролита.

Таблица 2. Состав поверхностного слоя после анодного растворения сплава I при $i = 5 \text{ A/cm}^2$ в 2M NaNO_3 (вес. %)

Место изм. рис.5		Ni	Cr	W	Re	Co	Al	C	Si	O
	Исходный состав	62,1±0,1	4,8±0,1	7,8±0,5	5,6±0,7	10,1±0,4	5,0±0,3	3,7±0,2	0,9±0,1	-
б	Основная фаза	68,8±1,5	4,4±0,5	9,8±1	-	10,1±0,6	7,0±0,6	-	-	-
а	Окисленная фаза	59,2±5,7	2,4±0,3	10,4±2,0	-	7,2±0,7	7,0±1,3	6,2	1,7	6,3±3,0
	Среднее	64	3,4	10,1	-	8,7	7,0	3,1	0,9	3,2

При $i > i_{cr}$ наблюдается существенное окисление поверхности (рис. 6, табл. 3). Следует при этом отметить, что для сплава I оно значительно больше, чем для сплава ЖС-6У. Специальный анализ поверхностных оксидных образований (рис. 6,б, «оксидная фаза» сплава I, табл. 3) показывает, что это практически чистый оксид вольфрама WO_3 , загрязненный оксидами никеля и некоторых легирующих компонентов. По результатам анализа поверхностных образований (см. рис. 6,б, точка анализа – «spectrum 2») они содержат ~ 75 ат. % кислорода, что соответствует оксиду WO_3 . Но и основная поверхность является очень окисленной (~ 50 ат. % кислорода, рис. 5,а).

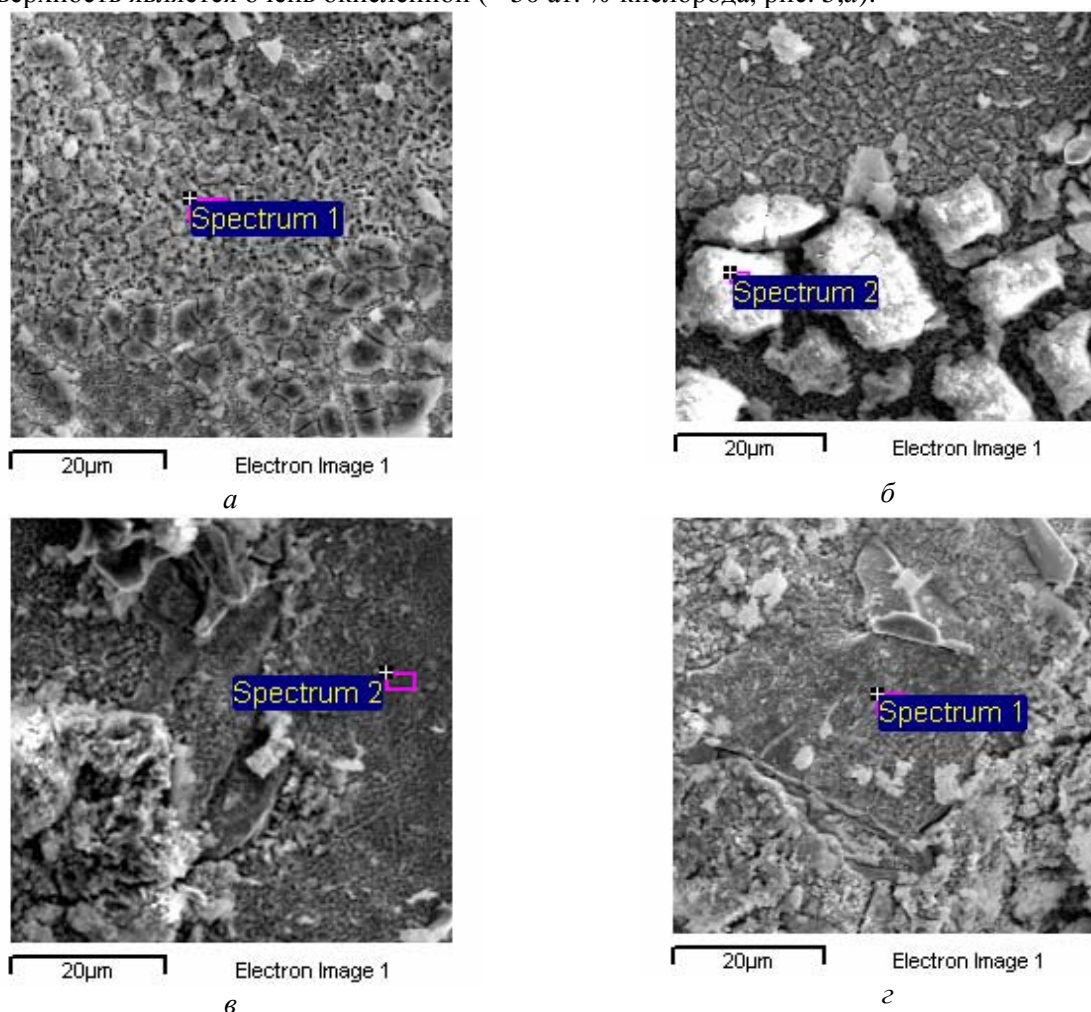


Рис. 6. Микрофотографии (SEM) поверхностей сплава I (а, б) и ЖС-6У (в, г) после обработки в 2M NaNO_3 (0,023 А·час) при плотностях тока (A/cm^2): 29 (а, б) и 24 (в, г)

Таблица 3. Состав поверхностного слоя после анодного растворения сплава I ($i = 29 \text{ A/cm}^2$) и ЖС-6У ($i = 24 \text{ A/cm}^2$) в 2M NaNO_3 (вес. %)

Место изм. рис.б		Ni	Cr	W	Re	Co	Al	Ti	O	дру- гие	
		Сплав I									
<i>в</i>	Основ- ная фаза	33,5±8,0	7,9±0,8	26,9±7,0	4,6±0,7	6,6±1,3	2,1±0,9	-	16,3±1,1	~2,8	
<i>г</i>	Окис- ленная фаза	4,0±0,4	5,3±0,4	50,4±3,8	~2,0	-	-	-	30,3±1,9	~7,0	
		ЖС-6У									
<i>а</i>	Основ- ная фаза	55,1±5,0	5,1±0,9	11,7±4,5	-	6,9±0,5	5,6±0,4	4,7±1,7	9,2±0,2	-	
<i>б</i>	Окис- ленная фаза	39,0	3,2	27,7	-	3,8	3,1	6,1	17,2	-	

Аналогичная картина наблюдается и для сплава ЖС-6У, с той лишь разницей, что окисление поверхности меньше, чем для сплава I. Причин этому, как минимум, две. Первая из них заключается в том, что данные для этого сплава получены при более низкой плотности тока, а вторая следует из того, что эта плотность тока незначительно превышает i_{cr} (то есть область солевой пассивации) для этого сплава (см. рис. 4). При этом наблюдается значительно меньшее снижение εC , обусловленное окислением поверхностного слоя.

Таким образом, даже несмотря на то что в сплавах ЖС-6У значительно более высокая концентрация основного пассивирующего элемента сплава – вольфрама, незначительное превышение величины i_{cr} приводит к существенно меньшей окисленности его поверхности при использованной плотности тока электрохимической обработки.

Из представленных результатов следует важный для практики ЭХРО вывод, заключающийся в том, что электрические и гидродинамические режимы обработки являются (для заданного состава и концентрации электролита) взаимосвязанными и, видимо, оптимальными должны быть условия, соответствующие обработке при плотностях тока, близких к i_{cr} . Они обеспечивают не только максимальную удельную скорость растворения, но и лучшее качество поверхности, а получаемый после обработки состав поверхности практически не отличается от исходного (табл. 2).

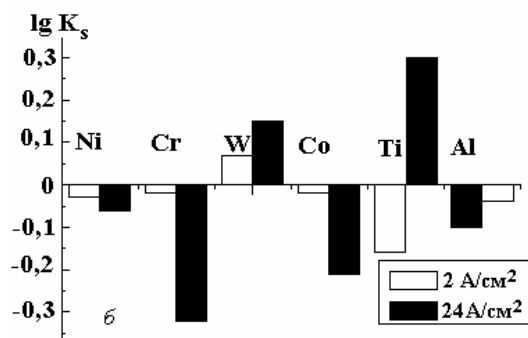
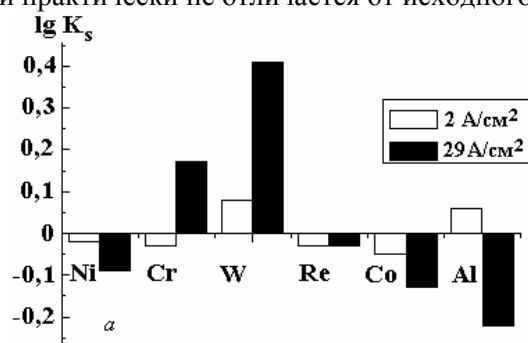


Рис. 7. Диаграмма изменения концентрации компонентов сплава I (а) и ЖС-6У (б) в поверхностном слое после обработки в 2 M NaNO_3 при различных плотностях тока

Данные, приведенные на диаграмме рис. 7 в виде отношения $K_s = \frac{C_s}{C_m}$ (C_s – средняя концентрация элементов в поверхностном слое после обработки, C_m – средняя концентрация в сплаве до обработки), показывают, насколько значительно могут изменяться концентрации легирующих компонентов, особенно при высоких плотностях тока. Это является следствием процесса ее окисления при $i > i_{cr}$.

Скорость обработки. Роль различных электрохимических и неэлектрохимических механизмов, ее определяющих. Проведенный анализ показывает, что в условиях электрохимической обработки при высоких плотностях тока в нитратных электролитах могут иметь место не один (электрохимический), а несколько механизмов, определяющих ее скорость.

1. Электрохимическое растворение компонентов сплава, которое является неоднородным вследствие различия в скоростях растворения различных составляющих.

2. Частичная дезинтеграция фаз (наиболее вероятной является дезинтеграция упрочняющей γ' -фазы).

3. Химическое окисление промежуточных низковалентных частиц (ПНВЧ) окислителем (или компонентами электролита, которые могут играть роль окислителей), приводящее, как в случае с растворением в хлоридах (см. [1]), к аномально высокой скорости растворения в условиях солевой пассивации (см. рис. 4).

4. Окисление поверхности. Наблюдается в тем большей степени, чем плотность тока растворения превышает значения i_{cr} , обусловленные достижением солевой пассивации.

Критические плотности тока определяются гидродинамическими условиями обработки, и чем выше интенсивность потока электролита (гидродинамическая депассивация), тем более высокой может быть оптимальная плотность тока обработки.

Заключение

Исследование электрохимических особенностей высокоскоростного анодного растворения жаропрочных хромоникелевых сплавов, содержащих вольфрам и рений, в нитратном растворе показало, что ионизация компонентов сплава происходит в транспассивной области потенциалов с образованием продуктов растворения в высшей степени окисления. Однако наряду с электрохимическим растворением имеет место целый ряд других механизмов, определяющих общую скорость процесса: химическое окисление ПНВЧ, частичная дезинтеграция упрочняющей γ' -фазы, образование нерастворимых оксидов.

Максимальная скорость обработки достигается в области образования солевой пленки из продуктов растворения (область III на рис. 8). Очевидно, что эта область плотностей тока является оптимальной для ЭХРО исследованных сплавов в нитратах, поскольку: 1) наблюдается возрастающая зависимость выхода по току от плотности тока в области I (рис. 8), что повышает локализирующую способность электролита (см., например, [8, 10]); 2) состав образующегося поверхностного слоя близок к исходному; 3) переход в область III сопровождается существенным изменением состава поверхностного слоя в сравнении с исходным вследствие окисления поверхности.

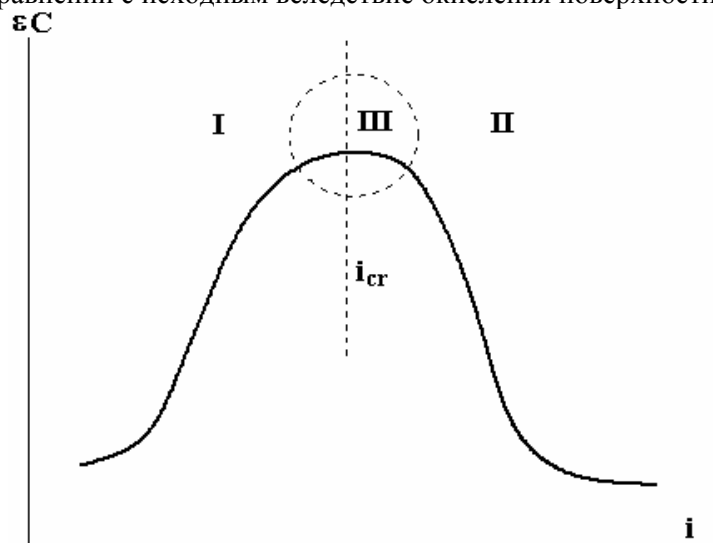


Рис. 8. Схематическая зависимость удельной скорости растворения (выхода по току) от плотности тока при обработке в нитратном растворе. Пояснения в тексте

Повышение плотности тока и, следовательно, скорости обработки при сохранении оптимальных условий ЭХРО должно достигаться интенсификацией гидродинамических режимов электрохимической обработки.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. 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.
3. Давыдов А.Д., Козак Е. Высокоскоростное электрохимическое формообразование. М.: Наука, 1990.
4. Елисеев Ю.С., Крылов В.В., Митрофанов А.А., Саушкин Б.П., Сычков Г.А., Трошин А.Н. Физико-химические методы обработки в производстве газотурбинных двигателей (ред. Б.П. Саушкин). М.: Дрофа. 2002.
5. Петренко В.И., Дикусар А.И., Аржентарь О.А. Влияние концентрации упрочняющей γ' -фазы в жаропрочных хромоникелевых сплавах на скорость их электрохимической обработки в растворах нитратов и хлоратов // Электронная обработка материалов. 1976. № 4. С. 14–19.
6. Давыдов А.Д., Кирияк Е.Н., Рябова А.Н., Кащеев В.Д., Кабанов Б.Н. Влияние вольфрама на высокоскоростное анодное растворение сплавов с никелевой основой // Электронная обработка материалов. 1979. № 5. С. 19–24.
7. Дикусар А.И., Мичукова Н.Ю., Паршутин В.В., Петров Ю.Н. Особенности анодного растворения в нейтральных и щелочных растворах при высоких плотностях тока // ДАН СССР. 1977. Т. 233. № 5. С. 900–902.
8. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Молин А.Н. Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах. Кишинев: Штиинца, 1989.
9. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Молин А.Н., Давыдов А.Д., Высокова Е.А. Массоперенос при интенсивном анодном растворении никеля в нитратном растворе // Электронная обработка материалов. 1987. №1. С. 53–58.
10. Петренко В.И., Дикусар А.И. Факторы, определяющие рассеивающую способность электролитов при электрохимической размерной обработке металлов // Теория и практика электрохимической обработки металлов. Кишинев: Штиинца, 1976. С. 43–64.

Поступила 26.10.06

Summary

Anodic dissolution of two heat-resistant chrome-nickel alloys containing 12 % (weight) of tungsten and 8 % of tungsten with 6 % rhenium in 2 M NaNO₃ solution was investigated using rotating disk electrode at current density up to 30 A/cm². It is shown that anodic dissolution of these alloys occurs in transpassive region of potentials with transition of its components in solution in forms with highest oxidation level. The various mechanisms of alloy dissolution are offered, including: disintegration of hardening phase; chemical oxidation of intermediates by solution components; electrochemical formation of superficial oxide layers. Some modes of electrochemical machining of these alloys with better parameters are offered.