

Исследование режимов высокоскоростного анодного растворения деталей из магнитных сплавов

В.В. Глебов

Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону

Аннотация: Представлены результаты исследований электрохимической обработки (ЭХО) магнитных сплавов альнико и Х25К15. Отмечены проблемы традиционных механических методов обработки, использующих режущие инструменты. Показана целесообразность использования NaNO_3 электролитов в высокоскоростном анодном растворении деталей из магнитных сплавов. Установлено влияние химического и фазового состава магнитных сплавов на рельеф поверхности после ЭХО в нитратных водных электролитах. Полученные результаты экспериментальных исследований позволяют регулировать параметры технологического процесса ЭХО деталей с заданной точностью и скоростью.

Ключевые слова: высокоскоростное анодное травление, магниты литые постоянные, альнико, электрохимическая обработка (ЭХО), шероховатость поверхности, выход по току, электрохимическое маркирование

Введение

Свойства материалов, используемых для изготовления постоянных магнитов, оказывают существенное влияние на конструкцию и характеристики различных электронных и механических устройств, применяемых в РЭА, машиностроении, аэрокосмической, медицинской, бытовой и другой технике. К концу прошлого века наиболее массовое производство получили магниты литые постоянные (МЛП) из магнитотвердых сплавов типа ЮНД (AlNi), ЮНДК (Alnico), Fe-Co-Cr и Mn-Al-S. В настоящее время удельный выпуск таких магнитов сокращается, в основном из-за увеличения доли магнитов из сплавов с редкоземельными компонентами Nd-Fe-B, Sm-Co и др., обладающих большей магнитной энергией. В 1983 г. мировое производство неодимовых магнитов составило 1 т, в 2001 г. – 12850 т, а в 2012 г. - 60 000 т. [1 - 3].

Однако отличительные особенности сплавов типа альнико, касающиеся стабильности магнитных свойств, в том числе и термостабильности в широком интервале, их сравнительная дешевизна, отлаженная технология

производства и возможности целенаправленного улучшения и модифицирования их магнитных и эксплуатационных свойств при помощи легирующих добавок оставляют для таких МЛП надёжную нишу применения [4 - 5].

Еще одним фактором, ограничивающим возможность более широкого применения сложнопрофильных деталей из МЛП, в том числе и на основе Nd-Fe-B, являются проблемы их механо- и лезвийной обработки, отсутствие ковкости, склонность твердых литых сплавов к разламыванию и скалыванию. По этой причине до 30 - 40% ценного сырья теряется с отходами, значительную часть которых составляют шлифовальные отходы [1, 3, 6 - 7]. Производители вынуждены зачастую для изготовления сложнопрофильных деталей вместо обработки отливок использовать технологию порошковой металлургии. Магнитные и механические свойства таких деталей хуже, чем у литых деталей. В меньшей степени это касается некоторых деформируемых сплавов системы Fe-Co-Cr, которые по магнитным характеристикам во многом аналогичны ЮН14ДК24Т2 и др. (Альнико 5-7).

Альтернативой лезвийной обработке твердых и хрупких сплавов являются электрофизические, электрохимические и комбинированные методы обработки [6, 8]. Настоящая работа посвящена описанию результатов исследования ЭХРО МЛП в нитратном электролите и определению режимов прецизионной ЭХО магнитных деталей.

Методика эксперимента

Исследованиям влияния плотности технологического тока на качество ЭХО подвергались магнитные сплавы ЮНД4, ЮН14ДК24Т2, ЮНДК35Т5 и Х25К15, химический состав которых приведен в табл. Обработка велась в электролизере с неподвижными электродами, по типичной технологии электрохимического маркирования [6, 9 - 11].

Электроды устанавливались плоскопараллельно на расстоянии 0,7 мм. Для проведения сравнительных анализов площадь обрабатываемой поверхности для всех отливок составляла 1,13 см² (15 × 7,5 мм), время обработки - 10 с. Прокачка в объеме 85 см³/с 10%-ного водного раствора NaNO₃ с удельной электропроводностью 8,52 Ом⁻¹м⁻¹ насосной станцией Pedrollo JCRm/1A-CL 24 обеспечивала начальную скорость протекания электролита в межэлектродном зазоре (МЭЗ) равную 16 м/с. Образцы взвешивались до и после эксперимента на лабораторных весах ВЛДП-100 г с ценой деления 0,05 мг для определения выхода по току. Высоту микронеровностей и глубину съема измеряли профилографом-профилометром М-201, качество и форма обрабатываемой поверхности исследовались с помощью микроскопа ММУ-ЗУ-4.2.

Таблица

Химический состав обрабатываемых МЛП

Марка сплава	Химический состав (основные компоненты), %							
	Ni	Co	Cr	Al	Cu	Ti	другие элементы	Fe
ЮНД 4	24,0-25,0	-		13,0-14,0	3,0-4,0	0,2-0,3	менее 1,0	Основа
ЮН14ДК24Т2	14,0-15,0	23,5-24,5		8,0-9,0	3,0-4,0	1,5-2,0	-"-	
ЮНДК35Т5	14,0-14,5	34,5-35,5		6,8-7,2	3,3-3,7	5,0-5,5	-"-	
X25K15		14-15	25-26	0-1,0			1,0-3,0 Si, Nb, и др.	

Результаты исследований и их обсуждение

МЛП получают в результате дисперсионного твердения с образованием наноструктурных доменов с размерами 50 – 100 нм. Компоненты исследуемых сплавов имеют различные электрохимические эквиваленты, и каждая фазовая составляющая характеризуется собственной скоростью

растворения, зависящей от потенциала смещения, морфологии обрабатываемой поверхности, анионного состава электролита и состояния прианодного слоя [12 - 15].

При положительном смещении анодного потенциала от равновесного сначала будет растворяться только одна фаза сплава, другие же фазы могут вообще или почти не растворяться. Наиболее электроотрицательным компонентом исследуемых сплавов является алюминий, гидроксиды которого легко удаляются проточным электролитом. При низкой скорости потока электролита возможно образование оксидной пленки. Менее электроотрицательные элементы сплава (Fe, Ni, Co и др.) в нитратном электролите также могут образовывать гидроксиды или оксиды по общей схеме:



При дальнейшем увеличении напряжения происходит выравнивание скоростей травления, поэтому для повышения качества обработки следует подобрать такое соотношение в скоростях растворения, которое бы обеспечивало равномерный съём всех компонентов сплава. Выравнивание скоростей растворения обусловлено тем, что оно происходит через образующую пленку солевых и оксидных продуктов и перераспределению плотности тока между структурными микрообластями различных фазовых составов.

Проведенные исследования показали, что качество обработанной поверхности и производительность ЭХО для всех МЛП зависят от плотности тока. При увеличении плотности анодного тока линейная скорость съема поверхности сплава увеличивается (рис. 1).

Как и для ЭХО чистых металлов, шероховатость поверхности обработанной поверхности деталей из МЛП с увеличением плотности тока уменьшается (рис. 2), однако при дальнейшем увеличении (более 12 А/см²)

для сплава ЮНДК35Т5 и, особенно, для сплава ЮНД4, уменьшение высоты микронеровностей переходит в увеличение, что, видимо, связано с большим количеством дефектов и большой протяженностью границ зерен. Просмотр поверхности показывает, что структура МЛП представляет собой многофазную систему, включающую также неметаллические частицы и газовые пузырьки, которые образуются вследствие угара металлов в процессе выплавки, раскисления, разливки и кристаллизации слитков (эндогенные оксиды, нитриды, карбиды и пр.), и экзогенные включения, попавшие в жидкую сталь извне. Для сплавов альнико такие дефекты по массе могут составлять от 4 до 7% [6 - 7].

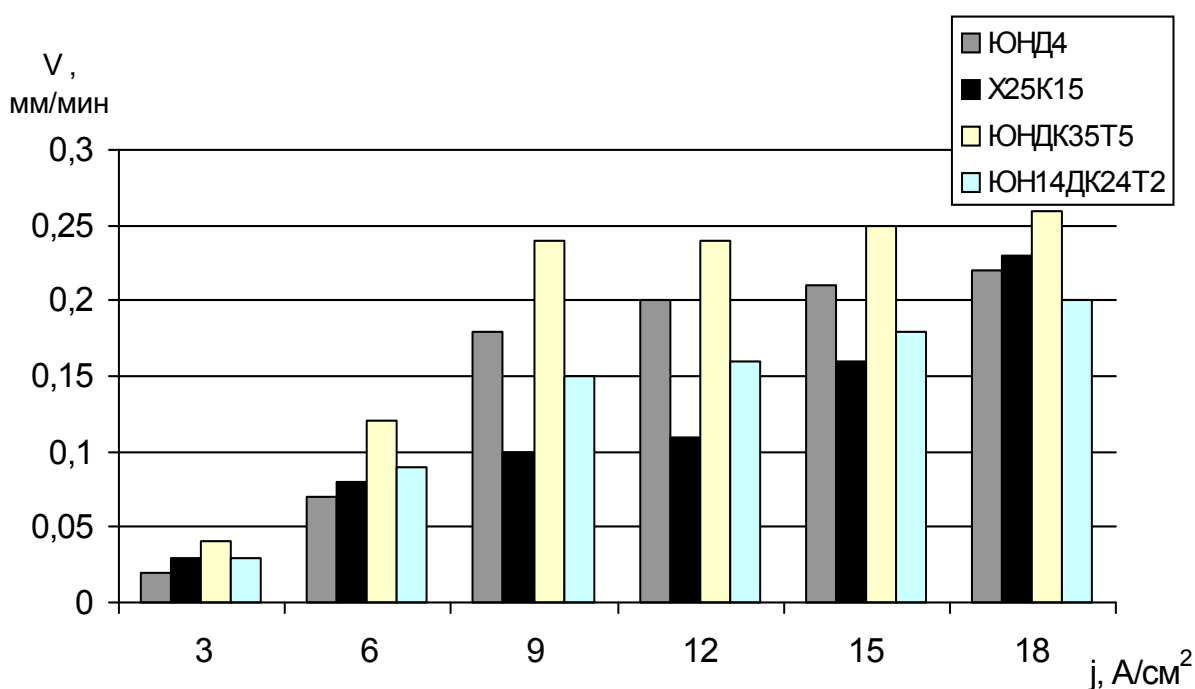


Рис. 1- Зависимость линейной скорости съёма МЛП от плотности тока

Анодный выход по току определялся стандартным гравиметрическим методом по фактическому уменьшению массы обрабатываемых деталей. Теоретически электрохимический эквивалент сплава можно рассчитать по законам электролиза (законы Фарадея), однако на характер зависимости скорости растворения МЛП от плотности тока влияет не только первичное

распределение тока, но и изменение выхода по току при увеличении плотности тока, а также другие факторы. При плотностях тока до 5 A/cm^2 выход по току для всех сплавов остается практически постоянным и не превышает 20 % (рис. 3) и зависимость V - j (рис. 1) носит линейный характер.

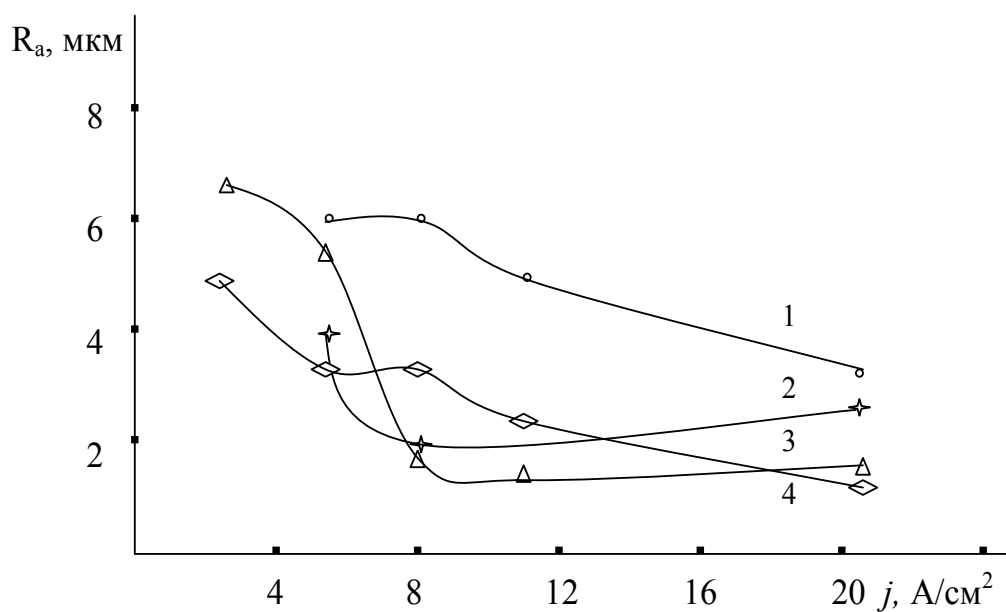


Рис. 2. – Зависимость высоты микронеровностей R_a от плотности тока j :
1 – X25K15; 2 – ЮНД4; 3 – ЮНДК35Т5; 4 – ЮН14ДК24Т2

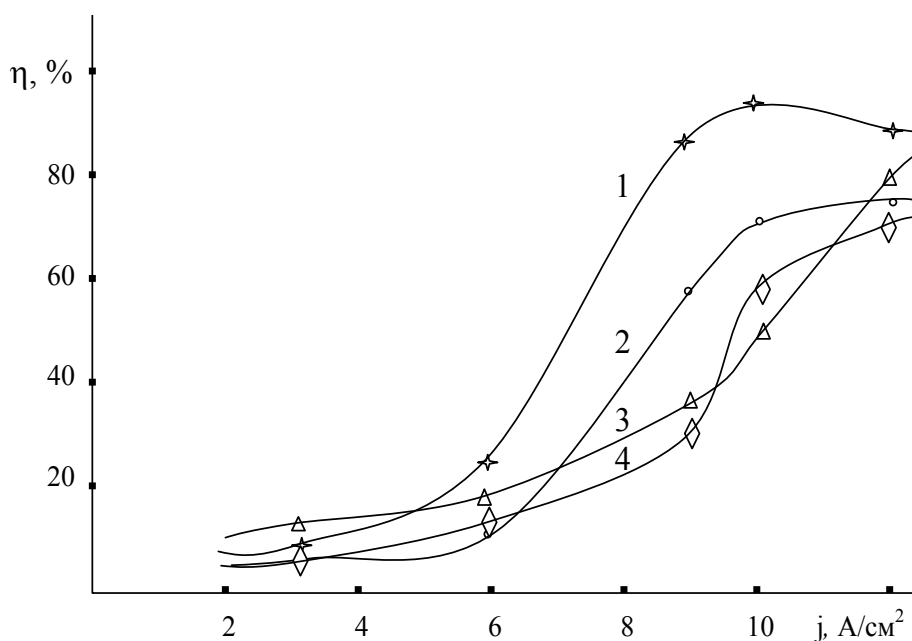


Рис. 3. – Зависимость анодного выхода по току от плотности тока:
1 - ЮНДК35Т5; 2 - ЮНД4; 3 - X25K15; 4 - ЮН14ДК24Т2

Такой невысокий выход по току можно объяснить тем, что, большая часть тока, возможно, идет на окислительные реакции, протекающие на пассивированных участках более благородных составляющих сплава (Ti, Co), отчего морфология поверхности различна не только по форме, но и по цвету. Наблюдаемое образование черной пленки может быть также связано с недостаточным выносом продуктов анодного растворения из МЭЗ.

Для выяснения причины образования питтинговой поверхности было исследовано влияние расхода электролита на производительность ЭХО при плотности тока 10 А/см^2 для сплавов ЮНД4 и Х25К15. Как видно из рис. 4, с увеличением расхода электролита в 2 раза скорость анодного растворения сплавов практически не изменяется. Это свидетельствует о том, что в исследуемом интервале изменение расхода электролита не влияет на характер выноса продуктов обработки и, следовательно, вероятнее всего, образование черной пленки связано с адсорбционными и хемосорбционными процессами.

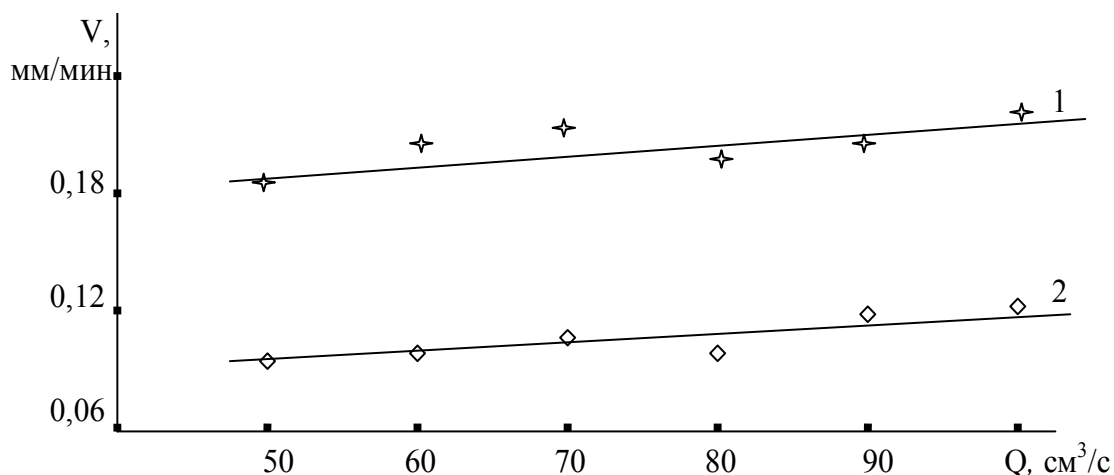


Рис. 4. - Влияние расхода электролита на скорость анодного растворения:
1 - ЮНД4; 2 - Х25К15

При дальнейшем увеличении плотности тока (выше 6 А/см^2) вся поверхность будет находиться в активированном состоянии, в котором наряду с электрохимическим растворением (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{6+} , Co^{2+}) происходит и выкрашивание неметаллических включений (интервал $j = 6 - 10 \text{ А/см}^2$). При $j > 10 \text{ А/см}^2$ выход по току незначительно уменьшается (кроме X25K15), поэтому скорость растворения для сплавов ЮНДК35Т5 и ЮНД4 остается практически постоянной (рис. 1). Выявленные закономерности подтверждаются также поляризационными кривыми, снятыми с использованием потенциостата П-5448М на вращающемся дисковом электроде ($n = 2200 \text{ мин}^{-1}$) со скоростью изменения потенциала 40 МВ/с относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения (рис. 5).

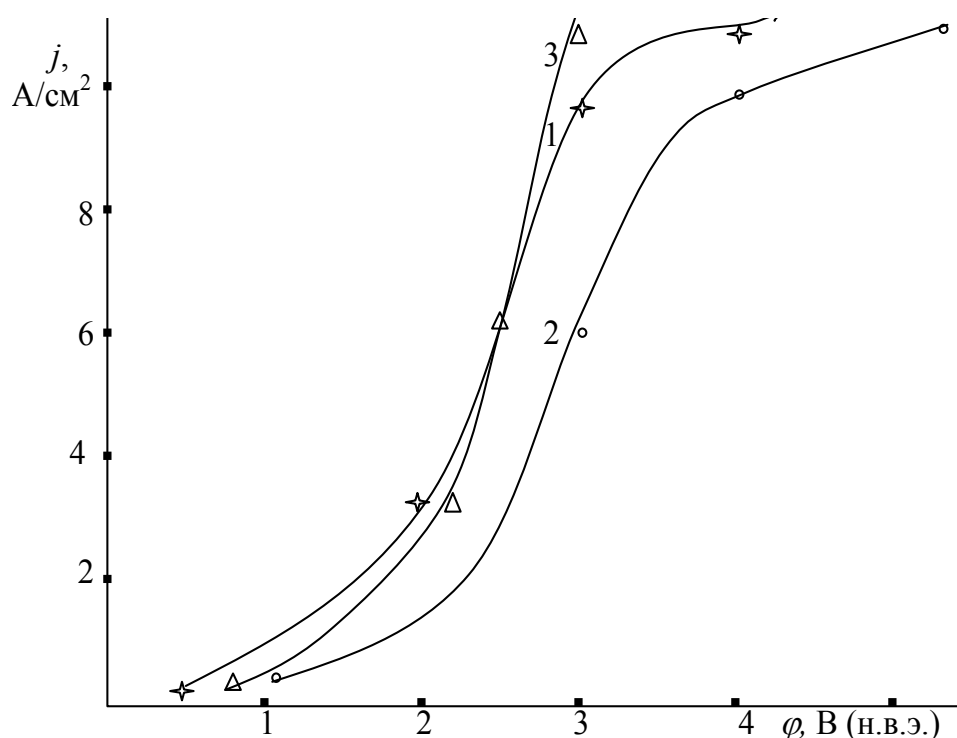


Рис. 5. - Потенциодинамические поляризационные кривые:

1 - ЮНДК35Т5; 2 - ЮНД4; 3 - X25K15

Выводы

В отличие от обработки «чистых» металлов, в технической литературе очень мало данных о закономерностях ЭХРО многокомпонентных сплавов, что затрудняет выбор технологических режимов обработки деталей из МЛП. Проведенные исследования и анализ полученных результатов позволяют сделать вывод о том, что обработку магнитных сплавов ЮНДК35Т5, ЮН14ДК24Т2, ЮНД4 и Х25К15 следует вести при плотностях тока выше 10 A/cm^2 , при которых происходит активированное растворение МЛП при низкой шероховатости и высоком выходе по току.

Исследования показали, что даже небольшие изменения состава сплава и режима высокотемпературной обработки при выплавке этих сплавов могут привести к существенному изменению не только физико-механических свойств материала, но и электрохимических свойств, оказывающих влияние на макроструктуру обработанной поверхности. На результаты и качество обработки, форму границ зерен, характер растворения той или иной фазы оказывают заметное влияние также изменения плотности тока, рН, температуры и анионного состава электролита, между которыми не наблюдаются аналитические зависимости.

Литература

1. A. Saguchi, T. Uesugi, Y. Takigawa, K. Higashi Development of highly efficient saving processes of rare earth in R-T-B permanent magnet // Physics Procedia. 2014. №. 54. pp. 168 – 173.
2. Глебов В.В., Присяжнюк Ю.В., Каплин Л.А. Особенности электрохимической обработки деталей из магнитных сплавов // Научно-технический вестник Поволжья. 2012. № 5. С. 140-142.
3. Крюков В.А., Толстов А.В., Самсонов Н.Ю. Стратегическое значение редкоземельных металлов в мире и в России // ЭКО. 2012. № 11. С. 5-16.



4. Глебов В.В., Кирсанов С.В., Присяжнюк Ю.В. Шероховатость и точность при электрохимической обработке деталей из магнитных сплавов // Казанская наука. 2011. № 2. С. 31-33.

5. Y.L. Sun, J.T. Zhao, Z. Liu et al. The phase and microstructure analysis of Alnico magnets with high coercivity // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2015. №. 379. pp. 58–62.

6. Кирсанов С.В., Глебов В.В., Присяжнюк Ю.В. Влияние легирующих присадок в сплаве ЮНД4 на производительность электрохимической обработки и шероховатость обрабатываемой поверхности // Металлообработка. 2004. № 2. С. 26-29.

7. И.В. Беляев, Е.В. Зорина, В.Ф. Стукалов и др. Влияние высокотемпературной обработки расплава на качество литых заготовок для постоянных магнитов из сплава ЮНДК24 // Перспективные материалы. 2008. № 6. С. 80-83.

8. Глебов В.В., Кирсанов С.В. Комбинированные электрохимические методы обработки деталей // Фундаментальные исследования. 2006. № 1. С. 73-74.

9. Кирсанов С.В., Глебов В.В. Определение оптимальной плотности тока для электрохимической обработки постоянных магнитов // Научная жизнь. 2006. № 6. С. 19 – 22.

10. Kirsanov S.V., Glebov V.V. Application of electrochemical marking methods in machine building // Surface engineering and applied electrochemistry. 2004. № 5. pp. 1-3.

11. Глебов В.В. Аддитивное маркирование металлоизделий растровым электрод-инструментом // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. 2007. № 4. С. 134-136.



12. М. Кузнецов, В.Л. Гапонов, М.С. Коробков, П.Н. Козаченко
Акустический способ контроля электрохимических процессов // Инженерный
вестник Дона. 2014. № 2. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n2y2014/2342.

13. Глебов В.В. О проблеме бокового подтравливания при химическом и
электрохимическом гравировании // Фундаментальные исследования. 2011.
№ 8. С. 623-626.

14. Н.И. Санников, К.А. Адигамов, Е.А. Денисенко, С.Н. Алёхин, А.С.
Алёхин Математическое представление характеристик пограничной
поверхности межфазного переходного слоя // Инженерный вестник Дона.
2012. № 2. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n2y2012/756.

15. Glebov V.V. Deep electrochemical 2D barcode marking of goods //
European Journal of natural history. 2007. № 2. pp. 110 – 111.

References

1. Saguchi A., Uesugi T., Takigawa Y., Higashi K. Physics Procedia. 2014. №
54. pp. 168 – 173.

2. Glebov V.V., Prisyazhnyuk Ju.V., Kaplin L.A. Nauchno-tehnicheskij
vestnik Povolzh'ja. 2012. № 5. pp. 140-142.

3. Kryukov V.A., Tolstov A.V. JeKO. 2012. № 11. pp. 5-16.

4. Glebov V.V., Kirsanov S.V., Prisyazhnyuk Ju.V. Kazanskaya nauka. 2011.
№ 2, pp. 31-33.

5. Sun Y.L., Zhao J.T., Liu Z. et al. Journal of Magnetism and Magnetic
Materials. 2015. №. 379. pp. 58–62.

6. Kirsanov S.V., Glebov V.V., Prisyazhnyuk Ju.V. Metalloobrabotka. 2004.
№2 (20). pp. 26-29.

7. Belyaev I.V., Zorina E.V., Stukalov E.F. et al. Perspektivnye materialy.
2008. № 6. pp. 80-83.

8. Glebov V.V., Kirsanov S.V. Fundamental'nye issledovaniya. 2006. № 1. pp.
73-74.



9. Kirsanov S.V., Glebov V.V. Nauchnaya zhizn'. 2006. № 6. pp. 19 – 22.
10. Kirsanov S.V., Glebov V.V. Surface engineering and applied electrochemistry. 2004. № 5. pp. 1-3.
11. Glebov V.V. Izv. vuzov. Sev.-Kavk. region. Tehn. nauki. 2007. № 4. pp. 134-136.
12. Kuznecov D.M., Gaponov V.L., Korobkov M.S., Kozachenko P.N. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2014. № 2. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n2y2014/2342.
13. Glebov V.V. Fundamental'nye issledovaniya. 2011. № 8. pp. 623-626.
14. Sannikov N.I., Adigamov K.A., Denisenko E.A., Alyohin S.N., Alyohin A.S. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2012. № 2. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n2y2012/756.
15. Glebov V.V. European Journal of natural history. 2007. № 2. pp. 110 – 111.