

# Влияние структуры пассивных оксидных пленок и поверхностной температуры на скорость анодного растворения хромоникелевых и титановых сплавов в электролитах для их электрохимической размерной обработки.

## Часть 1. Анодное растворение хромоникелевой стали в нитратном растворе

А. И. Дикусар<sup>a,b,\*</sup>, Е. В. Ликризон<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Институт прикладной физики,  
г. Кишинев, MD-2028, Молдова

<sup>b</sup> Приднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,  
г. Тирасполь, 3303, Молдова

\* e-mail: [aidikusar@gmail.com](mailto:aidikusar@gmail.com)

Поступила в редакцию 15.02.2022

После доработки 12.04.2022

Принята к публикации 15.04.2022

Экспериментальное исследование анодного растворения хромоникелевой стали X18Ni10 (Cr18Ni10) в нитратном растворе электропроводностью 0,15 См/см в импульсно-гальваностатическом режиме при длительностях импульсов 20–100 мкс и плотностях тока 0,01–100 А/см<sup>2</sup>, при изменении скважности от 10 до 1 ( $dc = 10\text{--}100\%$  – постоянный ток) в различных гидродинамических условиях при контроле поверхностной температуры показало, что полученные результаты согласуются с гипотезой, согласно которой процесс проходит через образование оксидной пленки полупроводниковой природы с различным типом проводимости (пленка, содержащая точечные дефекты, – Point Defect Model, PDM). В стационарных условиях существования пленки PDM-II скорость ее электрохимического образования компенсируется скоростью ее химического растворения, следствием чего является достижение предельного значения уменьшения массы на единицу прошедшего заряда 0,16–0,18 мг/Кл (имеет место в импульсных условиях), что соответствует выходу по току, близкому к 100%, в расчете на высшую степень окисления компонентов стали. При переходе к постоянному току наблюдается термокинетическая неустойчивость пленки (ее образование и разрушение вследствие теплового взрыва). В этих условиях выход по току растворения не только может достигать 100% в расчете на низшую степень окисления компонентов сплава (термическая активация), но и превышать это значение в результате химического взаимодействия электролита с поверхностью, свободной от пленки.

*Ключевые слова:* хромоникелевые стали, электрохимическая размерная обработка, оксидные пленки, пассивация, электролиты для электрохимической размерной обработки, импульсная размерная обработка, разрушение оксидных пленок

УДК 541.138.2+621.0.147.7

<https://doi.org/10.52577/eom.2022.58.3.01>

### ВВЕДЕНИЕ

Высокоскоростное анодное растворение металлов и сплавов широко используется в настоящее время в промышленности, в частности авиационной, как метод электрохимической размерной обработки (ЭХРО) деталей сложной формы из труднообрабатываемых механическими методами материалов [1–8]. В то же время процессы, протекающие в условиях ЭХРО, можно рассматривать, как экстремальные с точки зрения классической электрохимии,

поскольку они протекают при высоких плотностях тока (до 100 А/см<sup>2</sup>) и значительном удалении от состояния термодинамического равновесия. Высокие скорости межфазного обмена требуют для их осуществления интенсивных гидродинамических условий. Сложность описания подобных систем диктует необходимость их экспериментального моделирования, целью которого является выяснение основных особенностей сложных многофакторных процессов, требующих анализа и описания.

Одной из модификаций ЭХРО является импульсное формообразование, обеспечивающее улучшение локализации анодного растворения и наряду с использованием малых межэлектродных зазоров повышение точности копирования электрода-инструмента, а следовательно, точности обработки [2, 3, 5–19].

В основе описания процессов анодного растворения, в том числе и высокоскоростного, лежит закон Фарадея:

$$V_i = \eta Ci / \rho, \quad (1)$$

где  $V_i$  – линейная скорость растворения (скорость перемещения границы анод–электролит, мкм/час);  $C$  – электрохимический эквивалент металла или сплава (г/Ачас, мг/Кл);  $i$  – плотность тока (А/см<sup>2</sup>);  $\rho$  – плотность металла (г/см<sup>3</sup>);  $\eta$  – выход по току.

При использовании импульсного растворения (импульсно-гальваностатического прямоугольными импульсами) вместо плотности тока  $i$  используется  $i_{avg}$  (средняя плотность тока), равная отношению плотности тока в импульсе  $i_p$  к скважности  $s$  ( $i_p/s$ ), скважность – это отношение длительности периода импульса  $T$  к длительности импульса. Иногда используется т.н. duty cycle,  $dc = (1/s)100\%$  (доля периода импульса  $T$ , в течение которого происходит электрохимический процесс).

Поскольку  $\eta$  – экспериментально измеряемая величина при фиксированном значении  $C$ , а  $C$  зависит от выбранных степеней окисления металла или компонентов сплава, целесообразно при экспериментальном моделировании в качестве измеряемой величины использовать  $\eta C$  (г/Ачас, мг/Кл), которую, как это было сделано в [20], можно назвать фарадеевской скоростью растворения (ФСР). Это тем более важно, так как именно эта величина оказывается постоянной в зависимости от различных параметров обработки (природы (его химического состава) сплава, длительности импульса или температуры поверхности) в достаточно широком интервале изменяемых параметров [20, 21]. Причина заключается в том, что анодное растворение происходит через стадию образования анодной оксидной пленки (АОП) полупроводниковой природы, которая для разных, но близких по составу сплавов может иметь одну и ту же природу [20].

Идея определяющего влияния поверхностных пленок полупроводниковой природы на скорость анодного растворения и качество поверхности применительно к процессам высокоскоростного анодного растворения и ЭХРО не нова. Еще в 80-х годах прошлого века делались попытки

связать свойства этих пленок с показателями ЭХРО [22–26].

Детальный анализ и возможности описания процессов, протекающих в рассматриваемых условиях, оказались реальными при использовании современной теории пассивности, развитой в ряде работ [27–29]. Рассматриваемая теория пассивности основана на развитии идей Вагнера [30] по проблеме роста оксидных пленок в условиях «сухого окисления» применительно к процессам пассивности в растворах, прежде всего водных. На этой основе был создан ряд моделей (теорий) возникновения и поддержания пассивности с образованием на поверхности металла в контакте с окружающей средой оксидных пленок, содержащих точечные дефекты (PDM). Их зарождение происходит на границе металл–пленка, а аннигиляция – на границе пленка–раствор (рис. 1). Каждая из этих моделей (PDM-I, PDM-II и PDM-III) применима к конкретному типу сплава, находящемуся в контакте с определенной средой. Однако для всех моделей характерно, что пленка не находится в равновесии с окружающей средой, а является динамичной, то есть по существу представляет собой ионообменник полупроводниковой природы, включающий как катионные вакансии, так и кислородные. Не вдаваясь в детали механизма переноса через пленку, что выходит за рамки настоящей работы, важно подчеркнуть, что применительно к рассматриваемой проблеме принципиально важными являются методы расчета толщины пленки и влияния на толщину параметров обработки (растворения), поскольку именно ее толщина определяет величину ФСР.

Эти методы различны для разных моделей, а по существу, структур пленки. В модели PDM-II барьерная пленка находится на границе металл–пленка (рис. 1), а над ней расположен пористый оксидный слой, включающий в том числе анионы электролита. В [20] было показано, что анодное растворение хромоникелевых сталей можно описать с учетом именно PDM-II.

Принципиальное отличие PDM-III от PDM-II состоит в том, что барьерная пленка находится в том числе и на границе пленка–раствор (бислойная пленка) [29]. Возникновение ее характерно для сплавов на основе Al, Ti, Zr, Wи др. [28, 29], поскольку вследствие достижения температуры кипения в порах на границе пленка–раствор имеет место образование твердой фазы и «запечатывание» границы с переходом функции барьерной пленки на эту границу. А это, в свою очередь, приводит к иным методам расчета толщины оксидной пленки [29]. В [20] показано, что подобная трансформация

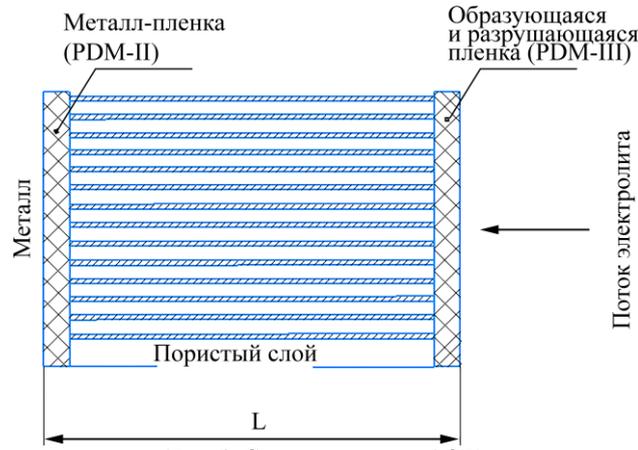
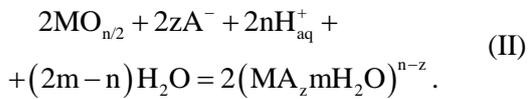
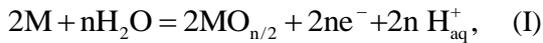


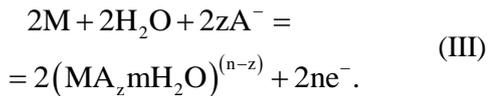
Рис. 1. Схема пассивной АОП.

структуры пленки имеет место и применительно к хромоникелевым сталям при условии достижения температуры кипения на границе пленка–раствор вследствие роста поверхностной температуры при достаточно высоких плотностях тока. Поэтому далее различные структуры образующейся пленки мы будем обозначать как соответствующие PDM-II и PDM-III.

Влияние же толщины пленки на ФСР обусловлено тем, что динамическая структура пленки является следствием электрохимической реакции ее образования и химического растворения [7, с. 21]:



Суммирование реакций (I) и (II) приводит к следующей реакции анодного растворения:



Однако электрохимической является только реакция (I), не приводящая к анодному растворению. Это означает, что ФСР будет снижаться в тех случаях, когда доля реакции (I) будет повышаться, то есть тогда, когда будет повышаться толщина пленки. Применительно к структуре пленки, определяемой PDM-II, кинетика роста пленки определяется следующим образом [27, 28]:

$$dL/dt = ae^{-bL} - V, \quad (2)$$

где  $L$  – толщина пленки;  $a$  и  $b$  – константы;  $V$  – скорость химического растворения пленки. Поэтому если  $ae^{-bL} > V$ , то при достаточно большой ее толщине устанавливается постоянная толщина пленки  $L_{ss}$ . Но если  $V$  (реакция (II)) увеличивается, например, вследствие роста температуры, тогда при постоянном токе (потен-

циале) должна уменьшаться толщина пленки  $L$  и, в соответствии с (2), увеличиваться скорость ее формирования, а в итоге устанавливается новая величина  $L_{ss}$ .

В случае структуры пленки, определяемой PDM-III, ее толщина обуславливается электрическим сопротивлением пленки на границе пленка–раствор [27–29], причем она должна уменьшаться с ростом сопротивления, и все факторы, влияющие на электросопротивление, должны изменять ее толщину. Принципиальной особенностью высокоскоростных электрохимических процессов является рост температуры поверхности [31–33]. И это достигается, прежде всего, вследствие поверхностного выделения тепла, обусловленного нагревом АОП, содержащей точечные дефекты. При достижении определенного температурного перепада появляются критические условия «теплового взрыва» (термокинетической неустойчивости – ТКН) [31–33], приводящие к разрушению пленки. Применительно к высокоскоростному анодному растворению хромоникелевых сталей в электролитах для ЭХРО их перманентное образование и разрушение в условиях ТКН было показано в [20].

Цель настоящего цикла работ, включающего два сообщения, – исследование влияния поверхностной температуры на скорость анодного растворения хромоникелевых сплавов и титана (сплав ВТ1-00) посредством измерения ФСР как при импульсной обработке прямоугольными импульсами тока в широком интервале плотностей тока (0,1–100 А/см<sup>2</sup>), так и при использовании постоянного тока. То, что именно температура поверхности определяет ФСР, видно из рис. 2 [20]. Известно [20], что в зависимости от достигаемой температуры поверхности структура пленки может быть смоделирована как PDM-II (до температуры кипения), либо PDM-III (при превышении температуры кипения) (рис. 2). Свидетельства этого были получены в [20].

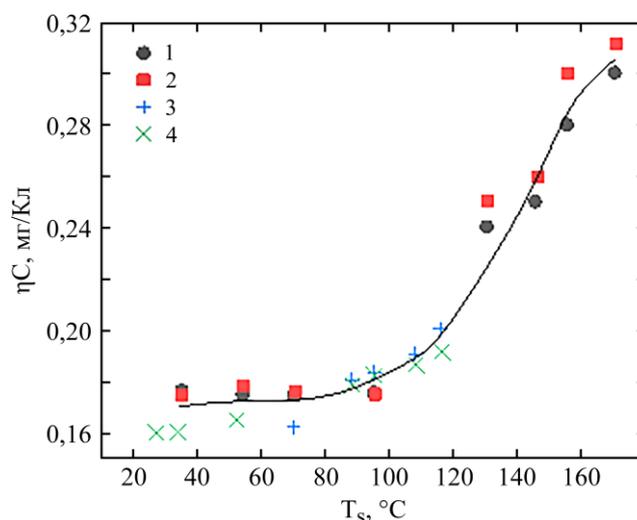


Рис. 2. Влияние температуры поверхности на скорость растворения сталей X18N10 (1, 2) и X3N35BT (3, 4) при обработке в хлоридном (1, 3) и нитратном (2, 4) растворах при плотности тока 50 А/см<sup>2</sup> [20].

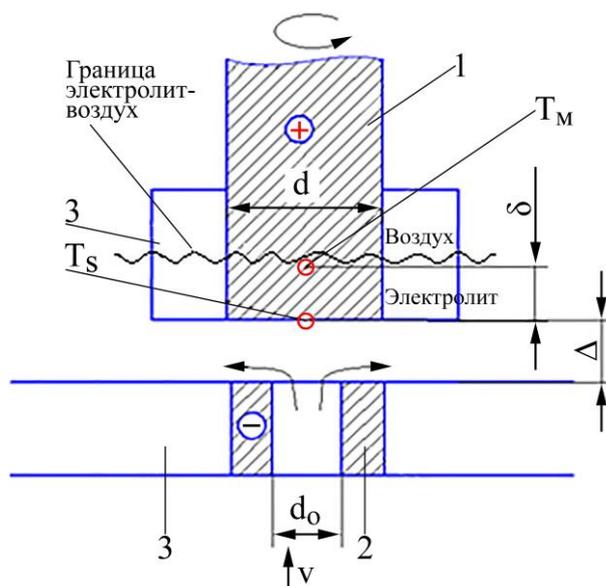


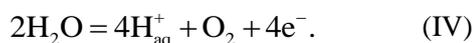
Рис. 3. Схема электродного узла, анод – 1, катод – 2, изоляция анода и катода – 3,  $T_m$  – место установления термопары.

Моделирование же анодного растворения титана должно осуществляться на основе РДМ-III. При этом следует учитывать, что изменение ФСР может происходить вследствие изменения выхода по току образования оксида по реакции (I):

$$i_a = i - fi - i_e, \quad (3)$$

где  $i_a$  – плотность тока анодного растворения по реакции (III), а  $i_e$  – плотность тока электронного переноса (в случае электронной проводимости пленки),  $f$  – выход по току реакции образования оксида (реакция (I)).

Снижение ФСР вследствие электронной проводимости пленки будет происходить при протекании в водной среде реакции:



Кроме того, следует учитывать, что нельзя исключить при использовании импульсов микросекундного диапазона влияния двойнослойных эффектов на ФСР. В [20, 21] было показано

отсутствие подобного влияния при высоких плотностях тока. Возможность их влияния при плотностях тока, меньших 1 А/см<sup>2</sup>, требует экспериментальной проверки.

Анализ всех вышеперечисленных факторов должен обеспечить корректность экспериментального моделирования процессов высокоскоростного анодного растворения исследуемых материалов в электролитах для их ЭХРО. В настоящей работе приводятся результаты анализа процессов анодного растворения хромоникелевой стали X18N10 в нитратном растворе.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Анодное растворение (обработку) проводили, используя вращающийся дисковый электрод (ВДЭ), а также неподвижный дисковый электрод (НДЭ) с узким межэлектродным зазором (МЭЗ), обтекаемый потоком электролита с различной скоростью  $U_0$  (см. рис. 3). В медном катоде диаметром 3 мм имелось круглое отверстие

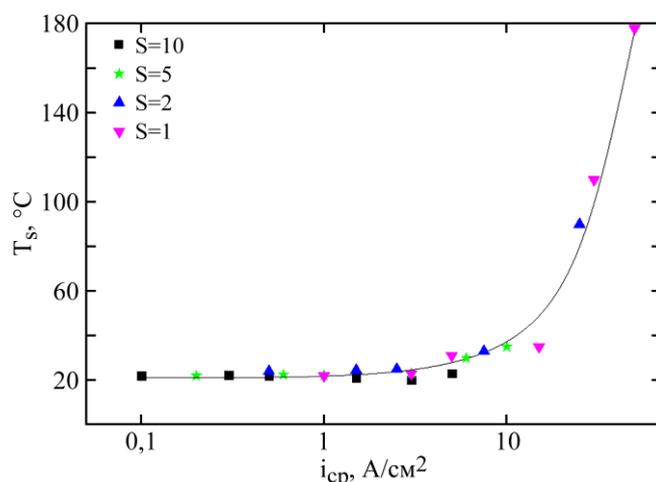


Рис. 4. Зависимость поверхностной температуры хромоникелевой стали X18H10 от средней плотности тока.

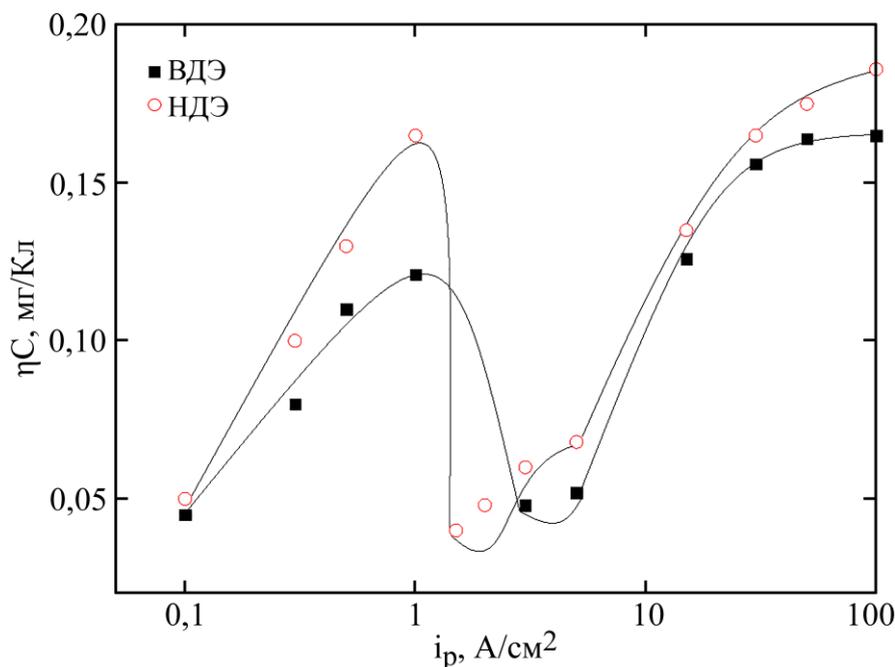


Рис. 5. Влияние плотности импульсного тока на  $\eta_C$  при скважности 10 и скорости потока 6 м/с для НДЭ и ВДЭ.

диаметром 1,5 мм, предназначенное для удаления потоком электролита из МЭЗ (начальная величина  $\Delta$  – 0,2 мм, рис. 3) продуктов электролиза и тепла. При высокоскоростных электрохимических процессах важную, а зачастую определяющую роль в достижении определенных показателей как скорости обработки, так и качества поверхности, играет ее температура. А она, в свою очередь, зависит от гидродинамических условий. Поэтому в настоящем исследовании использовали следующие варианты: 1) НДЭ при обтекании потоком электролита с различной скоростью; 2) ВДЭ при обтекании потоком с различной скоростью. При этом скорость вращения ВДЭ составляла 1000 об/мин, а скорость обтекания менялась от 6 до 16 м/с. Анодному растворению подвергали хромоникелевую сталь X18H10 (Cr18Ni10). В качестве электролитов использовали т.н. «пассивирующий» раствор (нитрата натрия). Его концентрация опреде-

лялась электропроводностью (0,15 См/см) и была равной 230 г/л для нитрата (см. также [20, 21]).

Выбор вышеописанной схемы экспериментов был обусловлен, как будет показано ниже, необходимостью исследования влияния гидродинамики, а следовательно, температуры поверхности на процессы анодного растворения, контролируемые барьерной пленкой, как на границе металл–пленка, так и пленка–раствор. Температуру поверхности измеряли посредством хромель–копелевой термопары, расположенной на расстоянии  $\delta$  (рис. 3) от растворяемой поверхности. Величина  $\delta$  обычно составляла  $\sim 1$ –1,5 мм.

Анодное растворение проводили в импульсно-гальваностатическом режиме при изменении плотности тока в импульсе от 0,1 до 100 А/см<sup>2</sup>, а также применяя постоянный ток при его изменении от 0,01 до 50 А/см<sup>2</sup>. Длительность импульса поддерживали равной 20 мкс, а скважность изменяли от 10 до 2. Соответственно  $dc$  (duty cycle) изменяли от 10 до 50% при поддер-

жании длительности импульса (20 мкс) постоянной. При скважности больше 2 ( $dc > 50\%$ ) постоянной (также 20 мкс) поддерживалась длительность паузы, а изменялась длительность импульса ( $\tau_p$ ).

Поверхностную температуру фиксировали как среднюю величину за все время эксперимента. Кажется очевидным, что температуру в импульсе вследствие инерционности термодпары зафиксировать не было возможности. Стационарное значение достигалось после  $\sim 15$  с проведения эксперимента. ФСР определяли измерением потери массы образца после определенного количества пропущенного заряда. Общая величина потери массы обычно была равной 20–40 мг. В соответствии с этим рассчитывали время проведения эксперимента.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Влияние поверхностной температуры на скорость растворения при наличии барьерной пленки, моделируемой PDM-II.*

*Сравнение результатов, полученных с использованием НДЭ и ВДЭ*

Как указывалось выше, в настоящей работе под скоростью растворения будем понимать ФСР (то есть потерю массы, отнесенную к единице пропущенного заряда,  $\eta C$  в уравнении (1)). Именно эта экспериментально определяемая величина является чувствительной к структуре поверхностных пленок, контролирующих процесс анодного растворения. Линейная же скорость перемещения анодной границы (мм/мин, например) легко может быть получена на основе этой величины из (1) при заданной плотности тока  $i$  или в импульсных условиях  $i_{avg}$ .

На рис. 4 приведена зависимость измеренных значений температуры поверхности от  $i_{avg}$  при различных скважностях импульсного тока, в том числе и для постоянного тока обработки ( $s = 1$ ) (измерения температуры поверхности проводили только при использовании НДЭ), и скорости обтекания  $U_0$  6 м/с. Видно, что: 1) поверхностные температуры могут достигать очень больших величин, существенно превышающих температуру кипения, что уже отмечалось ранее [20, 21]; 2) средняя измеренная температура поверхности незначительно отличается от объемной вплоть до значений  $i_{avg} \sim 10$  А/см<sup>2</sup>. Однако сравнение значений  $\eta C$  для НДЭ и ВДЭ показывает заметную разницу величин ФСР, которые для НДЭ выше (рис. 5). Очевидно, что ничем иным, кроме как большей температурой поверхности, достигаемой при обработке НДЭ, это нельзя объяснить. Тем более что при наименьшей использованной плотности тока обработки

(0,1 А/см<sup>2</sup>, а при скважности 10 это соответствует средней плотности тока 0,01 А/см<sup>2</sup>) измеренные значения ФСР практически равны (рис. 5).

Важным выводом из результатов, представленных на рис. 5, является то, что даже при самых высоких плотностях тока полученные величины ФСР не превышают значений 0,16–0,18 мг/Кл. Это означает, что выход по току анодного растворения при импульсной обработке равен  $\sim 65\%$ , если при расчете электрохимического эквивалента использовать минимальные степени окисления растворяющихся компонентов (Fe, Cr, Ni). Однако экспериментально полученное значение близко к теоретическому (то есть 100% выходу по току), если принять высшие степени окисления при растворении Fe и Cr (0,164 мг/Кл).

Сам факт того, что анодное растворение в импульсных условиях при высоких плотностях тока (до 100 А/см<sup>2</sup> в импульсе) осуществляется таким образом, что ионизация компонентов происходит в высшей степени окисления, косвенно свидетельствует о растворении в пассивном (транспассивном) состоянии, то есть через пассивную АОП, а именно по механизму, определяемому реакциями (I) и (II). В соответствии с ним заряд тратится только на образование оксида, который может иметь как электронную, так и ионную проводимость. Из результатов, приведенных в [20], следует, что при низких плотностях тока (0,1–1 А/см<sup>2</sup>) преобладает электронная проводимость, и заряд в основном тратится на реакцию окисления с образованием газообразного кислорода (реакция (IV)). Однако по мере роста плотности тока скорость растворения растет, что свидетельствует о переходе к иному типу проводимости пленки (ионной).

В рассматриваемой области плотностей тока важную роль играет изменение температуры поверхности, которая для НДЭ выше. В соответствии с уравнением (2) рост температуры приводит к увеличению скорости химического растворения, поскольку температура при поддержании постоянной плотности тока, в том числе и импульсного, влияет только на скорость химического растворения (скорость реакции (II)).

Тот факт, что в этой области плотностей тока (до 1 А/см<sup>2</sup>) измеряемая температура поверхности практически не отличается от объемной (рис. 4), не должен вводить в заблуждение, поскольку температура поверхности в импульсе существенно превышает среднюю температуру и, как следствие, наблюдается разница в величинах  $\eta C$  для ВДЭ и НДЭ (рис. 5).

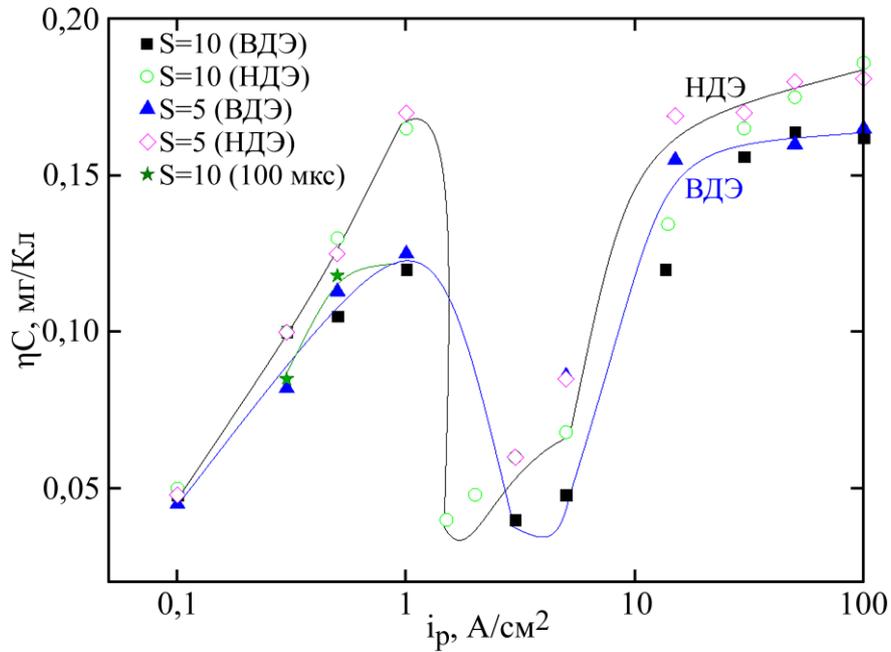


Рис. 6. Влияние плотности импульсного тока на  $\eta_C$  при различной скважности для ВДЭ и скорости потока 6 м/с.

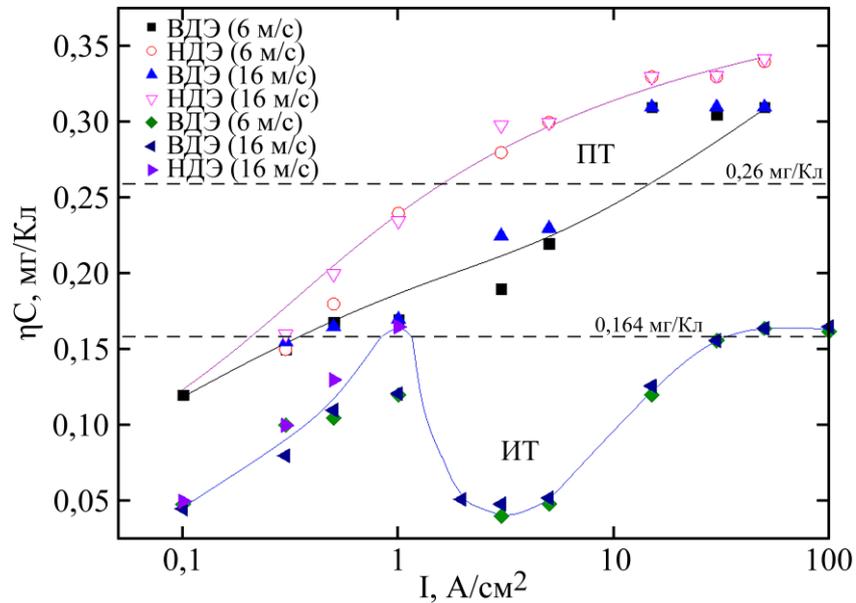


Рис. 7. Влияние плотности импульсного (ИТ,  $s = 10$ ) и постоянного тока (ПТ) на  $\eta_C$  при различных скоростях набегающего потока.

Увеличение  $\eta_C$  с ростом плотности тока может быть обусловлено не только ростом температуры поверхности, но и, например, двойнослойными эффектами (часть пропущенного заряда затрачивается на заряд емкости двойного слоя, что снижает ФСР), поскольку время зарядки обратно пропорционально плотности тока. В [20, 21] было установлено отсутствие влияния нефарадеевских процессов при использованных длительностях импульсов, однако это было показано для плотности тока  $50 \text{ A/cm}^2$ .

На рис. 6 представлены результаты измерений, полученные не только с различной скважностью, а следовательно, при различной температуре поверхности, но и при увеличении длительности импульса. Видно, что и при суще-

ственно более низких  $i$  влиянием времени зарядки двойного слоя можно пренебречь, так как увеличение длительности импульса в несколько раз (до 100 мкс) не воздействовало на ФСР. Из результатов, приведенных на рис. 6, видно, что в этой области плотностей тока (до  $1 \text{ A/cm}^2$ ) отсутствие вращения ВДЭ в существенно большей степени влияет на  $\eta_C$ , чем увеличение температуры поверхности вследствие увеличения скважности.

При достижении плотности тока в импульсе  $\sim 1 \text{ A/cm}^2$  наблюдается резкое снижение ФСР, что может быть связано с «солевой» пассивацией (достижением концентрации насыщения продуктов растворения) и, как следствие, изменением природы проводимости пленки (рис. 5, 6).

Имеются достаточно веские доводы полагать, что твердые продукты обработки локализованы в порах пленки. Именно поэтому, например, при плотности тока в импульсе  $5 \text{ А/см}^2$  и скважности 5 разницы в значениях  $\eta C$  для ВДЭ и НДЭ нет, в то время как при увеличении поверхностной температуры вследствие перехода от  $s = 10$  ( $dc = 10\%$ ) к  $s = 5$  ( $dc = 20\%$ )  $\eta C$  возрастает в 2 раза (эксперименты с ВДЭ) (рис. 6). Еще больший рост  $\eta C$  имеет место при увеличении длительности импульса при той же плотности тока в импульсе,  $s = 3$ . В этом случае достигается значение ФСР  $\sim 15 \text{ мг/Кл}$  [20, рис. 26], в то время как при  $s = 5$   $\eta C = 8 \text{ мг/Кл}$  (рис. 6).

Повышение плотности тока и соответственно температуры поверхности приводило к росту  $\eta C$ , однако только до определенного предела (0,16–0,18 мг/Кл, рис. 2, 5, 6). Это обусловлено постоянством толщины оксидной пленки, определяемой уравнением (2), но только до тех случаев, когда температура поверхности достигала температуры кипения раствора (рис. 2). В этом случае изменялась структура пленки. На внешней ее границе (пористом слое, рис. 1) возникала пленка, имеющая заметное электрическое сопротивление. Пленка приобретала структуру, определяемую в том числе и PDM-III. Во всех экспериментах, представленных на рис. 6, температура поверхности не достигала температуры кипения раствора.

При достижении температуры кипения (рис. 2, [20]) ее разрушение происходило вследствие теплового взрыва (ТКН), благодаря чему химическая реакция (II) могла происходить с поверхностью, свободной от пленки. Большая доля химической реакции приводила к тому, что общая скорость растворения при высоких поверхностных температурах превышала фарадеевскую. Действительно, как видно из рис. 2, при высоких поверхностных температурах регистрируемые значения  $\eta C$  более чем на 20% могут превышать расчетные при условии ионизации всех компонентов в низшей степени окисления (0,32 мг/Кл). При этом сам процесс протекал при периодическом образовании оксидной пленки и ее разрушении, что обычно проявляется в осцилляциях потенциала при гальваностатическом включении и смещении его в сторону уменьшения потенциала при повышении плотности тока [31–34].

#### *Влияние потока электролита на скорость растворения*

При использовании постоянного тока обработки моделирование процесса анодного растворения проводили в различных гидродинамических условиях. Использовали НДЭ и ВДЭ

при изменении скорости набегающего потока  $U_0$  от 6 до 16 м/с (рис. 7). Следует подчеркнуть, что в отличие от изменения гидродинамики при переходе от НДЭ к ВДЭ увеличение скорости набегающего потока не влияло на регистрируемые значения  $\eta C$ . Причина, видимо, состоит в том, что основное сопротивление принадлежит барьерной пленке, находящейся на границе металл–пленка, а пористый слой демпфирует изменение поверхностной температуры вследствие изменения скорости набегающего потока. То, что определяющую роль в достижении конкретных значений  $\eta C$  играет температура поверхности, следует из факта, что при низких плотностях тока (меньших  $\sim 1 \text{ А/см}^2$ ) влияния гидродинамики не наблюдается (рис. 7).

Из результатов, приведенных на рис. 7, следует, что в импульсных условиях достигается стационарная толщина пленки в соответствии с (2). При этом выход по току растворения сплава составляет 100% в расчете на высшую степень окисления компонентов (0,164 мг/Кл). Однако эта пленка при определенных условиях обладает электронной проводимостью (реализуется реакция (IV)), вследствие чего снижается  $\eta C$ .

Отсутствие влияния скорости набегающего потока на температуру поверхности, а следовательно, и скорость растворения, наблюдается и при импульсных режимах обработки (рис. 7). Кроме того, необходимо еще раз отметить, что скорость растворения исследуемой стали в импульсных условиях существенно ниже, чем при постоянной плотности тока обработки в силу следующих факторов: 1) уменьшения средней плотности тока при импульсной обработке в зависимости от скважности ( $dc$ ); 2) уменьшения выхода по току растворения  $\eta$ , обусловленного тем, что в импульсных условиях растворение осуществляется через пассивную пленку при ионизации компонентов сплава в высшей степени окисления (рис. 7); 3) переход к постоянному току в результате термокинетической неустойчивости (разрушения) пленки не только обеспечивает возможность ионизации компонентов в низшей степени окисления (термической активации), но и вследствие увеличения скорости химической реакции (II) создает условия для аномального (нефарадеевского) растворения при высоких плотностях тока (и температурах поверхности) (рис. 7). Величина  $\eta C$  при достаточно высоких плотностях тока (и соответственно температурах) превышает расчетную в предположении ионизации компонентов в низшей степени окисления (0,26 мг/Кл) (рис. 7).

*Структура поверхностной пленки  
и температура поверхности*

Экспериментально наблюдаемые факты изменения скорости растворения при вращении диска и отсутствия влияния скорости набегающего потока как на температуру поверхности, так и скорость растворения требуют анализа. Его можно осуществить, если принять во внимание конструктивные особенности экспериментальной установки. Анодному растворению подвергался торец вращающегося (или неподвижного) цилиндра, часть которого находилась вне электролита в контакте с окружающей средой (воздухом) (рис. 3). Кроме того, следует учесть, что, поскольку пористый слой оксидной пленки представлял собой, по существу, теплозащитный барьер, ограничивающий поток тепла в электролит, основной тепловой поток был направлен в металл, контактирующий с воздухом. Расчет соответствующих тепловых потоков, деталям которого будет посвящена самостоятельная работа, как при отсутствии вращения, так и для вращающегося цилиндра был осуществлен для различных температур стенки цилиндра (35–95 °С):

$$q = \alpha(T_s - T_a), \quad (4)$$

где  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи;  $T_s$  – температура нагретого цилиндра;  $T_a$  – температура окружающей среды (воздуха). При этом коэффициент теплоотдачи рассчитывали в случае НДЭ для теплоотдачи от нагретого цилиндра в воздухе при естественной конвекции [35, с. 98], а для ВДЭ как теплоотдачу от вращающегося цилиндра в сочетании с естественной конвекцией [36, с. 209]. Это было вызвано малыми значениями критерия Re для вращающегося цилиндра ( $Re = 65$ ). Было установлено, что независимо от температуры поверхности цилиндра  $q_{ВДЭ}/q_{НДЭ} \sim 6-7$ , то есть теплоотдача от вращающегося со скоростью 1000 об/мин цилиндра в окружающую среду в 6–7 раз превышает теплоотдачу от неподвижного. Становится очевидным, что в таких условиях (дополнительного теплоотвода в окружающую среду) при фиксированной плотности тока, вызывающей нагрев, температура поверхности должна существенно понижаться, следствием чего является снижение  $\eta_C$ , что и зафиксировано в эксперименте (рис. 5–7).

Таким образом, вся совокупность полученных результатов свидетельствует в пользу структуры пленки, описываемой PDM-II, то есть находящейся на границе металл–пленка, пористая часть которой контактирует с электролитом. При достижении температуры кипения раствора на

границе пленка–раствор возникает дополнительное сопротивление (пленка), разрушение которой вследствие теплового взрыва приводит к повышению скорости растворения.

*Структура пленки и  
технологические показатели ЭХРО*

Результаты настоящей работы позволяют показать взаимосвязь между структурой АОП, образующейся при высокоскоростном анодном растворении хромоникелевых сталей, и технологическими показателями ЭХРО деталей из них. Очевидно, что использование импульсных режимов приводит к существенному снижению скорости обработки (скорости подачи электрода–инструмента), поскольку по сравнению с постоянным током уменьшается не только величина пропущенного заряда в единицу времени, но и выход по току, который ограничен расходом части заряда на образование АОП, а  $\eta_C$  не превышает некоторых предельных значений при растворении в импульсных условиях (0,16–0,18 мг/Кл для систем, описанных в настоящей работе). Импульсная ЭХРО имеет свои преимущества, связанные с повышением локализации процесса обработки вследствие наличия возрастающей зависимости выхода по току от плотности тока [2, 5, 10, 13, 14]. Такая зависимость имеет место в обработке хромоникелевых сталей в нитратах импульсами микросекундного диапазона длительностей [14, 17] (см. также рис. 6 при плотности импульсного тока  $i_p > 1$  А/см<sup>2</sup>). Однако наличие такой зависимости ограничено использованием определенных значений скважности (не менее  $s = 4$ ;  $dc < 25\%$  [17]). Результаты настоящего исследования дают ответ на вопрос о причинах подобных ограничений (рост температуры поверхности за период импульса, см. также [20]). В условиях ТКН при обработке постоянным током не только достигаются значения выхода по току, превышающие 100%, вследствие разрушения АОП, но и при достаточно высоких плотностях тока она не обнаруживается в поверхностном слое после обработки [21].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальное моделирование процесса анодного растворения (в том числе импульсного и высокоскоростного) хромоникелевых сплавов на примере анодного растворения стали X18H10 в нитратном растворе, используемом в качестве электролита при ЭХРО, позволяет заключить, что:

– растворение осуществляется через пассивную АОП полупроводниковой природы в

зависимости от условий (плотности тока (потенциала), температуры поверхности, гидродинамических условий), имеющей различный тип проводимости (PDM);

– структуру пассивной пленки можно определить как PDM-II (барьерная пленка на границе металл–пленка и пористая ее часть в контакте с электролитом), электрический заряд расходуется на образование оксидной пленки, которая химически растворяется, вследствие чего общая скорость растворения при постоянной величине пропущенного заряда зависит от температуры поверхности;

– в импульсных условиях обработки при скважности  $s$ , меньшей 2 ( $dc < 50\%$ ), достигается предельное значение выхода по току растворения  $\eta$  ( $\sim 100\%$  в расчете на высшую степень окисления компонентов сплава, 0,16–0,18 мг/Кл), скорость увеличения толщины пленки компенсируется скоростью ее химического растворения;

– при повышении плотности тока и достижении температуры кипения электролита происходит «закупоривание» пор пленки в контакте с электролитом, вследствие чего пленка частично приобретает структуру, характерную для PDM-III;

– вследствие периодического разрушения (термокинетической неустойчивости, теплового взрыва) пленки на границе с электролитом и ее образования повышается скорость растворения, благодаря чему выход по току может не только достигать 100% в расчете на низшую степень окисления (термическая активация), но и превышать (аномальное анодное растворение), что связано с химическим взаимодействием электролита с поверхностью, свободной от оксидной пленки;

– двойнослойная структура пленки (барьерная на границе металл–пленка и пористая в контакте с электролитом) служит причиной того, что поток электролита не влияет на температуру поверхности; выделяющееся вследствие поверхностного нагрева пленки тепло отводится в основном в металл, конвективный теплоотвод от поверхности которого определяет температуру в зоне растворения, а следовательно, скорость анодного процесса;

– имеет место взаимосвязь структуры АОП, температуры поверхности и технологических показателей ЭХРО деталей из хромоникелевых сплавов.

Как следует из вышеприведенного, две фундаментальные идеи лежат в основе анализа представленных экспериментальных результатов: механизм пассивного (транспассивного) растворения через электрохимическое образование пассивной АОП и ее химическое

растворение, а также термокинетическая ее неустойчивость вследствие достижения критического температурного перепада. Использование этих двух механизмов позволяет объяснить наблюдаемые экспериментальные факты. Более того, можно с известной долей уверенности утверждать, что исследование анодного растворения при контролируемой гидродинамике и температуре поверхности является методом зондирования образующейся пассивной пленки. В настоящей работе проанализированы особенности растворения пленки, моделируемой PDM-II. Следующее сообщение будет посвящено растворению пленки, моделируемой PDM-III (анодное растворение титана).

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Настоящая работа выполнена в рамках проекта ANCD 19.80013.50.07.06 A/BL “Manufacturing of new micro-and nanostructuring materials by physicochemical methods and the elaboration of their base”, частичного финансирования европейским проектом H2020 Smartelectrodes (№778357) и бюджетного финансирования Приднестровского госуниверситета им. Т.Г. Шевченко.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. McGeough, J.A., *Principles of Electrochemical Machining*, London: Chapman and Hall, 1974.
2. Давыдов, А.Д., Козак, Е., *Высокоскоростное электрохимическое формообразование*, М.: Наука, 1990, 272 с.
3. Davydov, A.D., Volgin, V.M., *Electrochemical Machining, Encyclopedia of Electrochemistry*, Bard A.J., Stramann M. (eds.), v. 5, *Electrochemical Engineering*, Macdonald, D.D., Shmuki, P., (eds.), Weinheim: Wiley, 2007, p. 809.
4. McGeough, J.A., *Micromachining of Engineering Materials*, New York: Marcel Dekker, 2002. 408 с.
5. Davydov, A.D., Volgin, V.M. and Lubimov, V.V., *Electrochemical machining of metals. Fundamentals of electrochemical shaping*, *Russ. J. Electrochem.*, 2004, vol. 40, p. 1230.
6. Spieser, A., Ivanov, A., Recent developments and research challenges of electrochemical micromachining ( $\mu$ ECM), *Int. J. Adv. Manufact. Technol.*, 2013, vol. 69, nos. 1–4, p. 563.
7. Мирзоев, Р.А., Давыдов, А.Д., *Анодные процессы электрохимической и химической обработки металлов*, СПб., Изд. политехнич. унив., 2013. 381 с.

8. Davydov, A.D. and Volgin, V.M., Electrochemical local maskless micro/nanoscale deposition, dissolution and oxidation of metals and semiconductors, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, no. 1, p. 52.
9. Rajucar, K.P., Kozak, E., Wei, B. and McGeough, J.A., Study of electrochemical machining characteristics, *CIRP Annals*, 1993, vol. 42, no. 1, p. 231.
10. Rybalko, A.V. and Dikusar, A.I., Electrochemical machining with microsecond pulses, *Russ. J. Electrochem.*, 1994, vol. 30, no. 4, p. 442.
11. Rajucar, K.P., Wei, B., Kozak, J. and McGeough, J.A., Modelling and monitoring interelectrode gap in pulse electrochemical machining, *CIRP Annals*, 1995, vol. 44, no. 1, p. 177.
12. Kozak, J., Rajucar, K.P. and Makkar, Y.J., Study of pulse electrochemical micromachining, *J. Manufacturing Proc.*, 2004, vol. 6, no. 1, p. 7.
13. Idrisov, T.R., Zaitsev, A.N. and Zhitnikov, V.P., Estimation of the process localization of the electrochemical machining of bipolar current, *J. Mater. Process Technol.*, 2004, vol. 149, nos. 1–3, p. 479.
14. Житников, В.П., Зайцев, А.Н., *Импульсная электрохимическая размерная обработка*, М.: Машиностроение, 2008. 413 с.
15. Zhitnikov, V.P., Sherihalina, N.M. and Zaripov, A.A., Modeling of precision steady-state and non-steady-state electrochemical machining by wire electrode-tool, *J. Mater. Proc. Technol.*, 2016, vol. 235, p. 49.
16. Lubimov, V.V., Volgin, V.M. and Gnidina, I.V., The choice of voltage pulse durations during processing by nano- and microsecond pulses, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2020 vol. 56, no. 5, p. 547.
17. Silkin, S.A., Aksenov, E.N., Likrizon, E.A., Petrenko, V.I., et. al., Improving spatial confinement of anodic dissolution of heat-resistant chromium-nickel alloys during pulsed electrochemical machining, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 493.
18. Schuster, R., Kirchmar, V., Allonque, P. and Ertl, G., Electrochemical micromachining, *Science*, 2000, vol. 289, p. 90.
19. Koch, M., Kirchner, V. and Schuster, R., Electrochemical micromachining with ultrashort voltage pulses, *Electrochim. Acta*, 2003, vol. 48, p. 3213.
20. Дикусар, А.И., Силкин, С.А., Образование и разрушение анодных оксидных пленок при высокоскоростном анодном растворении хромоникелевых сталей в электролитах для их электрохимической размерной обработки, *ЭОМ*, 2022, т. 58, № 2, с. 1.
21. Dikusar, A.I., Likrizon, E.A. and Dikusar, G.K., High-rate pulse-galvanostatic anodic dissolution of nickel-chromium steels in electrolytes for their electrochemical machining, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2021, vol. 57, no. 1, p. 10.
22. Невский, О.И., Волков, В.И., Румянцев, Е.М., Белянин, М.В., Анодное растворение меди в хлоридном и нитратном растворе в гальваностатическом режиме, *Изв. ВУЗов, Хим. и хим. технология*, 1982, т. XXV, № 2, с. 203.
23. Румянцев, Е.М., Невский, О.И., Волков, В.И., Гришина, Е.П., Изучение локализации процесса анодного растворения титанового сплава ТС5 в различных электролитах, *Изв. ВУЗов, Хим. и хим. технология*, 1983, т. XXVI, № 2, с. 219.
24. Лилин, С.А., Румянцев, Е.М., Оше, Е.К., и др. Окисление поверхности железа и его сплавов при высокоскоростном анодном растворении, *Изв. ВУЗов, Хим. и хим. технология*, 1984, т. XXVII, № 12, с. 1452.
25. Румянцев, Е.М., Лилин, С.А., ЭХО в неводных средах – эффективный способ обработки металлов, *ЖВХО им. Менделеева*, 1984, т. XXIX, № 5, с. 560.
26. Лилин, С.А., Румянцев, Е.М., Крестов, Г.А., и др., Роль поверхностных пленок в анодном растворении металлов, *ДАН СССР*, 1986, т. 289 № 2, с. 409.
27. Macdonald, D.D., On existence of our metal-based civilization. I. Phase-space analysis, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, no. 7, p. B213.
28. Macdonald, D.D., The history of the point defect model for passive state: A brief review of film growth aspects, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 1761.
29. Macdonald, D.D., Engelgardt, G.R., The point defect model for bi-layer passive films, *ECS Trans.*, 2010, vol. 28, no. 24, p. 123.
30. Wagner, C., *J. Electrochem. Soc.*, 1954, vol. 101, no. 2, p. 225.
31. Engelgardt, G.R. and Dikusar, A.I., Thermokinetic instability of electrode processes. Part I. Theoretical analysis, *J. Electroanal. Chem.*, 1986, vol. 207, nos. 1–2, p. 1.
32. Dikusar A.I., Molin A.N., Petrenko V.I., et al., Thermokinetic instability of electrode processes. Part II. Transpassive dissolution of copper in nitrate solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 1986, vol. 207, nos. 1–2, p. 9.
33. Дикусар, А.И., Энгельгардт, Г.Р., Молин, А.Н., *Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах*, Кишинев: Штиинца, 1989. 142 с.
34. Molin, A.N., Prin, G.N., Fishtik, I.F. and Engelgardt, G.R., Characteristics of surface heat liberation with anodic dissolution of chromium-nickel steels and alloys in chloride solutions, *Sov. Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 1986, no. 3, p. 74.
35. Михеев, М.А., Михеева, И.М., *Основы теплопередачи*, М.: Энергия, 1977. 344 с.
36. Дорфман, Л.А., *Гидродинамическое сопротивление и теплоотдача вращающихся тел*, М.: Физматгиз, 1960. 260 с.

### Summary

Experimental study of the chromium-nickel steel Cr18Ni10 anodic dissolution in a nitrate solution with electrical conductivity 0.15 S/cm in a pulse – galvanostatic mode at pulse durations 20–100  $\mu$ s and current densities 0.01–100 A/cm<sup>2</sup>, with a change in the duty cycle 10–100% (direct current) at various hydrodynamic conditions and control the surface temperature, that the results obtained are consistent with the hypothesis that the process proceeds through the formation of oxide films of a semiconductor nature with a different type of conductivity (a film containing point defects, Point Defect Model, PDM). Under stationary conditions of the existence of PDM-II, the rate of its electrochemical formation is compensates by the rate of its chemical

limiting value of the weight loss per unit of a passed charge (0.16–0.18 mg/C) (takes place under pulse conditions), which corresponds to a current efficiency close to 100% based on the highest degree of oxidation of the steel components. When transition to direct current takes place, thermokinetic instability of the film is observed (its formation and destruction due to thermal explosion). Under these conditions, the current efficiency can not only reach 100% based on the lowest degree of oxidation of the steel components (thermal activation) but also exceed this value due to the chemical interaction of the electrolyte with the film-free surface.

*Keywords:* chromium-nickel steels, electrochemical dimensional processing, anodic oxide films, electrolytes for electrochemical dimensional processing, pulsed electrochemical machining, destruction of oxide films