

Локализация анодного растворения жаропрочных хромоникелевых сплавов в условиях импульсной электрохимической размерной обработки

С. А. Силкин^{a,b}, Е. Н. Аксенов^a, Е. А. Ликризон^a,
 В. И. Петренко,^{*} А. И. Дикусар^{a,c}

^aПриднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко, г. Тирасполь, Молдова

^bКостромской госуниверситет, г. Кострома, 156005, Россия

^cИнститут прикладной физики, г. Кишинев, MD-2028, Молдова, *e-mail: dikusar@phys.asm.md

Поступила 11.09.2018

После доработки 07.12.2018

Принята к публикации 07.12.2018

Показано, что использование импульсов микросекундного диапазона (20 мкс) при высокоскоростном анодном растворении жаропрочных хромоникелевых сплавов (максимальная плотность тока в импульсе 100 А/см²) позволяет обеспечить повышение локализации анодного растворения вследствие наличия в этих условиях возрастающей зависимости выхода по току от плотности тока, но только для хромоникелевой стали и при скважности, не меньшей 4. Высказана гипотеза, что причиной наблюдаемой зависимости являются термокинетические эффекты: положительная обратная связь, скорость электрохимического процесса (плотность тока) – поверхностная температура–скорость электрохимического процесса, приводящая при достижении определенных критических условий к термокинетической неустойчивости и разрушению поверхностных пассивирующих слоев.

Ключевые слова: электрохимическая размерная обработка, высокоскоростное анодное растворение, жаропрочные хромоникелевые сплавы, импульсная обработка, электролиты для ЭХРО.

УДК 62-408.64

DOI: 10.5281/zenodo.2629536

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическая размерная обработка (ЭХРО) – современный метод обработки деталей сложной формы из труднообрабатываемых материалов, основанный на анодном растворении детали (заготовки) в условиях малых межэлектродных зазоров при высоких плотностях тока и высоких скоростях эвакуации из зоны обработки продуктов электродных реакций и выделяющегося в этих условиях тепла [1–3]. Одной из основных проблем, от которой в значительной степени зависят развитие метода и расширение сферы его применения, является повышение точности копирования электрода-инструмента (ЭИ), то есть повышение локализации анодного растворения, в основе которого лежит управление распределением скоростей электрохимических процессов в межэлектродном промежутке (МЭП). Это достигается различными методами: подбором состава электролита, кинематикой движения ЭИ, управлением электрическими режимами обработки (обзор этих методов см., например, [1]). Один из таких методов состоит в использовании импульсных режимов обработки [1, 4–17]. Выбор параметров импульсной обработки

может быть основан на различных принципах: согласовании импульсов тока (напряжения) с частотой вибрации ЭИ, обеспечении оптимальных условий эвакуации продуктов обработки из МЭП или установлении минимального МЭП в условиях обработки. Принципиальным с точки зрения особенностей анодного растворения является достижение таких условий, при которых бы процесс происходил только при высоких плотностях тока (на участках с малыми межэлектродными зазорами), а при низких бы прекращался вследствие пассивации электродной поверхности или протекания побочной электрохимической реакции, не приводящей к анодному растворению.

В электрохимическом процессе заложен также вариант повышения локализации, основанный на использовании двойнослойных эффектов, обусловленных наличием на границе электрод-электролит двойного электрического слоя (ДЭС). Известно, что время зарядки ДЭС обратно пропорционально плотности тока. Поэтому при относительно коротких импульсах и низкой плотности тока (на максимальном удалении от электрода-инструмента – ЭИ) весь ток будет емкостным (фарадеевский процесс

будет отсутствовать), в то время как при высоких плотностях вследствие перехода к фарадеевскому процессу будет происходить анодное растворение. Повышение локализации анодного растворения, основанное на использовании таких эффектов, реализовано и описано в ряде работ и патентов [7, 13–17]. Однако это возможно только при использовании ультракоротких импульсов в основном наносекундного диапазона, то есть в условиях так называемой электрохимической микрообработки (МЭХРО – микроэлектрохимическая размерная обработка) [7, 13–17].

Настоящая работа посвящена определению возможности повышения локализации анодного растворения при использовании импульсного тока наносекундного диапазона длительностей. Кроме того, она имеет своей целью применение импульсной обработки к ЭХРО материалов, используемых в производстве деталей газотурбинных двигателей. А это, прежде всего, жаропрочные хромоникелевые сплавы и стали [18]. Одновременно предполагалось, что результаты настоящего исследования должны дать ответ на вопрос об условиях повышения локализации высокоскоростного анодного растворения исследуемых материалов импульсным током за пределами длительностей, использование которых обеспечивает реализацию двойно-слойных эффектов [7, 13–17]. В [19] на основе работ [20, 21] было показано, что повышение локализации высокоскоростного анодного растворения может быть следствием термокинетических эффектов (эффектов взаимного влияния: скорость электрохимического процесса (плотность тока) – поверхностное тепловыделение – скорость электрохимического процесса). Если предположить, что локализация анодного растворения обусловлена именно термокинетическими эффектами, то определение оптимальных режимов импульсной ЭХРО должно учитывать эти эффекты.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Установка для моделирования импульсной электрохимической размерной обработки, материалы и электролиты

Для исследования анодного растворения в условиях, моделирующих электрохимическую размерную обработку, выбрана электродная система с вращающимся дисковым электродом (ВДЭ), служащим анодом, и близкорасположенным катодом с центральным отверстием, через которое поток электролита эвакуирует продукты электролиза и тепло (рис. 1).

ВДЭ представляет собой цилиндрический образец из исследуемого сплава диаметром 3 мм, запрессованный во фторопластовую втулку и вращающийся со скоростью 1000 об/мин. Собственно вращающимся диском служил торец изолирующей втулки с активной частью – торцом цилиндрического образца. Для уменьшения омического падения напряжения на электрохимической ячейке и имитации условий ЭХРО медный электрод с отверстием в его центре диаметром около 2 мм располагали на расстоянии $0,2 \pm 0,05$ мм.

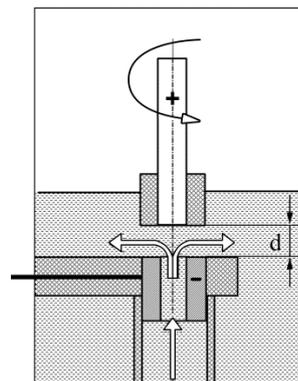


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки с ВДЭ и подачи электролита.

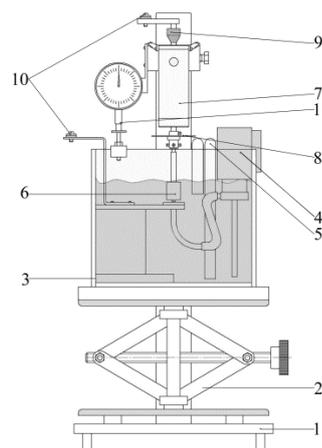


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для моделирования электрохимической размерной обработки: 1 – основание; 2 – подъемный стол; 3 – бак с электролитом; 4 – насос; 5 – фильтр; 6 – рабочий электрод с изолирующей втулкой; 7 – привод вращающегося дискового электрода; 8 – диск с отверстиями для определения скорости вращения ВДЭ; 9 – ртутный контакт; 10 – токоподводы; 11 – микрометрическое устройство для установки межэлектродного зазора.

Установка для моделирования импульсной ЭХРО (рис. 2) включает закрепленный на стойке привод ВДЭ 7, бак с электролитом (с рабочим объемом электролита ~ 4 литра) 3, столик с подъемным устройством 2. На баке установлена система подачи электролита, обеспечивающая его проток через отверстие в катод, установленном на прикрепленном к стенке бака кронштейне. Система подачи электролита 4 (рис. 2) снабжена полипропиленовым фильтром 5 с диаметром фильтрующих отверстий 5 мкм,

вследствие чего электролит поступает в зону обработки очищенным от твердых продуктов электрохимической обработки, а также без микропузырьков газов, образующихся в процессе обработки. Производительность насоса позволяет подавать поток электролита через отверстие в катоде (рис. 2) со скоростью приблизительно 5 м/с.

Микрометрическое устройство 11 предназначено для измерения межэлектродного зазора и установки его требуемой величины. С помощью подъемного устройства 2 осуществляли подъем бака до контакта катода с анодом и последующий отвод до требуемого начального межэлектродного зазора. Для определения и регулирования скорости вращения ВДЭ на валу привода закреплен диск 8 с рядом отверстий, формирующих импульсы для тахометрического прибора (не показан).

Токоподводы 10 предназначены для соединения электрохимической системы с источником тока. Для подведения тока к вращающемуся образцу использован вращающийся ртутный контакт (Mercotac, США), обеспечивающий снижение переходного сопротивления и пониженный уровень шумов при работе в частотном режиме в сравнении со щеточным вариантом токоподвода. Специально изготовленный источник тока обеспечивает возможность обработки импульсным током с максимальным током в импульсе 10 А при напряжении до 60 В и изменении скважности (отношение длительности периода к длительности импульса) S в диапазоне 2–10. Выбранная схема источника тока позволяет формировать импульсы тока прямоугольной формы, получать время нарастания тока порядка 1–2 мкс и его поддерживать во время импульса (рис. 3).

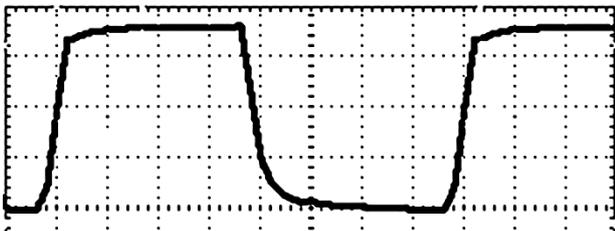


Рис. 3. Оциллограмма тока при обработке в нитратном электролите с плотностью тока в импульсе 100 А/см^2 и длительностью импульса 20 мкс (X: 5 мкс/дел; Y: 2 А/дел).

Для настоящей работы были использованы жаропрочные материалы, широко применяемые в авиационном двигателестроении: хромоникелевые сплавы ЭИ617, ЭИ893 и хромоникелевая сталь ЭИ612. Для сравнения в ряде экспериментов использовали сталь Ст3, электрохимические характеристики которой близки к характеристикам чистого железа. Состав исследуемых сплавов представлен в табл. 1.

Анодное растворение исследуемых образцов осуществляли в трех типах электролитов: активирующем хлоридном (117 г/л NaCl), пассивирующем нитратном (230 г/л NaNO_3), а также смешанных – нитрат-хлоридном (150 г/л NaNO_3 , $+65 \text{ г/л NaCl}$) и хлорид-нитратном (100 г/л NaCl , 80 г/л NaNO_3). Ниже смешанные электролиты именуется как нитрат-хлоридный (повышенная концентрация нитрата в смеси) и хлорид-нитратный (повышенная концентрация хлорида в смеси). Концентрации всех использованных растворов соответствовали одной и той же электропроводности – $0,15 \text{ См/м}$. Это делалось по той причине, что распределение тока в межэлектродном промежутке при ЭХРО обычно соответствует первичному распределению, которое определяется омическим падением напряжения. Природа электролита (активирующий, пассивирующий) влияет на собственно анодные (поверхностные) процессы, роль которых целесообразно выяснить на фоне поддержания первичного распределения постоянным.

Методика электрохимических измерений

Плотность постоянного тока изменяли в интервале $15\text{--}50 \text{ А/см}^2$. Импульсную обработку проводили при изменении плотности тока в импульсе от 15 до 100 А/см^2 и скважности S в диапазоне 2–10. Длительность импульса во всех экспериментах составляла 20 мкс. Это означает, что средняя плотность импульсного тока изменялась от $7,5$ до 50 А/см^2 , то есть практически в том же интервале плотностей тока, что и при использовании постоянного тока.

В соответствии с законом Фарадея линейная скорость анодного растворения V (мм/мин) определяется соотношением:

$$V = \eta Ci / \rho,$$

где C – электрохимический эквивалент сплава (г/Ачас , мг/Кл); i – плотность тока (А/см^2); ρ – плотность сплава (г/см^3); η – выход по току анодного растворения сплава.

В экспериментах по электрохимической обработке при постоянном токе и в импульсных условиях определяли «практический электрохимический эквивалент» ηC (удельную скорость съема, мг/Кл) на основе измерения потери массы при фиксированных величинах пропущенного заряда. Общее количество пропущенного количества электричества соответствовало потере массы 3–15 мг. Отсутствие зависимости экспериментально определяемого значения ηC от плотности тока можно рассматривать как обычный процесс анодного растворения.

Таблица. 1. Химический состав исследованных жаропрочных сталей и сплавов по ГОСТ 5632–2014

Марка	Элемент (массовая доля, %)															
	С	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	Al	W	Mo	Nb	V	Cu	Fe	S	P	Прочие
ХН35ВТ (ЭИ612)	≤ 0,12	≤ 0,6	1,0–2,0	14,0–16,0	34,0–38,0	1,1–1,5	–	2,8–3,5	–	–	–	≤ 0,30	38,2–47,1	≤ 0,02	≤ 0,03	–
ХН70ВМТЮ (ЭИ617)	≤ 5	≤ 0,7	≤ 0,5	13–16	61,5–76,4	1,8– 2,3	1,7– 2,3	5–7	≤ 0,3	≤ 0,1	0,1–0,5	–	≤ 5	≤ 0,02	≤ 0,02	В ≤ 0,02
ХН65МВТЮ (ЭИ893)	≤ 0,07	≤ 0,6	≤ 0,6	15–17	60,97– 70,6	1,2–1,6	1,2– 1,6	8,5– 10	3,5 – 4,5	–	–	≤ 0,25	≤ 3	≤ 0,012	≤ 0,015	Ce ≤ 0,025 В ≤ 0,01

При наличии же возрастающей зависимости ηC от i должна наблюдаться повышенная локализация, поскольку в этом случае снижение скорости растворения обеспечивается не только вследствие снижения плотности тока, но и в результате уменьшения выхода по току. Очевидно, что в обычных условиях отношение $(\eta C)_{\max}/(\eta C)_{\min} = 1$ (индексы \max и \min соответствуют минимальным и максимальным значениям плотностей тока в МЭП). Значения же $(\eta C)_{\max}/(\eta C)_{\min} > 1$ будут соответствовать повышенной локализации. При этом следует отметить, что под локализацией в условиях ЭХРО обычно понимают зависимость скорости анодного растворения от величины межэлектродного зазора [1–3]. Кажется очевидным, что данное определение локализации является обобщенным и применимым не только к процессам ЭХРО, но и, например, в технологии локального безмаскового электроосаждения [22].

В табл. 2 приведены расчетные значения электрохимических эквивалентов C для исследованных сплавов, которые определяли по методу «сложения зарядов» [2] в предположении растворения железа и никеля в виде двухвалентных ионов, а также ионизации хрома в виде трех- или шестивалентного. Очевидно, что при 100% выходе по току ($\eta = 1$) измеренная величина ηC будет численно равна расчетному электрохимическому эквиваленту (с учетом принятой валентности хрома. При другой реальной валентности растворения выход по току будет больше или меньше 100%, то есть соответствовать другой расчетной величине эквивалента). Также по отклонению величины ηC от расчетной можно судить о преимущественном растворении хрома в сплаве в трех- или шестивалентной форме.

Таблица 2. Электрохимические эквиваленты исследуемых сплавов (г/Ачас/мг/Кл) в расчете на переход хрома в раствор в 3- и 6-валентном состоянии

Сплав	Cr (III)	Cr (VI)
ЭИ612	0,91/0,25	0,74/0,24
ЭИ617	0,86/0,24	0,72/0,20
ЭИ893	0,86/0,24	0,72/0,20

Наряду с измерениями скоростей анодного растворения изучали также динамику изменения потенциала электрода сразу после прохождения импульса (рис. 4). Потенциалы измеряли относительно насыщенного Ag/AgCl электрода. Капилляр подводился сбоку к торцу вращающегося дискового электрода.

Необходимо обратить внимание на две особенности результатов, представленных на рис. 4:

1) наличие существенной разницы в установившихся значениях потенциалов для Ст3 и ЭИ612 и жаропрочными хромоникелевыми сплавами ЭИ893 и ЭИ617 (если при растворении в хлоридном электролите потенциалы в паузе для сталей минимальны, то при растворении в пассивирующем электролите они максимальны);

2) после отключения тока достижение устоявшихся значений потенциала наблюдается как минимум через 0,5 мс для хлоридного раствора и ~ 2 мс для нитратного, то есть в отличие от импульса тока (рис. 3) имеет место значительное временное запаздывание потенциала, выходящее за пределы микросекундного диапазона длительностей.

Учитывая также, что электропроводность всех электролитов была одинаковой, разница в измеренных значениях потенциалов (как при отключении тока, так и в устоявшихся – в паузе) не могла быть обусловлена омической составляющей измеренных потенциалов. Одновременно представленные результаты показывают, что при работе в частотном режиме при относительно малой скважности (например, $S = 2$) будет наблюдаться постоянная составляющая потенциала (потенциал не будет успевать отклониться сколько-нибудь значительно от своего значения, достигнутого в импульсе).

Для измерения шероховатости поверхности по параметру R_a использовался профилограф-профилометр Surtronic 25 (Taylor Hobson, Великобритания).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование зависимости «практического электрохимического эквивалента» (удельной скорости растворения) ηC от плотности постоянного и импульсного тока показало, что для жаропрочных хромоникелевых сплавов ЭИ893 и ЭИ617 такая зависимость, в частности в хлоридном электролите, отсутствует (рис. 5). Среднее значение ηC при растворении вышеуказанных сплавов в хлоридном электролите оказалось равным $\sim 0,24$ мг/Кл (рис. 5), что в соответствии с результатами расчетов, приведенных в табл. 2, свидетельствует в пользу гипотезы о том, что высокоскоростное растворение вышеуказанных материалов происходит с ионизацией хрома в основном в низшей степени окисления. Полученный результат кажется очевидным, поскольку растворение происходило в так называемом активирующем электролите. Одновременно полученные результаты могут свидетельствовать о том, что при обработке импульсами микросекундного диапазона двойнослойные эффекты не наблюдаются, поскольку используемые длительности

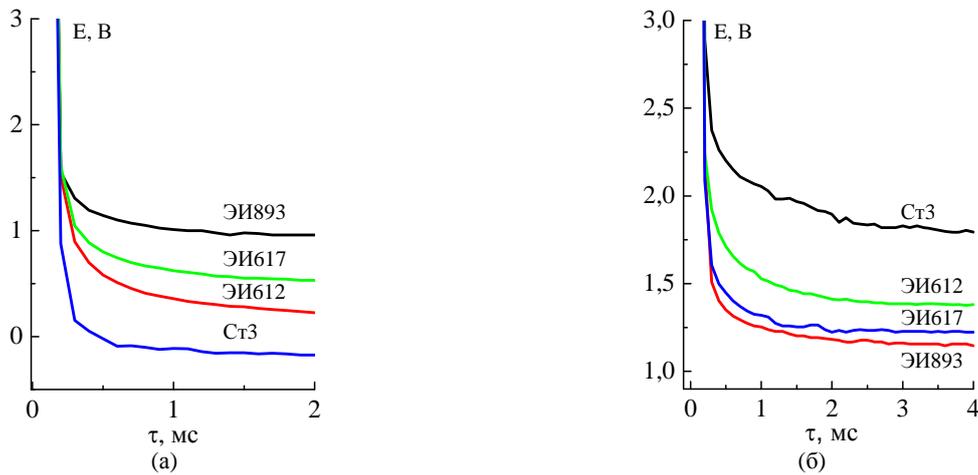


Рис. 4. Кривые потенциал-время после прохождения единичного импульса тока длительностью импульса 200 мкс, плотность тока в импульсе 100 A/cm^2 в хлоридном (а) и нитратном (б) электролитах.

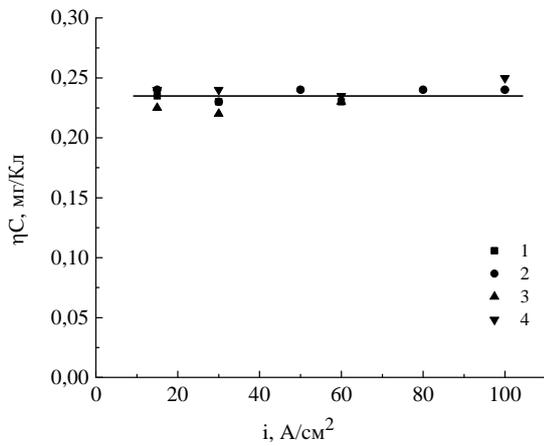


Рис. 5. Зависимость удельной скорости растворения сплавов ЭИ617 и ЭИ893 от плотности постоянного и импульсного токов в хлоридном электролите, где 1 – постоянный ток, ЭИ893; 2 – импульсный ток, $S = 2$, ЭИ893; 3 – постоянный ток, ЭИ617; 4 – импульсный ток, $S = 2$, ЭИ617.

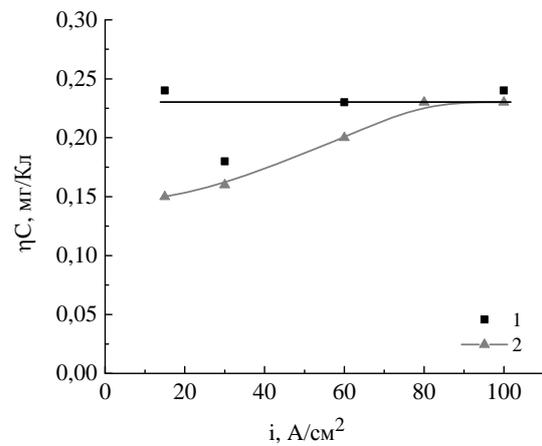


Рис. 6. Сравнение зависимостей удельной скорости растворения жаропрочной стали ЭИ612 от плотности импульсного тока в хлоридном электролите при скважностях 2 и 10, где 1 – $S = 2$; 2 – $S = 10$.

импульса слишком велики для наличия за период импульса значительной доли емкостных (нефарадеевских) токов.

Наличие зависимости ηC от плотности тока при использовании хлоридного электролита и импульсного тока наблюдалось для жаропрочной стали ЭИ612, но только при скважности, равной 10. Эта зависимость относительно слабая. При изменении плотности тока в импульсе от 15 до 100 A/cm^2 величина выхода по току возрастала \sim в 1,5 раза ($(\eta C)_{\text{max}}/(\eta C)_{\text{min}} \sim 1,5$) (рис. 6).

При скважности $S = 2$ в этом электролите такая зависимость вообще отсутствовала (рис. 6). Отсутствовала подобная зависимость для сплавов ЭИ893 и ЭИ617 и при использовании пассивирующего нитратного электролита не только при $S = 2$, но и при скважности, равной 10 (рис. 7). Однако при высокой скважности ($S = 10$) в случае импульсной обработки стали ЭИ612 в этом электролите такая зависимость имела место, причем весьма существенная. Выход по току возрастал в 4 раза при

изменении плотности тока в импульсе от 15 до 100 A/cm^2 ($(\eta C)_{\text{min}}/(\eta C)_{\text{max}} \sim 4$) (рис. 7).

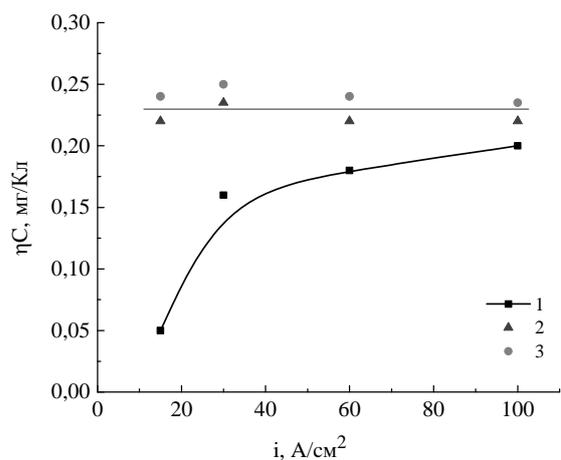


Рис. 7. Зависимость удельной скорости растворения от плотности импульсного тока (длительность импульса 20 мкс, скважность 10) при анодном растворении в нитратном электролите, где 1 – ЭИ612; 2 – ЭИ617; 3 – ЭИ893.

Подобная картина наблюдалась также и при растворении в смешанных хлорид-нитратном и нитрат-хлоридном электролитах (рис. 8, 9).

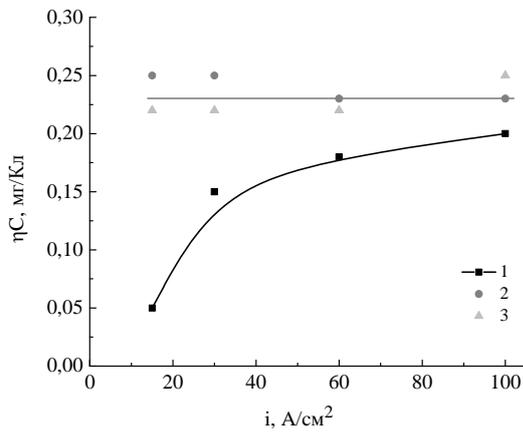


Рис. 8. Зависимость удельной скорости растворения от плотности импульсного тока ($S = 10$) при анодном растворении в нитрат-хлоридном электролите, где 1 – ЭИ612; 2 – ЭИ617; 3 – ЭИ893.

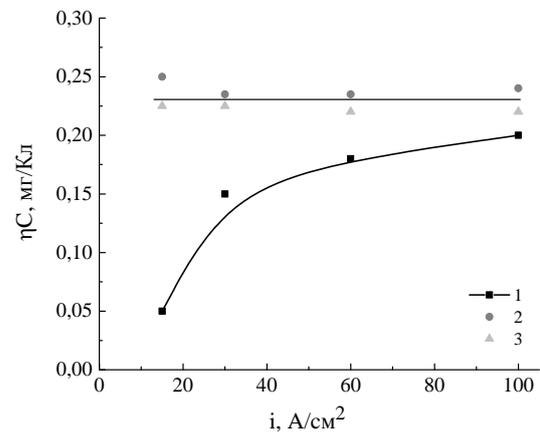


Рис. 9. Зависимость удельной скорости растворения от плотности импульсного тока ($S = 10$) при анодном растворении в хлорид-нитратном электролите, где 1 – ЭИ612; 2 – ЭИ617; 3 – ЭИ893.

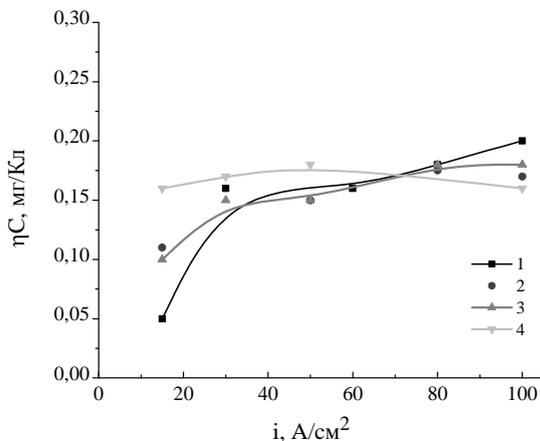


Рис. 10. Зависимость удельной скорости растворения ЭИ612 от плотности импульсного тока и скважности $S = 10(1)$, $5(2)$, $4(3)$, (4) , $3(4)$ при анодном растворении в хлорид-нитратном электролите.

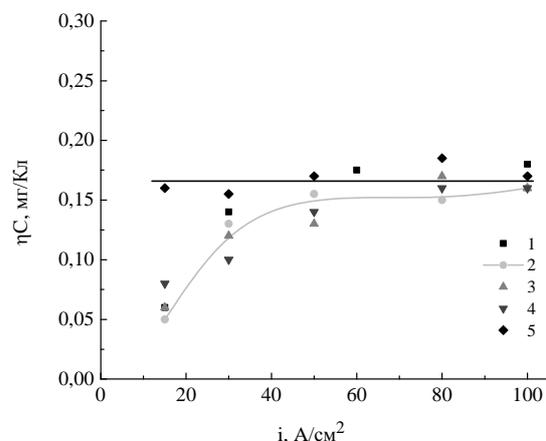


Рис. 11. Зависимость удельной скорости растворения ЭИ612 от плотности импульсного тока и скважности $S = 10(1)$, $5(2)$, $4(3,4)$, (4) , $3(5)$ при анодном растворении в нитрат-хлоридном (1,2,4,5) и нитратном (3) электролитах.

Однако очевидно, что использование подобных режимов сопровождается резким снижением скорости процесса, поскольку при $S = 10$ средняя плотность фарадеевского тока снижается в 10 раз и при плотности тока в импульсе, равной 100 A/cm^2 , она понижается до 10 A/cm^2 .

Снижение скважности и, как следствие, повышение средней плотности тока анодного растворения достигаются в хлорид-нитратном электролите (рис. 10). Однако использование скважностей, равных 4 и 5, приводит к относительно слабой зависимости η_C от плотности тока, а при $S = 3$ такая зависимость практически отсутствует (рис. 10).

В отличие от этого применение нитратного и нитрат-хлоридного растворов позволяет понизить скважность до значения $S = 4$. В данном случае для скважностей 4–10 наблюдается практически одинаковая зависимость η_C от плотности тока, что свидетельствует о возможности повышения средней плотности тока растворения до 25 A/cm^2 при наличии возрастающей зависимости η_C от плотности тока, обеспечивающей повышение локализации анодного растворения в этих условиях (рис. 11).

Однако при уменьшении скважности до значения $S = 3$ подобный эффект уже не наблюдается (рис. 11).

Таким образом, можно считать установленным, что использование импульсной обработки микросекундного диапазона длительностей импульса позволяет обеспечить повышение локализации анодного растворения жаропрочных хромоникелевых сплавов в электролитах для ЭХРО, но только применительно к обработке сталей и при скважности обработки, не меньшей 4. При использовании электролитов с одинаковой электропроводностью предпочтительнее использовать нитратные и нитрат-хлоридные растворы, то есть при использовании смешанных электролитов предпочтение следует отдавать растворам с повышенной концентрацией пассивирующего компонента в смеси. В противном случае достижение условий повышения локализации сопровождается необходимостью повышения скважности импульсной обработки, что приводит к снижению скорости процесса.

Использование импульсной обработки описываемых параметров позволяет обеспечить

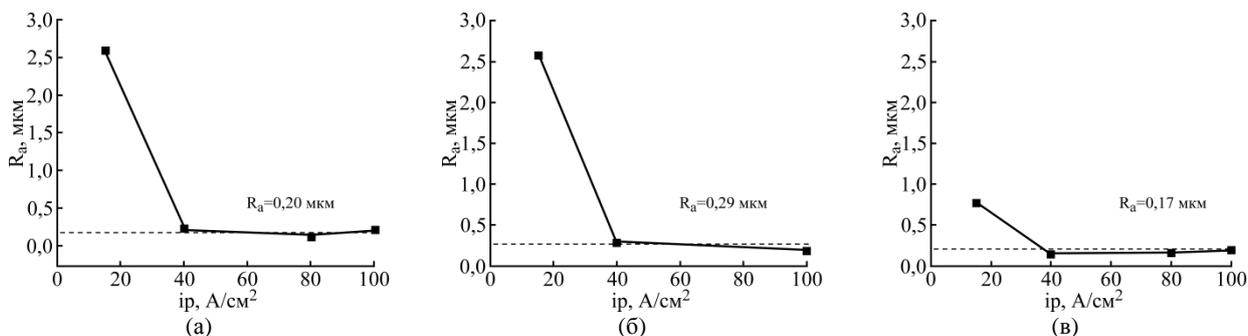


Рис. 12. Зависимость шероховатостей поверхностей от плотности импульсного тока для ЭИ612: в (а) хлорид–нитратном; (б) нитрат–хлоридном; (в) нитратном электролитах при скважности 4.

полирование поверхности исследуемой стали ЭИ612 до значений $R_a \sim 0,29\text{--}0,17$ мкм при плотностях тока в импульсе $40\text{--}100$ А/см² и $S = 4$ (рис. 12). Минимальные значения шероховатости достигаются при применении нитратного раствора.

Описываемые закономерности влияния импульсного тока микросекундного диапазона на зависимость ηC от плотности тока требуют ответа на вопрос о причинах, их вызывающих, а также о природе обрабатываемых материалов. Можно предположить, что они являются следствием термокинетических эффектов. Известно, что при достаточно высоких плотностях тока вследствие зависимости скорость электрохимической реакции (плотность тока) – поверхностная температура – скорость электрохимической реакции могут достигаться критические поверхностные температуры перехода к термокинетической неустойчивости (тепловому взрыву) [19–21]. Очевидно, что при достижении таких условий происходит разрушение поверхностных слоев, в частности оксидных, и переход к так называемому транспассивному растворению, существенно отличающемуся от классического транспассивного растворения, поскольку нарушение пассивного состояния в данном случае имеет совершенно иную природу [20, 21].

Кажется очевидным, что проявление этих эффектов в импульсных условиях:

а) будет наблюдаться только тогда, когда за период паузы температура сможет понизиться до определенной величины (именно по этой причине эффект не наблюдается для скважностей, равных и меньших 3);

б) должен проявляться для материалов, в которых при использовании постоянного тока наблюдается возрастающая зависимость выхода по току от плотности тока. А это имеет место, в частности, для железа и его сплавов в так называемых пассивирующих электролитах и не характерно для хромоникелевых сплавов, подобных исследованным в настоящей работе [1, 18, 23–25]. Однако объяснение наблюдаемых

особенностей импульсной ЭХРО термокинетическими эффектами является только гипотезой, и для ее проверки необходимы дополнительные исследования.

Следует также подчеркнуть, что подобные эффекты не могли наблюдаться, если бы они были следствием влияния времени зарядки двойного слоя, поскольку последнее проявляется на существенно меньших временах. Необходимость использования достаточно высокой скважности не может быть следствием запаздывания потенциала после отключения импульсного тока (рис. 4), поскольку при этих временах фарадеевский ток практически равен нулю (рис. 3). Однако тот факт, что эффект зависимости ηC от плотности тока наблюдается только для определенного типа материала, а именно для стали, указывает на определяющую роль термокинетических эффектов в его наличии. Кажется очевидным, что совокупность этих двух факторов (возможность наблюдения подобной зависимости для сталей и только для достаточно высоких значений скважности) свидетельствует в пользу термокинетической природы наблюдаемых эффектов.

Тем не менее в более ранней работе [12], посвященной электрохимической обработке жаропрочных хромоникелевых сплавов и хромоникелевой стали импульсами микросекундного диапазона в хлоридных и нитратных растворах, повышение локализации анодного растворения объяснялось конкуренцией фарадеевских и нефарадеевских (емкостных) процессов при использовании микросекундных импульсов тока, то есть, по существу, двойно-слоевыми эффектами. Объяснение результатов настоящей работы на основе подобного подхода не выдерживает критики, поскольку в таком случае не было бы принципиальной разницы в наличии зависимости ηC от плотности тока для хромоникелевых сплавов и стали (что, кстати, наблюдалось в [12]). Поскольку описанные в настоящей работе результаты показывают наличие такой разницы, а более поздние работы (в сравнении с [12]) [7, 13–17] свидетельствуют о том, что реализация двойно-

слоиных эффектов должна происходить при существенно более коротких импульсах тока, единственно возможным объяснением результатов настоящей работы является влияние термокинетических эффектов. А это, в свою очередь, требует дополнительной проверки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование импульсов микросекундного диапазона при анодном растворении жаропрочных хромоникелевых сплавов в электролитах для ЭХРО (хлоридах, нитратах и хлорид-нитратных растворах) до плотностей тока в импульсе 100 A/cm^2 обеспечивает повышение локализации анодного растворения при наличии возрастающей зависимости выхода по току от плотности тока, но это наблюдается только для сплава на железоникелевой основе (сталь ЭИ612). У хромоникелевых сплавов ЭИ893 и ЭИ617 подобная зависимость отсутствует.

Показано, что при фиксированной длительности импульса (20 мкс) существует предельно возможная скважность импульсной обработки S (отношение суммы длительности импульса и его паузы к длительности импульса), равная 4. При $S \leq 3$ подобная зависимость отсутствует.

Высказана гипотеза, что наличие подобной зависимости является следствием термокинетических эффектов (положительной обратной связи в системе скорость электрохимической реакции–поверхностная температура–скорость электрохимической реакции), что приводит к термокинетической неустойчивости электродной реакции и разрушению поверхностных покрывающих слоев при высоких плотностях тока.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках институционального проекта 15.817.02.05.A (Молдова), проекта H2020 Smartelectrodes (№ 778357), а также бюджетного финансирования Приднестровского госуниверситета им. Т.Г. Шевченко (Молдова).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Давыдов А.Д., Козак Е. *Высокоскоростное электрохимическое формообразование*. М.: Наука, 1990.
2. McGeough J.A. *Principles of Electrochemical Machining*. London: Chapman and Hall, 1974.
3. Davydov A.D., Volgin V.M., Lyubimov V.V. *Russ J Electrochem*. 2004, **40**(12), 1230–1265.
4. Rajukar K.P., Kozak J., Wei B., McGeough J.A. *CIRP Annals*. 1993, **42**(1), 231–234.
5. Rajukar K.P., Wei B., Kozak J., McGeough J.A. *CIRP Annals*. 1995, **44**(1), 177–180.
6. Kozak J., Rajukar K.P., Makkar Y. *J Manufacturing Proc*. 2004, **6**(1), 7–14.
7. Spieser A., Ivanov A. *Int. J Adv Manuf Technol*. 2013, **69**(1–4), 563–581.
8. Idrisov T.R., Zaitsev A.N., Zhitnikov V.P. *J Mater Process Technol*. 2004, **149**(1–3), 479–489.
9. Zhu D., Zhou Y., Zhang R., Qin R. *Int J Adv Manuf Technol*. 2016, **86**(5–8), 1723–1732.
10. Zhitnikov V.P., Sherykhalina N.M., Zaripov A.A. *J Mater Process Technol*. 2016, **235**, 49–54.
11. Volgin V.M., Luibimov V.V., Gnidina I.V. et al. *Procedia CIRP*. 2016, **55**, 65–70.
12. Рыбалко А.В., Дикусар А.И. *Электрохимия*. 1994, **30**(4), 490–498.
13. Schuster R., Kirchner V., Allonque V., Ertl G. *Science*. 2000, **289**, 98–101.
14. Cagnon L., Kirchner V., Schuster R. Rock M. et al. *Z Phys Chem*. 2003, **217**(4), 299–314.
15. Trimmer A., Hudson L., Rock M., Schuster R. *Appl Phys Lett*. 2003, **82**(14), 3327–3329.
16. Schuster R., Kirchner V. *Method for electrochemically processing materials*. 2004, Pat. US 6689269 B1.
17. Schuster R. *Chem Phys Chem*. 2007, **8**(1), 34–39.
18. Елисеев Ю.С., Крымов В.В., Митрофанов А.А. и др. *Физико-химические методы обработки в производстве газотурбинных двигателей*. Под ред. Б.П. Саушкина. М.: Дрофа, 2002. 656 с.
19. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Молин А.Н. *Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах*. Кишинев: Штиинца, 1989, 142 с.
20. Engelgardt G.R., Dikusar A.I. *J Electroanal Chem*. 1986, **207**, 1–10.
21. Dikusar A.I., Molin A.N., Petrenko V.I. et al. *J Electroanal Chem*. 1986, **207**, 1–11.
22. Volgin V.M., Kabanova T.B., Davydov A.D. *Chem Eng Sci*. 2018, **183**, 123–125.
23. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Петренко В.И., Петров Ю.Н. *Электродные процессы и процессы переноса при электрохимической размерной обработке металлов*. Кишинев: Штиинца, 1983. 207 с.
24. Chin D.T., Wallace A.J. Jr. *J Electrochem Soc*. 1973, **120**(11), 1487–1493.
25. Datta M., Landolt D. *Electrochim Acta*. 1980, **25**(11), 1263–1271.

Summary

It is shown that anodic dissolution of heat-resistant nickel-chromium alloys using microsecond pulses ($20 \mu\text{s}$) with a maximum current density per pulse, up to 100 A/cm^2 , allows to increase anodic dissolution localization due to increasing the current efficiency versus the current density relationship. Such dependence was observed only for nickel-chromium steel and with a duty ratio of not less than 4. It has been hypothesized that the cause of the observed dependence is thermokinetic effects (positive feedback: the electrochemical process rate (current density) – surface temperature – the electrochemical process rate), leading to the achievement of certain critical conditions for thermokinetic instability and destruction of surface passivating layers.

Keywords: electrochemical machining, high-rate anodic dissolution, heat-resistant nickel-chromium alloys, pulse machining, electrolytes.