

Н. А. Амирханова, П. А. Белов, А. В. Ганеев

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ ВОЛЬФРАМА НА ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ В СРАВНЕНИИ С КРУПНОЗЕРНИСТЫМ СОСТОЯНИЕМ

Исследованы закономерности высокоскоростного анодного растворения ультра мелкозернистого и крупнозернистого вольфрама применительно к ЭХРО. Определены выходные параметры ЭХО: линейная скорость растворения, выход по току, коэффициент локализации и высота микронеровностей для крупнозернистого и мелкозернистого состояний вольфрама. УМЗ вольфрама; выходные параметры ЭХРО УМЗ вольфрама

Известно, что вольфрам (W) является тугоплавким металлом, поэтому он широко применяется в электронике, аэрокосмическом приборостроении, химическом машиностроении и ряде других отраслей промышленности [1, 4, 5]. В ряде случаев необходимо увеличить пластичность вольфрама, наиболее эффективный метод – РКУ (равноканальное угловое) прессование, где реализуется деформация массивных образцов простым сдвигом. При такой деформации изменение поперечного сечения образцов не происходит, что создает возможность для их повторного деформирования,

УМЗ (ультрамелкозернистая) структура вольфрама получалась путём интенсивной пластической деформации крупнозернистого образца методом РКУ прессования: восемь проходов по маршруту С [9], при этом размер зерен составил 15 мкм для УМЗ образца и 150 мкм для КЗ (крупнозернистого). Вольфрам в УМЗ состоянии имеет большее количество дефектов структуры и большую протяженность границ зерен в сравнении с крупнозернистым образцом.

Известно, что вольфрам ионизируется в растворах щелочей [3, 6, 7, 8], поэтому высокоскоростное растворение W в КЗ и УМЗ состояниях изучалось в растворах NaOH с различными концентрациями и в составном электролите NaOH+NaNO₃. Исследование высокоскоростного растворения потенциодинамическим методом на вращающемся электроде показало, что чем меньше величина зерна, тем выше токи поляризации в области предельных токов, что связано с большим количеством дефектов структуры в УМЗ образце [10]. При поляризации в комбинационном электролите в транспассивной области происходит 25-кратное уменьшение плотности тока, особенно для УМЗ образца.

Для суждения об электрохимической обрабатываемости вольфрама в КЗ и УМЗ состояниях определялись объемные и линейные скорости растворения, выход по току, коэффициент локализации и высота микронеровностей, Изучалась микроструктура W как в КЗ так и УМЗ состояниях. Рабочие среды – растворы щелочи NaOH 3 %, 7 %, 10 % и комбинированные электролиты следующего состава: 3 % NaOH + 8 % NaNO₃, 5 % NaOH + 8 % NaNO₃. Результаты исследования позволили выявить следующие закономерности: W в УМЗ состоянии при использовании растворов щелочей ионизируется в 1,6 раза с более высокими значениями линейной скорости растворения, чем в КЗ состоянии (рис. 1), что обусловлено особенностями структуры УМЗ вольфрама: большим количеством дефектов на единицу объема и большей протяженностью границ зерен.

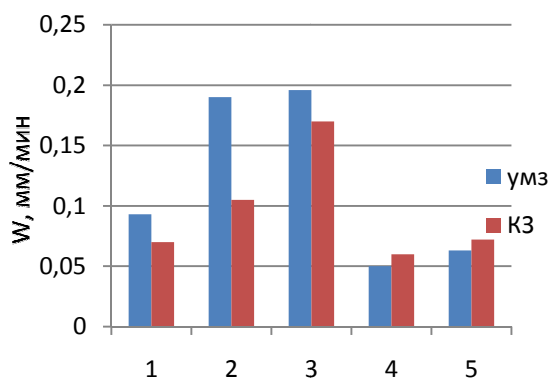


Рис. 1. Линейные скорости растворения (W, мм/мин) УМЗ и КЗ W в различных электролитах: 1 – 3 % NaOH; 2 – 5 % NaOH; 3 – 7 % NaOH; 4 – 3 % NaOH + 8 % NaNO₃; 5 – 5 % NaOH + 8 % NaNO₃

Обратная картина наблюдается при ЭХО W в электролитах NaNO₃ с добавлением щёлочи

(рис. 1). Выявлено, что вследствие пассивации УМЗ структура ионизируется с меньшими скоростями, чем КЗ, так как ионизация происходит в транспассивной области. Скорость растворения УМЗ структуры в 1,2 раза меньше скорости растворения КЗ структуры в растворе 5 % NaOH + 8 % NaNO₃.

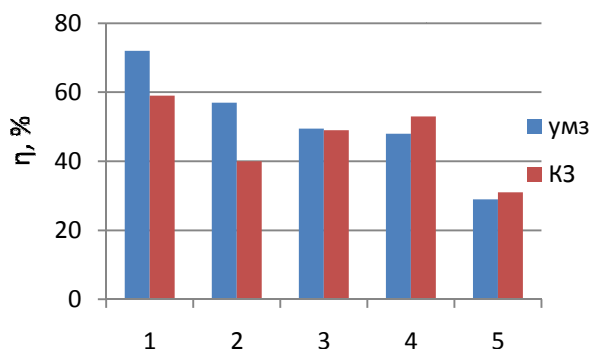


Рис. 2. Выход по току для КЗ и УМЗ W в различных электролитах: 1 – 3 % NaOH; 2 – 5 % NaOH; 3 – 7 % NaOH; 4 – 3 % NaOH + 8 % NaNO₃; 5 – 5 % NaOH + 8 % NaNO₃

Как видно из рис. 2, выход по току зависит от структуры сплава и природы электролита. Выявлено, что выход по току для вольфрама в УМЗ состоянии при электрохимической обработке в электролитах NaOH (3 %) и NaOH (7 %) составляет соответственно 71 % и 55 %, а выход по току W в КЗ состоянии составил 57 % и 39 %. Показано, что при ЭХО в 10 % NaOH различие в величинах выхода по току для УМЗ и КЗ образцов значительно меньше. В составных электролитах выход по току несколько ниже для УМЗ образцов, чем для КЗ, что обусловлено тем, что вольфрам в УМЗ состоянии пассивируется в большей степени. Для суждения о точности обработки определялся коэффициент локализации для различных электролитов (рис. 3).

При ионизации вольфрама в растворах NaOH коэффициент локализации выше единицы как для КЗ, так и для УМЗ состояния, однако, при ионизации УМЗ вольфрама в электролите 7 % NaOH, коэффициент локализации в 1,2 раза выше, чем для КЗ. При использовании составных электролитов выявлено, что на коэффициент локализации оказывает влияние в значительной мере структура металла: так, коэффициент локализации в электролите 3 % NaOH + 8 % NaNO₃ для УМЗ вольфрама в 1,4 раза выше, чем для КЗ.

В целом можно сделать общее заключение, что коэффициент локализации в исследуемых электролитах выше для УМЗ вольфрама вслед-

ствие того, что УМЗ вольфрам пассивируется в большей степени, чем КЗ, то есть точность обработки во всех рассмотренных электролитах больше для вольфрама в УМЗ состоянии.

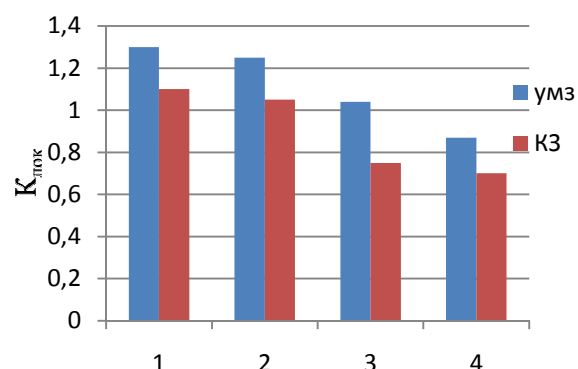


Рис. 3. Коэффициент локализации при ионизации вольфрама в КЗ и УМЗ состоянии в исследуемых растворах электролитов: 1 – 3 % NaOH; 2 – 7 % NaOH; 3 – 3 % NaOH + 8 % NaNO₃; 4 – 5 % NaOH + 8 % NaNO₃

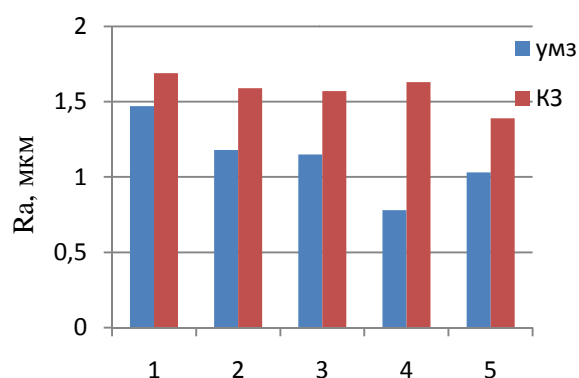


Рис. 4. Высота микронеровностей поверхности образца при обработке в различных электролитах: 1 – 3 % NaOH; 2 – 5 % NaOH; 3 – 7 % NaOH; 4 – 3 % NaOH + 8 % NaNO₃; 5 – 5 % NaOH + 8 % NaNO₃

Интересно рассмотреть влияние структуры и природы электролита на качество поверхности (рис. 4). Выявлено, что после ЭХО УМЗ структуре соответствует поверхность с более низкими высотами микронеровностей, чем для КЗ структуры. После ЭХО в электролитах 7 % и 10 % NaOH УМЗ вольфрам имеет высоту микронеровностей в 1,2 и 1,3 раза меньшую, чем для КЗ вольфрама. В большей мере влияние УМЗ структуры вольфрама сказывается на значениях высот микронеровностей при поляризации в составных электролитах.

В составных электролитах поверхность УМЗ W характеризуется значительно меньшей высотой микронеровностей, в 2,1 раза, чем W в КЗ состоянии.

Таким образом, выявлены особенности высокоскоростного анодного растворения вольфрама в УМЗ состоянии по сравнению с КЗ в зависимости от природы электролита. В активирующих и пассивирующих электролитах ионизация вольфрама в КЗ и УМЗ состояниях происходила по-разному.

В активирующих электролитах (NaOH) УМЗ вольфрам растворяется с большими скоростями, чем W в КЗ состоянии. В составных электролитах (NaOH + NaNO₃) скорость ионизации вольфрама в КЗ и УМЗ состояниях значительно ниже, чем при ионизации вольфрама в щелочных электролитах.

Аналогичная картина влияния природы электролита и структуры материала прослеживается при рассмотрении величин выхода по току. В растворах NaOH значения выхода по току выше в УМЗ состоянии, чем значения в КЗ состоянии. В составных электролитах наблюдается обратная картина.

Выявлено, что точность обработки ($K_{\text{лок}}$) выше для вольфрама в УМЗ состоянии, чем в КЗ, так как вольфрам в УМЗ состоянии пассивируется в большей степени, чем в КЗ.

Показано значительное снижение высот микронеровностей для УМЗ материалов, что обусловлено образованием на поверхности более равномерной пассивной пленки, чем на КЗ образце.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Раковский В. С.** Основы производства твердых сплавов. М.: Металлургиздат. 1960. 232 с.
2. **Сегал В. М.** Процессы пластического структурообразования металлов. Минск: Навука I тэхшка, 1994.
3. **Зеликман А. Н.** Вольфрам М.: Металлургия. 1987. 272с.
4. **Паршутин В. В.** Электрохимическая размерная обработка спеченных твердых сплавов. Кишинев: Штиинца, 1987. 230 с.
5. **Перельман Ф. М.** Молибден и вольфрам. М.: Наука, 1968.
6. **Атанасянц А. Г.** Анодное поведение металлов. М.: Высш. шк. 1989. 151 с.
7. **Давыдов А. Д.** Предельные токи электрохимического растворения вольфрама и молибдена в щелочи // Электрохимия. 1980. Т. 16. № 2. С. 192–196.
8. **Дикусар А. И.** О механизме ограничений при растворении вольфрама в щелочных растворах // Электрохимия. 1980. Т. 16. С. 1553–1557.
9. **Валиев Р. З., Александров И. В.** Объемные наноструктурные металлические материалы. М.: Академкнига. 2007. 400 с.
10. **Амирханова Н. А., Белов П. А.** Исследование влияния размера зерна вольфрама при высокоскоростном анодном растворении применительно к ЭХРО // Современные проблемы в технологии машиностроения: Всеросс. научно-практич. конф.: Сб. тр. Новосибирск: НГТУ, 2009. С. 276–278.

ОБ АВТОРАХ

Амирханова Наиля Анваровна, проф. каф. общей химии, засл. деятель науки РБ, засл. химик РБ. Д-р техн. наук в обл. исследования законов высокоскоростного растворения бинарных и многокомпонентных сплавов.

Белов Павел Андреевич, асп. той же каф. Дипл. инженер по биомедицинским аппаратам и системам (УГАТУ, 2008). Иссл. в обл. коррозионной стойкости металлов и наноматериалов.

Ганеев Артур Равилевич, асп. каф. нанотехнологий. Дипл. специалист по материаловедению (УГАТУ, 2003). Иссл. в обл. структуры металлических наноматериалов.