

Влияние структуры пассивных оксидных пленок и поверхностной температуры на скорость анодного растворения хромоникелевых и титановых сплавов в электролитах для их электрохимической размерной обработки. Часть 2. Анодное растворение титановых сплавов в нитратных и хлоридных растворах

Е. В. Ликризон^а, С. А. Силкин^{а,б}, А. И. Дикусар^{а,с*}

^аПриднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко, г. Тирасполь, 3300, Молдова

^бКостромской государственной университет, г. Кострома, 156005, Россия

^сИнститут прикладной физики, г. Кишинев, MD-2028, Молдова

* e-mail: aidikusar@gmail.com

Поступила в редакцию 15.03.2022

После доработки 05.06.2022

Принята к публикации 09.06.2022

Экспериментальное исследование анодного растворения титана и его сплавов в широком интервале плотностей тока, в том числе импульсного (до 100 А/см²), при контроле гидродинамических условий и температуры поверхности в нитратных и хлоридных растворах показало, что процесс осуществляется посредством электрохимического образования анодной оксидной пленки (АОП), которая растворяется химически. Структура АОП – бислойная (две барьерные пленки: на границе с металлом и раствором). Ее модель – PDM-III (Point Defect Model). При определенных условиях возможно достижение стационарного состояния, при котором скорость роста пленки компенсируется скоростью ее химического растворения (при импульсной обработке). В этом случае имеет место 100% выход по току в расчете на ионизацию титана в степени окисления, равной 4. В условиях описываемых экспериментов при обработке постоянным током скорость электрохимического образования АОП превышает скорость ее химического растворения, что приводит к снижению выхода по току, который не превышает 75%. Вследствие температурной зависимости электросопротивления барьерной пленки на границе с раствором, определяющей ее толщину, выход по току растет при увеличении скорости потока электролита. При достижении термокинетической неустойчивости (ТКН) (тепловой взрыв, обусловленный наличием положительной обратной связи: скорость электрохимической реакции – поверхностная температура – скорость электрохимической реакции) АОП происходит взаимодействие компонентов электролита с поверхностью, свободной от пленки, следствием чего является «аномальное» анодное растворение с выходом по току, превышающим 100%. Независимо от природы электролита условия ТКН достигаются при ~ 1 А/см². Показано, что в нитратных растворах при определенных параметрах импульсной обработки (скважность 2, $dc = 50\%$) скорость растворения, а при электрохимической размерной обработке скорость подачи катода–инструмента, может превышать скорость обработки постоянным током той же плотности более чем в 2 раза.

Ключевые слова: титан и его сплавы, электрохимическая размерная обработка, термокинетическая неустойчивость, анодная оксидная пленка, структура анодной оксидной пленки, высокоскоростное анодное растворение

УДК 541.138.2+621.0.147.7

<https://doi.org/10.52577/eom.2022.58.4.01>

ВВЕДЕНИЕ

Ранее было показано, что процесс высокоскоростного анодного растворения, лежащий в основе широко используемой в настоящее время технологии электрохимической размерной обработки (ЭХРО), может быть проанализирован и описан на основе теории образования и растворения анодных оксидных пленок полупроводни-

ковой природы [1–4] и их термокинетической неустойчивости (ТКН), обусловленной достижением критического температурного перепада теплового взрыва [6–10]. Благодаря анализу с их использованием удалось объяснить наличие «предельных» значений потери массы на единицу пропущенного заряда (η_C , мГ/Кл) при растворении хромо-никелевых сталей в импульсных условиях и «аномальное» анодное

растворение этих сталей при переходе к постоянному току; показано влияние структуры анодной оксидной пленки (АОП) и температуры поверхности на достигаемые значения η_C [9, 10]. Более того, указывалось, что исследование влияния условий обработки (электрохимических, гидродинамических и др.) на η_C может быть эффективным экспериментальным методом зондирования структуры АОП [10].

Моделирование различных структур АОП может быть осуществлено на основе PDM (Point Defect Model) [1–3]. Анодное растворение хромоникелевых сплавов в нитратных растворах в импульсных условиях (до достижения температуры кипения электролита) может быть смоделировано на основе PDM-II (барьерная пленка полупроводниковой природы на границе металл–пленка). В этих условиях стационарная толщина пленки L_{ss} достигается равенством скоростей электрохимического образования АОП и ее химического растворения [1–4]. Поскольку при этом заряд тратится только на образование пленки конечной толщины, но, отнюдь, не на ее анодное растворение, величина η_C может служить мерой стационарной толщины пленки (при условии дырочного механизма проводимости). При достижении условий ТКН пленки имеет место периодическое разрушение и образование АОП [5–10], при котором компоненты раствора могут взаимодействовать с поверхностью, свободной от пленки, и поскольку это чисто химический процесс, скорость анодного растворения может превышать фарадеевскую, что на примере анодного растворения хромоникелевых сталей было показано в [9, 10].

Согласно [1–3], АОП при анодном растворении титана имеет структуру, описываемую PDM-III, обусловленную наличием двух барьерных слоев: на границе металл–пленка и пленка–раствор (т.н. бислойная пленка, рис. 1, термин «бислойная» подчеркивает наличие в ней двух барьерных слоев). Показано также, что толщина пленки на границе с раствором при фиксированном потенциале определяется ее электросопротивлением [2].

Учитывая же, что пленка эта имеет полупроводниковый характер, а также то, что зависимость ее электросопротивления от температуры отличается от таковой для металлических пленок, влияние температуры поверхности (а следовательно, и гидродинамических условий процесса) на скорость растворения должно существенно отличаться от закономерностей, следующих из модели PDM-II. Широкому кругу проблем высокоскоростного анодного растворения титана и его сплавов, а также примене-

ниям этого процесса для ЭХРО деталей из них различного назначения посвящен обзор [11]. Было показано, что для этих процессов характерно наличие ТКН как причины нарушения пассивного состояния и разрушения АОП [11, 12]. Однако анализ процессов возникновения и разрушения АОП проводился без учета их структуры. Одной из основных задач настоящей работы стал учет структуры АОП применительно к высокоскоростному растворению титана и его сплавов в различных электролитах и влиянию ее, а также ТКН на скорость анодного растворения в условиях ЭХРО.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию анодного растворения титана и его сплавов, в том числе высокоскоростного, в концентрированных нитратных и хлоридных растворах в широкой области плотностей тока (0,01–100 А/см²) при использовании импульсного и постоянного тока в контролируемых гидродинамических условиях. Импульсное анодное растворение проводили в импульсно-гальваностатических условиях обработки прямоугольными импульсами длительностью 20 мкс со скважностью от 10 до 2 (*dc* меняли от 10 до 50%). Предполагалось, что анализ полученных результатов позволит определить особенности структуры АОП, формирующейся в этих условиях, и обеспечить прогнозирование управлением скоростью анодного растворения и ее распределением по обрабатываемой поверхности при ЭХРО, а также в других технологиях, основанных на образовании АОП подобного типа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Результаты настоящего исследования основаны на экспериментальном определении удельной скорости растворения (УСР) η_C при гальваностатическом или импульсно-гальваностатическом включении, которая представляет собой потерю массы (растворение) за единицу пропущенного заряда (мг/Кл). Поскольку при импульсной обработке вследствие относительно малых значений длительностей импульса возможны нефарадеевские (емкостные) процессы, обусловленные зарядом емкости двойного слоя, в работах [9, 10] η_C была определена как фарадеевская скорость растворения. Однако в указанных же работах было показано, что даже при отсутствии двойнослойных эффектов эта величина не всегда является фарадеевской, поскольку частично анодное растворение происходит вследствие химического взаимодействия поверхности, свободной от оксидной пленки, с электролитом.

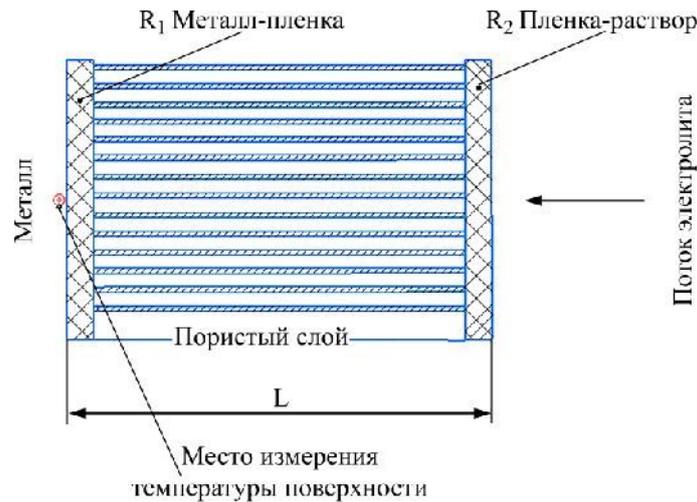


Рис. 1. Модель анодной оксидной пленки PDM-III.

Таблица 1. Влияние плотности постоянного тока и гидродинамики на удельную скорость растворения Ti η_C (мг/Кл)

| U_0 , м/с | Электрод | Плотность тока, А/см ² | | | |
|-------------|----------|-----------------------------------|-------|-------|-------|
| | | 0,1 | 1 | 30 | 50 |
| 6 | НДЭ | 0,035 | 0,053 | 0,060 | 0,064 |
| | ВДЭ | 0,033 | 0,52 | 0,048 | 0,060 |
| 16 | НДЭ | 0,040 | 0,060 | 0,075 | 0,091 |
| | ВДЭ | 0,035 | 0,057 | 0,071 | 0,089 |

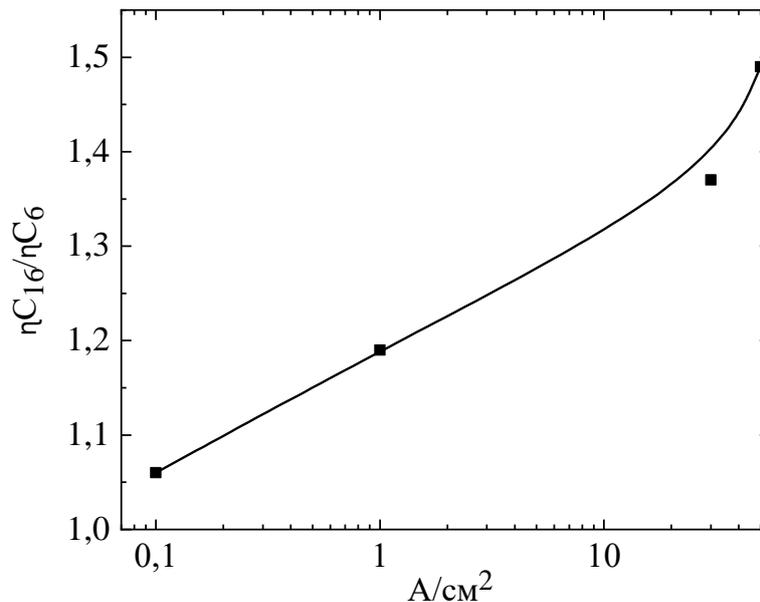


Рис. 2. Влияние плотности тока на отношение удельных скоростей растворения при скоростях обтекания 6 и 16 м/с для ВДЭ.

УСР определяли с использованием экспериментальной установки, детали которой описаны в [9, 10] (см. рис. 3 в [10]). Анодному растворению подвергали сплав ВТ1-0 (~ 99,5%Ti), а также ОТ-4 (~ 97% Ti с включением Al и Mn) и ВТ-14 (~ 90% Ti с наличием в составе Al, Mo и V). Растворение проводили в концентрированных нитратном (~ 3M NaNO₃) и хлоридном (~ 2M NaCl) растворах. Оба эти электролита имели одинаковую электропроводность (0,15 См/см). Кроме того, использовали кислые нитратные растворы с добавлением в нитратный

электролит 0,025 и 0,05M HNO₃. Во всех экспериментах температура раствора была комнатной (~ 20±2 °C). Используемая экспериментальная установка представляла собой неподвижный или вращающийся со скоростью 1000 об/мин дисковый электрод (соответственно НДЭ или ВДЭ) с малым межэлектродным зазором (~ 0,2 мм), обтекаемый потоком электролита со скоростью 6 и 16 м/с. Измерения температуры поверхности T_s проводили с использованием хромель-алюмелевой термопары в НДЭ, распо-

Таблица 2. Температуры поверхности ($^{\circ}\text{C}$) при анодном растворении стали X18H10 и титана в нитратном и кислом нитратном электролите (при $u_0 = 6 \text{ м/с}$ / при $u_0 = 16 \text{ м/с}$)

| Условия | X18H10/нитрат | Ti/нитрат | Ti/кисл. нитрат |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------|-----------|-----------------|
| 50 А/см ² ПТ | 180/179 | 52/50 | 100/89 |
| 15 А/см ² ПТ | 29/27 | 23/23 | 46/40 |
| 100 А/см ² $s = 5$ $I_{\text{avg}} = 20 \text{ А/см}^2$ | 52/54 | 27/27 | 35/– |

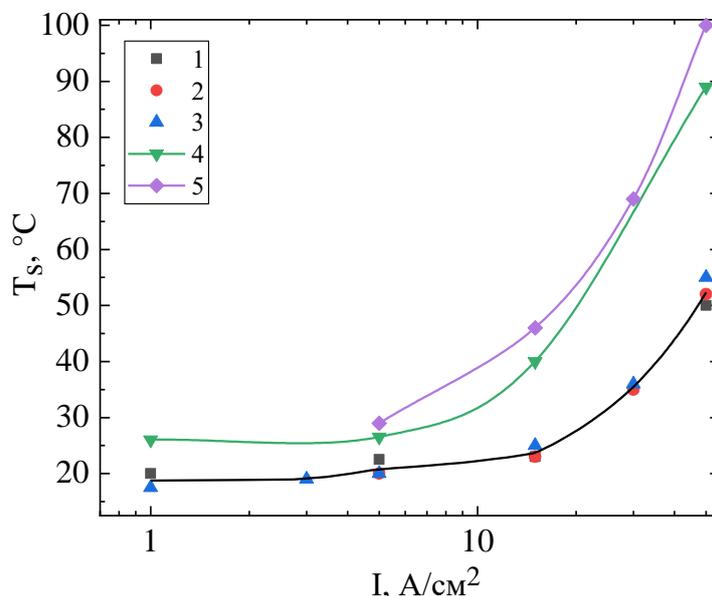


Рис. 3. Влияние плотности постоянного тока анодного растворения титана на измеряемую температуру поверхности при растворении в нитратном (1, 2), хлоридном (3) и кислом нитратном (3M NaNO₃ + 0,05M HNO₃) электролитах (4, 5) при скорости обтекания 16 (1, 5) и 6 м/с (2–4).

ложенной на расстоянии ~ 1 мм от растворяющейся поверхности. При этом стационарное значение T_s достигалось через ~ 15 секунд после начала эксперимента. Учитывая инерционность термопары, регистрировали среднее значение температуры в конкретном эксперименте, время проведения которого варьировало в зависимости от плотности тока. Оно подбиралось таким образом, чтобы общая потеря массы за время эксперимента находилась в пределах 30–40 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние гидродинамических условий на η_C . Постоянный ток

Приведенные в табл. 1 результаты измерения УСР при различных плотностях тока и варьировании гидродинамическими условиями позволяют сделать однозначный вывод о бислоистой структуре пленки в отличие от случая анодного растворения хромоникелевой стали в том же нитратном электролите. Как было показано в [10], если барьерная пленка находится только на границе с металлом, изменение скорости обтекания не влияет на η_C . В то же время для такой структуры пленки наблюдается влияние скорости вращения растворяемого

электрода [10]. При растворении титана наблюдается влияние различных видов изменения гидродинамики. Но влияют они по-разному. Если вращение электрода снижает УСР, то увеличение скорости потока приводит к росту (табл. 1). Это лишний раз подтверждает наличие двух барьерных слоев АОП.

Причины этого эффекта будут обсуждены ниже, но уже сейчас необходимо обратить внимание на специфическую роль потока электролита. При фиксированной плотности тока поток играет роль фактора повышения η_C , что ничем иным, как снижением толщины пленки, объяснить нельзя. Видно, что увеличение скорости потока позволяет существенно (до 1,5 раз) повысить УСР (и, следовательно, скорость обработки), причем степень увеличения скорости обработки растет с ростом плотности тока (рис. 2). Иными словами, наблюдаемый эффект, природа которого будет обсуждаться ниже, в максимальной степени проявляется в условиях ЭХРО.

Температуры поверхности при обработке титана заметно ниже, чем при обработке хромоникелевой стали (табл. 2), что, очевидно, также является следствием иной структуры АОП.

Необходимо отметить отсутствие влияния скорости обтекания на измеряемую поверх-

Таблица 3. Влияние кислотности раствора на удельную скорость растворения η_C , мг/Кл при различных плотностях постоянного тока

| I , А/см ² | 2MNaNO ₃ | 2MNaNO ₃ +0,025MHNO ₃ | 2MNaNO ₃ +0,05MHNO ₃ |
|-------------------------|---------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 1 | 0,048 | 0,070 | 0,075 |
| 5 | 0,050 | 0,050 | 0,050 |
| 15 | 0,050 | 0,055 | 0,060 |
| 30 | 0,052 | 0,060 | 0,064 |
| 50 | 0,060 | 0,069 | 0,081 |

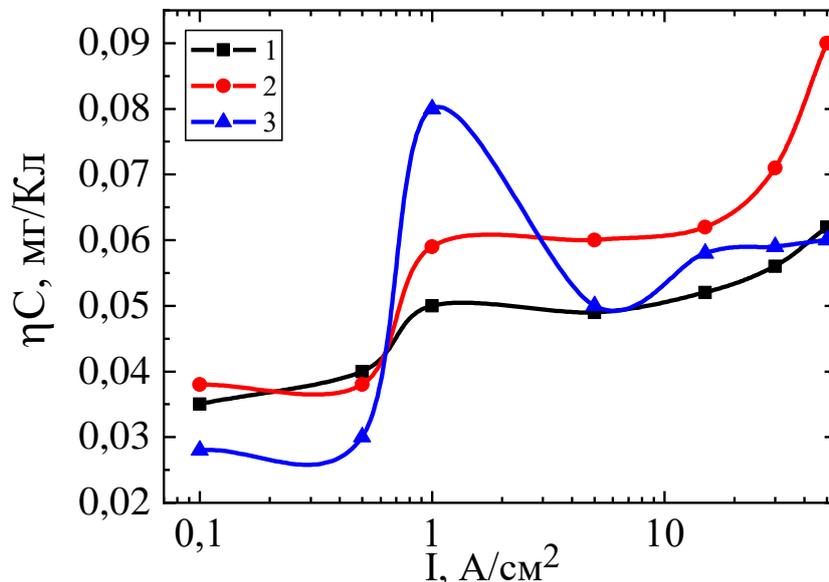


Рис. 4. Влияние плотности постоянного тока на удельную скорость растворения титана в нитратном (1, 2) и хлоридном (3) растворах при скоростях потока 6 (1, 3) и 16 (2) м/с.

ностную температуру (табл. 2), что кажется удивительным, учитывая влияние потока на η_C .

Однако следует принять во внимание, что поверхностная температура измеряется на границе пленка–металл (рис. 1), а эти измерения могут быть нечувствительны к процессам на границе пленка–раствор. Это заключение верно лишь частично, поскольку при растворении титана в кислом нитратном растворе (3M NaNO₃ + 0,05M HNO₃) не только растут измеряемые значения T_s , но и наблюдается влияние скорости обтекания потоком электролита (табл. 2).

В нейтральных нитратном и хлоридном растворах: а) T_s существенно ниже, чем в кислом растворе, б) отсутствует влияние потока электролита и природы аниона (рис. 3).

Достаточно наглядно о взаимосвязи толщины пленки и η_C свидетельствуют результаты обработки в кислых растворах (табл. 3). УСР растет при переходе от нейтрального раствора к кислому. Более того, она увеличивается с ростом концентрации кислоты (табл. 3).

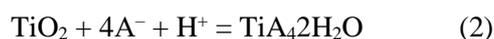
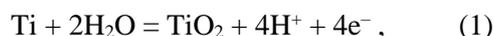
Значения η_C в нейтральных нитратном и хлоридном растворах при различных скоростях набегающего потока представлены на рис. 4.

Необходимо обратить внимание на специфическую особенность наблюдаемых зависимостей, а именно на рост УСР при плотности тока

1 А/см² во всех случаях. Максимальное значение УСР при использовании постоянного тока достигается при 50 А/см² и скорости потока 16 м/с. Но это соответствует выходу по току, равному 75%, в расчете на растворение титана в степени окисления, равной 4. Остальные 25% пропущенного заряда тратятся на образование АОП. Как видно из результатов, приведенных на рис. 4, с ростом плотности тока растет и выход по току. Например, при 10 А/см² он составляет всего 50%. Очевидно, что толщина АОП уменьшается с ростом плотности тока и скорости потока электролита, что проявляется в соответствующем росте значений выхода по току.

Феноменологический анализ влияния структуры АОП и температуры поверхности на скорость растворения пленки, моделируемой PDM-III

Механизм анодного растворения через посредство электрохимического образования пассивной АОП и ее химического растворения применительно к анодному растворению титана может быть описан на основе следующих реакций [4, с. 21]:



суммирование которых приводит к такой реакции анодного растворения:



В соответствии с [1–3] кинетика роста АОП толщиной L описывается следующим уравнением:

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

где v – скорость ее химического растворения; a и b – константы.

Скорость химического растворения будет расти с ростом температуры и кислотности раствора, соответственно должна уменьшаться толщина пленки. Но ее уменьшение в соответствии с (I) увеличивает скорость роста, что приводит к установлению стационарной толщины пленки L_{ss} при конкретных значениях температуры и кислотности раствора. То есть (I) – это условие стационарности АОП, при котором скорость ее электрохимического образования компенсируется скоростью химического растворения. Качественно применимость (I) для процессов высоко-скоростного растворения при условии, что структура АОП может быть моделирована PDM-II, показана в [10].

В условиях правомерности PDM-III ситуация изменяется. В этом случае стационарный ток анодного процесса I_{ss} определяется, как в [2, 3]:

$$I_{ss} = V / (R_1 + R_2), \quad (II)$$

где V – потенциал электрода, а R_1 и R_2 – сопротивление барьерной пленки на границах металл–пленка и металл–раствор соответственно. Уравнение (II) объясняет существование эффектов взаимного влияния в системе с двумя барьерными пленками. Если R_2 вследствие уменьшения толщины барьерной пленки на границе с раствором уменьшается, то в условиях поддержания постоянного тока растет R_1 , а следовательно, растет температура поверхности на границе пленка–металл (рис. 3). Увеличение же температуры поверхности повышает скорость химического растворения, вследствие чего уменьшается толщина АОП и, как следствие, наблюдается рост выхода по току анодного растворения. Одновременно существование R_2 объясняет нарушение стационарного состояния, наблюдавшегося при достижении температуры кипения раствора при обработке хромоникелевой стали [10]. Перманентное образование и разрушение пленки на границе с раствором приводит к росту (также перманентному) температуры поверхности, что вызывает неограниченное уменьшение толщины пленки с ростом плотности тока и

возможность «аномального», нефарадеевского растворения [9, 10].

Наличие дополнительного сопротивления на границе пленка–раствор объясняет огромную разницу в измеряемой температуре поверхности при растворении титана в сравнении с растворением хромоникелевой стали (табл. 2), учитывая, что теплопроводности этих сплавов близки. Наличие при растворении титана дополнительного сопротивления на границе пленка–раствор приводит к уменьшению R_1 , а следовательно, к уменьшению T_s , которая измеряется именно на этой границе. В то же время уменьшение толщины пленки при растворении титана в кислом растворе приводит к соответствующему росту R_1 и измеряемой T_s (табл. 2). Увеличение скорости потока вызывает снижение T_s в кислом растворе (табл. 2, рис. 3), что обусловлено увеличением интенсивности конвективного отвода тепла от растворяющейся поверхности.

Однако уменьшение поверхностной температуры, не фиксируемое термопарой (рис. 2), вследствие конвективного теплоотвода, обусловленного повышением скорости обтекания при растворении в нейтральном нитратном растворе, оказывает заметное влияние на толщину пленки (рис. 4). Это связано со спецификой влияния температуры на электросопротивление полупроводниковых пленок. Оно растет с понижением температуры. А согласно [2, 3], именно рост электросопротивления АОП на границе с раствором приводит к уменьшению ее толщины.

Таким образом, имеет место комплексное влияние плотности тока на толщину АОП. С одной стороны, ее рост увеличивает долю заряда, идущего на образование пленки и, следовательно, ее толщину. Но с другой – увеличение толщины, согласно (I), снижает скорость ее роста. В результате этого должно устанавливаться некое стационарное состояние, как это наблюдалось для растворения хромоникелевой стали до достижения температуры кипения раствора (то есть условие, при котором возникала барьерная пленка на границе с раствором). В случае наличия такой пленки рост температуры приводит не к уменьшению ее толщины, а к ее росту. В силу этого вплоть до максимальной плотности постоянного тока 50 А/см², несмотря на рост выхода по току растворения титана, не достигается его 100% значение в соответствии с реакцией (3) (рост толщины пленки не компенсируется скоростью ее растворения) (рис. 4).

Рост ηC при обработке постоянным током наблюдается также при достижении плотности тока 1 А/см² (рис. 4). Наличие подобной критической плотности тока i^* связано с переходом к термокинетической неустойчивости пленки, как

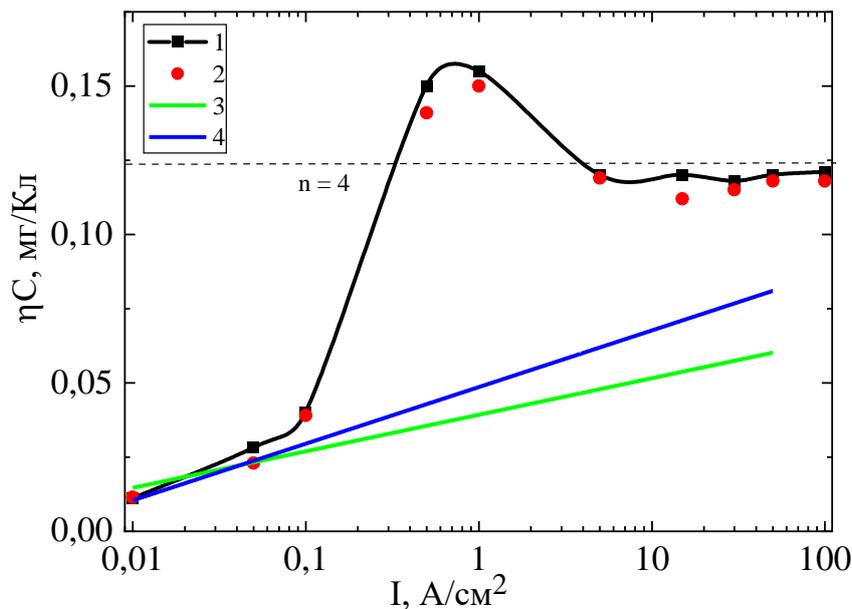


Рис. 5. Влияние плотности тока в импульсе на удельную скорость растворения титана в нитратном электролите при скважности импульсного тока 10 (1) и 2 (2). Линии 3 и 4 соответствуют усредненным зависимостям η_C от плотности постоянного тока при скорости потока 16 (3) и 6 (4) м/с.

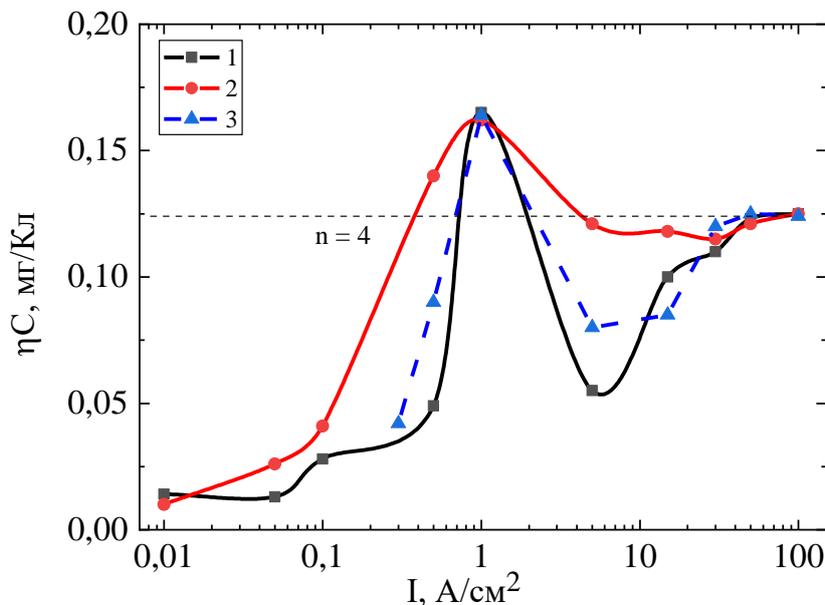


Рис. 6. Влияние плотности тока в импульсе на η_C при растворении титана в хлоридном растворе, скважности 10 (1, 3), 5 (2) и скоростях обтекания 6 (1, 2), 16 (3) м/с.

Таблица 4. Сравнение линейных скоростей растворения при обработке постоянным и импульсным током в нитратном растворе

| i , А/см ² | V_i , мм/мин | | |
|-------------------------|----------------|------------------|-----------------|
| | ИТ | ПТ ₁₆ | ПТ ₆ |
| 30 | 0,48 | 0,28 | 0,23 |
| 20 | 0,32 | 0,17 | 0,15 |
| 10 | 0,16 | 0,08 | 0,07 |

это показано ранее [8, с. 81–85]. В работах [5–8, 12] подтверждается (для различных электрохимических систем), что при условии поверхностного разогрева существует критический температурный перепад $\Delta T_s^* = T_s^* - T_0$ (T_0 – температура в объеме электролита). Этот критический температурный перепад является

следствием наличия положительной обратной связи: скорость электрохимической реакции – поверхностная температура – скорость реакции (аналог теплового взрыва в химических реакциях). Его величина является функцией только энергии активации электрохимической реакции и объемной температуры [5–8]:

$$\Delta T_s^* = RT_0^2 / E, \quad (\text{III})$$

где E – энергия активации электрохимической реакции. На примере исследования анодного растворения Ti с использованием ВДЭ в кислых бромидных, нитратных и хлоридных растворах было показано, что, несмотря на разницу E для этих растворов (90, 59 и 21 кДж/моль соответственно), переход к ТКН достигается при одной и той же критической плотности тока i^* (~ 1 А/см²) [8, с. 81–85]. Очевидно, что и в условиях описываемых экспериментов достижение i^* обусловлено переходом к ТКН АОП, то есть разрушению вследствие теплового взрыва. При растворении в хлоридном электролите пленка тоньше (в сравнении с растворением в нитрате), поэтому ηC выше, но при плотностях тока, превышающих i^* , имеет место рост температуры поверхности, приводящий к уменьшению электросопротивления пленки, увеличению ее толщины и падению выхода по току (рис. 4).

Влияние плотности тока на ηC в импульсных условиях. Сравнение скоростей растворения при импульсной обработке и обработке постоянным током

Значительно более резкий рост выхода по току наблюдается при достижении i^* в импульсных условиях (рис. 5, 6). При этом скорость растворения превышает фарадеевскую (рис. 5), что кажется очевидным, поскольку происходит разрушение АОП и компоненты электролита взаимодействуют с поверхностью, свободной от АОП. Причина состоит в том, что за период пауз протекания тока температура снижается и в отличие от обработки постоянным током не происходит снижения электросопротивления пленки, приводящего к росту ее толщины. Однако при увеличении плотности тока в импульсе до 5 А/см² температура настолько повышается, что скорость роста ее толщины компенсируется скоростью ее разрушения вследствие ТКН, благодаря чему система переходит в новое стационарное состояние, при котором скорость роста пленки компенсируется скоростью ее разрушения, вследствие чего достигается выход по току, близкий к 100% для реакции анодного растворения (III) (рис. 5).

Важно подчеркнуть, что аналогичная зависимость сохраняется в достаточно широком интервале значений скважности (dc 10–50% (рис. 5)), а также то, что на фиксируемые значения ηC не влияет скорость набегающего потока и применение ВДЭ и НДЭ. Приведенные значения являются средними из ряда измерений.

Близкая, но несколько отличная ситуация имеет место при растворении в хлоридном электролите. В этом случае также достигается максимум скорости растворения при i^* . Однако вследствие иного элементного состава и, видимо, другой количественной зависимости электросопротивления от температуры выход в стационарное состояние (равенство скоростей образования пленки и ее разрушения (растворения)) достигается при других температурах, соответствующих ~ 50 А/см² при $s = 10$ ($dc = 10\%$) и ~ 5 А/см² при $s = 5$ ($dc = 20\%$) (рис. 6). Увеличение скорости потока, снижая температуру поверхности, повышает ηC , как это имеет место и при обработке постоянным током.

Результаты, описанные в настоящем разделе, показывают, насколько можно повысить скорость растворения титана в нитратном растворе, используя импульсную обработку. Линейная скорость растворения определяется законом Фарадея:

$$V_i = \eta C i / \rho, \quad (4)$$

где ρ – плотность металла. При импульсной обработке прямоугольными импульсами величина i заменяется на $i_{avg} = i_p/s$, где i_p – плотность тока в импульсе.

Результаты расчета для импульсного тока соответствуют экспериментальным, приведенным на рис. 5 для плотностей тока в импульсе – 60, 40 и 20 А/см² и $s = 2$. Видно, что скорости обработки импульсным током, средняя плотность которого равна плотности постоянного тока, в 2 и более раз превышают скорость обработки постоянным током той же плотности. В условиях ЭХРО при стационарной величине межэлектродного зазора величина линейной скорости анодного растворения равна скорости подачи катода–инструмента, что определяет скорость обработки. Очевидно, что скорость обработки титана импульсным током со скважностью 2 ($dc = 50\%$) в 2 и более раз превышает скорость обработки при использовании постоянного тока той же плотности. Причина этого эффекта заключается в меньшей толщине АОП, обусловленной меньшей средней температурой поверхности при импульсной обработке. Это, в свою очередь, приводит к большей величине выхода по току при обработке импульсным током. Такой результат является противоположным тому, что наблюдается при растворении хромоникелевой стали в нитратах.

Особенности скоростей растворения титановых сплавов

Зависимости УСР титановых сплавов ОТ-4 и ВТ-14 от плотности импульсного тока практически не отличаются от наблюдаемых для ВТ1-0 (рис. 7). Разница состоит лишь в том, что выход

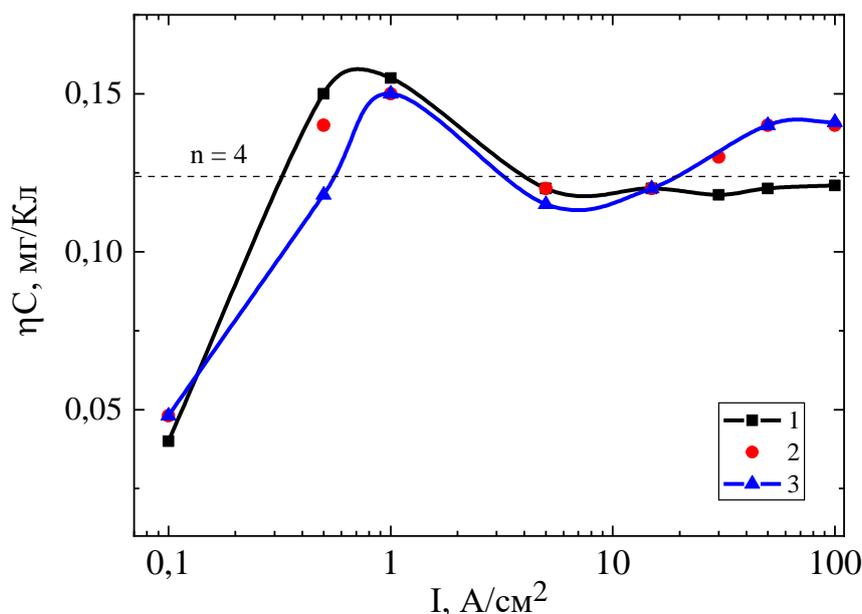


Рис. 7. Влияние плотности тока в импульсе на η_C при растворении в нитратном электролите титана ВТ1-0 (I) и титановых сплавов ВТ14 (2) и ОТ4 (3) при $s = 10$ и скорости потока 6 м/с.

на стационарное состояние (скорость электрохимического образования АОП компенсируется скоростью ее растворения) достигается при большей величине η_C ($\sim 0,14$ мг/Кл), что неудивительно вследствие более высокого значения C для этих сплавов.

Обнаруженные в настоящей работе особенности высокоскоростного анодного растворения титана и его сплавов могут оказаться принципиально важными как для теоретических основ ЭХРО [13], в частности импульсной (см. [14–18]), так и в первую очередь ЭХРО деталей из титана и его сплавов [11, 19–23]. Не исключено, что они окажутся полезными также для различных вариантов электрохимико-термической обработки металлов и сплавов [24–27]. Можно предположить наличие существенных общих закономерностей в теоретической основе этих двух групп технологий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящей работы позволяют заключить, что:

- исследование удельной скорости растворения или выхода по току при контроле плотности тока (в том числе импульсного), гидродинамических условий и поверхностной температуры является методом зондирования структуры анодной оксидной пленки (АОП);

- структуру АОП при анодном растворении титана, в том числе высокоскоростного, в хлоридных и нитратных растворах можно определить как PDM-III (Point Defect Model, бислойная пленка при наличии двух барьерных слоев: на границе металл–пленка и пленка–металл);

- механизм растворения включает электрохимическое образование АОП и ее химическое растворение, вследствие чего возможно достижение стационарного состояния, при котором скорость образования пленки компенсируется скоростью ее растворения; в таких случаях выход по току растворения равен 100% в расчете на ионизацию титана в степени окисления, равной 4; в противном случае выход по току будет меньше 100% (скорость окисления превышает скорость химического растворения) или наблюдается «аномальное» растворение (скорость растворения превышает скорость образования АОП);

- толщина барьерной пленки на границе с металлом определяется ее электросопротивлением (уменьшается с ростом электросопротивления, а также при повышении кислотности раствора);

- влияние температуры различным образом сказывается на толщине пленки на границе с металлом (уменьшается при росте температуры) и на границе с раствором (растет при увеличении температуры поверхности); реальная толщина пленки (и соответственно выход по току реакции) является комбинацией влияния температуры на различные составляющие бислойной пленки; обнаружено взаимное влияние свойств, характеризующих пленки;

- при достижении условий термокинетической неустойчивости (теплового взрыва) пленки вследствие положительной обратной связи (скорость электрохимической реакции–температура–скорость электрохимической реакции) происходит ее разрушение, в результате чего имеет место взаимодействие компонентов электролита с растворяющейся

поверхностью, свободной от АОП, и «аномальное» анодное растворение (скорость химического растворения превышает скорость ее электрохимического образования); наблюдается в импульсных условиях при критической плотности тока $\sim 1 \text{ A/cm}^2$;

– при превышении критической плотности тока вследствие роста температуры поверхности толщина пленки увеличивается и при определенной плотности тока, зависящей от состава раствора и температуры поверхности, в импульсных условиях достигается стационарное состояние (скорость роста пленки компенсируется скоростью ее растворения); достигается 100% выход по току растворения титана в степени окисления, равной 4;

– в описываемых экспериментальных условиях при использовании постоянного тока стационарное состояние не было достигнуто даже при скорости потока 16 м/с и плотности тока 50 A/cm^2 ; максимальный достигнутый выход по току составил 75%; показано влияние скорости потока на выход по току, что связано с уменьшением толщины пленки вследствие снижения температуры поверхности барьерной пленки на границе с раствором и ростом ее электросопротивления;

– при использовании определенных импульсных условий обработки (скважность 2, $dc = 50\%$) возможно достижение условий, при которых линейная скорость обработки титана и его сплавов, а при ЭХРО деталей из них и наличии стационарного межэлектродного зазора скорость подачи катода–инструмента в 2 и более раз превышает скорость обработки постоянным током той же плотности; обнаруженный эффект является следствием более низких температур поверхности при обработке импульсным током.

ФИНАНСОВАЯ ЧАСТЬ

Исследование финансировалось в рамках H2020, инновационных программ MSCA, RISE-2017 (№ 778357), проекта ANCD (Молдова) 19.800 1350.07.06 A/BL Manufacturing of new micro- and nanostructuring materials by physico-chemical methods and elaboration of their base, а также за счет бюджетного финансирования Костромского (РФ) и Приднестровского им. Т.Г. Шевченко (Молдова) государственных университетов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Macdonald, D.D., On the existence of our metals-based civilization: I. Phase-space analysis, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, no. 7, p. B213.
2. Macdonald, D.D. and Engelgardt, G.R., The Point defect model for bi-layer passive films, *ECS Trans.*, 2010, vol. 28, no. 24, p. 123.
3. Macdonald, D.D., The History of point defect model for passive state: A Brief review of films growth aspects, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 1761.
4. Мирзоев, Р.А., Давыдов, А.Д., *Анодные процессы электрохимической и химической обработки металлов*, СПб.: Изд. Политехнического университета, 2013. 381 с.
5. 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. 206 с.
6. Engelgardt, G.R. and Dikusar, A.I., Thermokinetic instability of electrode processes. Part I. Theoretical analysis, *J. Electroanal. Chem. Part II*, 1986, vol. 207, nos. 1–2, p. 1.
7. Dikusar, A.I., Molin, A.N., Petrenko, V.I., et al. Thermokinetic instability of electrode processes. Part II. Transpassive dissolution of copper in nitrate solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 1986, vol. 207, nos. 1–2, p. 9.
8. Дикусар, А.И., Энгельгардт, Г.Р., Молин, А.Н., *Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах*, Кишинев: Штиинца, 1989. 142 с.
9. Дикусар, А.И., Силкин, С.А., Образование и разрушение анодных оксидных пленок при высокоскоростном анодном растворении хромоникелевых сталей в электролитах для их электрохимической размерной обработки металлов, *ЭОМ*, 2022, т. 58, № 2, с. 1.
10. Дикусар, А.И., Ликризон, Е.В., Влияние структуры пассивных оксидных пленок и поверхностной температуры на скорость анодного растворения хромоникелевых и титановых сплавов в электролитах для их электрохимической размерной обработки. Часть 1. Анодное растворение хромоникелевой стали в нитратном растворе, *ЭОМ*, 2022, т. 58, № 3, с. 1.
11. Davydov, A.D., Kabanova, T.B. and Volgin, V.M., Electrochemical machining of titanium. Review, *Russian J. Electrochemistry*, 2017, vol. 53, no. 9, p. 966.
12. Дикусар, А.И., Давыдов, А.Д., Молин, А.Н., Энгельгардт, Г.Р., Возникновение термокинетической неустойчивости при анодно-анионной активации титана, *Электрохимия*, 1987, т. 23, с. 963.
13. 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.
14. Rajucar, K.P., Wei, B., Kozak, J. and McGeough, J.A., Modeling and monitoring of interelectrode gap in pulse electrochemical machining, *CIRP Annals*, 1995, vol. 44, no. 1, p. 179.
 15. Rybalko, A.V. and Dikusar, A.I., Electrochemical machining with microsecond pulses. *Russ. J. Electrochem.*, 1994, vol. 30, no. 4, p. 442.
 16. Spieser, A. and Ivanov, A., Recent developments and research challenges of electrochemical micromachining (μ ECM), *Int. J. Adv. Manufact. Technol.*, 2013, vol. 69, nos. 1–4, p. 569.
 17. 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.
 18. Lubimov, V.V., Volgin, V.M. and Gnidina, I.V., Justification in selection of voltage pulse durations during processing by nano- and microsecond pulses, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2020, vol. 5, no. 5, p. 547.
 19. Саушкин, Б.П., Петров, Ю.Н., Нистрян, А.З., Маслов, А.В., *Электрохимическая обработка изделий из титановых сплавов*, Кишинев: Штиинца, 1988. 198 с.
 20. Zhu, D., Electrochemical machining of high-temperature titanium alloy Ti60, *Procedia CIRP*, 2016, vol. 42, p. 125.
 21. Li, H., Wang, G., Qu, N. and Zhu, D., Through-mask electrochemical machining of a large-area hole array in a serpentine flow channel, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 2016, vol. 89, nos. 1–4, p. 933. <https://doi.org/10.1007/s00170-016-9150-y>.
 22. Wang, G.R., Li, H.S., Qu, N.S. and Zhu, D., Investigation of the hole – formation process during double-sided through-mask electrochemical machining, *Int. Mater. Process. Technol.*, 2016, vol. 234, p. 95.
 23. Lee, E.-S., Shin, T.-H., Kim, B.-K. and Baek, S.Y., Investigation of short pulse electrochemical machining for groove process on Ni-Ti shape memory alloy, *Int. Precision Eng. Manufact.*, 2010, vol. 11, p. 113.
 24. Belkin, P.N., Anode electrochemico-thermal modification of metals, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2010, vol. 46, p. 558.
 25. Суминов, И., Белкин, П.Н., Эпельфельд, А., и др., Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов, т. 1, М.: Техносфера, 2011. 463 с.
 26. Belkin, P.N., Yerokhin, A., Kusmanov, S.A., Plasma electrolytic saturation of steels with nitrogen and carbon, *Surface Coatings Technol.*, 2016, vol. 307, Part C, p. 1194.
 27. Belkin, P.N., Kusmanov, S.A. and Parfenov, E.V., Mechanism and technological opportunity of plazma polishing of metals and alloys surfaces, *Appl. Surf. Sci. Adv.*, 2020, vol. 1, Nov. 2020, 100016.

Summary

An experimental study of the anodic dissolution of titanium and its alloys, including pulsed dissolution (up to 100 A/cm²) under control of hydrodynamic conditions and surface temperature in nitrate and chloride solutions, showed that the process is carried out through the electrochemical formation of anodic oxide films (AOF) which can be chemically dissolved. An AOF has a bilayered structure, i.e. two barrier films on the interface with a metal and a solution. Its model is PDM-III (Point Defect Model). At certain conditions, it is possible to achieve a steady state in which the film growth rate is compensated by the rate of its chemical dissolution (observed at pulsed conditions). In this case, over 100% current efficiency based on the ionization of titanium in the oxidation state is achieved. During the conducted experiments, when treated with the direct current, the rate of the electrochemical formation of an AOF exceeded the rate of its chemical dissolution, which led to a decrease in to current efficiency which did not exceed 75%. An increase of the dissolution rate takes place with an increase in the electrolyte flow rate. Upon reaching the thermokinetic instability (TKI) of the AOF (thermal explosion due to a feedback rate of the electrochemical reaction- surface temperature-rate of an electrochemical reaction), the interaction of electrolyte components with the surface free of the film takes place, and, as a result, an “anomalous” anodic dissolution is observed with the current efficiency greater than 100%. Regardless the nature of the electrolyte, TKI is achieved at a current density of 1 A/cm². It is shown that in nitrate solutions with certain parameters of pulsed processing (duty factor 2, *dc* 50%), the dissolution rate, and, in the case of electrochemical machining, the feed rate of a cathode-tool, can be more than twice higher than the rate of machining with the direct current of the same density.

Keywords: titanium and its alloys, electrochemical machining, thermokinetic instability, anodic oxide films, structure of anodic oxide films, high rate anodic dissolution