



Пинчук С. И. /д. т. н./, Грещик А. М. /к. х. н./,
Ковзик А. Н. /к. т. н./, Белая Е. В.
ИМетАУ

Влияние электрохимической обработки на физические свойства молибден-рениевой проволоки

Исследованы закономерности электрохимического анодного растворения молибден-рениевого сплава марки МР47-ЗВП. Установлен оптимальный состав электролита и условия электролиза (плотность тока, длительность обработки), обеспечивающие высокопроизводительное удаление поверхностного деформированного слоя проволоки из молибден-рениевого сплава при одновременном сглаживании поверхности. Ил. 6. Библиогр.: 6 назв.

Ключевые слова: молибден-рениевый сплав, анодная электрохимическая обработка, поляризационные измерения, плотность тока

Regularities of electrochemical anodic dissolution of molybdenum perrhenic smelt of the MR47-3VP grade are investigated. Tailored composition of electrolyte and electrolysis conditions (ampere density, machining time) is defined. They provide high-productive removal of surface distorted ply of the wire from molybdenum perrhenic smelt at simultaneous planarization.

Keywords: molybdenum perrhenic smelt, anode electrochemical processing, polarization measurements, ampere density

Молибден-рениевый сплав, обладающий рядом уникальных и ценных свойств (высокая прочность при статических и динамических нагрузках, в том числе при повышенных температурах, сочетающаяся с высокой пластичностью, высокие упругие характеристики, антимагнитность, коррозионная стойкость и др.) эффективно используется как конструкционный материал в различных областях техники, в том числе таких как авиация, ракетостроение, ядерная энергетика [1, 2].

Особый интерес представляет молибден-рениевый сплав при использовании его в качестве упрочнителя высокотемпературных матриц в жаропрочных композиционных материалах. Упрочнителем выступает микропроволока из этого сплава, получаемая методом волочения. Однако, кристаллическая структура проволоки после многократного холодного волочения характеризуется высокой степенью искаженности, особенно в приповерхностном слое. Данная повышенная дефектность структуры материала после холодной деформации может быть существенно уменьшена путем снятия поверхностного слоя.

Одним из эффективных способов такой обработки есть анодное электрохимическое растворение, осуществляемое при комнатной температуре, что не сопровождается структурными изменениями материала [3].

Целью данной работы является исследование возможности высокопроизводительной и

эффективной анодной электрохимической обработки проволоки из молибден-рениевого сплава для придания ей необходимых поверхностных свойств и повышения удельных прочностных характеристик.

Общие закономерности анодного электрохимического поведения сплава определяются свойствами входящих в него компонентов. Имеющиеся в литературе сведения по анодному растворению рения относятся к области низких плотностей тока [4]. В то же время, согласно рекомендациям работы [5], высокопроизводительную и качественную анодную обработку молибдена можно осуществлять в концентрированных растворах серной кислоты при высоких плотностях тока. В настоящей работе исследована возможность использования кислых электролитов для обработки молибден-рениевого сплава.

На рис. 1 представлены потенциодинамические кривые поляризации молибден-рениевого сплава марки МР47-ЗВП в растворах серной кислоты различной концентрации.

Анализ полученных зависимостей показывает, что растворение сплава во всех исследованных растворах кислоты характеризуется наличием трех областей на потенциодинамической кривой (активное растворение, пассивное и трансактивное состояния).

Растворение сплава начинается при потенциалах 450-480 мВ, которые незначительно смещаются в анодную сторону с увеличением концентрации кислоты. В то же время величина макси-

мального тока в области активного растворения существенно уменьшается с увеличением концентрации кислоты. Оба эти факта хорошо согласуются с представлениями возрастания пассивирующих свойств кислоты с увеличением ее концентрации. При всех концентрациях растворов на кривых наблюдается пассивная область. Однако, величина тока, соответствующего пассивному состоянию сплава, существенно уменьшается с увеличением концентрации кислоты. Наличие предельного тока и изменение его величины в зависимости от концентрации кислоты объясняются диффузионными ограничениями процесса, связанными с образованием в приэлектродном пространстве вязкой пленки, которая состоит из пересыщенного продуктами анодного растворения раствора электролита. Такое состояние приэлектродного слоя, как правило, обеспечивает анодное растворение металла в условиях сглаживания поверхности при относительно невысоких потерях металла [5]. Более детальный анализ хода анодных кривых и состояние поверхности образцов после снятия поляризационных кривых показал, что оптимальной концентрацией для обработки сплава может быть 30-40 %-ная H_2SO_4 . При более низких концентрациях, несмотря на высокие токи анодного растворения, проявляется кристаллографическая неоднородность сплава в виде мелких ямок травления обработанной поверхности, т. е. качество ее ухудшается. Более высокие концентрации кислоты (> 40 %) вызывают резкое снижение предельного тока поляризации, что можно объяснить возрастанием пассивирующих свойств электролита.

Таким образом, по результатам поляризационных исследований можно сделать заключение, что 30 %-ный раствор серной кислоты может быть использован в качестве высокопроизводительного и достаточно эффективного электролита, который обеспечит высокую скорость анодного растворения сплава при максимальном сглаживании его поверхности.

Результаты исследования влияния плотности анодного тока на основные параметры процесса электрохимической обработки поверхности молибден-рениевой проволоки диаметром 300 мкм в 30 %-ном растворе серной кислоты представлены на рис. 2, 3.

Согласно полученным данным, с увеличением плотности анодного тока в пределах 300-600 A/dm^2 закономерно увеличивается скорость растворения Мо-Ре сплава, оцениваемая по удельной потере массы образцов. Соответственно интенсивнее уменьшается диаметр проволоочных образцов с возрастанием плотности тока при обработке в течение 10 секунд.

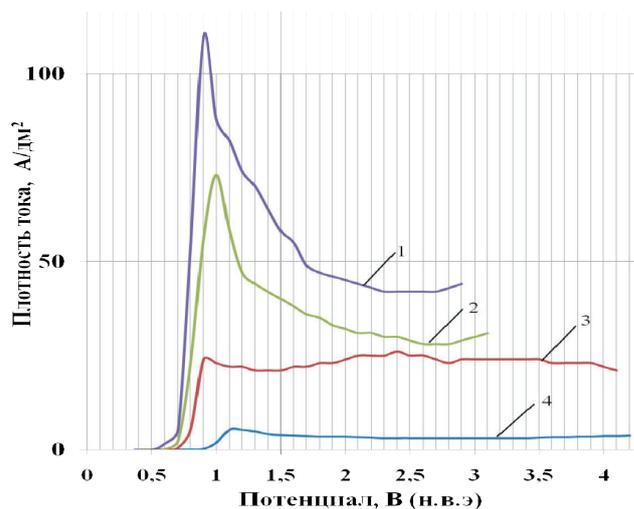


Рис. 1. Кривые анодной поляризации Мо-Ре сплава в растворах серной кислоты концентраций, %:

1 - 20; 2 - 40; 3 - 60; 4 - 80

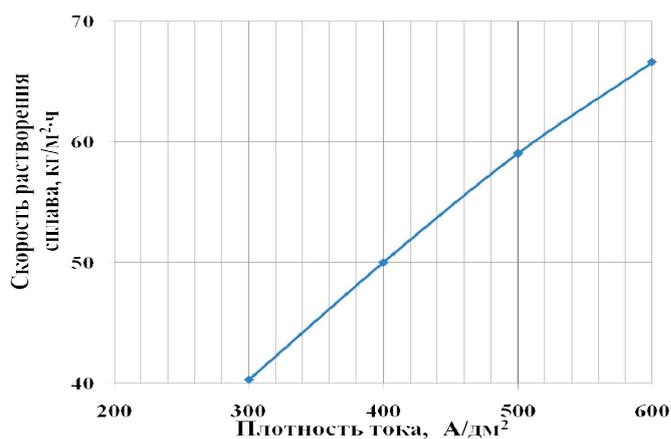


Рис. 2. Зависимость скорости растворения Мо-Ре сплава от плотности тока при электрохимической обработке в 30 %-ном растворе H_2SO_4

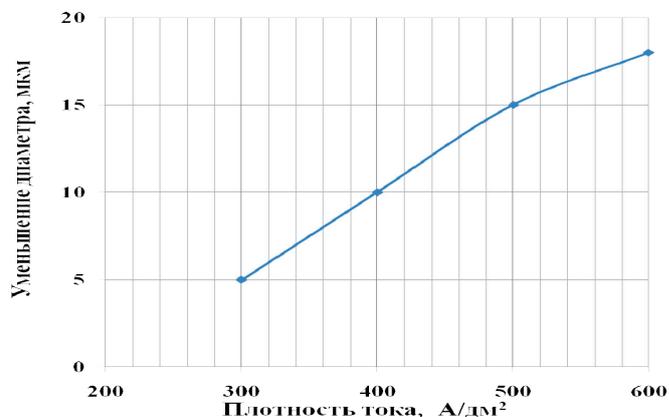


Рис. 3. Уменьшение диаметра проволоки за 10 секунд обработки в 30 %-ном растворе H_2SO_4 при различных плотностях тока

Визуальный анализ состояния поверхности образцов, обработанных при различных плотностях анодного тока, показал, что максимальный эффект сглаживания наблюдается при плотности тока около 500 А/дм². При более высоких плотностях тока на обработанной поверхности появляются очаги травления, что, скорее всего, связано с процессом выделения кислорода.

Анализ состояния поверхности образцов после их обработки при плотностях тока 500 А/дм² в течение различного времени показал, что эффект сглаживания наблюдается уже после обработки образца в течение 5 секунд. После 10 секунд состояние поверхности (блеск, однородность отражения света) практически не изменяется. Следовательно, длительность качественной и высокопроизводительной обработки проволоки из молибден-ренийевого сплава в 30 %-ной серной кислоте при плотности тока 500 А/дм² должна составлять 5-10 секунд.

При использовании молибден-рениевой проволоки в качестве упрочнителя при создании жаропрочных композиционных материалов помимо очистки и сглаживания ее поверхности может быть поставлена задача удаления поверхностного дефектного слоя на контролируемую глубину. Были выполнены исследования по влиянию продолжительности электролиза на скорость растворения, на изменение диаметра проволоки и на состояние ее поверхности. Полученные данные представлены на рис. 4, 5.

Анализ полученных данных показывает, что скорость растворения сплава экспоненциально уменьшается по мере увеличения длительности обработки. Такое изменение скорости процесса можно связать с образованием на поверхно-

сти образца вязкого слоя раствора, насыщенного продуктами электролиза. Данный слой имеет характерный темный цвет и легко удаляется с поверхности при незначительном механическом воздействии под струей воды.

Установившееся постоянное значение скорости растворения сплава после 35-40 секунд, очевидно, соответствует равенству скоростей образования и растворения этого слоя. Диаметр проволоки уменьшается по мере увеличения длительности обработки практически пропорционально. Особо следует отметить, что состояние поверхности образца практически не зависит от длительности обработки, сохраняется гладкость, равномерный блеск поверхности, что свидетельствует об отсутствии локального травления. Таким образом, процесс растворения протекает со сглаживающим эффектом.

Зависимость изменения диаметра проволоки по мере увеличения продолжительности электролиза может быть использована при необходимости уменьшения диаметра на заданную величину.

Важной технологической характеристикой является длительность работоспособности электролита без корректирования его состава. Изменение работоспособности связано с накоплением продуктов растворения и их влиянием на физико-химические свойства раствора (плотность, вязкость, электропроводность), а также с выработыванием агрессивных компонентов в электролите. Результаты оценки работоспособности электролита представлены на рис. 6.

Исследование показало, что активность электролита резко снижается, что проявилось в увеличении времени для качественной обработки образцов Mo-Re сплава, после 3-х часов рабо-

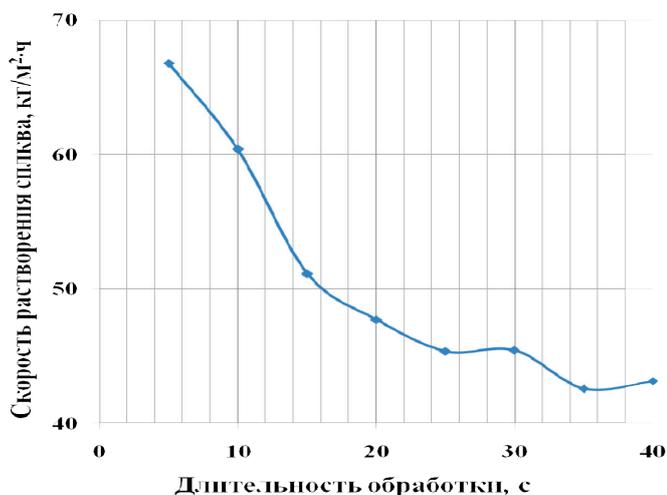


Рис. 4. Изменение скорости растворения сплава при увеличении длительности обработки при плотности тока 500 А/дм²

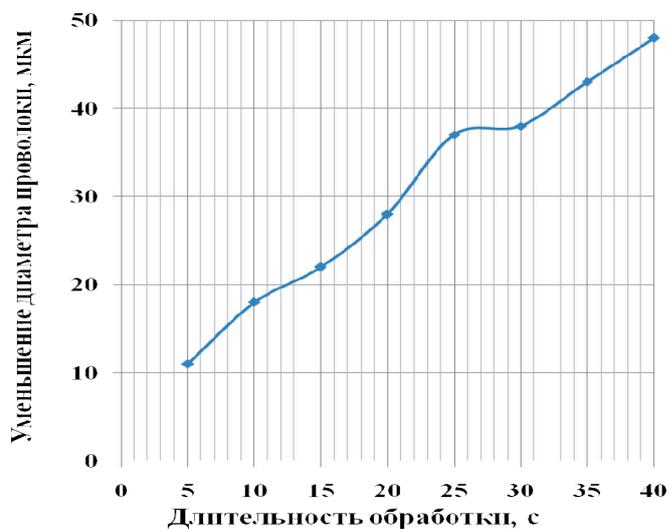


Рис. 5. Уменьшение диаметра проволоки при увеличении длительности обработки при плотности тока 500 А/дм²

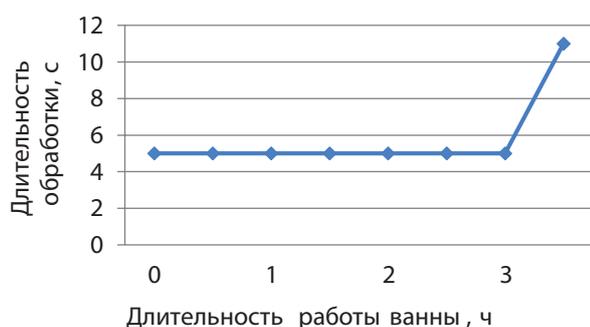


Рис. 6. Зависимость длительности эффективной обработки Мо-Re сплава от продолжительности работы электролизера

ты электролизера объемом 50 мл при силе тока 5 А. Последнее соответствует удельному количеству электричества – около 300 А·ч/л. Расчет эффективности процесса обработки молибден-рениевой проволоки диаметром 300 мкм по методике, изложенной в [6], показал, что в 10 л электролита при плотности тока 500 А/дм² может быть обработано более 40 км материала.

Выводы

1. Определены электрохимические характеристики анодного поведения молибден-рениевого сплава в кислом электролите. В качестве высокоэффективного электролита для обработки сплава рекомендован раствор 30 %-ной H₂SO₄.

2. Выполнены исследования по влиянию плотности анодного тока и длительности обработки на скорость растворения Мо-Re сплава и состояние его поверхности. Установлена оптимальная плотность тока 500 А/дм² и длительность обработки 5-10 секунд в 30 %-ной H₂SO₄, обеспечивающие высокопроизводительное уда-

ление поверхностного слоя материала с одновременным сглаживанием поверхности.

3. Установлено влияние продолжительности электролиза на скорость растворения Мо-Re сплава и уменьшение диаметра проволоочного образца при оптимальной плотности тока 500 А/дм².

Установленные зависимости могут быть использованы для регулирования диаметра проволоки, в том числе при необходимости его уменьшения.

Библиографический список

1. Савицкий Е. М., Тылкина М. А., Поварова К. Б. Сплавы рения. – М.: Наука, 1965. – 335 с.
2. Тимофеева З. А., Петрова Т. Г., Чекунова Т. А. В кн. Рений в новой технике. – М.: Наука, 1970. – С. 33.
3. Левин А. И. Теоретические основы электрохимии. – М.: Metallurgy, 1972. – С. 421-426.
4. Паршутин В. В., Мичукова Н. Ю., Мочалова Г. П., Жданова Л. Л. Влияние условий электрохимической обработки на морфологию поверхности рениевых сплавов // Физико-химические свойства сплавов рения / М.: Наука, 1979. – С. 117-124.
5. Грилихес С. Я. Электрохимическое и химическое полирование. – Л.: Машиностроение, 1987. – 232 с.
6. Пинчук С. И. Исследование закономерностей катодного восстановления железа из отработанных травильных растворов // С. И. Пинчук, А. М. Грещик, Е. В. Белая, А. Н. Ковзик // Metallurg. и горноруд. пром-сть. – 2010. – № 6. – С. 72-73.

Поступила 27.11.2014

