

Е. А. Яхова, С. П. Ющенко, А. И. Дикусар

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И СТАЛИ В НЕЙТРАЛЬНЫХ ХЛОРАТНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКЕ ПОВЕРХНОСТИ

*Институт прикладной физики АН Республики Молдова,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова,
Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко,
ул. 25 октября, 128, г. Тирасполь*

Импульсная анодно-катодная обработка (ИАКО) может быть использована как эффективный метод интенсификации анодного растворения в системах с пассивацией [1–3], позволяет повысить локализацию растворения в условиях электрохимической микрообработки материалов [4], применяется в электрохимической размерной обработке (ЭХРО) [5].

В работе [6] описаны результаты исследования импульсно-потенциостатического анодного растворения железа в нейтральных нитратных растворах, имеющего своей целью выяснение механизма анодного растворения и, в частности, природы интенсификации анодного растворения железа. Показано, что ИАКО свойственно взаимное влияние процессов, протекающих при анодном и катодном импульсах потенциала. Подкисление в анодном импульсе вследствие реакции выделения кислорода, следующей за периодом транспассивного растворения, обеспечивает растворение в так называемой предпассивной области с образованием ионов железа в низшей степени окисления. Накопление ионов Fe (II) в свою очередь способствует депассивации, увеличивая величину заряда, проходящего до пассивации, за период анодного импульса.

Настоящая работа посвящена исследованию импульсно-потенциостатического и импульсно-гальваностатического растворения железа (и стали) в нейтральных хлоратных растворах. Хлоратные растворы являются эффективными электролитами для ЭХРО деталей из железа и малоуглеродистых сталей [7–10]. Кроме того, проверка особенностей механизма растворения железа при ИАКО применительно к различным системам металл–электролит должна способствовать более глубокому пониманию механизма растворения металлов в этих условиях.

Методика эксперимента

Методика экспериментального исследования в основном не отличалась от использованной в работе [6]. Дополнительно к тем методам, которые использованы в [6], фиксировали потенциостатические и потенциодинамические поляризационные кривые на неподвижных дисковых электродах площадью $7 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ из железа Армко и малоуглеродистой стали в хлоратных растворах различной концентрации и при различных объемных значениях pH. При потенциостатических измерениях значения плотности тока измеряли через различные промежутки времени после наложения потенциала. Все значения потенциалов приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода.

Измерения выхода по току растворения проводили в расчете на образование Fe(II) как в импульсных условиях, так и при фиксированном значении потенциала. По измерениям потери в весе при определенных значениях Q_a (величин пропущенного заряда) определялась средняя скорость растворения (в мг/с·см²):

$$V_m = \eta C_a^{cp}, \quad (1)$$

где C – электрохимический эквивалент (0,289 мг/Кл), η – выход металла по току, а i_a^{cp} – средняя анодная плотность тока при задаваемых значениях потенциалов и длительностей анодного и катодного импульсов. Из (1) получаем

$$i_a^{cp} = \frac{V_m}{\eta C}. \quad (2)$$

Очевидно, что достигаемая скорость растворения будет определяться как величиной выхода по току η , так и средней анодной плотностью тока i_a^{cp} :

$$\eta i_a^{cp} = \frac{V_m}{C}. \quad (3)$$

Формула (3) представляет собой скорость растворения, выраженную в электрических единицах.

В отличие от [6] в настоящей работе использовался также импульсно-гальваностатический метод растворения (см. также [3]). В этом методе обработки задавались катодные и анодные импульсы одинаковой длительности $\tau_a = \tau_k = 0,1$ с (τ_a и τ_k – длительность анодного и катодного импульсов соответственно) при постоянном отношении зарядов анодного и катодного импульсов $Q_a/Q_k = 5$. При указанном соотношении изменяли плотность анодного тока в импульсе i_a^p и определяли скорость растворения по (3) в зависимости от плотности анодного тока в импульсе и объемной концентрации NaClO_3 .

Поскольку эффекты взаимного влияния процессов, протекающих при анодном и катодном потенциалах, проявляются в основном в отсутствие перемешивания [3, 6], все измерения проводили именно в таких условиях (кроме случаев, специально оговоренных). Температура электролита комнатная и изменялась в пределах 15–20°C. Поляризации подвергались цилиндрические образцы из железа Армко и малоуглеродистой стали общей площадью поверхности 1–1,5 см².

Результаты и их обсуждение

Поляризационные и кулонометрические измерения в стационарных условиях. Из приведенных на рис. 1 стационарных поляризационных кривых, полученных при растворении железа Армко (рис. 1,а) и стали (рис. 1,б) в 1 М NaClO_3 при рН = 1 следует: а) между электрохимическим поведением железа и стали практически нет каких-либо заметных различий; б) для электрохимического процесса в системе Fe (сталь) – NaClO_3 (при рН = 1) характерно наличие следующих особенностей: восстановление ClO_3^- (область **A**); предпассивное (активное) растворение (область **B**); пассивация, являющаяся сугубо нестационарным процессом (потенциал перехода к пассивации снижается при увеличении времени растворения) (рис. 1). Величина коррозионного потенциала (φ_c) при заданном рН и концентрации ClO_3^- не зависит от природы материала (Fe, малоуглеродистая сталь) (рис. 1).

Переход к пассивации при фиксированном рН зависит от концентрации ClO_3^- . При высоких концентрациях она наблюдается при существенно меньших потенциалах (рис. 2). Переходу к пассивации предшествуют осцилляции тока при заданном потенциале (рис. 2). При низкой концентрации ClO_3^- область пассивации существенно сужается (рис. 2). Область **D** на рис. 2 соответствует области транспассивного растворения или выделения кислорода.

Активно-пассивный переход в значительной степени определяется кислотностью раствора. Токи перехода к пассивации снижаются при увеличении рН (рис. 3) (при одновременном увеличении потенциала перехода в пассивное состояние).

То, что процесс в области **A** является восстановлением ClO_3^- , подтверждается данными, приведенными на рис. 4. На этом рисунке приведены результаты измерения выхода по току растворения в зависимости от потенциала в хлоратном, нитратном и сульфатном растворах. Видно, что в сульфате, не являющимся окислителем, выход по току равен 100%, т.е. растворение при вышеуказанных потенциалах не сопровождается восстановлением окислителя. В нитратах же и хлоратах наблюдается превышение выхода по току по сравнению с фарадеевским, причем максимальное именно в хлоратах (рис. 4). Выход по току падает при увеличении потенциала, что объясняется снижением скорости восстановления окислителя при увеличении анодного потенциала. Таким образом, в хлоратном растворе наряду с растворением железа в области **B** наблюдается сопряженный процесс восстановления окислителя по следующей возможной суммарной электродной реакции:



Следствием протекания реакции (4) (наряду с растворением железа в виде Fe^{+2}) является: а) накопление активатора (хлорид-ионов) на электродной поверхности; б) подщелачивание поверхностного слоя, что должно приводить к пассивации электрода.

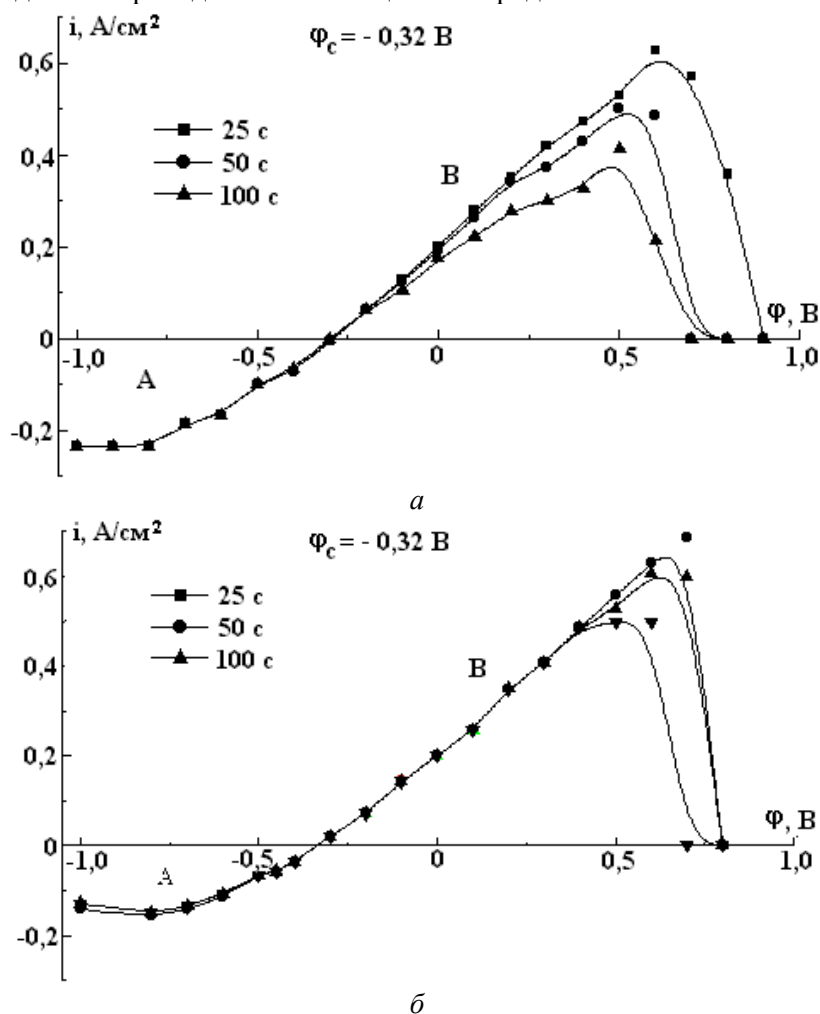


Рис. 1. Потенциостатические поляризационные кривые в системе железо – 1 M NaClO_3 (а) и сталь – 1 M NaClO_3 (б) ($\text{pH} = 1$), на неподвижном дисковом электроде при температуре 20°C и наличии механического перемешивания. На рисунке указано время фиксации плотности тока при заданном потенциале.

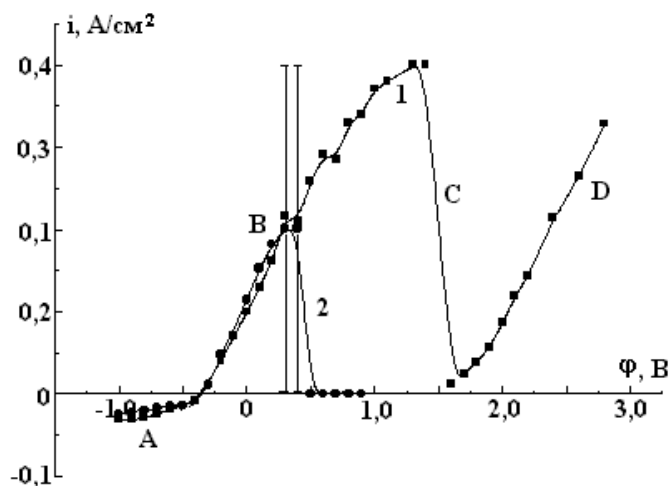


Рис. 2. Потенциостатические поляризационные кривые в системе сталь – $0,1 \text{ M NaClO}_3$ ($\text{pH}=1$) (кривая 1) и сталь – 1 M NaClO_3 ($\text{pH}=1$) (кривая 2), на неподвижном дисковом электроде в отсутствие перемешивания при 20°C . Плотность тока фиксировалась через 100 c после наложения потенциала. Вертикальными линиями показаны осцилляции потенциала для 1 M NaClO_3 . А – область восстановления ClO_3^- ; В – предпассивное растворение, С – переход к пассивации; D – транспассивное растворение (выделение кислорода).

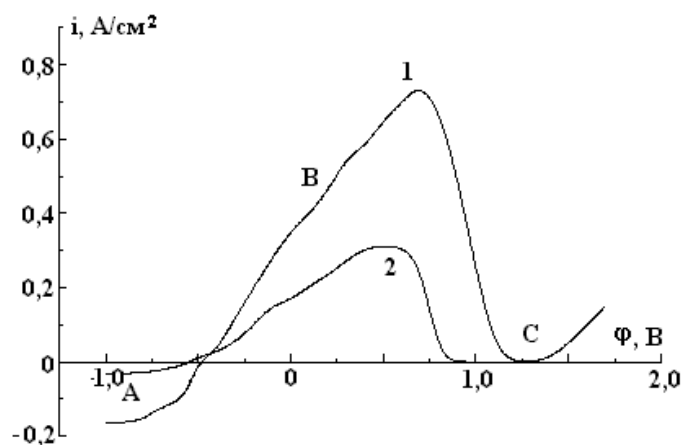


Рис. 3. Потенциодинамические поляризационные кривые (100 мВ/с) для неподвижного дискового электрода из малоуглеродистой стали в 0,5М NaClO₃ при рН=1(1) и 2(2). Обозначения те же, что и на рис. 2.

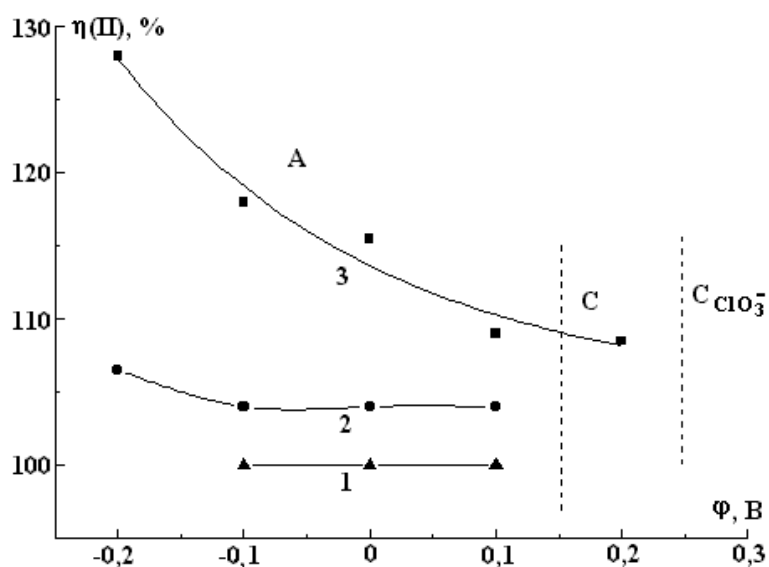


Рис. 4. Зависимость выхода железа по току от потенциала анода из малоуглеродистой стали в 1N растворах Na₂SO₄ (1) NaNO₃ (2) и NaClO₃ (3) при рН=1 и объемной температуре 20°C. Вертикальными линиями показаны значения потенциалов, при которых начинается пассивация для Na₂SO₄ и NaNO₃(C) и NaClO₃ (C_{ClO₃⁻). А – область активного (предпассивного) растворения.}

Импульсно-потенциостатическое растворение. Очевидно, что наложение катодных импульсов потенциала может приводить, как минимум, к трем процессам: восстановлению поверхностной оксидной пленки, сформировавшейся за период протекания анодного импульса; протеканию реакции (4), сопровождающейся образованием активатора (хлорид-иона); подщелачиванию приэлектродной зоны, приводящему к пассивации. Превалирование того или иного процесса зависит от потенциала электрода, скорости восстановления окислителя (определяемого потенциалом и его концентрацией, а также состоянием поверхности), и соотношением рН поверхностного слоя и концентрации хлорид-ионов в результате протекания реакции (4).

Результаты поляризационных измерений, приведенные на рис. 2, свидетельствуют о том, что при увеличении концентрации ClO₃⁻ пассивация наступает при существенно более низких анодных потенциалах, а при низких концентрациях ClO₃⁻ область пассивности существенно уменьшается.

В импульсно-потенциостатическом режиме возможны различные варианты зависимости плотности тока от времени при изменении потенциала. На рис. 5 представлена зависимость плотности тока от времени при φ_а = +2,5 В (τ_а = 0,5 с) и φ_к = + 0,5 В (τ_к = 1,0 с). Потенциал φ_к = + 0,5 В соответствует области пассивности. Поэтому при φ_а = +2,5 В наблюдается только выделение кислорода, а выход по току растворения равен нулю (рис. 5).

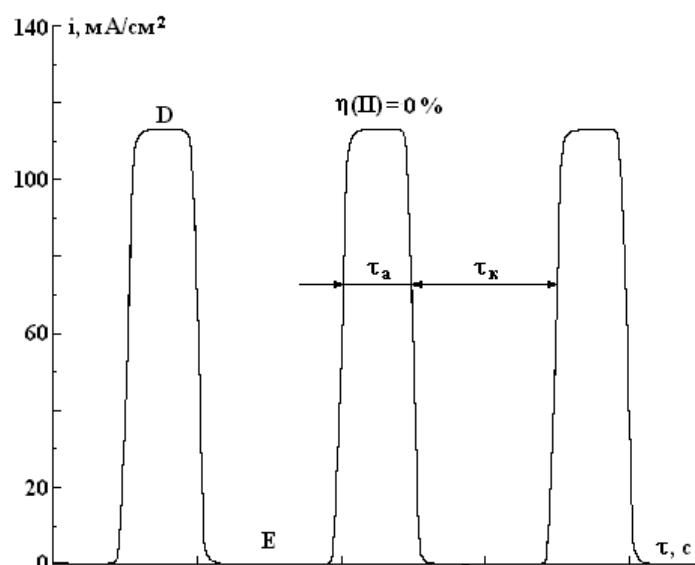


Рис. 5. ($i - \tau$) зависимости при импульсной поляризации системы малоуглеродистая сталь – $1M NaClO_3$ и следующих параметрах импульсной обработки: анодный потенциал $\varphi_a = + 2,5 V$, катодный потенциал $\varphi_k = + 0,5 V$, длительность анодного импульса $\tau_a = 0,5 c$, длительность катодного импульса $\tau_k = 1,0 c$. Кривые зафиксированы после пропускания заряда, равного $4,5 Кл /cm^2$. На этом рисунке, а также на рис. 6, 7 каждому делению оси абсцисс соответствует 1 с. **D** – область выделения кислорода, **E** – пассивность.

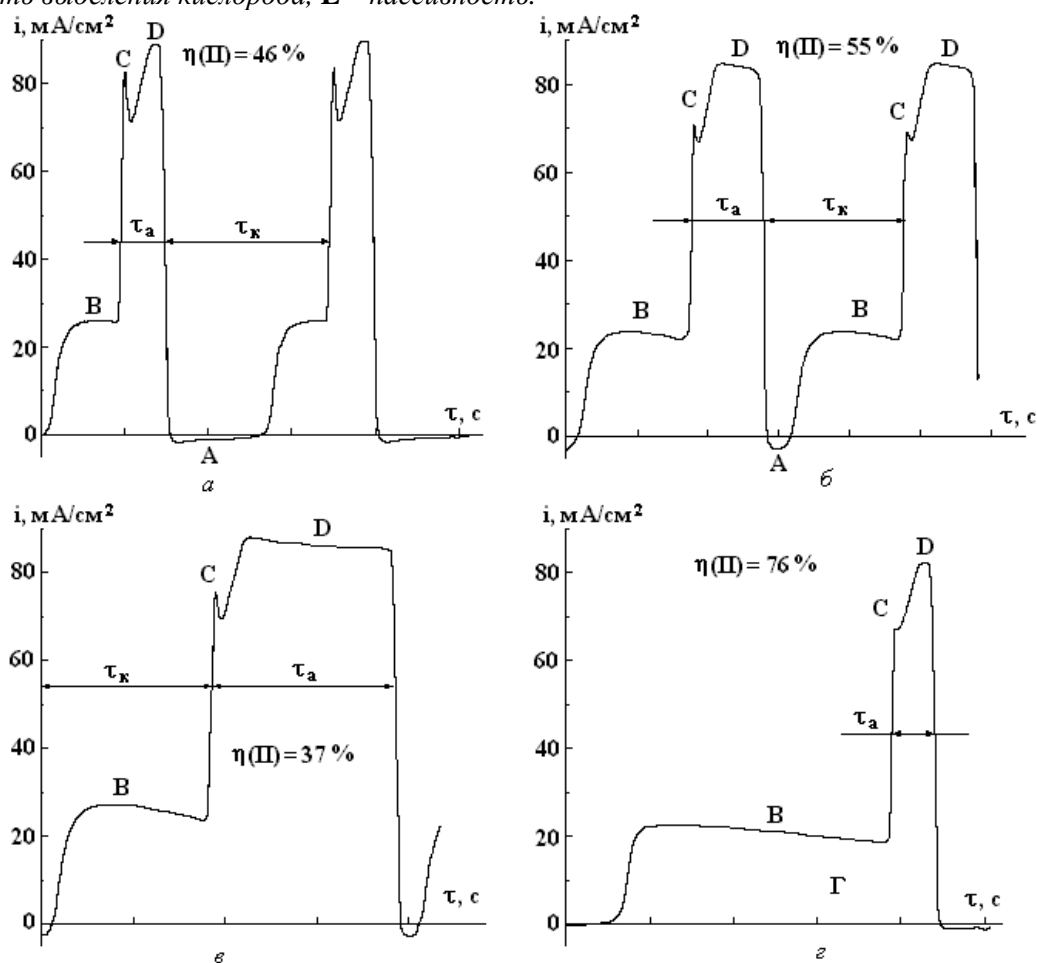


Рис. 6. ($i - \tau$) зависимости при импульсной поляризации системы малоуглеродистая сталь – $1M NaClO_3$ и следующих параметрах импульсной обработки: анодный потенциал $\varphi_a = + 2,5 V$, катодный потенциал $\varphi_k = 0 V$, длительность катодного импульса $\tau_k = 2c$ (а – в), $5 c$ (г). **A** – область восстановления ClO_3^- , **B** – предпассивное растворение, **C** – транспассивное растворение, **D** – область выделения кислорода.

Совершенно иная картина наблюдается в том случае, когда потенциал, предшествующий анодному (+2,5 В), смещается в область катодных потенциалов.

На рис. 6 представлены $i - \tau$ кривые для импульсно-потенциостатического растворения при $\varphi_a = +2,5$ В (так же, как и на рис. 5), но при $\varphi_k = 0$ В в зависимости от различной длительности анодного и катодного импульсов.

Смещение «катодного» импульса в область более отрицательных потенциалов приводит к депассивации анодной поверхности, степень которой зависит от длительности как катодного, так и анодного импульсов. Очевидно, что за период «катодного» импульса происходит восстановление пассивирующей пленки, скорость которого зависит от достигаемого значения рН. Действительно, при увеличении области **D** (рис. 6) (т.е. области, в которой происходит выделение кислорода, сопровождающееся подкислением приэлектродной зоны) происходит более резкое смещение коррозионного потенциала φ_c в область отрицательных потенциалов и, как следствие, большая часть заряда тратится на растворение железа в низшей степени окисления в предпассивной области (**B**) (см. рис. 6,а и 6,б). Подобный факт приводит к росту выхода по току растворения. Его снижение является следствием роста области **D**, то есть области выделения кислорода (ср. рис. 6,б и 6,в).

Подтверждением того, что растворение в области **B** происходит с образованием Fe (II), является рост выхода по току в том случае, когда увеличивается длительность «катодного» импульса в сравнении с таковой для анодного импульса (рис. 6,з).

Очевидно, как это уже указывалось в работе [6], что область **C** – область транспассивного растворения с ионизацией железа в высшей степени окисления. Во времени этот процесс переходит в реакцию разложения воды с образованием кислорода и подкислением вследствие образования пассивирующего поверхностного оксида с электронной проводимостью (область **D**).

Качественно процессы, происходящие в импульсном режиме с постоянным чередованием анодного и «катодного» импульсов, не отличаются от описанных ранее для растворения железа в нитратных растворах [6].

Существенное отличие наблюдается при смещении «катодного» потенциала (рис. 7) в сторону отрицательных потенциалов. В этом случае на кривых наблюдается область **C'**, скорость процесса в которой существенно выше, чем в области выделения кислорода. Очевидно, что область **C'** соответствует активированному (хлорид-ионами, продуктами восстановления ClO_3^-) растворению. Действительно, частота ее появления существенно возрастает при длительной «проработке» состава раствора, при которой в растворе происходит накопление хлорид-ионов (ср. данные рис. 7,в и 7,з).

То, что это именно активированное растворение, показывает следующий эксперимент. Если при заданном анодном потенциале (+2,5 В) за период анодного импульса не успевает образоваться пассивирующая пленка (первый и пятый импульсы на рис. 7,з), в катодный период наблюдается только анодный ток, то есть при этом происходит растворение в области **B**, с образованием железа в низшей степени окисления.

Наблюдаемые значения выхода по току изменяются в зависимости от той доли, которой соответствует растворение в области **C'** в общей величине пропущенного анодного заряда (рис. 7,а – з). При этом следует учитывать, что растворение, например, в импульсах 2 – 4 рис. 7,з также происходит, поскольку переход к области **D** имеет место только после определенной величины пропущенного заряда.

Количественно изменения выхода по току и скорости растворения в зависимости от параметров импульсно-потенциостатической анодно-катодной поляризации представлены на рис. 8 – 12. Из результатов видно, что увеличение длительности анодного импульса (τ_a) при заданном катодном (τ_k) (0,1 с) в зависимости от потенциала катодного импульса может приводить: к постоянному росту как выхода по току, так и скорости растворения при росте τ_a ; (при высоких τ_a наблюдаются скорости растворения существенно более высокие, чем в нитратных растворах) (рис. 8,а,б, кривые 2); к зависимости V_m и η от τ_a в виде кривой с максимумом (наблюдается при потенциалах, приближающихся к потенциалу пассивации) (рис. 8,а,б, кривые 1). Напомним, что в нитратных растворах наблюдалось постоянное снижение V_m при росте τ_a и фиксированных τ_k [6].

При фиксированном значении τ_a и изменяющемся τ_k в зависимости от потенциала катодного импульса может наблюдаться как увеличение, так и снижение выхода по току при росте τ_k (рис. 9,а). Зависимость скорости растворения от τ_k при $\tau_a = \text{const}$ изменяется при уменьшении потенциала «катодного» импульса (рис. 9,б). При изменении длительности анодного импульса и сохранении постоянства $\tau_a/\tau_k = 5$ зависимости скорости растворения и выхода по току от τ_a имеют вид кривых с

максимумом, который достигается для скорости растворения при $\tau_a \sim 10^{-2}$ с, то есть в миллисекундном диапазоне (рис. 10).

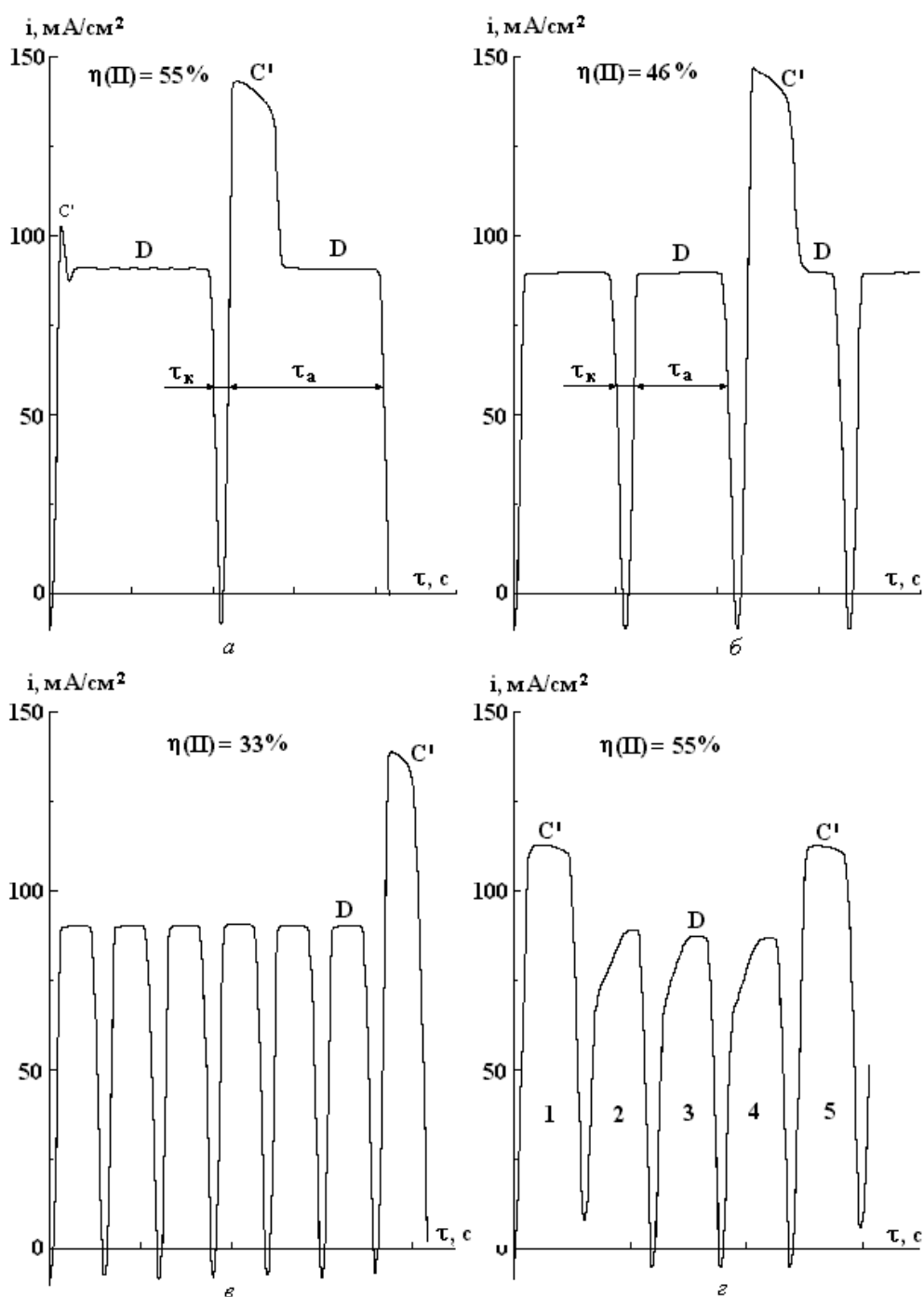


Рис. 7. ($i - \tau$) зависимости при импульсной поляризации системы малоуглеродистая сталь – 1М NaClO_3 и следующих параметрах импульсной обработки: анодный потенциал $\varphi_a = + 2,5$ В, катодный потенциал $\varphi_k = + 1,0$ В, длительность анодного импульса $\tau_a = 2$ с (а), 1 с (б), 0,5 с (в, г), катодного импульса $\tau_k = 1,0$ с (а–г). Кривые на рис. 7,в сняты после пропускания общей величины заряда $\Sigma Q_a = 20$ Кл/см², а 7,г – 400 Кл/см². С' – область активированного растворения железа. Остальные обозначения – те же, что и на рис. 6.

Выход по току при этом существенно зависит от концентрации ClO_3^- , причем при $\tau_a \sim 5 - 10$ мс и $\text{C}_{\text{ClO}_3^-} \sim 0,1$ М он достигает величины, близкой к 100% в расчете на образование Fe(II) (рис. 10).

Влияние величины катодного потенциала на скорость растворения (рис. 11) свидетельствует о том, что уменьшение длительности катодного импульса смещает потенциал максимума скорости растворения в область более отрицательных (катодных) потенциалов.

Все описанные выше результаты свидетельствуют о том, что наряду с наблюдаемым ранее для импульсно-потенциостатического растворения железа и стали в нитратных растворах взаимным влиянием процессов, протекающих при анодном и катодном импульсах потенциала [6], в хлоратах имеет место дополнительное влияние протекания реакции (4), сопровождающейся образованием активатора (хлорид-ионов) с одновременным подщелачиванием.

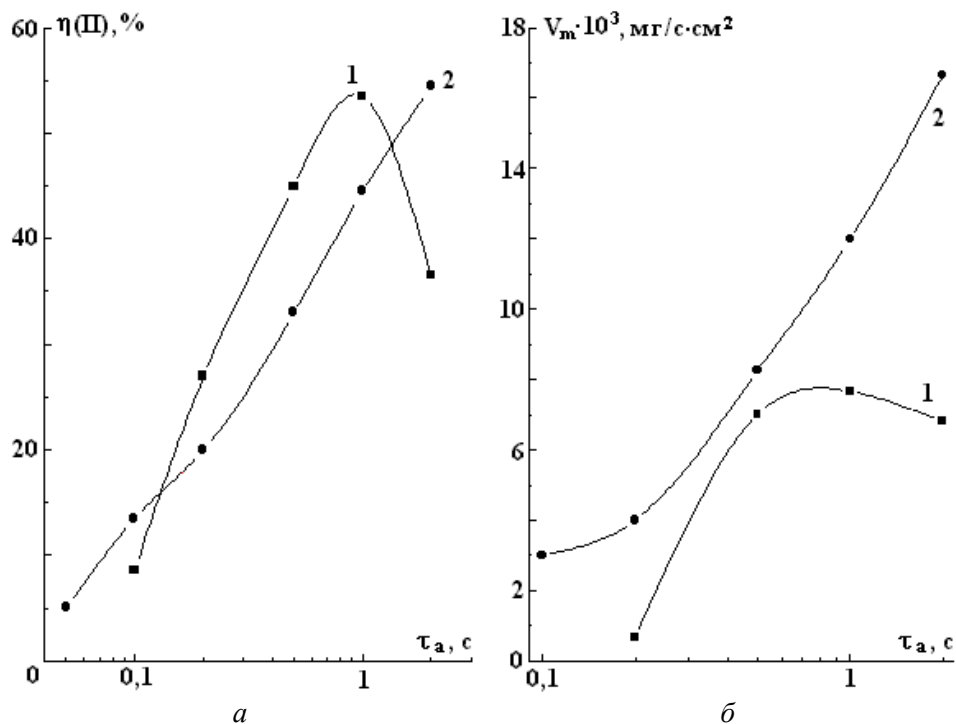


Рис. 8. Влияние длительности анодного импульса на значения выхода по току (а) и скорости растворения стали (б) в 1М NaClO₃ при анодном потенциале $\phi_a = +2,5$ В, катодном потенциале ϕ_k В: 0 (1), -1 (2), длительности катодного импульса, τ_k , с: 2 (1) и 0,1 (2).

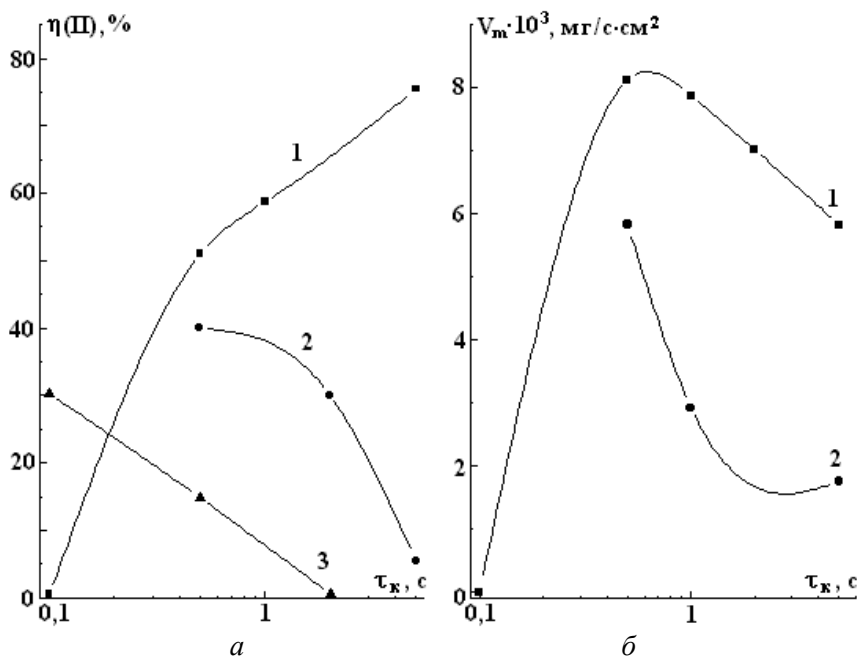


Рис. 9. Влияние длительности катодного импульса на значения выхода по току (а) и скорости растворения стали (б) в 1М NaClO₃ при анодном потенциале $\phi_a = +2,5$ В, катодном потенциале ϕ_k , В: 0 (1), -0,5 (2), -1,0 (3) длительности анодного импульса, $\tau_a = 0,5$ с.

В этом случае в зависимости от соотношения поверхностных концентраций хлорид-, хлорат-ионов и pH (что определяется как длительностью импульсов, так и величиной катодного потенциала) может достигаться как активация, так и пассивация поверхности. В таблице приведены данные, показывающие, что в зависимости от степени «проработки» 1 М NaClO₃ выход по току и скорость растворения существенно возрастают. При этом следует подчеркнуть, что в каждом опыте, представленном в таблице, пропускалась величина заряда, равная 20 Кл/см², но при этом использовался раствор, в котором вследствие его «проработки», определяемой ΣQ_a , достигалась существенно большая концентрация продуктов восстановления ClO₃⁻ (хлоридов).

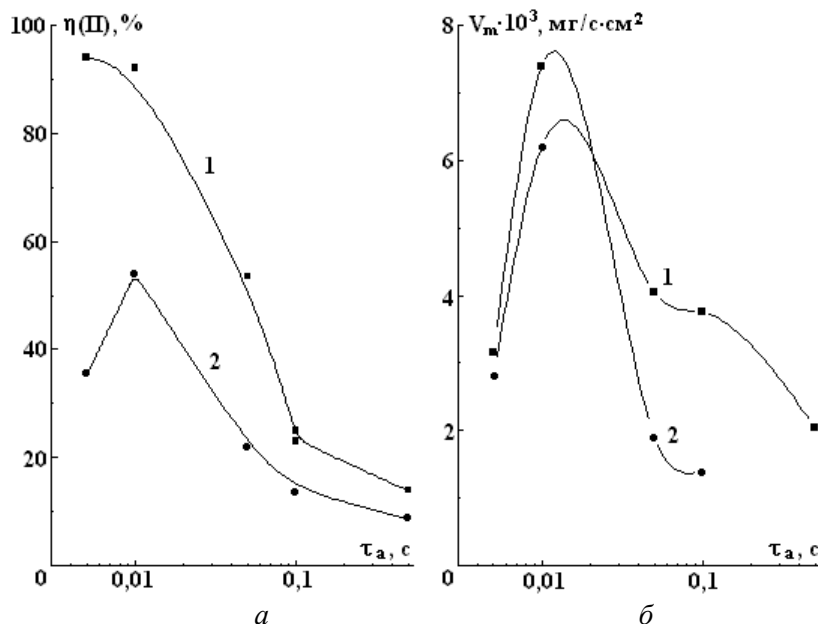


Рис. 10. Влияние длительности анодного импульса на выход по току (а) и скорость растворения стали (б) при $\varphi_a = +2\text{ В}$, $\varphi_k = -2\text{ В}$, отношении $\tau_a/\tau_k = 5$ в 0,1М NaClO₃ (1) и 1М NaClO₃ (2).

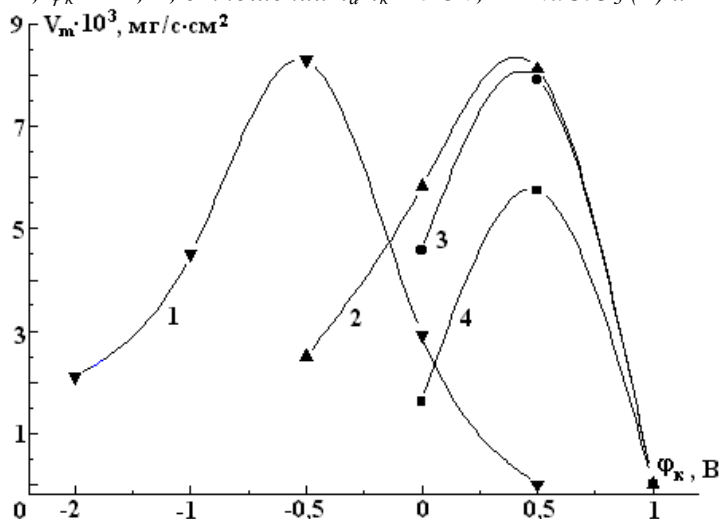


Рис. 11. Влияние потенциала катодного импульса на скорость растворения стали в 1М NaClO₃ при $\varphi_a = +2,5\text{ В}$, $\tau_a = 0,5\text{ с}$ и длительностях катодного импульса τ_k , с: 0,1 (1), 0,5 (2), 1,0 (3) 5,0 (4).

Влияние суммарного анодного заряда (ΣQ_a), пропущенного в 1 М NaClO₃, на выход по току (η) и скорость растворения железа (V_m) в условиях импульсного электролиза при анодном потенциале (φ_a) + 2,5В, катодном потенциале (φ_k) – 1,0 В, длительности анодного импульса (τ_a) 0,5 с, длительности катодного импульса (τ_k) 0,1 с. Объемная температура раствора 20 °С*

ΣQ_a , Кл/см ² *	η , %	$V_m \cdot 10^3$ мг/с·см ²
20	33,0	8,3
100	46,0	11,5
200	51,8	13,0

* В каждом отдельном опыте пропускался заряд, равный 20 Кл/см², после которого определялись η и V_m .

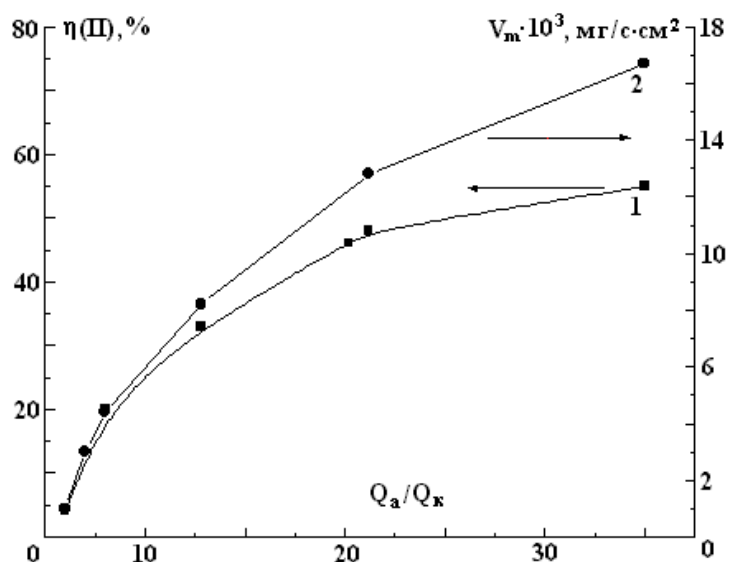


Рис. 12. Влияние отношения зарядов в анодном и катодном импульсах в условиях импульсно-потенциостатического растворения стали в 1М NaClO₃ на выход тока (1) и скорость растворения (2) при $\varphi_a = +2,5$ В, $\varphi_k = -1,0$ В, $\tau_k = 0,1$ с. Изменение отношения зарядов достигалось изменением τ_a

Наблюдаемые особенности растворения в хлоратах проявляются в том, что не только при увеличении τ_a (рис. 8), но и при росте отношения Q_a/Q_k , то есть соотношений величин заряда в анодном и катодном импульсах, значения η и скорости растворения будут возрастать (рис. 12). Очевидно, что определяющую роль в этом играет эффект активации поверхности хлорид-ионом, образующимся за катодный импульс. Об этом же свидетельствуют и результаты, приведенные на рис. 13, из которого следует, что максимум скорости растворения при катодном потенциале $-2,5$ В для 1,5 М NaClO₃ достигается при $\tau_a/\tau_k \sim 20-30$, а для 0,1 М NaClO₃ он не достигается даже при $\tau_a/\tau_k = 100$. Очевидно, что при низких концентрациях ClO₃⁻ возможности достижения пассивации существенно уменьшаются (см. также рис. 2).

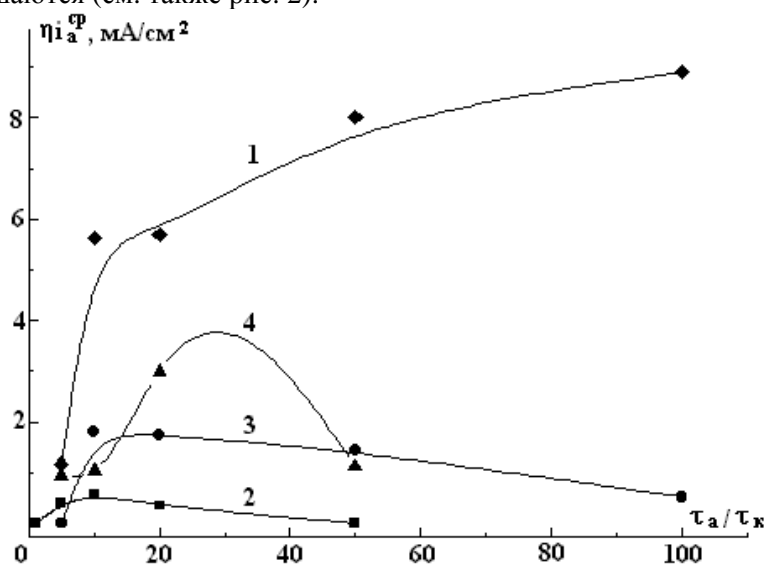


Рис. 13. Влияние соотношения длительностей анодного и катодного импульсов потенциала на скорость анодного растворения железа Армко в растворах NaClO₃ концентрацией, М: 0,1 (1), 0,38 (2); 0,75 (3); 1,5 (4) при $\varphi_a = +2,0$ В, $\varphi_k = -2,5$ В, $\tau_a = 10^{-1}$ с и общей величине пропущенного заряда $\Sigma Q_a = 10$ Кл/см².

Эти результаты, а также данные, приведенные на рис. 9, 12 и в таблице, свидетельствуют о том, что активация поверхности железа и стали при ИАКО в хлоратных растворах существенно выше, чем в нитратных. В частности, пассивация может достигаться, видимо, только при очень

высоких значениях Q_a/Q_k . Одновременно это означает: возможность достижения более высоких скоростей растворения; необходимость использования таких параметров импульсов, при которых в катодном переносится существенно меньший заряд, т.е. импульс используется только в качестве активирующего.

Импульсно-гальваностатические измерения. Косвенным подтверждением активации продуктами восстановления ClO_3^- являются результаты измерений скорости растворения железа Армко в импульсно-гальваностатическом режиме (рис. 14, 15). Увеличение плотности тока в импульсе (i_a^p) с целью увеличения скорости растворения при $\tau_a = \tau_k = \text{const}$ и $Q_a/Q_k = 5$ имеет свой предел (рис. 14), выше которого скорость растворения уменьшается практически до нуля (пассивация). Однако этот предел ($\eta i_a^{\text{cp max}}$), то есть максимально достижимая скорость анодного растворения при заданных параметрах импульсного тока, находится в линейной зависимости от объемной концентрации ClO_3^- (рис. 15). Этот факт может показаться необычным, учитывая, что при повышении объемной концентрации ClO_3^- расширяется область пассивности в стационарных условиях (рис. 2), а в импульсных выход по току падает с ростом концентрации хлората (при $\tau_a/\tau_k = 5$, рис. 10). Возможным объяснением этого эффекта является рост скорости восстановления ClO_3^- с образованием Cl^- . Как известно, скорость восстановления ClO_3^- прямо пропорциональна объемной концентрации хлората, а следовательно, поверхностная концентрация хлоридов будет находиться в линейной зависимости от объемной концентрации хлорат-ионов (при сохранении отношения Q_a/Q_k постоянным).

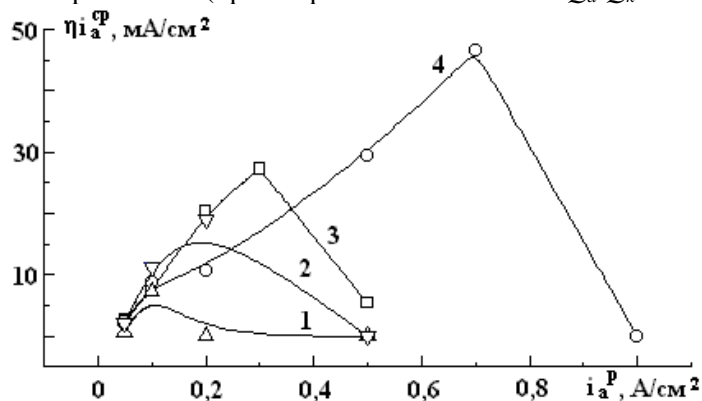


Рис. 14. Влияние плотности тока в импульсе на среднюю скорость анодного растворения железа Армко при импульсно-гальваностатической анодно-катодной обработке в растворах NaClO_3 с концентрацией, М: 0,1 (1); 0,38 (2); 0,75 (3); 1,5 (4) при $\tau_a = \tau_k = 10^{-1}$ с $Q_a/Q_k = 5$ и общей величине пропущенного заряда $\Sigma Q_a = 10$ Кл/см².

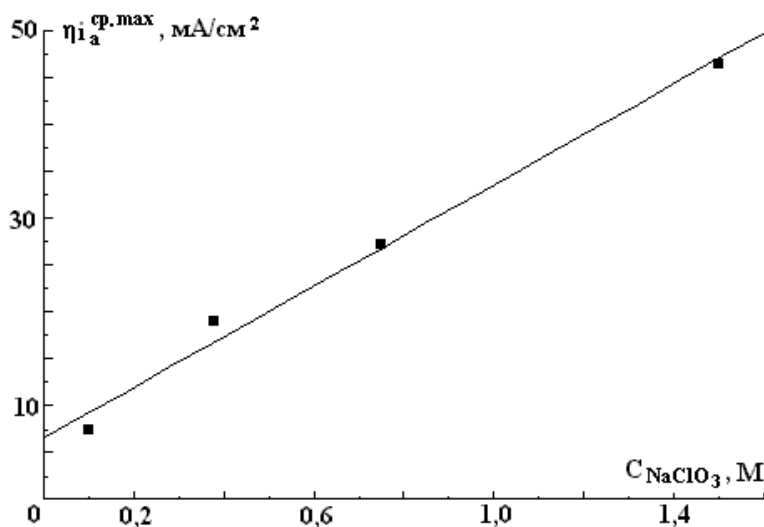


Рис. 15. Влияние объемной концентрации NaClO_3 на среднюю максимальную скорость импульсно-гальваностатического анодно-катодного растворения железа Армко при $\tau_a = \tau_k = 0,1$ с, $Q_a/Q_k = 5$ и общей величине пропущенного заряда $\Sigma Q_a = 10$ Кл/см².

Очевидно, что наблюдаемая скорость растворения не является максимально достижимой; ранее показано (рис. 12), что при увеличении Q_a/Q_k можно добиться и более высоких ее значений.

Заключение

Результаты настоящей работы показывают, что механизм депассивации при импульсной анодно-катодной обработке железа и стали в хлоратных растворах: а) имеет те же особенности, что и описанный ранее в [6] механизм депассивации железа в нейтральных нитратных растворах, а именно, основан на эффекте взаимного влияния процессов, протекающих при анодном и катодном импульсах потенциала; б) отличается от описанного в [6] существенным влиянием продукта восстановления ClO_3^- (хлорид-иона), накапливающегося (на поверхности и в объеме раствора) при протекании катодных импульсов.

Наблюдаемый эффект активирования хлорид-ионами приводит к резкому возрастанию соотношения Q_a/Q_k , при котором достигается максимальная скорость растворения, увеличению максимально возможной в импульсных условиях скорости обработки и требует применения иных, чем в системе железо (сталь) – нитрат параметров импульсного тока для достижения депассивации. Возможность высоких значений использования Q_a/Q_k означает, что в катодном импульсе может переноситься очень малый заряд, то есть он используется только в качестве активирующего.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Давыдов А.Д.* Электрохимическое растворение металлов в импульсных режимах // Современная электротехнология в машиностроении. Сб. трудов. Тула, 1997. С. 6.
2. *Шекун И.Ф., Дикусар А.И., Зайдман Г.Н.* Повышение скорости растворения железа в концентрированных нитратных растворах использованием импульсных токов // Электронная обработка материалов. 1992. № 6. С. 3–7.
3. *Дикусар А.И., Мичукова Н.Ю., Салтановская Л.В., Ющенко С.П., Яхова Е.А.* Влияние условий массопереноса на скорость анодного растворения железа в нитратных растворах при импульсной анодно-катодной обработке // Электронная обработка материалов 1998. № 3–4. С. 9–21.
4. *Редкозубова О.О., Келоглу О.Ю., Ющенко С.П., Дикусар А.И.* Локализация растворения при больших толщинах изолирующих масок в условиях электрохимической микрообработки меди в нитратных растворах // Электронная обработка материалов. 1999. № 5. С. 4–19.
5. *Амирханова Н.А., Гимаев Н.З., Зайцев А.Н., Куценко В.Н., Маркелова Н.И.* Исследование катодных отложений при импульсной ЭХО сталей вибрирующим электрод-инструментом // Электронная обработка материалов. 2001. № 2. С. 4–12.
6. *Дикусар А.И., Салтановская Л.В., Ющенко С.П., Яхова Е.А.* Импульсно-потенциостатическое растворение железа в нейтральных нитратных растворах // Электронная обработка материалов. 2000. № 5. С. 53–63.
7. *Давыдов А.Д., Козак Е.* Высокоскоростное электрохимическое формообразование. М., 1990. С. 153–164.
8. *McMillan M.L., LaBoda M.A.* New Electrolyte for Electrochemical Machining // Electrochem. Technology. 1967. V. 5. № 7–8. P. 340–349.
9. *Mao K.-W.* ECM Study in a Closed-Cell System. I. NaClO_3 – J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. № 11. P. 1870–1876.
10. *Datta M., Landolt D.* On the Role of Mass Transport in High Rate Dissolution of Iron and Nickel in ECM Electrolytes II. Chlorate and Nitrate Solutions // Electrochim. Acta. 1980, V. 25. № 11. P. 1263–1271.

Поступила 25.05.2001

Summary

On the basis of results of pulse – potentiostatic and pulse – galvanostatic methods of investigation of anodic dissolution of iron and steel in neutral chlorate solutions at pulse anode-cathodic treatment it is shown that depassivity of an anodic surface deals with: a) effect of mutual influence of processes, which take place during anodic and cathodic pulses; b) accumulation of chloride – ions, due to reduction of chlorate in a cathodic pulse. Owing to the above-stated effects the relation Q_a/Q_c (values of charge in anodic and cathodic pulses), providing the greatest possible rate of dissolution, can achieve values 20–30 and more. It means at pulse anode-cathodic machining there is necessity of use of such parameters of pulses, at which the cathodic pulse will be utilized only as activating one (at a small value of a missed charge).