

Высокоскоростное импульсно-гальваностатическое анодное растворение хромоникелевых сталей в электро- литах для их электрохимической размерной обработки. Роль поверхностной температуры

* А. И. Дикусар^{a,b}, Е. А. Ликризон^b, Г. К. Дикусар^c

^aИнститут прикладной физики, г. Кишинев, MD-2028, Молдова, *e-mail: aidikusar@gmail.com

^bПриднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко, г. Тирасполь, 3300

^cТехнический университет Молдовы, г. Кишинев, MD-2004, Молдова

Поступила 06.04.2020

После доработки 08.05.2020

Принята к публикации 10.05.2020

Исследовано импульсно-гальваностатическое анодное растворение хромоникелевых сталей (X18H10 (Cr18Ni10) и ХН35ВТ (CrNi35WТi)) при плотностях тока до 100 А/см² в условиях электрохимической размерной обработки в электролитах (растворах хлорида и нитрата натрия, а также смешанных хлоридно-нитратных). Независимо от длительности импульса (20 мкс – 2 мс), при скважности $s \geq 2$ (dc (процент заполнения) $\leq 50\%$) во всех растворах (за исключением растворения ХН35ВТ в хлоридах) достигается предельная фарадеевская скорость растворения ~0,18 мг/Кл, что соответствует значениям выхода по току растворения сплава ~50% для X18H10 и ~68% для ХН35ВТ. Повышение выхода по току достигается переходом к постоянному току обработки (для $s < 2$). Определяющую роль в процессе увеличения выхода по току играет рост температуры поверхности.

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

УДК 62-408.64

DOI: 10.5281/zenodo.4299735

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическая размерная обработка (ЭХРО) – современный метод обработки материалов, основанный на высокоскоростном анодном растворении металлов и сплавов в концентрированных растворах солей [1–3]. Метод нашел широкое применение при обработке деталей авиационных двигателей, в том числе лопаток газотурбинных двигателей. Развитие и совершенствование этого метода происходит в направлении использования импульсной обработки. Импульсная подача тока обеспечивает повышение локализации анодного растворения и точности копирования электрода-инструмента (ЭИ) [2–9]. Кроме того, применение ЭХРО для формообразования больших поверхностей практически невозможно без использования импульсной обработки. Поскольку ЭХРО подвергаются, как правило, хромоникелевые стали и сплавы, в частности жаропрочные [2, 3, 10], электролиты, используемые для этих целей, – это обычно концентрированные растворы хлоридов, нитратов, а также их смесей [1–3]. В основе методов расчета (и управления) скоростями обработки, а также их распределения по обрабатываемой поверхности лежит закон Фарадея, использование которого в условиях ЭХРО имеет свои особенности. Возможность его применения определяется величиной выхода по току η , которая существенно зависит не только

от использованных электро-литов и режимов обработки, но может изменяться при переходе от постоянного тока к импульсному. В частности, при использовании ультракоротких импульсов, как правило, наносекундного диапазона длительностей, часть пропущенного заряда может быть не фарадеевской, а обусловленной прохождением емкостного тока вследствие наличия на границе раздела двойного слоя. На использовании «двойнослойных» эффектов основан специальный метод обработки микро-ЭХРО (μ ЕСМ) [11–13].

Поскольку ЭХРО – это электрохимический процесс, осуществляемый в условиях значительного удаления от состояния термодинамического равновесия, то есть при высоких плотностях тока и высоких потенциалах, важную роль в управлении им играют т.н. термокинетические эффекты (эффекты взаимного влияния «скорость электрохимического процесса–поверхностная температура–скорость электрохимического процесса») [14–16]. В работах [7, 17] показана возможность управления не только скоростями обработки хромоникелевых сталей и сплавов в условиях ЭХРО, но и их распределением по обрабатываемой поверхности (с целью повышения локализации обработки) с использованием импульсного тока микросекундного диапазона. Однако природа наблюдаемых эффектов является предметом дискуссий. В частности, не исследовалась роль термокине-

Таблица 1. Состав обрабатываемых сплавов (% масс)

Химический состав	X18H10	XH35BT
Cr	19,7	15,2
Ni	10,4	33,4
Mn	2,0	2,2
Si	0,44	–
Fe	67,4	43,0
Ti	–	1,6
W	–	4,6

тических эффектов, поскольку поверхностная температура не фиксировалась. Настоящая работа посвящена исследованию скоростей анодного растворения хромоникелевых сталей в условиях импульсной ЭХРО с контролем поверхностной температуры в процессе анодного растворения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования были две хромоникелевые стали, обрабатываемые с использованием ЭХРО, жаропрочная XH35BT (CrNi35WTi) и коррозионностойкая X18H10 (Cr18Ni10), составы которых приведены в табл. 1.

Результаты, приведенные в табл. 1, были получены перед электрохимической обработкой с применением рентгенофлуоресцентного анализа (XRS-FP, Xepometrics, Израиль). В качестве электролитов использовали как т.н. активирующие (растворы хлорида натрия), так и пассивирующие (нитратные), а также смешанные хлоридно-нитратные растворы. Их концентрации соответствовали одинаковой электропроводности (0,15 См/м) и составляли (г/л): для NaCl – 117, для NaNO₃ – 230, а для смешанного хлоридно-нитратного раствора 100 г/л NaCl + 80 г/л NaNO₃. Это обусловлено тем обстоятельством, что в условиях ЭХРО, как правило, наблюдается первичное распределение тока, определяемое электропроводностью электролита, в то время как выход по току, а следовательно, и скорость растворения в значительной степени определяются его анионным составом [1–3].

Анодное растворение (обработку) проводили с использованием вращающегося дискового электрода (ВДЭ) из обрабатываемого материала, обтекаемого потоком электролита (см. схему, приведенную на рис. 1). В медном катоде диаметром $d = 3$ мм находилось круглое отверстие диаметром $d_0 = 1,5$ мм, предназначенное для удаления потоком электролита из межэлектродного зазора (МЭЗ) Δ (рис. 1) продуктов электролиза и тепла. ВДЭ диаметром 3 мм был снабжен изолирующей втулкой для предотвращения растворения боковой поверхности. При измерениях температуры поверх-

ности использован вариант неподвижного дискового электрода (НДЭ), обтекаемого потоком электролита. В этом случае на расстоянии $\delta \sim 1-1,5$ мм устанавливалась термопара (рис. 1). Начальная величина МЭЗ 0,2 мм. Скорость вращения ВДЭ была постоянной и равной 1000 об/мин. Обтекание ВДЭ и НДЭ осуществлялось потоком с величиной расхода электролита 0,5 л/мин. При использованной геометрии электродного узла линейная скорость обтекания рабочего электрода составляла ~ 6 м/с. Более детально описание использованной экспериментальной установки приведено в [17].

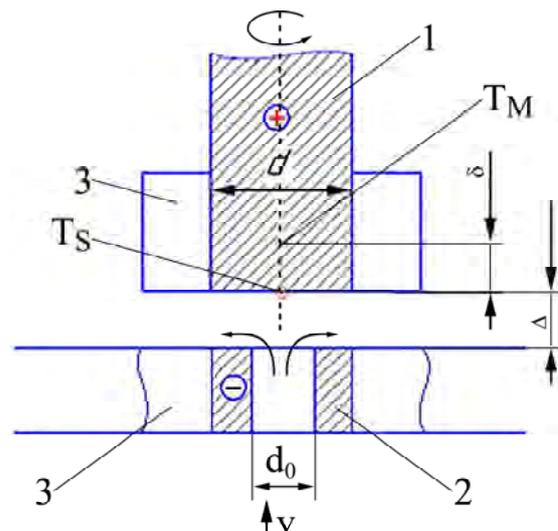


Рис. 1. Схема электродного узла и условные обозначения: 1 – растворяющийся анод; 2 – катод; 3 – изоляция анода и катода.

Электрохимическую обработку (анодное растворение) осуществляли в импульсно-гальваностатическом режиме при изменении импульсной плотности тока от 1 до 100 А/см², длительности импульса от 20 мкс до 2 мс. Сквозность s меняли от 10 до ~ 1 (постоянного тока), dc (duty cycle) изменялся соответственно от 10 до 100%.

Согласно схеме, приведенной на рис. 2, при определенных значениях плотности тока в импульсе и величины периода T достигается средняя плотность тока i_{cp} , равная $i_{cp} = i/S$, $s = T/\tau_p$, $dc = 1/s$ 100%, где $i = I/S_s$, I – ток (А); i – плотность тока (А/см²); S_s – площадь рабочего электрода (см²); τ_p – длительность импульса

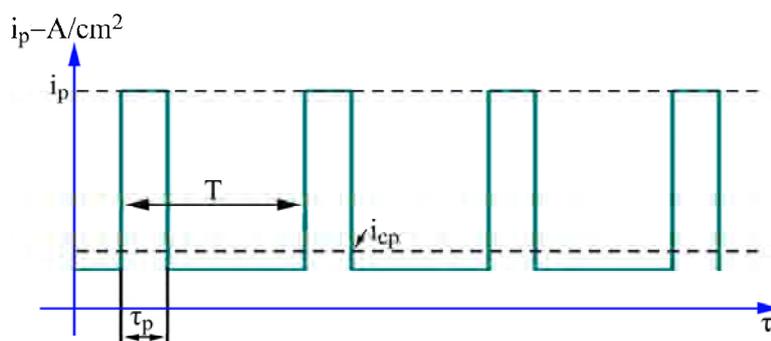


Рис. 2. Схема использованных прямоугольных импульсов.

(мкс); T – период импульса (см. рис. 2); s – скважность; dc – доля (%) заполнения периода T током (duty cycle).

В соответствии с законом Фарадея линейная скорость растворения V_i будет определяться как:

$$V_i = \eta C i_{cp} / \rho, \quad (1)$$

где ρ – плотность металла, а η – выход по току; C – электрохимический эквивалент сплава (мг/Кл, г/А час). Произведение ηC , которое является экспериментально измеряемой величиной, можно рассматривать в качестве фарадеевской скорости растворения. Поскольку величина C , как правило, постоянная, экспериментально обычно определяется выход по току η . Однако C зависит от принимаемых в расчетах степеней окисления растворяющихся компонентов сплава, которые могут существенно изменяться из-за условий растворения. Поэтому далее в работе мы использовали в качестве определяемой величины как ηC (мг/Кл), так и η . В последнем случае величины электрохимических эквивалентов сплавов рассчитывали, исходя из предположения о растворении основных компонентов (Fe, Ni, Cr) в низшей степени окисления (2 для железа и никеля, 3 для хрома). Степень окисления для W принимали равной 6, а титана – 4. В соответствии с этим величина расчетного электрохимического эквивалента растворения сплава X18N10 была равной 0,345 мг/Кл, а сплава XH35BT – 0,266 мг/Кл.

При импульсном растворении поверхностная температура изменялась за период времени T (рис. 2). Однако, учитывая инерционность термопары, регистрировали среднюю температуру за время обработки. Время установления постоянного значения измеряемой температуры не превышало 15 с. Температуру электролита в объеме электрохимической ячейки (установки) T_0 поддерживали постоянной и равной $21 \pm 2^\circ\text{C}$. Скважность s (dc) изменяли в широких пределах (от 10 до постоянного тока). Однако достигалось это различным образом. При изменении скважности от 10 до 2 (dc изменялось от 10 до 50%)

поддерживали постоянной длительность импульса (20 мкс). А при переходе к постоянному току ($dc \geq 50\%$, $s \leq 2$) постоянной поддерживали длительность паузы (также 20 мкс), изменяя длительность импульса в пределах до 2 мс. Перед анодным растворением обрабатываемый электрод шлифовали наждачной бумагой, обезжировали и взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,05 мг. После обработки электрод высушивали и взвешивали. Потеря в весе за время обработки составляла ~10–30 мг.

Поскольку датчик температуры (термопара) находился на расстоянии δ от поверхности реакции, расчетным путем определяли (оценивали) температуру поверхности T_s ($T_s \geq T_m$, где T_m – измеряемая температура). Оценку осуществляли с учетом переноса тепла в металл механизмом теплопроводности, а также в раствор, учитывая конвективный теплоперенос.

Состав и морфологию обработанной поверхности определяли с помощью электронной микроскопии (SEM, Hitachi TM 360 с EDS приставкой для элементного анализа).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения фарадеевской скорости растворения (мг/Кл), представленные на рис. 3 (плотность тока в импульсе – 50 А/см^2 , $s = 10$), демонстрируют, что во всем (микросекундном) диапазоне длительностей сохраняется постоянство ηC независимо от природы материала, типа аниона (активирующий, пассивирующий) и длительности импульса. Это одновременно означает, что и выход по току остается постоянным и не зависит ни от длительности импульса, ни от природы аниона. Полученный результат (постоянство выхода по току при изменении длительности импульса) является принципиально важным с точки зрения доказательства отсутствия влияния емкостного тока и двойнослойных эффектов, поскольку при их наличии фарадеевская скорость растворения и η возрастали бы при увеличении τ_p .

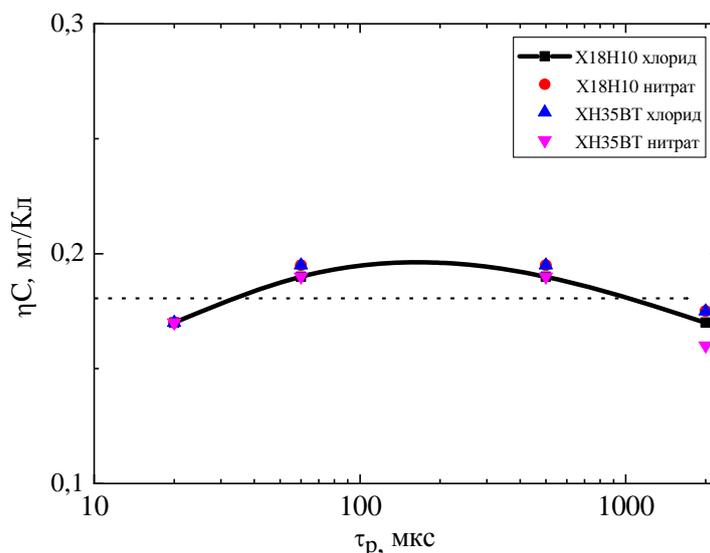


Рис. 3. Влияние длительности импульсного тока 50 A/cm^2 на η_C при $dc = 10\%$.

Таблица 2. Сравнение фарадеевских скоростей растворения при обработке импульсами микросекундного диапазона длительностей и среднем токе 5 A/cm^2 ($i_p = 50 \text{ A/cm}^2$) со скоростями растворения при постоянном токе той же плотности

Сталь	Импульсный ток η_C , мг/Кл	Постоянный ток η_C , мг/Кл
X18H10	$0,185 \pm 0,015$	$0,300 \pm 0,005$
ХН35ВТ	$0,182 \pm 0,013$	0,155 (хлорид) 0,125 (нитрат, смесь)

Таблица 3. Влияние плотности постоянного тока на выход по току растворения стали X18H10 при обработке НДЭ и ВДЭ в хлоридном растворе

Плотность тока, A/cm^2	НДЭ	ВДЭ
1	78	78
5	89	88
50	95	86

Постоянство значений η_C одновременно означает, что выходы по току для различных материалов должны существенно различаться. Для принятых значений электрохимических эквивалентов выход по току оказался равным 54% для процесса растворения стали X18H10 и 68% для стали ХН35ВТ. Полученные значения и скоростей растворения, и η для импульсных условий существенно отличаются для растворения в условиях постоянного тока (той же плотности, что и средняя плотность импульсного тока, в описываемом случае это 5 A/cm^2). Как видно из результатов табл. 3, переход к постоянному току приводит к росту выхода по току для сплава X18H10 и снижению для сплава ХН35ВТ. И если для X18H10 так же, как и для обработки в импульсных условиях, измеренные значения η_C не зависят от природы аниона электролита, то применительно к растворению сплава ХН35ВТ наблюдается еще и влияние природы аниона (табл. 2). И выход по току для X18H10 возрастает до 88%, а при обработке стали ХН35ВТ снижается до 47–58% в зависимости от природы аниона.

Отсутствие зависимости от длительности импульса наблюдается не только для фарадеевской скорости растворения, но и для измеренных значений поверхностной температуры T_m (рис. 4). Результаты, приведенные на рис. 4, относятся к процессу растворения стали X18H10 в нитратном электролите. Аналогичные значения получены для стали X18H10 в нитрате ($36,7 \pm 1,5^\circ\text{C}$), а также ХН35ВТ ($33,2 \pm 5,4^\circ\text{C}$ в хлоридах и $33,6 \pm 3,0^\circ\text{C}$ в нитратном растворе). Следует обратить внимание, что, несмотря на разброс измеренных значений T_m , среднее значение температуры растворения сплава ХН35ВТ оказывается меньшим, чем для X18H10, как для хлоридных, так и нитратных растворов, что, как будет показано ниже, обусловлено различной теплопроводностью этих сталей.

Анализ результатов требует получения данных о скоростях растворения (выходе по току) при обработке постоянным током, которые для обработки стали X18H10 приведены на рис. 5 и в табл. 3.

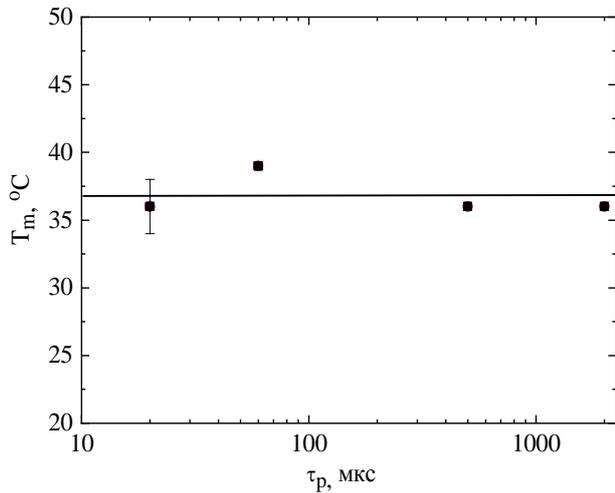


Рис. 4. Влияние длительности импульса на измеренные значения поверхностной температуры ($i_p = 50 \text{ A/cm}^2$, $dc = 10\%$, нитрат).

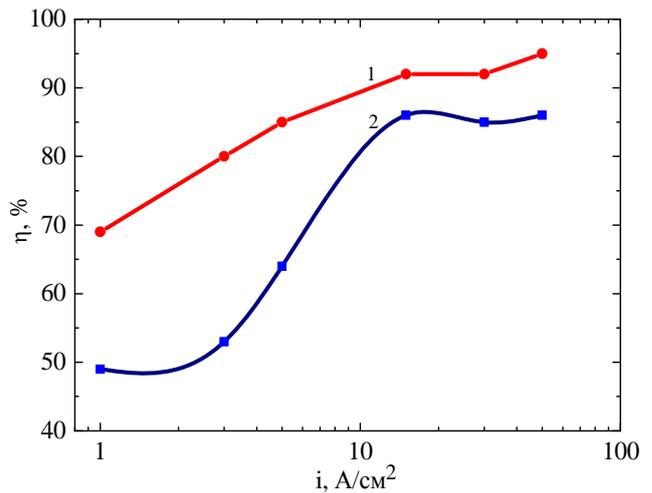


Рис. 5. Зависимость выхода по току растворения стали X18N10 от плотности постоянного тока при обработке НДЭ (1) и ВДЭ (2) в нитратном электролите.

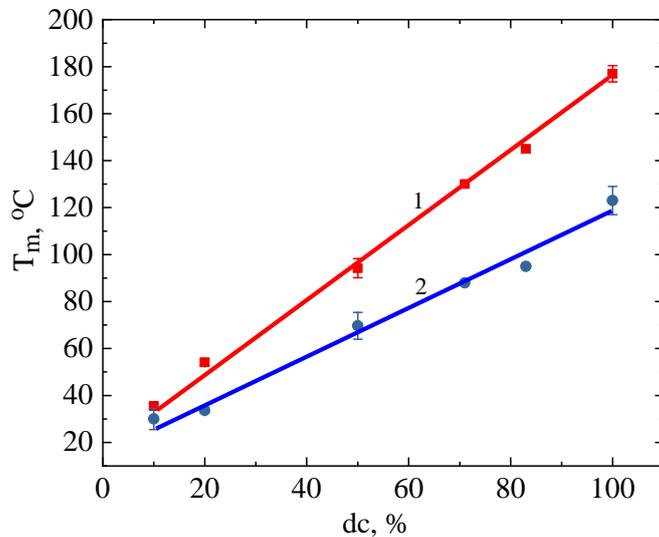


Рис. 6. Зависимость T_m от доли заряда, пропущенного за период времени T (50 A/cm^2 , хлоридный и нитратный растворы) для стали X18N10 (1) и XH35BT (2).

Результаты, приведенные на рис. 5 и в табл. 3, показывают, что как для хлоридов, так и нитратов наблюдается разница в значениях выхода по току, измеренных на НДЭ по сравнению с ВДЭ. Причем если для нитратного раствора различие в значениях выхода по току имеет место при всех использованных плотностях тока обработки, то для хлорида повышение измеренных значений η для НДЭ по сравнению с ВДЭ наблюдается только при высоких i (табл. 3). Одной из причин влияния вращения обрабатываемого электрода на фарадеевскую скорость растворения может быть снижение температуры поверхности при включении вращения электрода, что будет показано ниже.

Из вышеприведенных результатов видна разница между измеренными значениями поверхностной температуры T_m при растворении сталей X18N10 и XH35BT. Еще в большей степени подобное различие проявляется при увеличении T_m , например, в условиях уменьшения скважности (роста dc) при фиксированной

плотности импульсного тока (50 A/cm^2) и постоянстве τ_p (20 мкс) для $dc \leq 50\%$ и τ_{off} (также 20 мкс) $dc \geq 50\%$ (рис. 6). Наличие зависимости, представленной на рис. 6, является следствием того факта, что, повышаясь за период подачи импульса высокой плотности тока, температура поверхности не успевает снизиться за период паузы, и тем в меньшей степени может снижаться, чем меньше величина τ_{off} (длительность паузы). Одновременно можно утверждать, что регистрируемая температура поверхности увеличивается с ростом средней плотности тока, поскольку она при фиксированных значениях i_p линейным образом увеличивается с ростом dc (снижения скважности s). Но данные, приведенные на рис. 5 и в табл. 3, демонстрируют, что при фиксированной плотности тока выход по току (и скорость растворения) увеличивается при росте T_m .

На рис. 6 приведены средние значения T_m для растворения исследуемых сталей в нитратных и хлоридных растворах. Как видно, T_m не зависит

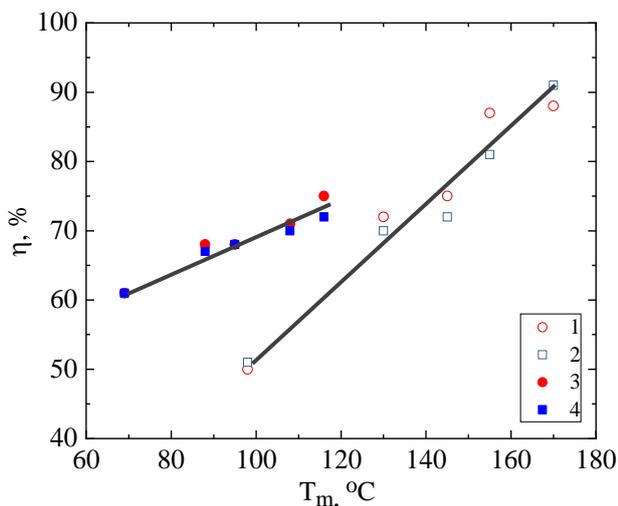


Рис. 7. Влияние температуры поверхности T_m на выход по току растворения сталей Х18Н10 (1, 2) и ХН35ВТ (3, 4) при обработке в хлоридном (1, 3) и нитратном (2, 4) электролитах.

от природы аниона (на примере отсутствия зависимости измеренных температур от природы электролита, в котором проводили растворение), но в сильной степени зависит от природы обрабатываемого материала.

Очевидно, что определенную роль в распределении температур в образце играет теплопроводность сплава, а для исследуемых материалов коэффициенты теплопроводности различаются ($\lambda_{\text{Х18Н10}} = 17$ Вт/мК, $\lambda_{\text{ХН35ВТ}} = 13$ Вт/мК при температуре 20°C). Наиболее интересным результатом, следующим из представленных на рис. 6, является то, что, несмотря на достаточно высокие поверхностные температуры, близкие к температуре кипения, их рост не влияет на фарадеевскую скорость растворения (выход по току). Для всех исследованных систем среднее значение ηC для интервала dc 10–50% и при температурах, приведенных на рис. 6, оказалось с точностью 5% постоянным (0,174±0,009 мг/Кл). В расчеты ηC , приведенные выше, не были включены измеренные значения ηC для ХН35ВТ в хлоридах. Поведение этой стали в хлоридах отличается, а обсуждение отличий находится за пределами настоящей работы.

Полученный результат подтверждает вывод, сделанный ранее (см. рис. 3). Очевидно, что ни увеличение длительности импульса при низких значениях поверхностной температуры (см. рис. 3), ни повышение поверхностной температуры для ультракоротких импульсов (20 мкс) (рис. 6) не могут увеличить скорость растворения (выход по току) в импульсных условиях. Она оказывается в известной степени «предельной» (~0,18 мг/Кл). Для Х18Н10 это означает наличие «предельного значения» выхода по току, равного ~50%, а для сплава

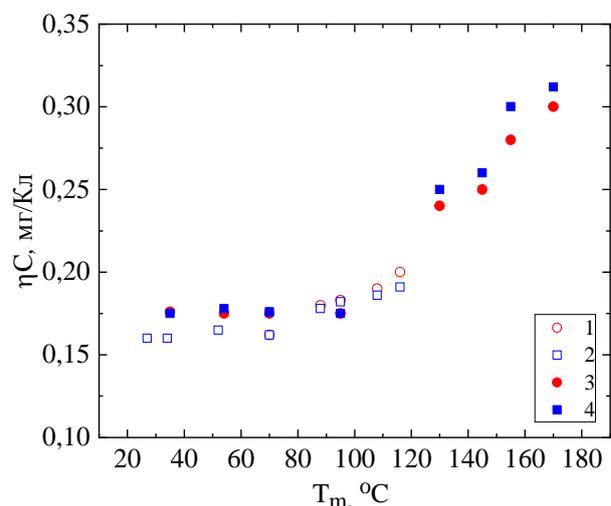


Рис. 8. Зависимость ηC от измеренной поверхностной температуры при растворении сталей ХН35ВТ (1, 2) и Х18Н10 (3, 4) в хлоридном (1, 3) и нитратном (2, 4) электролитах.

ХН35ВТ ~68%. Природа подобного ограничения неизвестна.

«Обойти» ограничения подобного рода можно при комплексном увеличении длительности импульса и температуры поверхности, что достигается приближением к условиям обработки постоянным током, то есть использованием значения dc от 50% до ~100% (s от 2 до ~1) (рис. 7). Как указывалось, выше, условия выполнения эксперимента, результаты которого приведены на рис. 7, были такими, что постоянным поддерживалась длительность паузы (20 мкс), а значение dc увеличивалось посредством роста длительности импульса τ_p . В результате измеряемая поверхностная температура T_m росла практически линейно с увеличением dc (см. рис. 6) и, в отличие от условий эксперимента при $dc \leq 50\%$, наблюдался рост выхода по току до значений, близких к 100% (рис. 7). Линейный рост η как для Х18Н10, так и стали ХН35ВТ происходил независимо от того, в каком электролите происходило растворение (хлоридном или нитратном). Кажется очевидным, что описанное влияние температуры на скорость растворения (выход по току) можно рассматривать как термическую активацию.

То, что это действительно термическая активация, подтверждается зависимостью, представленной на рис. 8. Видно, что, независимо от природы материала и электролита, имеет место единая зависимость ηC от поверхностной температуры.

Однако влияние T_m на скорость растворения (рис. 8) может быть также следствием изменения средней плотности тока, поскольку при увеличении i_{cp} растет поверхностная температура. Однако зависимости, подобной приведенной на рис. 8, при варьировании

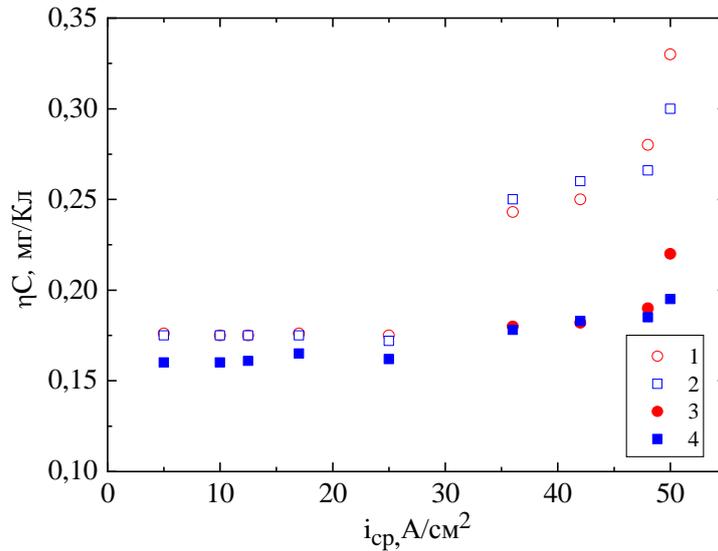


Рис. 9. Влияние средней плотности импульсного тока ($i_p = 50 \text{ A/cm}^2$) на η_C при растворении сталей X18N10 (1, 2) и ХН35ВТ (3, 4) в хлоридном (1, 3) и нитратном (2, 4) растворах.

средней плотностью тока не наблюдается (рис. 9).

Представленные на рис. 7 и 8 зависимости получены для случаев использования НДЭ, поскольку именно в этих условиях экспериментально определяли поверхностную температуру. Однако реальная поверхностная температура может отличаться от измеренной T_m . На это указывает ряд факторов: а) зависимость T_m от природы обрабатываемой стали, что является следствием различной теплопроводности, б) отличия в скоростях растворения (выходе по току) для НДЭ и ВДЭ (рис. 5, табл. 3). Кажется, очевидным, что это может быть следствием различных значений T_m , которые для ВДЭ не определяли.

Значения T_s оценивали расчетным путем, используя измеренные T_m . Учитывая описанные выше экспериментальные факты, расчет осуществляли, принимая во внимание потоки тепла: тепловой поток в металл вследствие теплопроводности, а также тепловые потоки от поверхности растворяющегося металла в раствор в контексте конвективного теплоотвода в канале при обтекании ламинарным потоком и теплоотдачи от вращающегося диска.

Согласно схеме, приведенной на рис. 1, плотность теплового потока q (Вт/м^2), выделяющегося на границе электрод-раствор, являлась суммой тепловых потоков:

$$q = q_1 + q_2 + q_3, \quad (2)$$

где $q_1 = \lambda(T_s - T_m)/\delta$ – плотность теплового потока в металл вследствие теплопроводности; $q_2 = \alpha_c(T_s - T_0)$ – плотность теплового потока вследствие теплоотдачи в электролит за счет обтекания анода; T_0 – температура набегающего потока; α_c – коэффициент теплоотдачи в плоскопараллельном канале толщиной Δ ; $q_3 = \alpha_d$

($T_s - T_m$) – плотность теплового потока вследствие теплоотдачи от ВДЭ; α_d – коэффициент теплоотдачи от вращающегося диска.

Поверхностную температуру T_s определяли на основе решения уравнения (2), используя измеренные значения T_m , а соответствующие коэффициенты теплоотдачи выявляли следующим образом. Коэффициент теплоотдачи α_c рассчитывали на основе критериального уравнения (3) для ламинарного режима течения [18]:

$$\text{Nu} = 0,15 \text{Re}^{0,33} \text{Pr}^{0,43} (\text{Pr}/\text{Pr}_s)^{0,25}, \quad (3)$$

где $\text{Nu} = \alpha_c \Delta/\lambda_1$; Δ – величина межэлектродного зазора; λ_1 – коэффициент теплопроводности жидкости, $\text{Re} = \omega\Delta/\nu$ (ω – линейная скорость потока; ν – вязкость электролита). На основе приведенного выше значения объемного расхода V рассчитывали ω , используя значение сечения потока в виде $F = \pi(d+d_0)\Delta/2$ ($\omega = V/F$). Для всех экспериментов полученное значение ω было равным 5,9 м/с. Значения критерия Pr в зависимости от температуры изменялись от 1,75 до 5,1 [18]. Его величину определяли для средней температуры между температурой жидкости и T_m . Поскольку температура поверхности превышала температуру электролита, рассчитывали Pr_s (для температуры поверхности). Для определения q_3 использовали коэффициент теплоотдачи от вращающегося диска при 1000 об/мин, $\alpha_d = 5,6 \cdot 10^3 \text{ Вт/м}^2\text{К}$ [14, с. 37].

Плотность теплового потока нагрева q определяли при импульсных режимах обработки как произведение средней плотности тока на экспериментально измеренное напряжение U (В) для этих условий. При высоких тепловых нагрузках ввиду сложности оценки источника нагрева и определения коэффициента теплоотдачи при кипении расчет T_s не проводили.

Таблица 4. Измеренные T_m и рассчитанные T_s значения поверхностной температуры при различных условиях обработки.

Электрод, сплав	i_{cp} , A/cm ²	U , В	T_m , °C,	T_s , °C
НДЭ X18Н10	5	1,8	35	32
	10	2,2	54	47
	25	2,9	93	93
	50	–	178	–
ВДЭ X18Н10	5	1,8	–	29
	10	2,2	–	38
	25	2,9	–	78
	50	–	–	–
НДЭ ХН35ВТ	5	1,8	27	28
	10	2,2	34	38
	25	2,9	70	82
	50	–	125	–

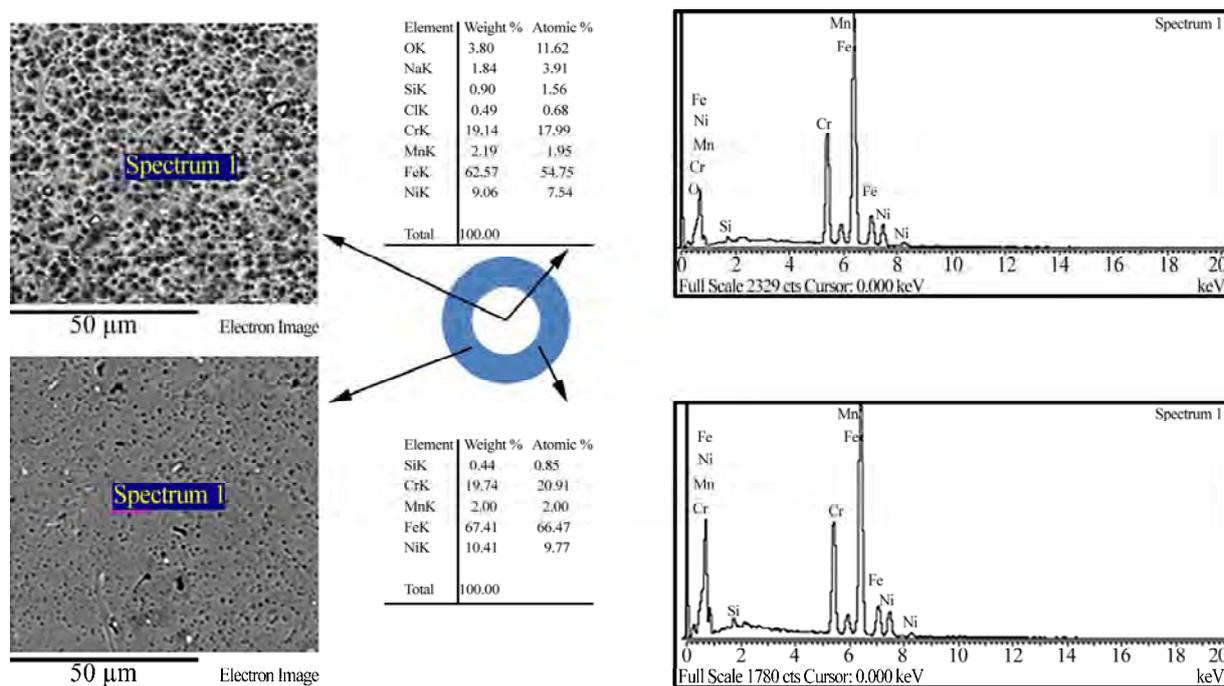


Рис. 10. Морфология обработанных поверхностей и результаты элементного анализа, 50 А/см², постоянный ток, хлоридно-нитратный раствор.

Результаты расчетов приведены в табл. 4. При этом необходимо подчеркнуть, что для T_m представлены средние значения для хлоридных и нитратных растворов (измеренные значения были близкими, например, для растворения X18Н10 при средней плотности тока 25 А/см² (50 А/см² и скважности $s = 2$), $95 \pm 1,5^\circ\text{C}$ для нитратов и $91,7 \pm 0,5$ для хлоридного электролита).

Полученные результаты дают дополнительную информацию о процессах, протекающих на границе. Во-первых, расчеты показывают, что использование ВДЭ наряду с обтеканием потоком электролита позволяет на 10–15% снизить температуру поверхности, что с учетом ее влияния на выход по току растворения (рис. 7) должно снижать η , измеренный на ВДЭ в сравнении с НДЭ (измерение T_m проводили только с использованием НДЭ). Примерно на ту же величину ~10% происходит снижение значений

выхода по току растворения стали X18Н10 при использовании ВДЭ (табл. 3, рис. 5). Кроме того, близость рассчитанных значений T_s и измеренных T_m (расхождение в среднем составляет ~ 7%), учитывая сложность гидродинамических условий, следует признать удовлетворительной, несмотря на то что расчетное значение T_s в некоторых случаях было ниже измеренного (табл. 4). Одновременно это показывает, что метод измерения поверхностной температуры, использованный в настоящей работе, является достаточно корректным, что подтверждает надежность установленного экспериментального факта влияния на выход по току (и фарадеевскую скорость растворения) именно поверхностной температуры (рис. 8). Тепло, выделяемое на границе раздела (q , уравнение (2)), идет в две стороны: в металл (q_1) и раствор (q_2) и q_3 . Расчеты показывают, что $q_2 \gg q_1$, тем более $q_2 + q_3 \gg q_1$. И следовательно,

температуры в точке измерения близки к температуре поверхности, что является дополнительным свидетельством ее определяющего влияния на скорость растворения и выход по току при $dc > 50\%$, то есть для тех случаев, для которых расчет температуры не проводили. Кроме того, результаты расчета позволяют считать, что, несмотря на разницу в значениях T_m для разных сталей, их T_s близки (в среднем расхождение рассчитанных значений для X18N10 и ХН35ВТ составляет $\sim 7\%$) (табл. 4).

Результаты, приведенные в табл. 4, в сочетании с измерениями ηC (рис. 3, постоянство ηC при $s \geq 2$) показывают, что во всех случаях, когда при росте поверхностной температуры не достигается температура кипения, ее увеличение не влияет на фарадеевскую скорость растворения, то есть термическая активация отсутствует. В какой степени именно достижение температуры кипения является причиной термической активации, должны показать последующие исследования.

Следует также обратить внимание на то, что при высоких тепловых нагрузках перехода к аналогу пленочного кипения не наблюдается, хотя разница между T_s и температурой кипения может достигать $\sim 80^\circ\text{C}$. Это обусловлено особенностями кипения при вынужденной конвекции (высокой массовой скоростью и небольшим участком поверхности нагрева).

С точки зрения настоящей работы, принципиальным является экспериментальное наблюдение факта, что существуют условия, при которых в широком интервале изменения T_s (от близкой к комнатной до температуры, не превышающей температуру кипения) в импульсных условиях ηC (фарадеевская скорость растворения) является постоянной величиной, не зависящей от природы обрабатываемого материала и электролита. При этом необходимо подчеркнуть, что ηC – это масса удаленного вещества на единицу пропущенного заряда.

Подобного ограничения можно избежать только при переходе к постоянному току. Это одновременно означает, что при обработке в импульсных условиях имеет место двойное ограничение скорости обработки: снижение средней плотности тока и снижение ηC . Данное явление продемонстрировано на примере двух близких по составу материалов в пассивирующих и активирующих растворах. Ответ на вопрос, в какой степени установленный экспериментальный факт будет наблюдаться в других системах, требует дополнительных исследований.

Одновременно можно утверждать, что переход к условиям постоянного тока сопровождается термической активацией процесса растворения, которая обусловлена ростом температуры поверхности. И необходимо учесть, что именно рост поверхностной температуры обеспечивает повышение скорости растворения (обработки), а не увеличение плотности тока, в том числе и средней в импульсных условиях (рис. 5, табл. 3, рис. 7, 8). Кажется очевидным, что наблюдаемые эффекты должны учитываться как в разработке методов повышения скорости импульсной обработки, так и ее локализации, определяющей точность копирования ЭИ.

Обнаруженные экспериментальные факты пока не дают ответа на вопрос об их природе. Можно только предположить, что важную, а возможно, и определяющую роль в понимании особенностей наблюдаемых явлений должно играть электрохимическое образование анодных оксидов на обрабатываемой (растворяемой) поверхности. На рис. 10 приведены морфология поверхности и результаты ее элементного анализа, полученные при растворении НДЭ в смешанном хлоридно-нитратном растворе постоянным током плотностью 50 А/см^2 . В этом случае (а также в иных с использованием НДЭ) морфология и состав поверхности значительно отличались для центра образца, расположенного непосредственно под отверстием в катод (низкая локальная плотность тока), и на периферии (максимально возможная плотность тока). Видно, что при переходе к максимальной плотности тока не только наблюдается переход от пористой оксидной поверхности к полированной, но в обработанной поверхности отсутствуют любые элементы, за исключением присущих обрабатываемой стали, в том числе и кислород оксидной пленки

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при обработке исследованных хромоникелевых сталей в электролитах, используемых при ЭХРО, импульсами микросекундного диапазона при плотностях тока до 100 А/см^2 можно пренебречь «двойнослойными» эффектами и весь протекающий ток рассматривать как фарадеевский.

Показано, что в импульсных условиях при скважностях $s \geq 2$ ($dc \leq 50\%$) достигается предельная для исследованных сталей скорость фарадеевского растворения ($\sim 0,18 \text{ мг/Кл}$), не зависящая от природы стали и электролита, длительности импульса и скважности. Обнаруженная «предельная» скорость растворения соответствовала 50% выхода по току раство-

рения для исследованной коррозионностойкой стали Х18Н10 и 68% для жаропрочной ХН35ВТ.

Повышение скорости растворения и выхода по току возможно при переходе к постоянному току той же плотности (при повышении dc – снижении скважности). При этом определяющую роль играет рост поверхностной температуры (термическая активация).

Показана возможность осуществления ЭХРО при нагреве раствора до температур выше точки кипения с образованием пара вблизи электрода; перехода к аналогу пленочного кипения не наблюдается.

Высказана гипотеза об определяющей роли анодных окисных пленок в достижении конкретных значений скорости растворения и выхода по току при импульсной ЭХРО.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

ЛИТЕРАТУРА

- McGeough, J.A., *Micromachining of Engineering Materials*, New York: Marcel Dekker, 2002. 408 с.
- Давыдов, А.Д., Козак, Е., *Высокоскоростное электрохимическое формообразование*, М.: Наука, 1990.
- Davydov, A.D., Volgin, V.M., Lyubimov, V.V., Electrochemical machining of metals: Fundamentals of electrochemical shaping, *Russ. J. Electrochem.*, 2004, vol. 40, p. 1230.
- Rajukar, K.P., Wei, B., Kozak, J., McGeough, J.A., Modelling and Monitoring Interelectrode Gap in Pulse Electrochemical Machining, *CIRP Annals*, 1995, vol. 44, no. 1, p. 177.
- Житников, В.П., Зайцев, А.Н., *Импульсная размерная электрохимическая обработка*, М.: Машиностроение, 2008. 413 с.
- Kozak J., Rajukar K.P., Makkar Y.J., Study of pulse electrochemical micro machining, *J. Manuf. Process.*, 2004, vol. 6, no. 1, p. 7.
- Rybalko, A.V., Dikumar, A.I., *Electrochemical machining pulses of microsecond range*. *Russ. J. Electrochem.*, 1994, vol. 30, no. 4, p. 443.
- Любимов, В.В., Волгин, В.М., Гнидина, И.В., Обоснование выбора длительностей импульсов напряжения при электрохимической размерной микрообработке нано- и микросекундными импульсами, *ЭОМ.*, 2019, т. 55, № 5, с. 24.
- Davydov, A.D., 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.
- Елисеев, Ю.С., Крымов, В.В., Митрофанов, А.А., *Физико-химические методы обработки в производстве газотурбинных двигателей*, Под ред. Б.П. Саушкина, М.: Дрофа, 2002. 656 с.
- Schuster, R., Kirchner, V., Allonque, V., Ertl, G., Electrochemical micromachining, *Science*, 2000, vol. 289, p. 98.
- Schuster, R., Kirchner, V., *Method for electrochemical processing materials*, 2004, Pat US 6689269 B1.
- Spieser, I. Ivanov, A., Recent developments and research challenges in electrochemical micromachining (μ ECM), *Adv. Manuf. Technol.*, 2013, vol. 69, no. 1–4, p. 563.
- Дикусар, А.И., Энгельгардт, Г.Р., Молин, А.Н., *Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах*, Кишинев: Штиинца, 1989. 142 с.
- Engelgardt, G.R., Dikumar, A.I., Thermokinetic Instability of electrode processes. Part 1. Theoretical Analysis, *J. Electroanal. Chem.*, 1986, vol. 207, p. 1.
- Dikumar, A.I., Molin, A.N., Petrenko, V.I. et al., Transpassive Dissolution of Copper in Nitrate Solutions. Part II, *J. Electroanal. Chem.*, 1986, vol. 207, p. 11.
- Силкин, С.А., Аксенов, Е.Н., Ликризон, Е.А. и др., Локализация анодного растворения жаропрочных хромоникелевых сплавов в условиях импульсной электрохимической размерной обработки. *ЭОМ.*, 2019, т. 55, № 2, с. 1.
- Касаткин А.Г. *Основные процессы и аппараты химической технологии*. М.: Альян С, 2004. 753 с.

Summary

Pulse-galvanostatic dissolution of steels Cr18Ni10 and Cr35NiWTi at current densities up to 100 A/sm² under conditions of their electrochemical machining in chloride, nitrate, and mixed chloride-nitrate electrolytes was investigated. It was shown that at a pulse duration of 20 μ s – 2 ms and a duty cycle of < 50% in all solutions (except the dissolution of Cr35NiWTi in chlorides) the limiting Faraday dissolution rate (~0,18 mg/C) is achieved. This corresponds to the values of the current efficiencies for dissolution of Cr18Ni10 – 50% and of Cr35NiWTi – 68%. An increase of the current efficiency at transition to direct current takes place. The determining role in this process is that of a rise in the surface temperature.

Keywords: electrochemical machining, high rate anodic dissolution, nickel-chromium alloys, pulse machining, electrolytes for electrochemical machining