

# Образование и разрушение оксидных пленок при высокоскоростном анодном растворении хромоникелевых сталей в электролитах для их электрохимической размерной обработки

А. И. Дикусар<sup>a,b\*</sup>, С. А. Силкин<sup>b,c\*\*</sup>

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

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

<sup>c</sup>Костромской госуниверситет, г. Кострома, 156005, Россия

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

Поступила в редакцию 06.10.2021

После доработки 19.01.2022

Принята к публикации 21.01.2022

Показано, что при высокоскоростном импульсно-гальваностатическом анодном растворении хромоникелевых сталей ХЗН35ВТ (CSN17335), Х18Н10 (АISI 304) в областях длительностей импульса 20–2000 мкс и плотностей тока 1–100 А/см<sup>2</sup> в электролитах для их электрохимической размерной обработки (ЭХРО) (хлоридных, нитратных и смешанных хлорид-нитратных с электропроводностью 0,15 См/см) значительная часть заряда (до 50%) расходуется на образование пассивирующей оксидной пленки, имеющей полупроводниковый характер. Как результат, электрохимической обработке подвергается пленка, а не сплав. Вследствие этого выход по току процесса ЭХРО этих материалов в импульсных условиях составляет ~ 50–70% в зависимости от состава сплава. Скорость процесса увеличивается при переходе к постоянному току обработки вследствие разрушения пленки, обусловленному ее термокинетической неустойчивостью («тепловым взрывом»), вызванным ростом температуры поверхности.

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

УДК 541.138.2+621.0.147.7

<https://doi.org/10.52577/eom.2022.58.2.01>

## ВВЕДЕНИЕ

Анодное растворение металлов и сплавов является основой целого ряда технологических процессов, направленных как на формирование определенных свойств поверхности, так и осуществление процессов формообразования, то есть придания им заданной формы и размеров, в том числе на микро- и наноуровне [1–8]. Настоящая работа посвящена процессам высокоскоростного анодного растворения, протекающего в условиях значительного удаления от состояния термодинамического равновесия, при высоких плотностях тока и высоких анодных потенциалах. В наибольшей степени эти процессы реализуются в различных вариантах электрохимической размерной обработки (ЭХРО) [1–8].

Одним из трендов современного развития ЭХРО является импульсное формообразование [2, 3, 5–19]. Использование различных вариантов импульсной ЭХРО позволяет существенно повысить точность обработки, то есть в максимальной степени локализовать анодное растворение.

Скорость ЭХРО, как известно, определяется законом Фарадея:

$$v_i = \eta \times C \times i_{avg} / \rho,$$

где  $v_i$  – скорость обработки (скорость анодного растворения, мм/мин);  $\rho$  – плотность обрабатываемого материала;  $i_{avg}$  – средняя плотность тока;  $C$  – электрохимический эквивалент обрабатываемого материала, а  $\eta$  – выход по току. Величина выхода по току  $\eta$  – это, как правило, экспериментально определяемая величина при принятом значении расчетного электрохимического эквивалента. Но поскольку величина  $C$ , зависящая от принятых степеней окисления растворяющихся составных частей сплава, как правило, неизвестна, в качестве экспериментально измеряемой величины целесообразно принять  $\eta C$  (мг/Кл, г/Ачас). Эту величину можно рассматривать как фарадеевскую скорость растворения (ФСР), то есть массу удаленного в процессе обработки металла на единицу величины пропущенного заряда. Как будет показано ниже, это, безусловно, оправдано,

особенно применительно к процессам импульсной ЭХРО.

Закономерности достижения определенных значений ФСР и ее распределения по обрабатываемой поверхности имеют принципиальное значение, в особенности для импульсных режимов ЭХРО. Импульсные режимы обработки позволяют управлять распределением локальных скоростей обработки посредством влияния на электропроводность газожидкостной смеси в межэлектродном зазоре, а также вследствие зависимости ФСР от локальной плотности тока – и на точность копирования электрода инструмента (см., например, [2, 3, 5]).

На основе ряда работ (например, [10, 17, 20]) можно было заключить, что фарадеевская скорость растворения в импульсных условиях оказывается ниже, а иногда и существенно, чем при обработке постоянным током. Причем речь в данном случае идет не о снижении скорости растворения, обусловленной уменьшением средней плотности тока вследствие наличия пауз в процессе обработки, а об уменьшении скорости растворения на единицу пропущенного заряда (мг/Кл, г/Ачас).

Этому есть ряд причин. Такой причиной может быть влияние двойнослойных эффектов. При импульсной обработке и использовании коротких и ультракоротких импульсов часть заряда может тратиться на заряд емкости двойного слоя, что приведет к снижению ФСР. Оценке длительностей импульса, при которых этот эффект может быть значимым, посвящена, в частности, работа [16]. А в работах [7, 18, 19] описаны условия и оборудование использования этого эффекта для осуществления микроэлектрохимической размерной обработки ( $\mu$ ЭХРО). Однако, как экспериментально показано в [20], влиянием двойнослойных эффектов в рассматриваемом случае можно пренебречь.

Другой причиной может быть наличие термодинамических эффектов. Поскольку в условиях значительного удаления от состояния термодинамического равновесия имеет место увеличение температуры поверхности, вследствие положительной обратной связи «скорость электрохимической реакции (плотность тока) – поверхностное тепловыделение – скорость электрохимической реакции» возможно достижение критического перепада температур, приводящего к термодинамической неустойчивости поверхностных слоев и активации анодного растворения [21–24]. В импульсных условиях критическая поверхностная температура перехода к термодинамической неустойчивости может не достигаться.

Третья причина связана с использованием т.н. пассивирующих электролитов в условиях ЭХРО с целью повышения локализации анодного растворения. В этом случае при увеличении плотности тока (потенциала) наблюдается переход от реакции окисления воды с выделением кислорода к реакции анодного растворения, и при достаточно малых длительностях импульса часть заряда будет тратиться на побочный процесс, снижая тем самым ФСР [1–3, 5, 7]. Однако, как показано в [20], далеко не всегда именно переход к пассивирующим электролитам приводил к снижению ФСР. В частности, снижение ФСР в импульсных условиях наблюдали и при использовании непассивирующих (хлоридных) растворов [20].

В работе [20], посвященной импульсно-гальваностатическому анодному растворению хромоникелевых сталей в электролитах для ЭХРО при плотностях тока до  $100 \text{ А/см}^2$ , также было показано, что при равных величинах пропущенного заряда ФСР при обработке импульсным и постоянным током значительно различается. Однако природа подобного различия оказалась неустановленной.

Одна из особенностей [20] состояла в том, что исследование проводили с контролем поверхностной температуры в процессе обработки. Однако влияние термокинетических эффектов на скорость растворения (и выход по току) оказалось неоднозначным. В широкой области параметров импульсного тока (при степенях заполнения периода импульса  $T$ , т.н. duty cycle, меньших 50%, то есть скважности, меньшей 2) увеличение температуры поверхности вплоть до температуры, близкой к температуре кипения, не влияло на скорость растворения и выход по току. Однако при приближении к условиям обработки постоянным током именно достигаемые значения поверхностной температуры определяли и скорость растворения, и выход по току.

Работа [20] – это сугубо экспериментальная работа, не дающая ответа на вопрос о природе наблюдаемых эффектов. Между тем выяснение механизма представляется принципиально важным как с точки зрения теории электрохимических процессов, протекающих в условиях значительного удаления от состояния термодинамического равновесия, так и разработки методов управления и контроля процессами импульсной ЭХРО.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анодное растворение двух хромоникелевых сталей, коррозионно-стойкой X18H10 и жаропрочной X3H35BT, проводили в электро-

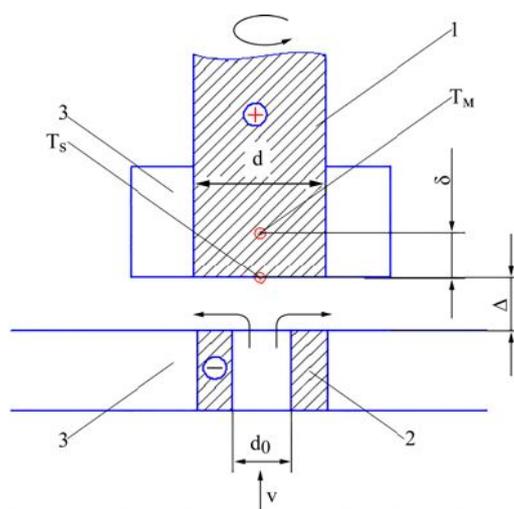


Рис. 1. Схема электродного узла и условные обозначения. 1 – растворяющийся анод; 2 – катод; 3 – изоляция анода и катода.

химической ячейке, схема электродного узла которой представлена на рис. 1. Анодом был вращающийся дисковый электрод (ВДЭ) из обрабатываемой стали (в ряде экспериментов это был неподвижный дисковый электрод (НДЭ)) диаметром 3 мм ( $d$ ) (рис. 1). Медный катод с отверстием диаметром 1,5 мм ( $d_0$ ) находился от анода на расстоянии  $\Delta = 0,2$  мм. Через отверстие в катоде осуществляли обтекание анода потоком с объемной скоростью 0,5 л/мин. Линейная скорость потока ( $v$ ) на выходе из отверстия в катоде  $\sim 6$  м/сек.

При использовании НДЭ с целью оценки температуры поверхности  $T_s$  проводили измерения температуры термопарой в точке  $T_m$ , что соответствовало расстоянию от поверхности  $\delta \sim 1,5$  мм (рис. 1).

Как показано в [20], в результате тепловыделения на границе раздела плотность теплового потока в электролит более чем на порядок превышала плотность теплового потока в металл вследствие теплопроводности. Благодаря этому измеряемая температура в точке  $T_m$  в пределах точности эксперимента была равна температуре поверхности  $T_s$  (рис. 1).

Состав обрабатываемых сталей (по данным XRF-анализа) приведен в таблице. Анодную обработку проводили в трех электролитах (т.н. активирующем (хлориде натрия), пассивирующем (нитрате натрия), а также смешанном хлорид-нитратном). Концентрации электролитов подбирались такими, чтобы обеспечить одинаковую электропроводность электролита (0,15 См/см). Они были равными (г/л): 117 для хлорида, 230 для нитрата и 100+80 (хлорид+нитрат) для хлорид-нитратной смеси). (Распределение тока при ЭХРО, как правило, является первичным, то есть определяется прежде всего электропроводностью электролита.)

Обработку (анодное растворение) проводили в импульсно-гальваностатическом режиме плотностью тока от 1 до 100 А/см<sup>2</sup>. Длительность импульса изменялась в пределах 20 мкс–2 мс. Использованы несколько вариантов импульсно-гальваностатического растворения: в интервале степени заполнения  $dc$  10–50% поддерживали постоянной скважность ( $s = 10$ ,  $dc = 10\%$ ) при изменении длительности импульса от 20 мкс до 2 мс либо изменяли  $dc$  от 10 до 50%, поддерживая постоянной длительность импульса 20 мкс. При  $dc > 50\%$  вплоть до постоянного тока поддерживали постоянной длительность паузы (20 мкс), увеличивая длительность импульса до 2 мс. Температуру электролитов в ванне (температуру набегающего потока) поддерживали равной  $21 \pm 2$  °С. В некоторых экспериментах температура электролита изменялась от 25 до 75 °С при поддержании постоянной температуры поверхности. Более подробно детали эксперимента описаны в [17, 20].

ФСР (мг/Кл) определяли экспериментально измерением потери в массе ( $\sim 10$ –30 мг с точностью 0,05 мг) при контроле величины пропущенного заряда (произведение среднего за период тока на время электролиза). Определяли также выход по току  $\eta$ , который рассчитывали с учетом электрохимических эквивалентов сталей, принимая минимальную степень окисления для Fe и Cr (2 и 3 соответственно, 2 для Ni, 4 и 6 для Ti и W). Рассчитанные подобным образом значения электрохимических эквивалентов оказались равными (мг/Кл): 0,345 для стали X18H10 и 0,266 для X3H35BT.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представленные на рис. 2 зависимости экспериментально измеренных ФСР ( $\eta C$ ) стали Cr18Ni10 от плотности импульсного

Таблица. Состав обрабатываемых сплавов (% масс.)

Хим. сост.	X18H10	X3H35BT
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

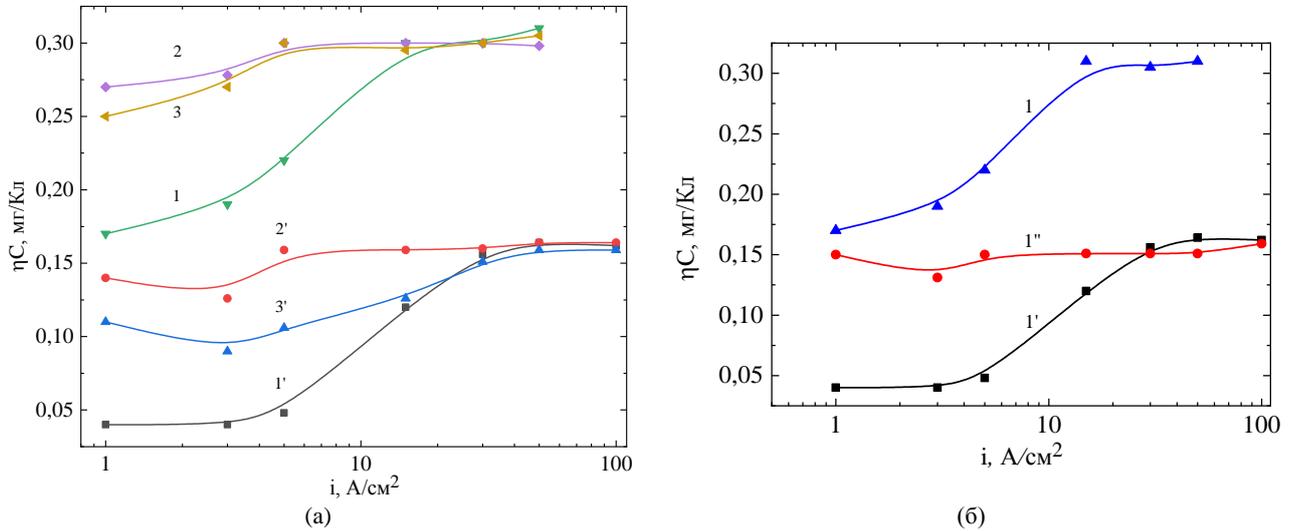


Рис. 2. Влияние плотности тока на фарадеевскую скорость растворения ВДЭ из стали X18H10 в электролитах: нитратном ( $1, 1^I, 1^{II}$ ), хлоридном ( $2, 2^I$ ) и смешанном ( $3, 3^I$ ) при обработке постоянным током ( $1, 2, 3$ ), импульсным при  $dc = 10\%$  ( $1^I, 2^I, 3^I$ ) и  $dc = 30\%$  ( $1^{II}$ ).

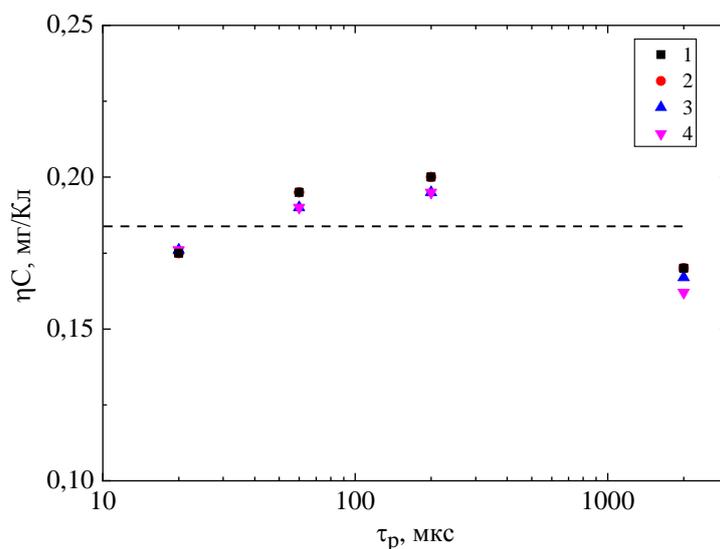
(и постоянного) тока для различных электролитов (рис. 2а) и на примере растворения в нитратном растворе для различных  $dc$  (скважностей) (рис. 2б) позволяют выделить ряд важных особенностей. Первая заключается в том, что при равных величинах пропущенного заряда (и плотностей тока) ФСР в импульсном режиме примерно вдвое меньше, чем при использовании постоянного тока (в этом случае длительность паузы составляла  $\sim 1\%$  от длительности импульса). Вторая особенность состоит в том, что в отличие от активирующего (хлоридного) электролита при использовании нитратного имеет место возрастающая зависимость скорости растворения (выхода по току) от плотности тока, но только для определенных значений  $dc$  (рис. 2б). Интересная особенность подобной зависимости состоит в том, что она наблюдается при малых значениях  $dc$ , при  $dc = 30\%$  исчезает, но также имеет место в условиях постоянного тока (рис. 2б).

Следует обратить внимание на существование «предельного» значения  $\eta_C$ , равного  $\sim 0,16$  мг/Кл для всех растворов (рис. 2) при использовании импульсного тока. В [20] также отмечалось существование «предельного» значения ФСР в импульсных условиях, но несколько более высокого ( $0,18$  мг/Кл). Это связано с меньшими температурами поверхности. Результаты, представленные на рис. 2,

получены с использованием вращающегося дискового электрода, в то время как значение  $0,18$  мг/Кл получено при применении неподвижного дискового электрода (см. также рис. 3). А расчеты температуры поверхности, приведенные в [20], показали, что при включении ВДЭ температура поверхности снижается на  $\sim 10\text{--}15\%$  и на такую же величину уменьшается скорость растворения.

Необходимо также подчеркнуть, что влияние природы аниона на ФСР наблюдается только в области определенных плотностей тока (как постоянного, так и импульсного). При высоких  $i$  (как в условиях импульсной обработки, так и при обработке постоянным током) отсутствует влияние не только плотности тока и аниона, но и природы обрабатываемого материала (рис. 2, 3). Результаты, приведенные на рис. 3, получены при плотности импульсного тока  $50$  А/см<sup>2</sup> и  $dc$   $10\%$ . Очевидно также, что «предельное» значение  $\eta_C$  ( $\sim 0,18$  мг/Кл для НДЭ) наблюдается во всем интервале исследованных длительностей импульса, а не только достаточно малых ( $20$  мкс) (рис. 2, 3).

Совокупность всех приведенных результатов заставляет предположить, что растворению подвергается не сталь, а пленка, образующаяся на обрабатываемой поверхности в процессе ее анодной обработки. Одновременно результаты, приведенные на рис. 3, свидетель-



**Рис. 3.** Влияние длительности импульса на фарадеевскую скорость растворения в хлоридном электролите (1, 2) и нитратном (3, 4) для сталей X18Н10 (1, 3) и X3Н35ВТ (2, 4) при плотности импульсного тока 50 А/см<sup>2</sup> и  $dc = 10\%$  ( $s = 10$ ) [20].

ствуют о том, что влиянием нефарадеевских процессов (времени зарядки двойного слоя) можно пренебречь. В противном случае была бы зависимость фарадеевской скорости растворения от длительности импульса, чего не наблюдается.

Описанные выше зависимости могут найти объяснение в рамках современной теории пассивности (транспассивного растворения), развитой в ряде работ [25–27]. Она базируется на модели точечных дефектов (Point Defect Model – PDM). В ее основе лежит гипотеза, что пассивность является результатом образования на поверхности оксидной пленки, содержащей точечные дефекты (идеальная оксидная пленка – изолятор). Следует подчеркнуть, что PDM развита применительно к явлению пассивности и, строго говоря, прямого отношения к процессам высокоскоростного растворения и ЭХРО до настоящего времени не имела. Однако еще в 80-х годах прошлого века в ряде работ [28–32] обращалось внимание на роль пассивных пленок полупроводниковой природы применительно к ЭХРО. Более того, была продемонстрирована взаимосвязь между природой этих пленок и показателями ЭХРО (скорость обработки, выход по току).

Если же обратиться к PDM, то применительно к пассивности на сталях (т.н. PDM-II, [25, 26]) кинетика роста пленки определяется соотношением:

$$\frac{\partial L}{\partial t} = ae^{-bL} - V, \quad (1)$$

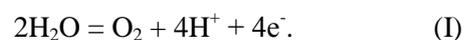
где  $L$  – толщина пленки,  $a$  и  $b$  – константы, а  $V$  – скорость растворения пленки, причем, согласно [25, 26], не зависящая от потенциала  $V \neq f(E)$ , то есть  $V$  – это скорость химического растворения. Очевидно, что при  $V = \text{const}$ ,

$\partial L / \partial t \rightarrow 0$  при росте  $L$ , и при определенном  $L$  достигается стационарное состояние  $L = L_{ss}$  (постоянная толщина пленки).

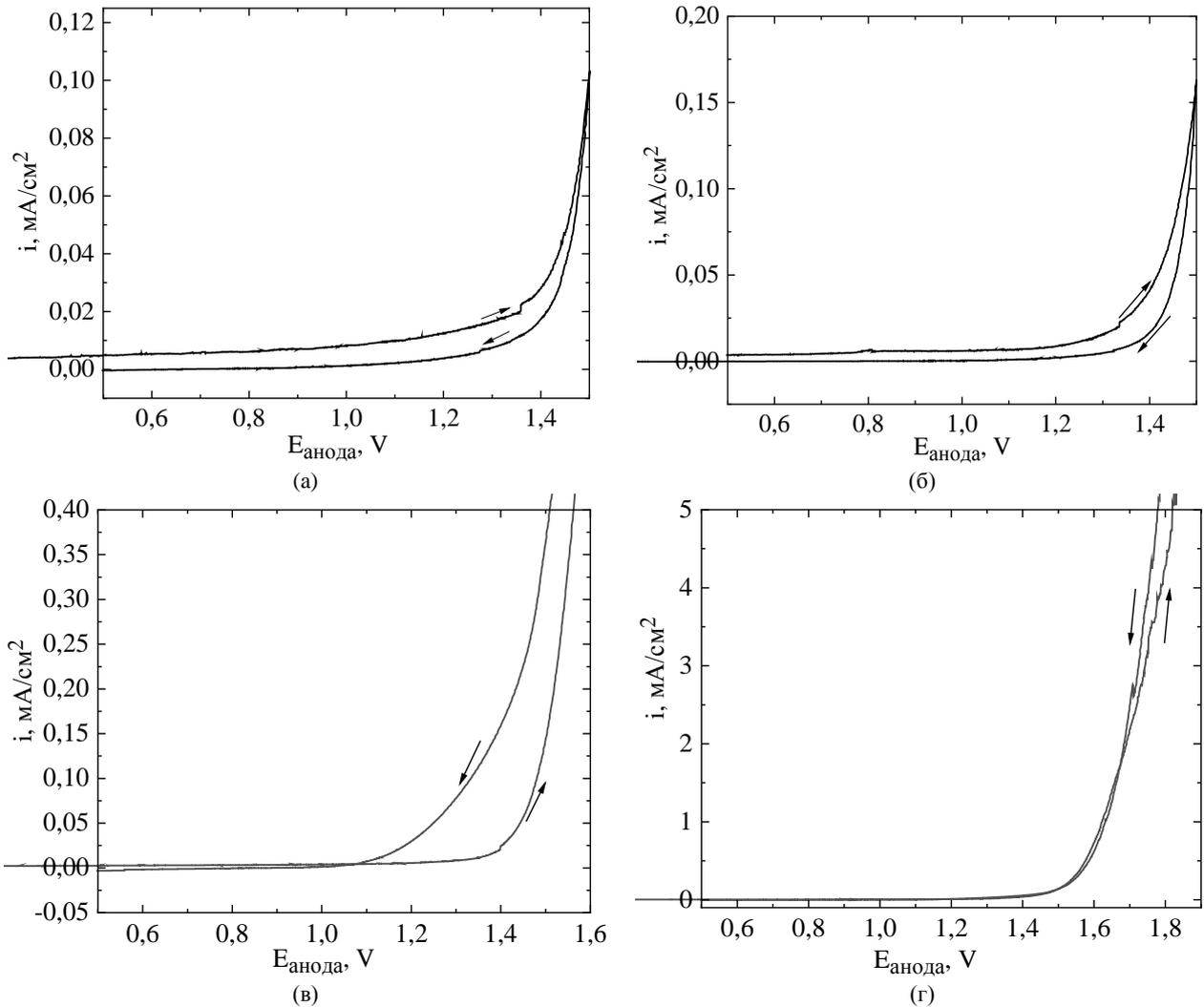
Учитывая же полупроводниковый характер пленки, в зависимости от вида дефектов, она может иметь различный тип проводимости. В частности, неоднократно было показано, что оксидные пассивные пленки на хромоникелевых сталях обладают преимущественно  $n$ -типом проводимости [33–35]. О возможности смешанного типа проводимости пленок, образующихся в условиях ЭХРО, отмечалось ранее [29–32].

Как следует из результатов, представленных на рис. 4, при относительно низких плотностях тока (при сканировании потенциала до значения 1,5 В) увеличение скорости реакции (плотности тока) приводит к росту пассивной пленки, поскольку при сканировании в обратном направлении потенциал растет (имеет место гистерезис, сопровождающийся ростом пассивности (рис. 4а,б)). Кажется очевидным, что наблюдаемый рост тока связан с протеканием реакции (I), поскольку образующаяся пленка имеет электронную проводимость. Однако при увеличении потенциала (и, как следствие, роста плотности тока) наблюдается депассивация, обусловленная разрушением пленки и ее растворением (рис. 4в,г), сопровождающаяся заменой реакции (I) на реакцию анодного растворения.

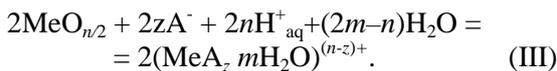
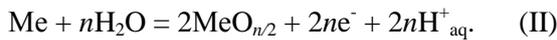
Реакция (I) – это реакция окисления растворителя (воды) с выделением кислорода в тех случаях, когда образующаяся пленка является пленкой  $n$ -типа:



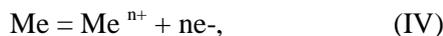
Применительно же к процессам образования и растворения пленки можно записать [7, с. 21]:



**Рис. 4.** Поляризационные кривые растворения сталей X18N10 (а, в) и X3Z35BT (б, г) в нитратном электролите при развертке потенциала до 1,5 В (а, б) и 2,1 В (в, г). Скорость развертки потенциала 10 мВ/с.



Строго говоря, эти реакции должны быть дополнены и реакцией анодного растворения:



применимость которой в рассматриваемых условиях будет обсуждаться ниже.

В соответствии с (II) заряд расходуется на образование оксида. Однако вследствие наличия точечных дефектов в пленке она является проводящей, и в зависимости от типа проводимости носителями заряда могут быть электроны или дырки (или и те и другие).

Кинетика этой реакции определяется первым членом в уравнении (I),  $V$  в уравнении (I) – это скорость реакции (III), то есть растворения, а  $f$  – доля общего заряда, идущая на образование оксида, то есть, по существу, выход по току образования оксида.

Важно отметить, что в соответствии с (II) и (III) потеря массы образца, то есть его анодное

растворение происходит только вследствие химической реакции (III), в то время как в соответствии с электрохимической реакцией (II) имеет место прирост массы. Но эти две реакции являются сопряженными, вследствие чего при  $V = \text{const}$  будет наблюдаться процесс анодного растворения через пассивную пленку постоянной толщины.

Принимая во внимание полупроводниковый характер образующейся пленки, при токах, превышающих ток пассивности (см. рис. 4), в особенности в импульсных условиях, прошедший заряд будет перераспределен на 3 фарадеевских процесса: процесс образования оксида, его растворения и реакцию окисления (I), а при переходе к плотностям тока получаем:

$$i = fi + i_d + i_e, \quad (2)$$

где  $i_e$  – плотность электронного тока, то есть расходуемого на реакцию (I);  $i_d$  – плотность тока фарадеевского растворения.

Поскольку заряд расходуется на реакции (I) и (II), так как реакция (III) химическая, при постоянстве выхода по току образования оксида  $f$

заряд (без включения в процесс реакции (III)) будет распределяться между током растворения и электронным током, а фарадеевская скорость растворения определяться уравнением (3):

$$i_d = i - fi - i_e. \quad (3)$$

При относительно низких плотностях тока, особенно в пассивирующих электролитах, превалировать будет реакция (I), и фарадеевская скорость растворения будет минимальной (см. рис. 2). Однако при повышении плотности тока возможно изменение природы проводимости пленки, обусловленное увеличением температуры поверхности. На примере анодного растворения Ni в нитратных растворах в [23, с. 86–91] показано, что именно повышение температуры поверхности обеспечивает переход от реакции (I) к повышению скорости растворения, то есть росту  $i_d$ . Очевидно, аналогичная ситуация наблюдается в рассматриваемом случае (рис. 2).

Однако фарадеевская скорость растворения в соответствии с (3) имеет предел, обусловленный величиной  $f$ , долей общего заряда, затраченного на образование оксидной пленки. Именно поэтому в импульсных условиях достигается предельная фарадеевская скорость растворения  $\sim 0,16$  мг/Кл (рис. 2). Очевидно, что наличие «предельного» значения фарадеевской скорости растворения обусловлено тем, что в импульсных условиях часть заряда всегда будет затрачиваться на образование оксида, и, если  $f = \text{const}$ , должно достигаться «предельное» значение  $\eta C$ .

В случае же растворения в хлориде образующаяся пленка имеет, очевидно, ионную проводимость, но, как и при растворении в нитратном растворе, вследствие того что  $f = \text{const}$ , достигается «предельное» значение фарадеевской скорости растворения (рис. 2а). Очевидно также, что описанное выше «предельное» состояние характеризуется тем, что  $i_e \rightarrow 0$ .

Переход от электронной проводимости к ионной при увеличении плотности тока в импульсе, обусловленный ростом температуры поверхности, проявляется не только в случае увеличения плотности тока в импульсе, но и при увеличении  $dc$ . Так, если при плотности тока в импульсе  $30 \text{ А/см}^2$  и  $dc = 10\%$  для случая растворения X18Ni10 измеренная температура поверхности  $T_m$  (и в хлоридах, и в нитратах) была равна  $\sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$ , то при той же плотности тока в импульсе, но  $dc = 30\%$ , температура достигала  $\sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Это, безусловно, приводило к повышению скорости растворения, но не более чем на величину,

определяемую постоянством выхода по току образования оксида  $f$ .

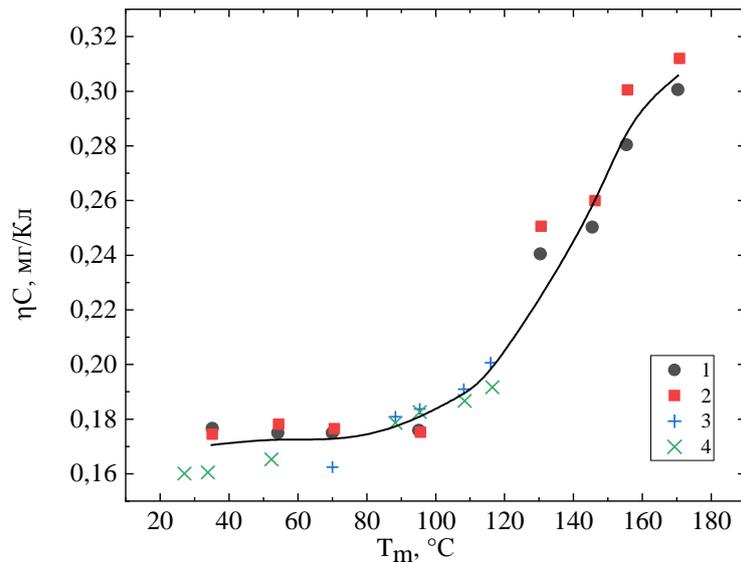
В связи с вышесказанным условие наличия возрастающей зависимости выхода по току (ФСР) от плотности тока для повышения локализации анодного растворения может оказаться недостаточным. Такая зависимость должна наблюдаться только при определенных значениях  $dc$  (рис. 2б, см. также [17]).

Резюмируя сказанное, можно утверждать, что наблюдаемые особенности импульсного растворения исследованных сталей определяются: а) электрохимическим образованием пассивной оксидной пленки, наличие точечных дефектов которой обеспечивает определенную скорость анодного растворения; б) изменением температуры поверхности, рост которой обеспечивает переход от преимущественно электронной ее проводимости к дырочной. Однако во всех рассмотренных выше случаях выход по току образования пленки был постоянным, что приводило к достижению «предельных» значений выхода по току растворения и  $\eta C$ .

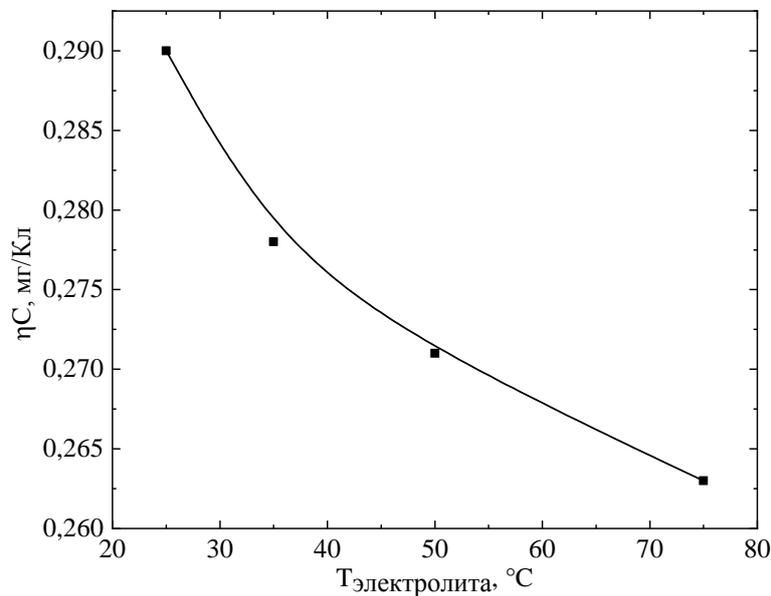
Важно отметить, что при  $V > ae^{-bL} \partial L/\partial t < 0$  (см. (1)) и пассивная пленка начинает растворяться. А это, в свою очередь, приводит к уменьшению  $f$  (снижению выхода по току образования оксидной пассивной пленки) и, как следствие, росту ФСР. Именно это наблюдается при достижении температуры поверхности  $\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$  и выше (рис. 5). При этом следует подчеркнуть, что рост поверхностной температуры до определенных значений не приводил к росту ФСР, очевидно, по той причине, что в этих условиях толщина формирующейся оксидной пленки была постоянной и, как следствие,  $f = \text{const}$ . Очевидная причина – это то, что реакции (II) и (III) являются сопряженными.

Следует особо отметить, что повышение поверхностной температуры в условиях  $\frac{\partial L}{\partial t} < 0$

наблюдалось при переходе к постоянному току (рис. 5). Результаты, приведенные на рис. 5, получены при плотности тока в импульсе  $50 \text{ А/см}^2$ . При этом увеличение ФСР при повышении температуры поверхности и переходе к постоянному току достигалось вследствие увеличения длительности импульса при сохранении длительности паузы (20 мкс). Это приводило к снижению скважности  $s$  и приближению ее значения к равному единице (постоянный ток). А величина  $dc > 50\%$  с увеличением длительности импульса приближалась к 100% (постоянный ток).



**Рис. 5.** Влияние температуры поверхности на фарадеевскую скорость растворения сталей X18N10 (1, 2) и X3N35BT (3, 4) при обработке в хлоридном (1, 3) и нитратном (2, 4) растворах.



**Рис. 6.** Влияние температуры электролита на фарадеевскую скорость растворения стали X18N10 в нитратном электролите при поверхностной температуре 175 °С.

Одновременно результаты (рис. 5) еще раз доказывают, что растворению подвергается не сталь, а оксидная пленка, образующаяся в процессе обработки поверхности. Влияние температуры поверхности проявляется двояко: 1) в переходе от электронной проводимости пленки к дырочной (ионной), что, очевидно, связано с ролью температуры при постоянной доле заряда, затраченного на образование пленки (случай  $f = \text{const}$ ); 2) в увеличении скорости растворения (разрушения) пленки с ростом температуры, что приводит к уменьшению доли заряда, затрачиваемого на ее образование. Согласно [25, 26], второй член в уравнении (1) (V), приводящий к уменьшению толщины пленки, не зависит от потенциала, но это может быть следствием не только химического растворения, но иметь и физическую природу.

В частности, ее разрушение вследствие «теплового взрыва» (термокинетической неустойчивости) также может произойти.

Поскольку как минимум два механизма разрушения образующейся пассивной пленки может наблюдаться: ее химическое растворение и термокинетическая неустойчивость [21–24], в обоих случаях будет иметь место снижение выхода по току образования оксида и рост ФСР.

Решение вопроса о природе разрушения пленки (химическое растворение или ТКН – термокинетическая неустойчивость, «тепловой взрыв») было получено на основе результатов экспериментов, представленных на рис. 6. Согласно [21–23], критическая температура «теплового взрыва» является только функцией энергии активации электродного процесса и объемной температуры электролита. При росте

температуры электролита критический температурный перепад увеличивается, а следовательно, снижается вероятность разрушения пленки. В отличие от этого при условии ее химического растворения рост температуры должен приводить к уменьшению толщины пленки. Результаты, представленные на [рис. 6](#), однозначно подтверждают гипотезу о ее разрушении вследствие ТКН. Действительно, при увеличении температуры электролита и постоянстве температуры поверхности ФСР снижалась. Это происходило вследствие увеличения  $f$  (уравнение (2)). В пользу этого свидетельствует и существование осцилляций потенциала в гальваностатических условиях [21–24] после перехода к ТКН. Наличие осцилляций свидетельствует о том, что в условиях высокоскоростного растворения после разрушения пленки она вновь образуется, но вследствие достижения критической температуры разрушается и т.д. Перманентное образование и разрушение пленки, приводящие к существенному росту ФСР, свидетельствуют о том, что в этом случае, при переходе к обработке постоянным током, основной реакцией будет реакция (IV). Более того, как показано в [20], оксидная пленка на поверхности, обработанной при высокой плотности постоянного тока, отсутствует.

Анализ полученных результатов требует ответа еще на один вопрос. Почему рост ФСР, обусловленный постоянным разрушением поверхностной пассивной пленки, происходит именно при достижении температуры кипения раствора ([рис. 5](#))? Очевидно, что это имеет место вследствие трансформации структуры пленки и перехода к такой структуре, которая описывается PDM-III [25, 26]. Как отмечается в [25], вследствие кипения электролита в порах пассивной пленки (известно, что структура, описываемая PDM-II, содержит плотный барьерный слой на границе с металлом и пористый на границе с электролитом) она «закупоривается» на границе пленка-раствор. Такой характер образования пассивной пленки обычно наблюдается на Al, Ti, Zr, W и других металлах, но при определенных условиях может быть и на стали [25]. Трансформация структуры пассивной пленки при достижении температуры кипения является причиной того, что при поверхностных температурах, превышающих ее, наблюдаются перманентное образование и разрушение вследствие ТКН пленки, находящейся на границе с раствором.

В заключение необходимо подчеркнуть, что существенная доля заряда, затрачиваемого на образование оксидной пленки, достигающая ~ 50% от общей величины количества электри-

чества при обработке (см. [рис. 2](#)), должна наблюдаться прежде всего в импульсных условиях, но имеет тенденцию снижаться при переходе к постоянному току. Это означает, что переход от постоянного тока к импульсному сопровождается снижением скорости обработки как вследствие уменьшения средней плотности тока, так и выхода по току растворения, обусловленного большой долей заряда, затрачиваемого на образование оксидной пленки.

Описанные выше особенности импульсного растворения продемонстрированы на примере высокоскоростного растворения хромоникелевых сталей. В какой степени они проявляются при обработке других металлов и сплавов, должны показать последующие исследования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примерах высокоскоростного анодного растворения двух хромоникелевых сталей (X18N10T и X3N35BT) в электролитах для ЭХРО установлено, что процесс их анодной обработки контролируется электрохимическим формированием анодной оксидной пленки на растворяющейся поверхности, величина заряда на образование которой может достигать 50% от общей величины пропущенного заряда. Показано, что обработке подвергается не сталь (сплав), а пленка полупроводниковой природы на ее поверхности.

При переходе от импульсного тока к постоянному увеличению фарадеевской скорости растворения наблюдается вследствие перманентного образования и разрушения (breakdown) образующейся пассивной пленки. При этом благодаря тому, что скорость депассивации пленки превышает скорость ее образования, средняя толщина пленки уменьшается, следовательно, уменьшается доля заряда, идущего на ее образование, и растет ФСР. Разрушение образующейся пассивной пленки происходит вследствие термокинетической ее неустойчивости («теплового взрыва»).

Использование импульсных токов микросекундного диапазона длительностей, обеспечивающих повышение локализации обработки при ЭХРО исследованных сталей, приводит к снижению скорости обработки как вследствие уменьшения среднего тока при переходе к импульсным режимам (уменьшению duty cycle), так и вследствие снижения ФСР, обусловленного расходом части заряда на образование пассивной оксидной пленки.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование финансировалось в рамках H2020, инновационной программы MSCA,

RISE-2017 (№ 778357), проекта ANCD (Молдова) 19.8001350.07.06 A/BL Manufacturing of new micro- and nanostructuring materials by physico-chemical methods and elaboration on their base, а также бюджетного финансирования Костромского (РФ) и Приднестровского им. Т.Г. Шевченко (Молдова) государственных университетов.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- McGeough, J.A., *Principles of Electrochemical Machining*, London: Chapman and Hall, 1974.
- Давыдов, А.Д., Козак, Е., *Высокоскоростное электрохимическое формообразование*, М.: Наука, 1990, 272 с.
- Davydov, A.D. and Volgin, V.M., *Electrochemical Machining. Encyclopedia of Electrochemistry*, Eds. A.J. Bard and M. Stratmann, V.5 *Electrochemical Engineering*, Eds. D.D. Macdonald and P. Shmuki, Weinheim: Wiley, 2007, p. 809.
- McGeough, J.A., *Micromachining of Engineering Materials*, New York: Marcel Dekker, 2002, 408 p.
- Davydov, A.D., Volgin, V.M. and Lubimov, V.V., Electrochemical machining of metals. Fundamentals of electrochemical shaping, *Russ. J. Electrochem.*, 2004, vol. 40, p. 1230.
- Spieser, A. and Ivanov, A., Recent developments and research challenges of electrochemical micromachining ( $\mu$ ECM), *Int. J. Adv. Manufact. Technol.*, 2013, vol. 69, nos. 1–4, p. 563.
- Мирзоев, Р.А., Давыдов, А.Д., *Анодные процессы электрохимической и химической обработки металлов*, Спб.: Издательство политехнического университета, 2013, 381 с.
- Davydov, A.D. and Volgin, V.M., Electrochemical local maskless micro/manoscale deposition, dissolution and oxidation of metals and semiconductors, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, no. 1, p. 52.
- Rajucar, K.P., Kozak, E., Wei, B. and McGeough J.A., Study of electrochemical machining characteristics, *CIRP Annals*, 1993, vol. 42, no. 1, p. 231.
- Rybalko, A.V. and Dikumar, A.I., Electrochemical machining with microsecond pulses, *Russ. J. Electrochem.*, 1994, vol. 30, no. 4, p. 442.
- Rajucar, K.P., Wei, B., Kozak, J. and McGeough, J.A., Modeling and monitoring interelectrode gap in pulse electrochemical machining, *CIRP Annals*, 1995, vol. 44, no. 1, p. 177.
- Kozak, J., Rajucar, K.P. and Makkar, Y.J., Study of pulse electrochemical micromachining, *J. Manufacturing Proc.*, 2004, vol. 6, no. 1, p. 7.
- Idrisov, T.R., Zaitsev, A.N. and Zhitnikov, V.P., Estimation of the process localization of the electrochemical machining of bipolar current, *J. Mater. Process Technol.*, 2004, vol. 149, nos. 1–3, p. 479.
- Житников, В.П., Зайцев, А.Н., *Импульсная электрохимическая размерная обработка*, М.: Машиностроение, 2008, 413 с.
- Zhitnikov, V.P., Sherihalina, N.M. and Zaripov, A.A., Modeling of precision steady-state and non-steady-state electrochemical machining by wire electrode-tool, *J. Mater. Proc. Technol.*, 2016, vol. 235, p. 49.
- Lubimov, V.V., Volgin, V.M. and Gnidina I.V., Justification in selection of voltage pulse durations at the electrochemical dimensional micromachining with nano- and microsecond pulses, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2020, vol. 56, no. 5, p. 547.
- Silkin, S.A., Aksenov, E.N., Likrizon, E.A., Petrenko V.I., et al., Improving spatial confinement of anodic dissolution of heat-resistant chromium-nickel alloys during pulsed electrochemical machining, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2019, vol. 55, no. 5, p. 493.
- Schuster, R., Kirchner, V., Allouque, P. and Ertl, G., Electrochemical micromachining, *Science*, 2000, vol. 289, p. 90.
- Koch, M., Kirchner, V. and Schuster R., Electrochemical micromachining with ultrashort voltage pulses, *Electrochim. Acta*, 2003, vol. 48, p. 3213.
- Dikumar, A.I., Likrizon, E.N. and Dikumar, G.K., High-rate pulsed galvanostatic anodic dissolution of nickel-chromium steels in electrolytes for their electrochemical machining, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2021, vol. 57, no. 1, p. 10.
- Engelhardt, G.R. and Dikumar, A.I., Thermokinetic instability of electrode processes. Part I. Theoretical analysis, *J. Electroanal. Chem.*, 1986, vol. 207, nos. 1–2, p. 1.
- Dikumar, A.I., Molin, A.N., Petrenko, V.I., Engelhardt, G.R., et al., Thermokinetic instability of electrode processes. Part II. Transpassive dissolution of copper in nitrate solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 1986, vol. 207, nos. 1–2, p. 9.
- Дикусар, А.И., Энгельгардт, Г.Р., Молин, А.Н., *Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах*, Кишинев: Штиинца, 1989, 142 с.
- Molin, A.N., Prin, G.N., Fishtik, I.F. and Engelhardt, G.R., Characteristics of surface heat liberation with anodic dissolution of chromium-nickel steels and alloys in chloride solutions, *Sov. Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 1986, no. 3, p. 74.
- Macdonald, D.D., On existence of our metal-based civilization. I. Phase-space analysis, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, no. 7, p. B213.
- Macdonald, D.D., The history of the point defect model for passive state: A brief review of film growth aspects, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 1761.
- Macdonald, D.D. and Engelhardt, G.R., The point defect model for bi-layer passive films, *ECS Trans.*, 2010, vol. 28, no. 24, p. 123.

28. Невский, О.И., Волков, В.И., Румянцев, Е.М., Белянин, М.В., Анодное растворение меди в хлоридном и нитратном растворах в гальваностатическом режиме, *Изв. ВУЗов, Хим. и хим. технология*, 1982, т. XXV, № 2, с. 203.
29. Румянцев, Е.М., Невский, О.И., Волков, В.И., Гришина, Е.П., Изучение локализации процесса анодного растворения титанового сплава TC5 в различных электролитах, *Изв. ВУЗов, Хим. и хим. технология*, 1983, т. XXVI, № 2, с. 219.
30. Лилин, С.А., Румянцев, Е.М., Оше Е.К. и др. Окисление поверхности железа и его сплавов при высокоскоростном анодном растворении, *Изв. ВУЗов, Хим. и хим. технология*, 1984, т. XXVII, № 12, с. 1452.
31. Румянцев, Е.М., Лилин С.А., ЭХО в неводных средах – эффективный способ обработки металлов, *ЖВХО им. Менделеева*, 1984, т. XXIX, № 5, с. 560.
32. Лилин, С.А., Румянцев, Е.М., Крестов, Г.А. и др., Роль поверхностных пленок в анодном растворении металлов, *ДАН СССР*, 1986, т. 289, № 2, с. 409.
33. Hakki, N.B., Boudin, S., Rondot, B. and Cunha Belo, M., The electronic structure of passive films formed on stainless steels, *Corr. Sci.*, 1995, vol. 37, no. 11, p. 1809.
34. Tsuchiyu, H., Fujimoto, S., Chihara, O. and Shibata, T., Semiconductive behavior of passive films formed on pure Cr and Fe-Cr alloys in sulfuric acid solutions, *Electrochim Acta*, 2002, vol. 47, p. 4357.
35. Escriva Cerban, C., Blasko Tumarit, M.E., Garsia Garsia, D.M., Garsia Anton, J., et al., Effect of temperature on passive film formation of UNSN08031 Cr-Ni alloy in phosphoric acid contaminated with different aggressive anions, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 111, p. 552.

### Summary

It is shown that at high-speed pulsed galvanostatic anodic dissolution of chromium-nickel steels Kh3N35VT (CSN17335), Kh18N10 (AIS1 304) in the regions of pulse durations of 20–2000 ms and current densities of 1–100 A/cm<sup>2</sup> in electrolytes for their electrochemical dimensional machining (ECDM) (chloride, nitrate, and mixed chloride-nitrate with an electrical conductivity of 0.15 S/cm), a significant part of the charge (up to 50%) is spent on the formation of a passivating oxide film having a semiconductor character. As a result, the film, not the alloy, is subject to electrochemical treatment. As a result, the current output of the ECDM process of these materials under pulsed conditions is ~ 50–70%, depending on the composition of the alloy. The speed of the process increases with the transition to a constant processing current because of the destruction of the film due to its thermokinetic instability (“thermal explosion”) caused by an increase in the surface temperature.

*Keywords:* chromium-nickel steels, electrochemical dimensional machining, oxide films, passivation, electrolytes for electrochemical dimensional machining, pulse dimensional machining, destruction of oxide films