

# АНОДНАЯ ОБРАБОТКА УПРОЧНЯЮЩИХ ПОКРЫТИЙ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РАЗМЕРНОЙ ОБРАБОТКИ.

## Часть II. Микрообработка в хлоридных растворах азотированных поверхностей стали, полученных электрохимико-термической обработкой

С.А. Силкин\*, Е.А. Пасинковский\*\*, В.И. Петренко\*\*, А.И. Дикусар\*\*\*\*

\*Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко,  
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь,

\*\* Институт прикладной физики АН Молдовы,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, [dikusar@phys.asm.md](mailto:dikusar@phys.asm.md)

Выполнены исследования закономерностей анодного растворения на малые глубины азотированного слоя образцов из стали 45 после химико-термической обработки. Исследования анодного растворения в 2М NaCl выполняли с применением вращающегося дискового электрода с частично изолированной поверхностью. Установлена взаимосвязь между макрокинетикой анодных процессов и такими технологическими показателями, как шероховатость поверхности и ее микротвердость. Показано, что минимальная шероховатость поверхности и максимальная микротвердость, практически сохраняющие свои значения для исходной поверхности до обработки, достигаются при условии использования высоких плотностей тока ( $\sim 50 \text{ A/cm}^2$ ) и интенсивных гидродинамических режимов обработки, то есть в режиме термокинетической неустойчивости (постоянного образования и разрушения поверхностных слоев при достижении критического перепада температур и “теплого взрыва”), который возникает при превышении анодного предельного тока.

УДК 541.138.2+621.0.147.7

Настоящий материал служит продолжением работ [1, 2], посвященных проблеме анодной обработки упрочняющих поверхностей применительно к решению задач электрохимической размерной микрообработки (ЭХМО) [3]. Одной из особенностей ЭХМО является возможность применения экологически относительно чистых электролитов, обычно используемых для электрохимической размерной обработки (ЭХРО), а именно концентрированных растворов солей (хлоридов, нитратов или их смесей), что позволяет значительно снизить нагрузку на окружающую среду [3]. К категории ЭХМО обычно относят технологии, для которых характерные линейные размеры обрабатываемых поверхностей находятся в микрометровом диапазоне. Очевидно, обработка упрочняющих электрохимических покрытий по определению относится к категории ЭХМО, поскольку обычно такие покрытия по толщине не превышают нескольких десятков микрометров.

Как показано в [2], разработка технологий, основанных на использовании анодного травления (анодной обработки) таких покрытий, требует ответа на ряд принципиальных вопросов.

1. В какой степени известные к настоящему времени электролиты и режимы размерной обработки, разработанные для объемных материалов, применимы к обработке пленок, размеры которых не превышают нескольких десятков микрометров, каковыми являются упрочняющие покрытия.

2. Сохраняются ли функциональные (например, механические) свойства таких покрытий после анодной модификации поверхности и какие существуют возможности управления ими в процессе анодного травления.

3. Существуют ли размерные эффекты изменения свойств, то есть изменяются ли свойства в зависимости от глубины обработанной поверхности (объемов удаленного материала).

4. Существуют ли общие закономерности управления шероховатостью поверхности, поскольку вследствие относительно малой толщины покрытий и отсутствия припуска под отделочную обработку, если она необходима, шероховатость играет определяющую роль для размерной обработки такого рода поверхностей.

Данная работа посвящена исследованию закономерностей анодного растворения азотированных сталей в хлоридных электролитах. При этом азотирование осуществлялось электрохимико-термической обработкой (ЭХТО) в электролите, содержащем хлорид аммония и аммиак [4]. Проблема анодного растворения таких покрытий в хлоридах посвящена работа [5].

Цель настоящей работы – установление взаимосвязи между фундаментальными характеристиками электрохимического процесса анодного растворения таких покрытий, определяемых кинетикой их анодного растворения, и технологическими показателями их ЭХМО. При этом основное внимание уделено ответу на вопросы 2 и 4 вышеуказанного списка проблем, поскольку исследовался процесс только в одном электролите, а именно концентрированном растворе NaCl (2M), анодную обработку проводили на фиксированную глубину (~ 25 мкм).

Следует отметить, что результаты настоящего исследования могут быть использованы для обработки не только азотированных поверхностей, полученных в результате ЭХТО, но и подобных поверхностей, полученных классическими методами азотирования стали.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

*Электрохимико-термическая обработка.* Анодной ЭХТО подвергали торцевые поверхности цилиндрических образцов из стали 45 диаметром 10 мм и высотой 6 мм. Обработку проводили на установке ИТЕС-1 производства Опытного завода Института прикладной физики АН Молдовы в режиме азотирования с использованием электролита, представляющего собой водный раствор следующего состава (%.вес.): 10%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + 5%  $\text{NH}_4\text{OH}$ . На обрабатываемый образец подавалось напряжение 170 В, и под этим напряжением он вводился в электролит, в котором осуществляли обработку в течение 10 мин. При этом на обрабатываемом образце образовывалась парогазовая оболочка и температура повышалась до  $750^\circ\text{C}$ . После обработки напряжение отключали, оболочка схлопывалась и проводилось охлаждение в течение 10 секунд. Среднее значение микротвердости полученных поверхностей (ПМТ-3, индентор Виккерса) находилось в пределах  $760\text{--}650 \text{ кГ/мм}^2$ , в то время как необработанных ~  $230\text{--}250 \text{ кГ/мм}^2$ . Были измерены значения микротвердости также на определенных расстояниях от поверхности, подвергнутой азотированию (с использованием шлифов). Показано, что ее максимальное значение достигается на глубине ~ 20 мкм, а на расстоянии до 100 мкм от поверхности средние измеряемые значения на исследуемой глубине изменялись не более чем на  $\pm 10\%$  от среднего по всей глубине. Приблизительно в таких же пределах находились измеренные значения при различных нагрузках на индентор (50, 100 и 200 г).

Перед азотированием образцы подвергали механической полировке. Шероховатость азотированной поверхности (по  $R_a$ , Surtronic-25, Taylor Hobson, GB) находилась в пределах ~0,2–0,3 мкм.

*Анодная микрообработка* полученных поверхностей осуществлялась с использованием вращающегося дискового электрода (ВДЭ) в варианте утопленного вращающегося дискового электрода (УВДЭ) [6]. Образцы вставляли заподлицо в обойму из фторопласта и закрепляли на валу ВДЭ. С целью получения на одном образце (на различных участках его поверхности) обработанной и необработанной поверхностей и проведения измерений на этих поверхностях были использованы самоклеющиеся полимерные пленки ORACAL толщиной около 30 мкм. Маски изготавливали методом плоттерной резки пленки и наносили на азотированную поверхность образца. Маска представляла собой кольцо с внешним диаметром 20 мм и внутренним 3 мм. Таким образом, на покрытии, доступном для анодной обработки, оставался круг диаметром 3 мм. Поскольку толщина маски была сравнима с толщиной растворяемого слоя, такой вариант ВДЭ можно рассматривать как УВДЭ [6, 7]. Скорость вращения ВДЭ изменяли в интервале от 250 до 2000 об/мин.

Азотированную поверхность исследовали измерением гальванодинамических поляризационных кривых (скорость изменения тока 20 мА/с) в 2M NaCl при различных скоростях вращения ВДЭ и объемной температуре раствора  $25^\circ\text{C}$  с использованием потенциостата ПИ-50-1 (максимальный ток поляризации – 1,1 А). Измерения потенциала поверхности осуществляли относительно насыщенного Ag/AgCl электрода с использованием капилляра Лугина (внешний диаметр – 0,3–0,9 мм), который подводили к поверхности растворения на расстояние, приблизительно равное диаметру капилляра.

Собственно анодную обработку проводили в вышеуказанном растворе при условиях, соответствующих различным областям поляризационной кривой (при изменении плотностей тока и различных скоростях вращения) при гальваностатическом включении. При этом время обработки при различных плотностях тока подбирали таким образом, чтобы глубина травления была равной ~ 25 мкм.

После анодного растворения исследовали микротвердость, шероховатость  $R_a$  и профиль обработанной поверхности. Измерение шероховатости осуществляли в центре полости травления на базе ~ 1,25 мм. Проводили серию из пяти измерений. Ниже представлены средние значения  $R_a$  вместе со стандартными отклонениями.

Измерения микротвердости проводили так, как описано выше. Ниже будут представлены как абсолютные измеренные значения, так и относительные в виде отношения  $\text{HV}^x - \text{HV}^n / \text{HV}^n$ , где  $\text{HV}^x$  и

$HV^n$  – средние значения микротвердости, измеренные до и после анодного травления соответственно (на неизолированной и изолированной поверхностях).

Ряд измерений проведен в импульсных условиях травления. Конкретные параметры использованного импульсного тока будут приведены в соответствующем разделе работы. В остальном методика исследования не отличалась от описанной в [2].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Макрокинетика анодного растворения азотированной стали.* В [2] была показана эффективность анодной обработки электрохимически упрочненных поверхностей при использовании для микрообработки высоких плотностей тока (т.н. “запредельных” токов или специфических условий транспассивного растворения) [8–11]. Об основных особенностях кинетики высокоскоростного анодного растворения таких материалов и условиях перехода к необходимым режимам обработки можно судить по результатам работы [5], а также гальванодинамическим поляризационным кривым, приведенным на рис. 1.

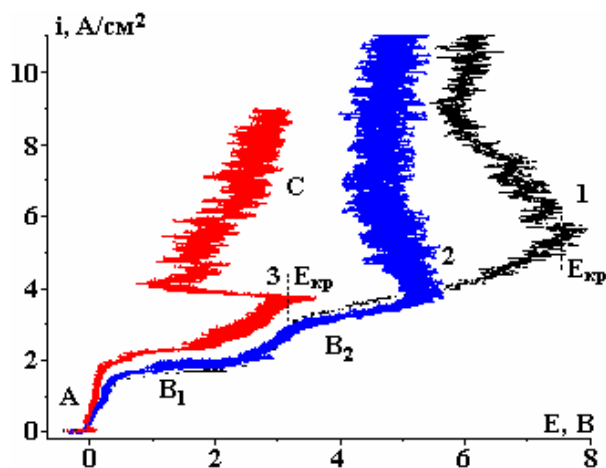


Рис. 1. Гальванодинамические поляризационные кривые анодного растворения азотированной стали в 2М NaCl при скоростях вращения ВДЭ, об/мин: 1 – 285, 2 – 575, 3 – 1600

На приведенных кривых можно выделить следующие характерные области. Область активного (активированного анионами хлора) растворения *A* ограничена анодными предельными токами  $B_1$  и  $B_2$ . Как неоднократно было показано ранее [9–12], возникновение анодных предельных токов при растворении железа и стали в хлоридах связано с достижением концентрации насыщения в тройной системе хлорид железа-хлорид натрия-вода.

При определенных критических значениях потенциала  $E_{кр}$  наблюдаются активация (частичное нарушение пассивности) и переход в транспассивное растворение (область “запредельных” токов *C*).

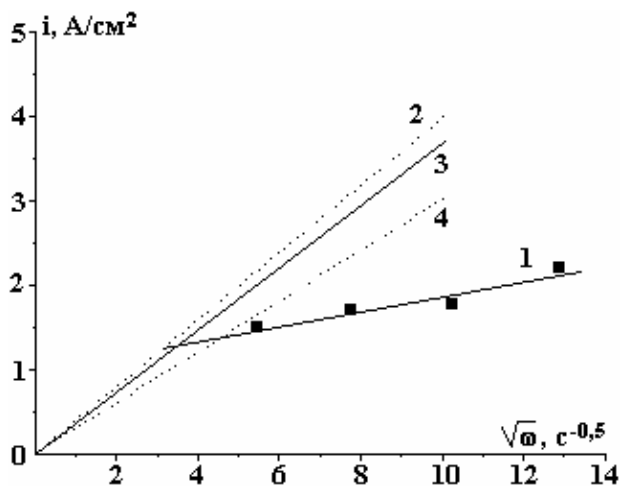


Рис. 2. Зависимость плотности анодного предельного тока в области  $B_1$  от корня квадратного из частоты вращения (1). Остальное – пояснения в тексте

Величины плотностей анодного тока в области  $B_1$  (прямая 1 на рис. 2) при достаточно высоких скоростях вращения ВДЭ для азотированных поверхностей существенно ниже, чем для незазотированной стали. Аналогичная зависимость плотности анодного тока от частоты вращения ВДЭ для железа и стали в хлоридном растворе той же концентрации проходит через начало координат и лежит выше прямой 1 (прямая 3, рис. 2) [5, 12].

Особенности диффузионной кинетики анодного растворения азотированного слоя можно понять, если принять, что зависимость 1 на рис. 2 обусловлена смешанной кинетикой анодного растворения.

Разделяя измеренную плотность анодного предельного тока на диффузионную и кинетическую составляющие (рис. 3), можно записать:

$$1/i = 1/i_k + 1/i_d, \quad (1)$$

где  $i_k$  и  $i_d$  – плотности кинетического и диффузионного тока соответственно. Принимая во внимание, что для ВДЭ  $i_d = K\sqrt{\omega}$  [13], из (1) получаем

$$i_d/i_{cm} = 1 + K\sqrt{\omega}/i_k, \quad (2)$$

где  $i_{cm}$  – плотность тока в условиях смешанной кинетики, то есть в рамках принятой модели  $i = i_{cm}$ .

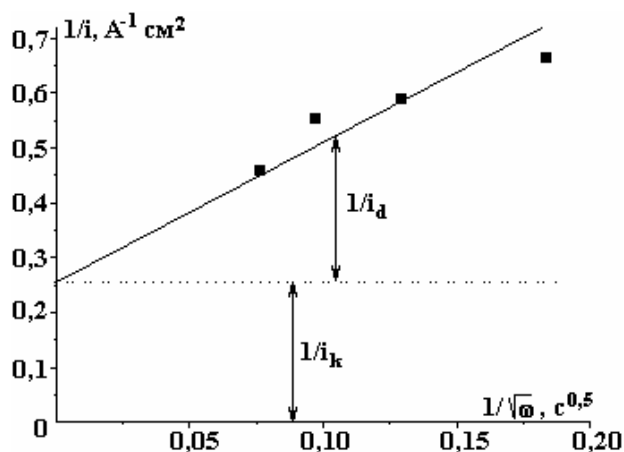


Рис. 3. Разделение диффузионных токов, измеренных в области  $B_1$  (рис.1), на диффузионную и кинетическую составляющие. Полученная на этой основе зависимость  $i_d$  от  $\sqrt{\omega}$  представлена прямыми 2 и 4 на рис. 2

Из выражения (2) следует, что: 1) превышение диффузионного тока растворения стали над током растворения азотированной поверхности будет увеличиваться с ростом скорости перемешивания  $\omega$ ; 2) при достаточно малых  $\omega$  второй член в (2) может быть близок к 0 и скорость растворения азотированной стали будет чисто диффузионной ( $i_d \approx i_{cm}$ ).

Подобные особенности анодного растворения в области  $B_1$  следуют из рис. 2. Кроме того, как показано в [5], при растворении азотированной стали в области низких скоростей перемешивания образующаяся солевая пленка полностью покрывает обрабатываемую поверхность и растворение идет через нее, то есть в чисто диффузионном режиме. Аналогичные особенности макрокинетики анодного растворения с образованием солевых пленок более детально были исследованы в [14] на примере анодного растворения железа в нитратных растворах.

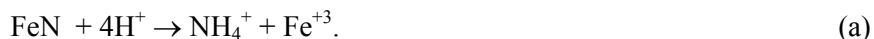
Подтверждением корректности предложенной модели являются результаты анализа, основанные на определении  $i_d$  из результатов, представленных на рис. 3. Прямая 2 на рис. 2 – это зависимость  $i_d$  от  $\sqrt{\omega}$ , полученная на основе данных рис. 3. То есть диффузионная составляющая плотности тока практически совпадает с полученной ранее зависимостью для растворения железа и стали [5, 12]. Поскольку данные, приведенные на рис. 3, это результаты растворения одной конкретной азотированной поверхности, определение  $i_d$  и  $i_k$  (как это сделано на рис. 3) для других азотированных образцов дает разброс зависимостей  $i_d$  от  $\sqrt{\omega}$ , соответствующий прямым 2 и 4 на рис. 2.

С учетом того, что концентрация азота, а также количественные характеристики концентраций фаз, составляющих азотированную поверхность, могли различаться на различных образцах, со-

гласие величин диффузионных токов, полученных в [5, 12] и рассчитанных при условии, что растворение азотированной стали подчиняется законам смешанной кинетики, можно считать удовлетворительным.

При этом открытым остается вопрос, какая химическая или электрохимическая реакция, протекающая в кинетическом режиме, определяет достигаемую величину  $i_k$ . Одной из возможных причин является химическое растворение нитрида железа, описанное в [5].

Вследствие подкисления приэлектродного слоя, обусловленного гидролизом продуктов растворения, возможна следующая химическая реакция, протекающая со скоростью, сравнимой со скоростью конвективной диффузии продуктов растворения стали:



Как показано в [5], удельная скорость растворения (в мг/Кл) в области  $A$  может быть выше фарадеевской в расчете на образование Fe(II) и зависит от температуры азотирования, что косвенно свидетельствует о вкладе реакции (а).

Однако стехиометрия реакции в области  $B_1$  может меняться. Так, уже при потенциале +1,4 В выход по току растворения при условии, что солевая пленка полностью покрывает поверхность обработки (низкие скорости перемешивания), составляет всего 85–90% в расчете на образование Fe(II) [5]. Очевидно, что при увеличении потенциала происходит окисление поверхности и при достаточно высоком анодном потенциале в раствор уже будет полностью переходить не Fe(II), а Fe(III). Концентрация же насыщения в системе хлорид железа (III)-хлорид натрия-вода существенно выше, чем в аналогичной системе для двухвалентного железа [15]. Это приводит к возникновению анодного предельного тока  $B_2$  более высокого, чем  $B_1$ , что обусловлено повышением растворимости солевой пленки при образовании в качестве продукта растворения трехвалентного железа (рис. 1).

Из проведенного анализа следует, что кинетика растворения в области низких и высоких скоростей перемешивания может быть различной (чисто диффузионная кинетика при низких скоростях вращения ВДЭ, солевая пленка полностью покрывает поверхность или смешанная кинетика (солевая пленка лишь частично покрывает поверхность, высокие скорости вращения)). При этом очевидно (см., например (1)), что чем выше скорость вращения ВДЭ, тем в большей степени кинетический контроль будет определять общую скорость процесса. Подобные изменения должны приводить к изменению энергии активации суммарного процесса.

Одним из вариантов перехода в область  $C$  (“запредельных” токов, транспассивного растворения) является достижение условий существования явления термокинетической неустойчивости (ТКН) [9, 10].

На основе измеренных значений  $E_{кр}$  (рис. 1) были рассчитаны критические температурные перепады перехода к ТКН (табл.). При этом измеренные значения  $E_{кр}^{изм}$  были скорректированы с учетом омического падения потенциала между концом капилляра Лугина и поверхностью [16]:

$$\Delta E_{ом} = i(l-0,3d)/\chi, \quad (3)$$

где  $d$  – диаметр капилляра Лугина,  $l$  – расстояние его от поверхности электрода, а  $\chi$  – электропроводность раствора. В расчетах, результаты которых приведены в таблице, учтено, что в описываемых экспериментах (рис. 1)  $d = l = 0,9$  мм.

Величина критического температурного перепада  $\Delta T_s^{кр}$  была рассчитана по (4) в предположении, что теплом Пельтье можно пренебречь вследствие очень высоких значений потенциалов растворения:

$$\Delta T_s^{кр} = i_{кр} E_{кр} / \alpha, \quad (4)$$

где  $\alpha$  – коэффициент теплотдачи от поверхности ВДЭ в раствор (см. [10]).

Величина критической поверхностной температуры перехода к ТКН может быть рассчитана по (5) [10, 16]:

$$T_s^{кр} = E_a / 2R [1 - (\sqrt{1 - 4RT_0} / E_a)], \quad (5)$$

в котором  $E_a$  – это энергия активации процесса,  $T_0$  – объемная температура раствора. Результаты расчета приведены в таблице. Видно, что полученные значения энергии активации при низких скоростях вращения очень близки к таковым, когда скорость определяется диффузионной стадией, причем на поверхности образуется солевая пленка [10], а при более высоких рассчитанные значения  $E_a$  соответствуют условиям, при которых растворение происходит в режиме смешанной кинетики,

причем доля диффузионной составляющей, определяющей общую скорость электродного процесса, уменьшается с увеличением скорости вращения.

*Критические параметры и энергии активации электрохимического процесса в зависимости от гидродинамических условий*

№ п/п	Частота вращения $n$ , об/мин	Потенциал (измеренный) $E_{кр\ изм}$ , В	Поправка $\Delta E_{ом}$ , В	Критический потенциал $E_{кр}$ , В	$i_{кр}$ , А/см <sup>2</sup>	$\alpha$ , $\frac{Вт}{(см^2 \cdot град)}$	$\Delta T_{кр}^s$ , °С	$E_a$ , $\frac{кДж}{моль}$
1	285	7,5	2,3	5,2	5,3	0,37	75	~15
2	575	5,2	1,6	3,6	3,7	0,47	28	~40
3	1600	3,2	1,6	1,6	3,8	0,82	8	~110

Полученные данные являются веским аргументом в пользу того, что переход в область С (рис. 1) обусловлен ТКН электрохимического процесса.

Необходимо отметить, что различия в кинетике растворения приводят к существенно различным критическим температурным перепадам и соответственно различным плотностям тока и потенциалов перехода к ТКН.

*Взаимосвязь макрокинетики электродного процесса и шероховатости поверхности после обработки.* Результаты измерений, представленные на рис. 4–7, свидетельствуют в пользу наличия взаимосвязи между особенностями макрокинетики анодного процесса и шероховатостью поверхности.

В соответствии с приведенными на рис. 1 кривыми предельные плотности тока перехода к ТКН находятся в пределах 4–5 А/см<sup>2</sup>, незначительно изменяясь с изменением скорости перемешивания. Для получения зависимости от плотности тока в широком интервале плотностей тока обработки ее осуществляли при скорости вращения ВДЭ 2000 об/мин (рис. 4). Видно, что резкий скачок уменьшения шероховатости достигается при плотностях тока обработки, превышающих критические значения перехода к ТКН, а минимальные значения  $R_a$  достигаются при плотности тока ~50 А/см<sup>2</sup>. Известно (см., например, [17, 18]), что увеличение плотности тока растворения приводит к снижению шероховатости поверхности, если не сказываются другие факторы. Именно такой эффект наблюдается в рассматриваемом случае обработки при плотностях тока, превышающих плотности тока перехода к ТКН. Достижения низких значений  $R_a$  подтверждаются результатами сканирующей электронной микроскопии поверхности после обработки (рис. 5), а также приведенными на рис. 6 профилями обработанной поверхности.

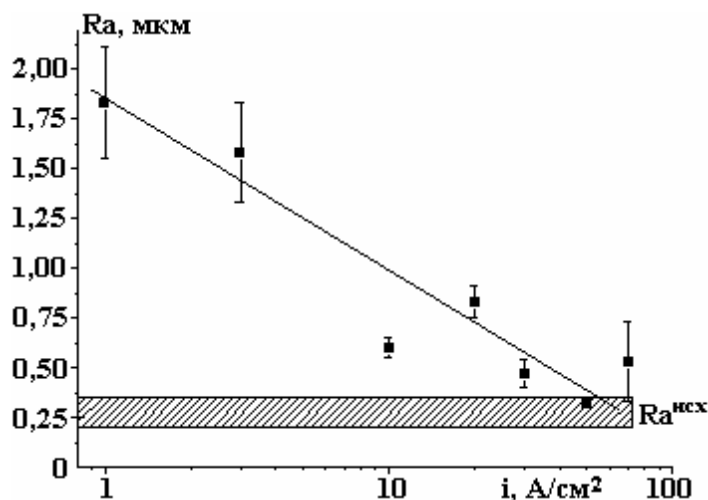


Рис. 4. Влияние плотности тока обработки на шероховатость полученной поверхности. Скорость вращения ВДЭ – 2000 об/мин

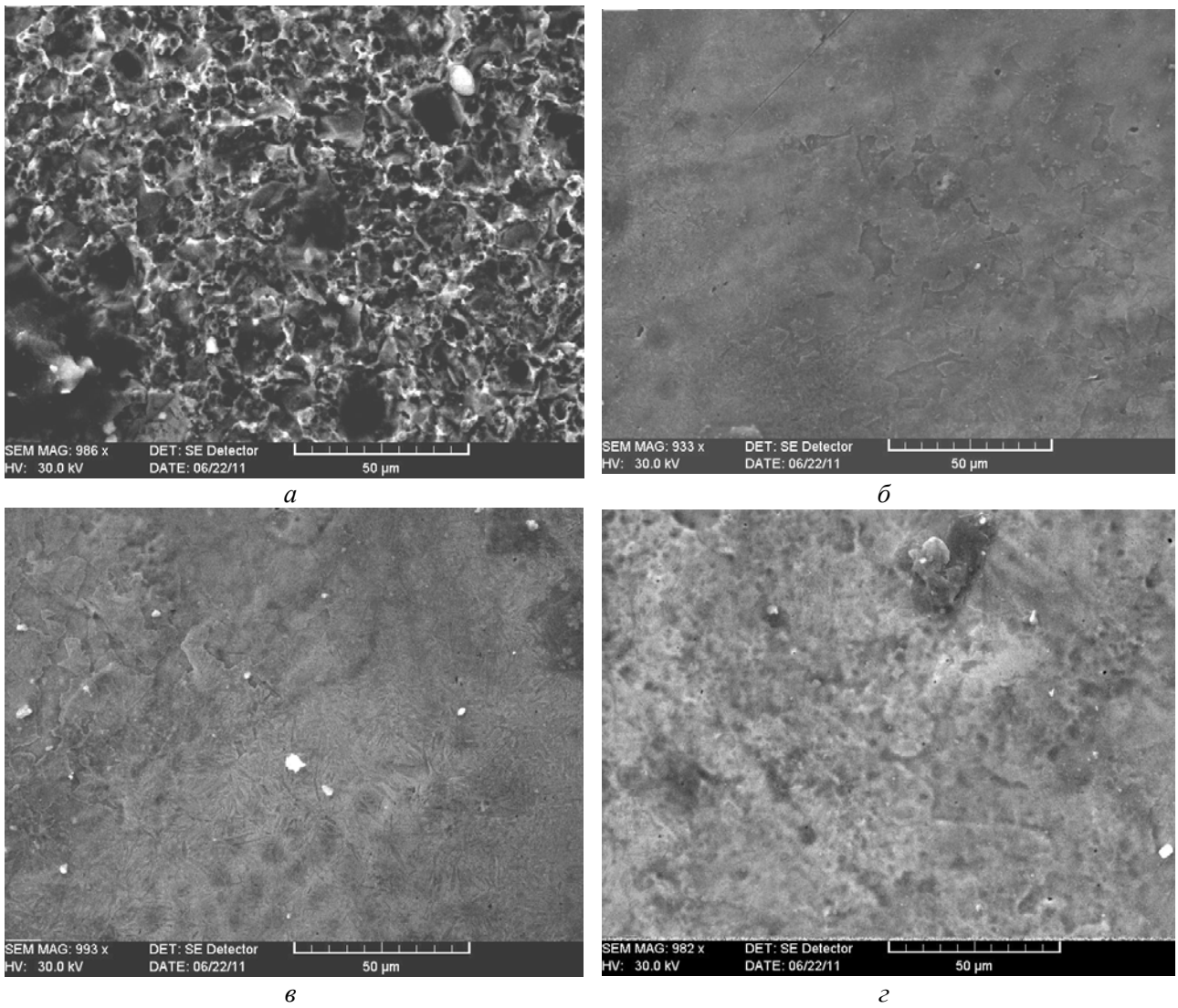
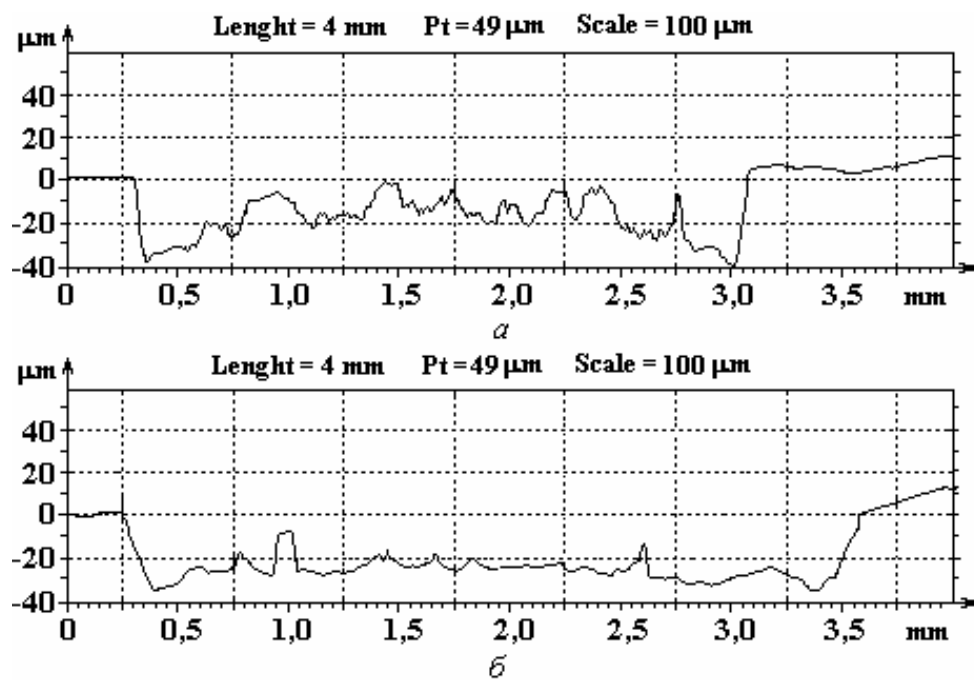


Рис. 5. Поверхности после обработки при плотностях тока,  $A/cm^2$ : 1(а), 10 (б), 20 (в), 50 (г). Скорость вращения ВДЭ – 2000 об/мин



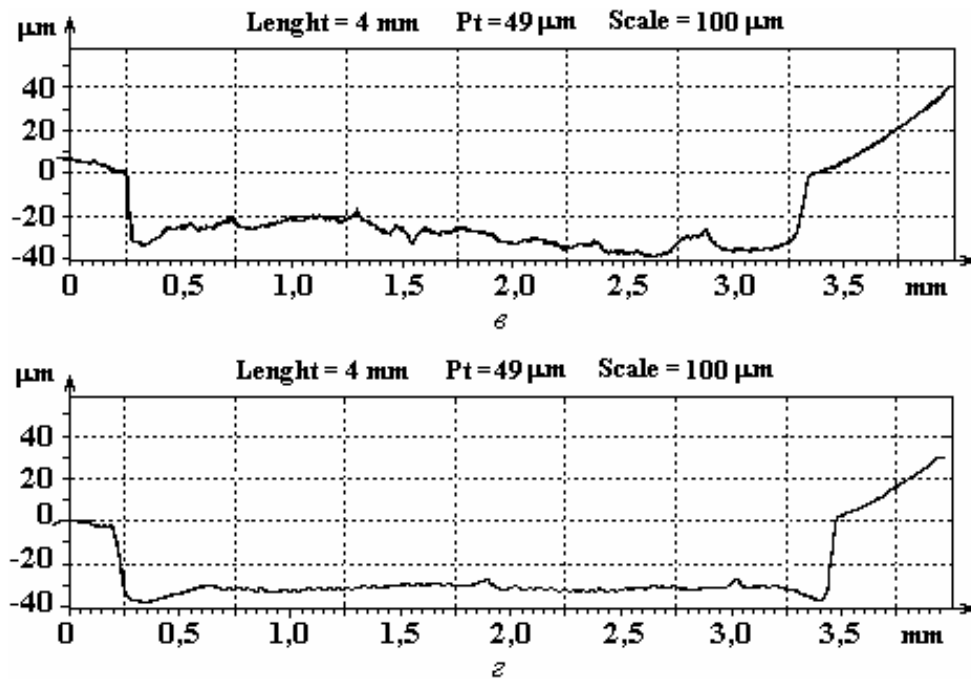


Рис. 6. Профили обработанных поверхностей азотированной стали в 2М NaCl при плотностях тока  $A/cm^2$ : 1 (а), 10 (б), 20 (в), 50 (г) и скорости вращения 2000 об/мин

О наличии взаимосвязи между особенностями макрокинетики и шероховатостью поверхности свидетельствуют также результаты исследования влияния скорости перемешивания при различных плотностях тока обработки (рис. 7). Видно, что при низких плотностях тока обработки увеличение скорости перемешивания приводит к росту шероховатости, поскольку при этом обработка производится в области А, и чем выше скорость вращения ВДЭ, тем меньше рабочая плотность тока по отношению к предельной плотности анодной. При плотности тока обработки, превышающей плотность тока перехода к ТКН ( $10 A/cm^2$ ), наблюдается обратная картина, поскольку повышение скорости перемешивания снижает плотность тока перехода к ТКН (см. табл.), а, следовательно, отношение  $i_{раб}/i_{пр}$  ( $i_{раб}$  и  $i_{пр}$  – рабочая и предельная плотности тока соответственно) возрастает. При очень высоких плотностях тока ( $20 A/cm^2$ ), то есть при существенном превышении рабочей плотности тока по сравнению с плотностью тока перехода к ТКН, гидродинамические условия практически не влияют на достигаемую шероховатость поверхности (рис. 7).

Очевидно, что при обработке азотированных поверхностей в хлоридных растворах при условии необходимости достижения минимальной шероховатости поверхности требуется использование максимально высоких плотностей тока и, как следствие, – интенсивных гидродинамических режимов обработки.

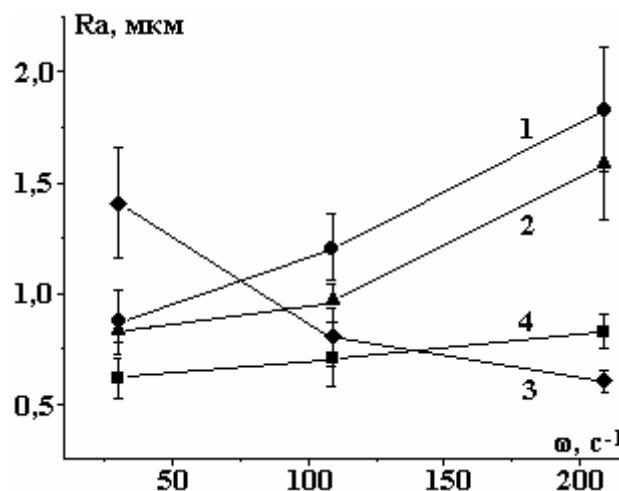


Рис. 7. Влияние скорости перемешивания на шероховатость поверхности азотированной стали, обработанной при плотностях тока,  $A/cm^2$ : 1–1, 2–3, 3–10, 4–20



*Изменение микротвердости после обработки.* Обработка при высоких плотностях тока приводит не только к уменьшению шероховатости, но и обеспечивает достижение достаточно высоких значений микротвердости поверхности. Среднее значение микротвердости после анодной обработки в интервале плотностей тока 20–70 А/см<sup>2</sup> (650 кГ/мм<sup>2</sup>) менее чем на 10% снижено в сравнении со средним значением микротвердости исходной азотированной поверхности (~ 700 кГ/мм<sup>2</sup>, рис. 8).

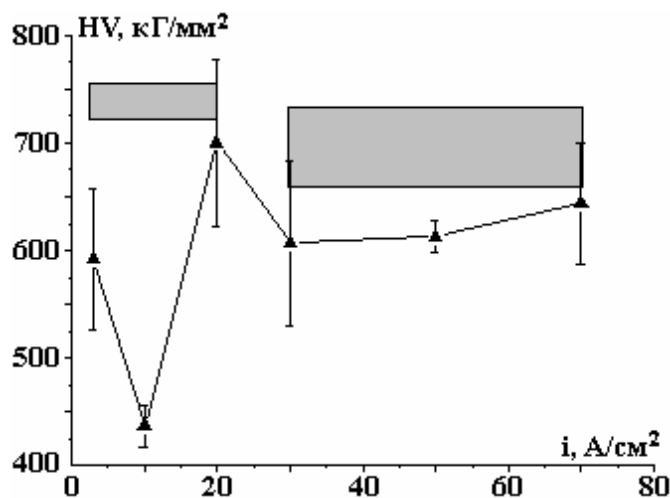


Рис. 8. Влияние плотности тока обработки при 2000 об/мин на микротвердость поверхности. Штрихованные области соответствуют значениям микротвердости до анодной обработки

В области более низких плотностей тока степень разупрочнения после обработки более ярко выраженная (рис. 8, 9). В то же время подбором плотности тока и гидродинамических условий можно добиться того, что разупрочнения практически не будет наблюдаться (рис. 10).

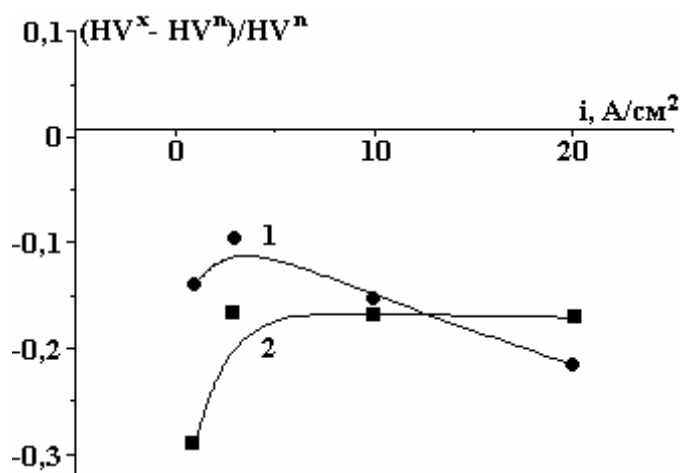


Рис. 9. Влияние плотности тока на относительное разупрочнение поверхности при скоростях вращения ВДЭ, об/мин: 290 (1) и 2000 (2)

*Анодная обработка в импульсных условиях.* В [2] продемонстрированы широкие возможности управления микротвердостью поверхности использованием импульсных режимов обработки на примере анодного травления СоW покрытий. Попытка исследования влияния импульсных условий травления на шероховатость поверхности и ее микротвердость была предпринята и в настоящей работе (рис. 11, 12). Обработку проводили при плотности тока в импульсе 10 А/см<sup>2</sup> и длительности импульса 0,5 с, изменяя длительность паузы в интервале 0,1–3 с. Во всех случаях получены значения шероховатости более высокие, чем при использовании постоянного тока той же плотности, а также степень разупрочнения была более высокой. Возможная причина наблюдаемых явлений заключается в снижении средней температуры поверхности. Это, конечно же, не означает, что импульсные условия неэффективны применительно к обработке азотированных поверхностей. Поиск более эффективных импульсных условий обработки должен быть предметом отдельного исследования.

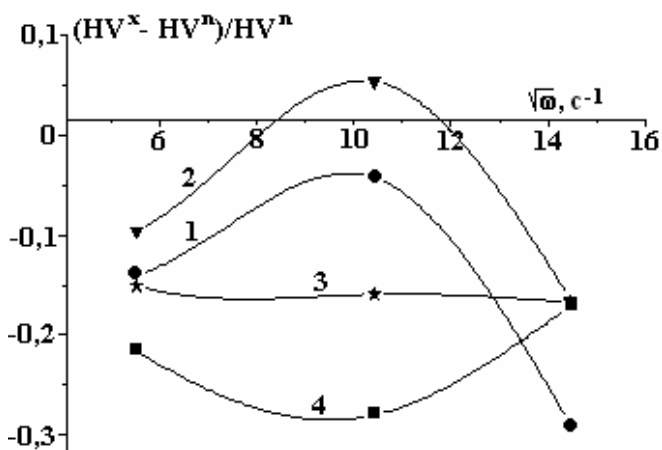


Рис. 10. Влияние скорости вращения ВДЭ на относительное изменение микротвердости после обработки азотированных поверхностей при плотностях тока,  $A/cm^2$ : 1 – 1; 2 – 3; 3 – 10; 4 – 20

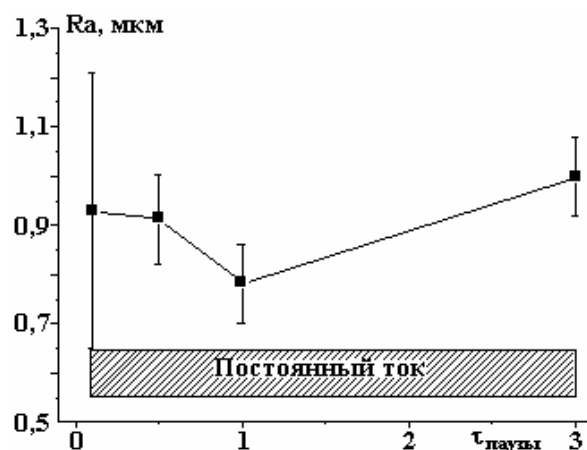


Рис. 11. Влияние длительности паузы анодного растворения азотированной поверхности стали при ее импульсном растворении (плотность тока в импульсе –  $10 A/cm^2$ , длительность импульса –  $0,5 c$ ) на шероховатость поверхности после обработки

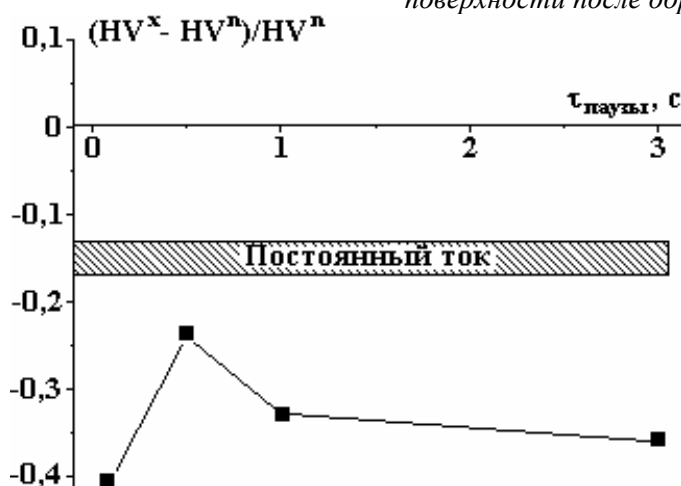


Рис. 12. Влияние длительности паузы анодного растворения азотированной поверхности стали при ее импульсном растворении (плотность тока в импульсе –  $10 A/cm^2$ , длительность импульса –  $0,5 c$ ) на разупрочнение поверхности после обработки

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного исследования демонстрируют взаимосвязь между макрокинетикой анодных процессов в условиях электрохимического растворения азотированных поверхностей стали в хлоридном электролите и такими технологическими показателями, как шероховатость поверхности и ее микротвердость. Показано, что и минимальная шероховатость поверхности, и максимальная микротвердость, практически сохраняющие свои значения исходной поверхности до обработки, достигаются при условии использования высоких плотностей тока ( $\sim 50 A/cm^2$ ) и интенсивных гидродинамических режимов обработки, которые могут обеспечить обработку при столь высоких скоростях. С точки зрения макрокинетики растворения это означает, что обработка должна осуществляться в режиме термокинетической неустойчивости (постоянного образования и разрушения поверхностных слоев при достижении критического перепада температур и “теплого взрыва” [10, 19]). Показано, что условием перехода к такому режиму обработки является превышение анодного предельного тока, который при растворении азотированных поверхностей стали ниже, чем неазотированной (при обработке в хлориде одинаковой концентрации), и определяется смешанной кинетикой. Энергия активации этого процесса, определяющая величину критического температурного перепада, существенно зависит от гидродинамических условий обработки.

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования АН Молдовы (Проект №11.817.05.05А “Электрофизикохимические методы получения и обработки новых материалов и покрытий, обладающих улучшенными функциональными свойствами”), а также бюджетного финансирования Приднестровского государственного университета им. Т.Г. Шевченко.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Silkin S.A., Petrenko V.I., Dikusar A.I. Anodic Dissolution of Electrochemical Chromium Coatings in Electrolytes for Electrochemical Machining. The Dissolution Rate and Surface Roughness. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010, **46**(1), 1–8.
2. Silkin S.A., Petrenko V.I., Dikusar A.I. Anodic Treatment of Strengthening the Electrochemical Coatings in Electrolytes for Electrochemical Machining: 1. Micromachining of Co-W Coatings in Nitrate and Nitrate-alkaline Solutions. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2011, **47**(4), 295–307.
3. Datta M., Romankiw L.T. Application of Chemical and Electrochemical Micromachining in Electronic Industry. *J. Electrochem. Soc.* 1989, **136**(6), 285C–293C.
4. Белкин П.Н. *Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов*. М.: Мир, 2005.
5. Silkin S.A., Pasinkovskii E.A., Petrenko V.I., Dikusar A.I. High Rate Anodic Dissolution in Chloride Solutions of Steel after Electrothermochemical Treatment. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2008, **44**(5), 343–352.
6. Dinan T.E., Matlosz M., Landolt D. Experimental Investigation of the Current Distribution on a Recessed Rotating Disk Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 1991, **138**(10), 2947–2951.
7. Dikusar A.I., Redkozubova O.O., Yushchenko S.P., Kriksunov L.B., Harris D. Role of Hydrodynamic Conditions in the Distribution of Anodic Dissolution Rates in Cavity Etching Regions During Electrochemical Micromachining of Partially Insulated Surfaces. *Russian J. Electrochem.* 2003, **39**(10), 1073–1077.
8. Landolt D., Muller R.H., Tobias C.W. *Transport Processes in ECM. Fundamentals of Electrochemical Machining* (Ed. By Ch.L. Faust). Princeton: 1971, 200–226.
9. 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.
10. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Молин А.Н. *Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах*. Кишинев: Штиинца. 1989.
11. Давыдов А.Д., Козак Е. *Высокоскоростное электрохимическое формообразование*. М.: Наука, 1990.
12. Kuo H.C., Landolt D. On the Role Mass of Transport in High Rate Dissolution of Iron in Concentrated Chloride Media. *Electrochim. Acta.* 1975, **20**(5), 393.
13. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. *Вращающийся дисковый электрод*. М.: Наука. 1972.
14. Dikusar A.I., Redkozubova O.O., Yushchenko S.P., Yahova E.A. Anodic Dissolution of Armco Iron in a Mixed Kinetics Mode: Effect of Macroscopic Heterogeneity. *Russian J. Electrochem.* 2002, **38**(6), 632–637.
15. Киргинцев А.И., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г. *Растворимость неорганических веществ в воде*. Справочник. Л.: Химия, 1972.
16. Piontelli R., Biandi G., Bertocci U., Guersi C., Bivolta B. Metmethoden der Polarisationsspannungen II. *Z. Electrochem.* 1954, **58**(1), 54–64.
17. McGeough J.A. *Principles of Electrochemical Machining*. 1974.
18. Гамбург Ю.Д., Давыдов А.Д., Харкац Ю.И. Изменение шероховатости при анодном растворении и катодном выделении металлов (обзор). *Электрохимия*. 1994, **30**(4), 422–443.
19. Engelgardt G.R., Dikusar A.I. Thermokinetic Instability of Electrode Processes. Part 1. Theoretical Analysis. *J. Electroanal. Chem.* 1986, **207**(1), 1–11.

Поступила 01.07.11

### Summary

The research into regularities of anode dissolution of nitrated layer on steel 45 on small depths after chemico-thermal processing is presented. The anode dissolution process was followed by means of rotating disk electrode with partially isolated surface in 2M NaCl. The interrelation between macrokinetics of anode processes and such technological indicators as surface roughness and microhardness of nitrated steel is established. It was shown that the minimal surface roughness and the maximal microhardness not changing practically after the surface processing, can be reached under high current densities ( $\sim 50 \text{ A/cm}^2$ ) and intensive hydrodynamic modes of processing, that is, in a state of thermokinetic instability (with constant formation and destruction of blankets on sample surface when a critical temperature drop and “thermal explosion” are achieved) which arises if the anodic limiting current is exceeded.