

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

## ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ СТАЛИ ПОСЛЕ ЕЕ ЭЛЕКТРОХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

\* Приднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,  
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь, Республика Молдова

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

Исследование высокоскоростного анодного растворения необходимо для управления процессами электрохимической размерной обработки (ЭХРО) металлов и сплавов [1, 2]. В большинстве случаев этот процесс происходит при обработке металлов, предварительно подвергнутых специальной термической или химико-термической обработке. Как показано в ряде работ (см., например, [2–7]), подобные виды обработки поверхности оказывают значительное влияние на технологические показатели ЭХРО.

Одним из видов термической (и химико-термической) обработки является анодная электрохимико-термическая обработка в специальных условиях нагрева металлов в электролитах при достаточно высоких анодных потенциалах, при которых осуществляются достижение температур поверхности до  $\sim 1000^\circ\text{C}$  и перенос насыщающих элементов из электролита в обрабатываемый электрод [5].

Интерес к закономерностям анодного растворения подобного рода объектов вызван следующими причинами: во-первых, с изучением закономерностей анодного растворения материалов с изменяющимися с расстоянием от поверхности составом и свойствами; во-вторых, с влиянием термической обработки на скорость анодного растворения; в-третьих, с влиянием насыщающего компонента (азота, углерода и др.) на скорость растворения.

В конечном итоге результаты подобных исследований позволяют решить задачи управления технологическими показателями ЭХРО (точностью обработки, качеством поверхности, производительностью и энергоемкостью процесса) поверхностей, предварительно обработанных с использованием определенного вида термической или химико-термической обработки.

В настоящей работе приведены результаты исследований анодного растворения стали Ст3 в хлоридных растворах после электрохимико-термической обработки в азотсодержащих электролитах. Известно, что в зависимости от состава электролита и режимов обработки в этом случае возможна термообработка как без азотирования, так и с азотированием [5]. Очевидно, что эти результаты могут рассматриваться в качестве моделирующих процесс анодного растворения как термообработанных (закаленных) сталей, так и азотированных. Необходимо особо подчеркнуть, что в справочной литературе, посвященной процессам ЭХРО, неоднократно отмечалось, что скорости анодной обработки в условиях ЭХРО закаленных сталей, как правило, превышают скорости обработки незакаленных [6, стр. 341].

### Методика эксперимента

*Электрохимико-термическая обработка.* Электрохимико-термическая обработка (ЭХТО) цилиндрических образцов из Ст3 диаметром 4 мм и высотой  $\sim 50$  мм осуществлялась с использованием установки УХТО-5 производства Опытного завода Института прикладной физики АН Молдовы в 10% растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (термообработка) и в 10% растворе  $\text{NH}_4\text{Cl} + 5\% \text{NH}_4\text{OH}$  (азотирование).

В обоих случаях на обрабатываемый образец подавалось напряжение от 150 до 180 В и под этим напряжением он вводился в электролит на глубину  $\sim 10$  мм. При этом образовывалась парогазовая оболочка и повышалась температура до  $650^\circ\text{C}$  ( $U = 150$  В),  $700^\circ\text{C}$  ( $U = 165$  В) и  $750^\circ\text{C}$

( $U = 180$  В), при которой и осуществлялась обработка в течение 10 минут – после чего напряжение отключалось, оболочка схлопывалась и происходило охлаждение в течение 10 секунд.

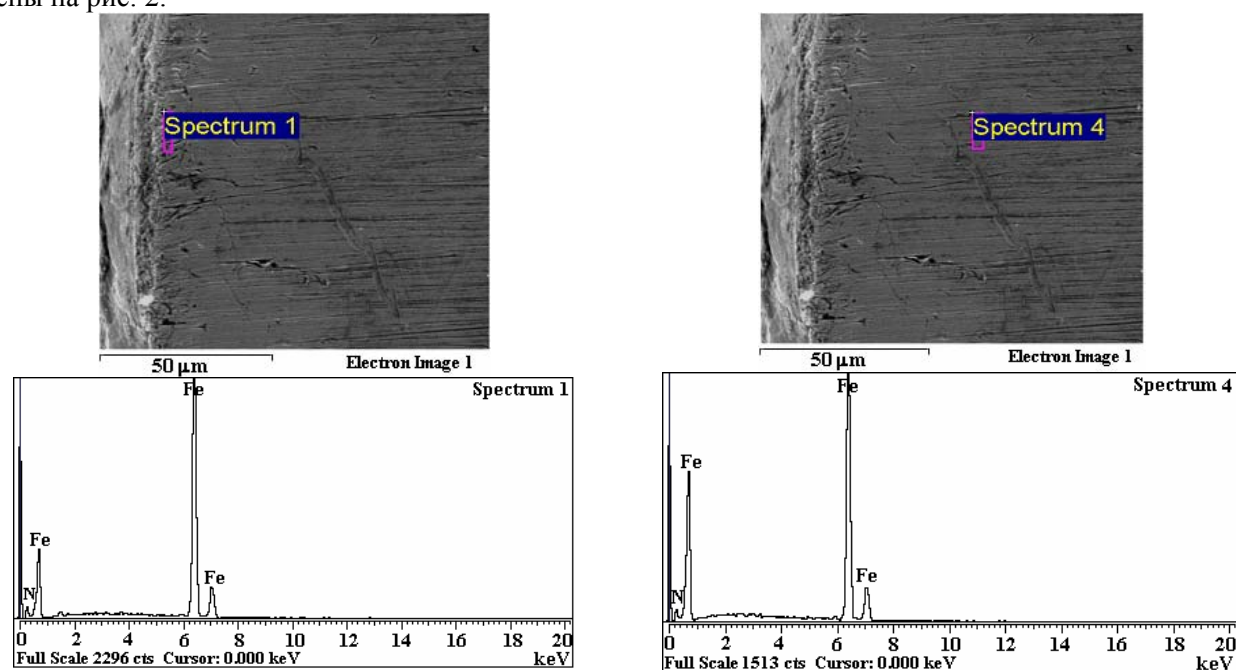
Образцы обрабатывались только при  $750^{\circ}\text{C}$ , в то время как азотирование осуществляли при трех вышеуказанных режимах (650, 700 и  $750^{\circ}\text{C}$ ).

#### Исследование анодного растворения

Анодное растворение стали, подвергнутой ЭХТО, исследовали методом вращающегося дискового электрода (ВДЭ) в электрохимической ячейке с капилляром Лугина в варианте, ранее использованном для изучения процессов высокоскоростного анодного растворения [1, 7]. Анодное растворение необработанной Ст3, а также термообработанных и азотированных образцов проводили в интервале плотностей тока  $0,1-15$  А/см<sup>2</sup> в 1–6 М растворах NaCl при комнатной температуре. С этой целью фиксировали  $\varphi$ - $\tau$  кривые ( $\varphi$  – потенциал относительно насыщенного хлорсеребряного электрода,  $\tau$  – время) в гальваностатических условиях, потенциодинамические  $i$ - $\varphi$  кривые ( $i$  – плотность тока) при скоростях вращения ВДЭ 260–2400 об/мин и скорости изменения потенциала 100 мВ/мин, а также изменения удельной скорости растворения  $q$  (мг/Кл) при изменении потенциала (плотности тока) как в потенциостатических, так и гальваностатических условиях. Величины  $q$  фиксировали по потере в весе при пропускании заданного количества электричества. Полученные значения сравнивали с фарадеевскими (0,29 мг/Кл при растворении Fe с образованием Fe (II)).

Анализ поверхности до и после обработки осуществляли с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN и системы определения элементного состава INCA Energy EDX.

На образцах, подвергнутых азотированию, вдоль оси цилиндра делали срез и затем с помощью EDX-анализа определялось содержание азота на различных расстояниях от поверхности (рис. 1). Результаты распределения азота по глубине для различных режимов азотирования представлены на рис. 2.



Элемент	вес., %	ат., %
N	1,55	5,90
Fe	98,45	94,10

*a*

Элемент	вес., %	ат., %
N	0,97	3,76
Fe	99,03	96,24

*б*

Рис. 1. Срез поверхности стали, азотированной при ЭХТО при температуре  $700^{\circ}\text{C}$ , и результаты EDX-анализа поверхностного слоя. Результаты анализа соответствуют расстояниям от поверхности 3 (а) и 47 мкм (б)

Образцы стали до обработки показали наличие в них только Fe, после термической обработки поверхность покрывалась оксидной пленкой, состав которой оказался близок к стехиометрическому для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (рис. 3). Эта пленка была рыхлой, хорошо удалялась шлифованием на обычной (неабразив-

ной) бумаге. Поэтому перед исследованием анодного растворения ее снимали с поверхности. В качестве примера поверхности, подвергаемой анодному растворению после незначительной механической ее обработки (для азотированного образца), на рис. 4 приведены морфология и состав поверхностного слоя.

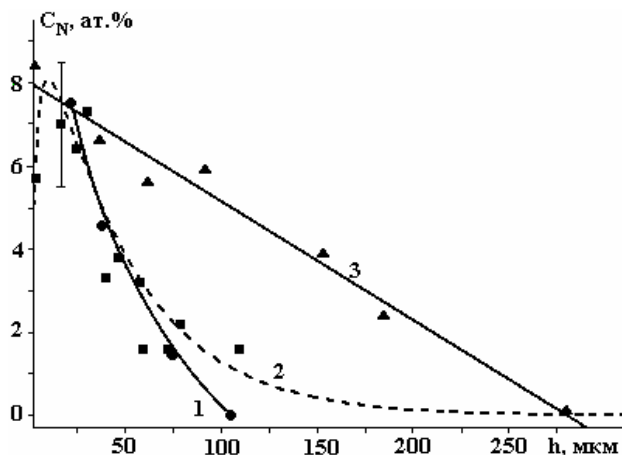


Рис. 2. Распределение азота по глубине образца при различных режимах азотирования. 1 – 650; 2 – 700; 3 – 750 °С

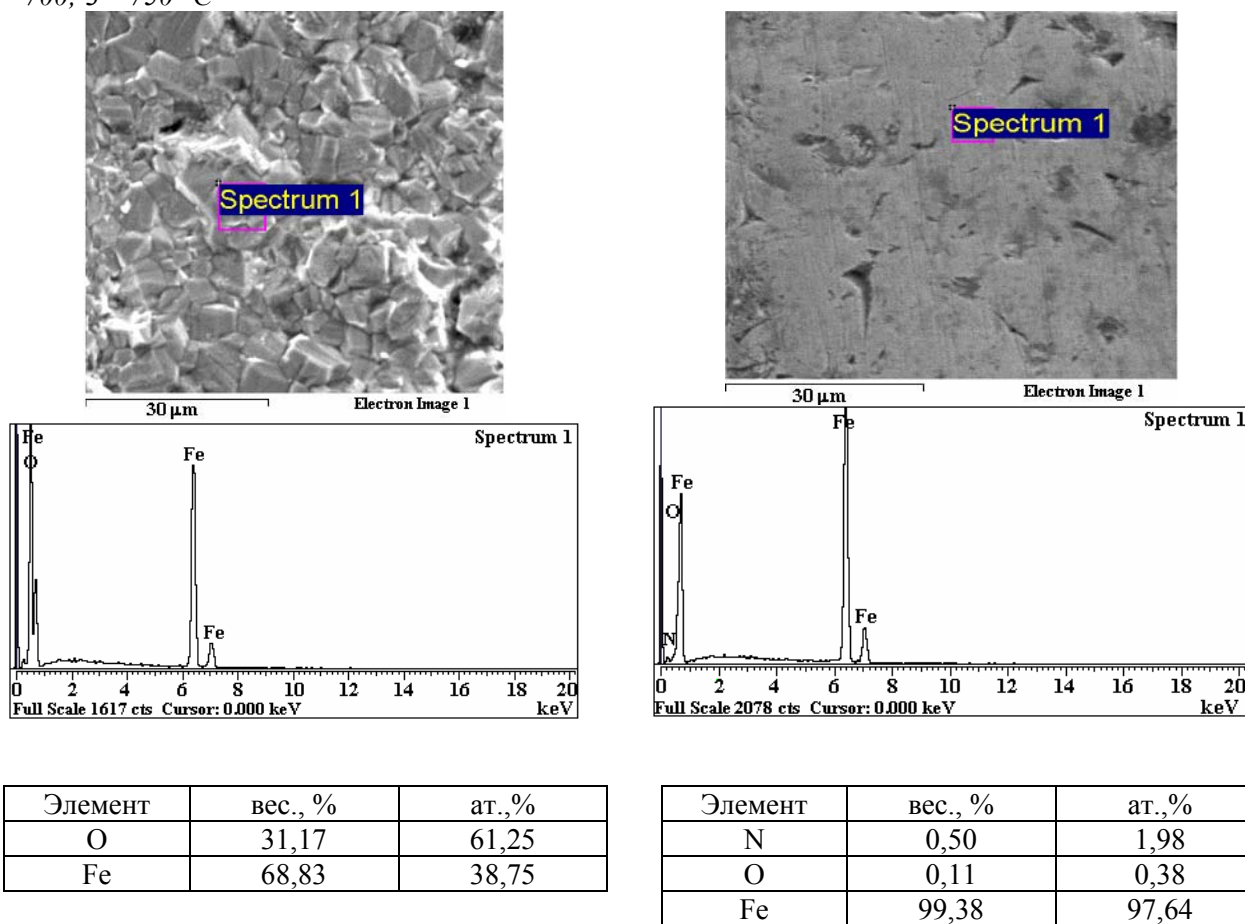


Рис. 3. Микрофотография (SEM) поверхностного слоя после ЭХТО (термообработки) и состав поверхностного слоя

Рис. 4. Микрофотография (SEM) и результаты EDX-анализа поверхностного слоя образца после ЭХТО (азотирование при 650°C) поверхностного слоя после механической подготовки поверхности

### Результаты и их обсуждение

Особенности растворения стали, не подвергнутой термообработке и азотированию

На рис. 5 приведены потенциодинамические анодные поляризационные кривые для обработанной и необработанной стали. Для них характерно наличие области пассивации (предельного тока). В области «допредельного» тока скорости растворения для различных образцов близки, а про дости-

жении предельного тока они различаются. Известно (см., например, [1, 2, 4]), что наличие предельного тока вызвано солевой пассивацией, связанной с достижением поверхностной концентрацией продуктов растворения концентрации насыщения в тройной системе: хлорид железа-NaCl-H<sub>2</sub>O. Для ВДЭ его величина растет пропорционально  $\sqrt{\omega}$  ( $\omega$  – частота вращения ВДЭ) и уменьшается пропорционально увеличению концентрации хлорид-иона в растворе.

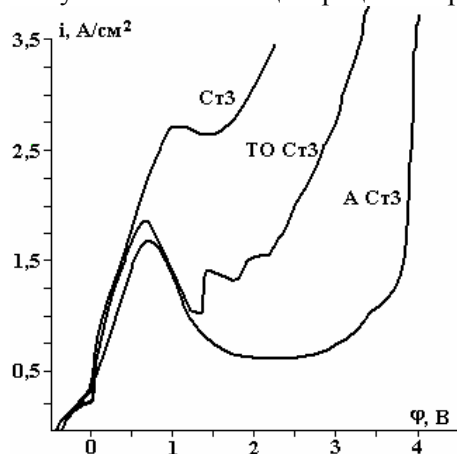


Рис. 5. Потенциодинамические поляризационные кривые растворения исходных, термообработанных (ТО) и азотированных (А) образцов в 2М NaCl при 20°C при скорости вращения ВДЭ 1200 об/мин

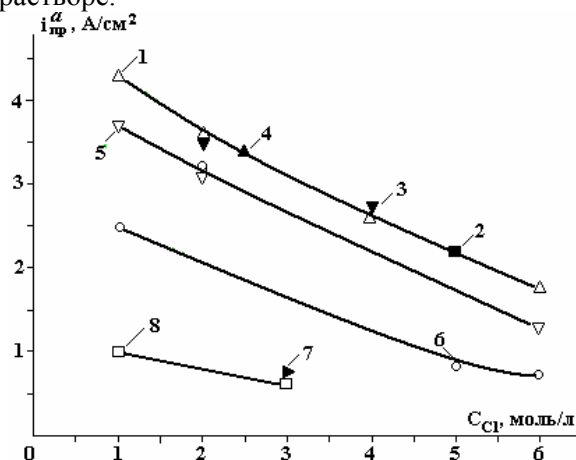


Рис. 6. Зависимость предельной плотности анодного тока ВДЭ при 1000 об/мин и 25°C от концентрации хлор-иона в растворе при анодном растворении Fe в HCl (1) [8], Fe в NaCl (2) [8], Ni в NaCl (4) [9], а также Ст 3 (3, 5–8) по результатам настоящей работы: необработанной (3), термообработанной ( $n = 2300$  об/мин) (5), термообработанной ( $n = 280$  об/мин) (6), свежeterмообработанной (7) и свежезазотированной (8). Пояснения в тексте

В [8] показано, что на нее не влияет кислотность среды. На рис. 6 представлена зависимость величины анодного предельного тока  $i_{пр}^a$  для Fe от концентрации хлорид-иона в растворе. На этом же графике приведены результаты настоящей работы, скорректированные на скорость вращения ВДЭ, равную 1000 об/мин, и объемную температуру 25°C. Соответствующая корректировка осуществлялась уменьшением или увеличением плотности предельного тока пропорционально квадратному корню из частоты вращения вместе с температурной поправкой, соответствующей приблизительно 5% изменения предельной плотности тока на 1°C изменения объемной температуры.

Как следует из результатов, представленных на рис. 6, значения плотностей предельных токов анодного растворения Ст3 практически полностью соответствуют результатам, полученным ранее для растворения Fe и Ni [8, 9].

На рис. 7 приведена зависимость удельной скорости растворения исследуемой стали от плотности тока в гальваностатическом эксперименте.

Видно, что в области «допредельного» тока наблюдаемые значения полностью соответствуют фарадеевской скорости растворения 0,29 мг/Кл, а при переходе в диффузионную область и к транспассивному растворению имеет место снижение скорости (уменьшение выхода по току растворения в расчете на образование Fe(II)). Иными словами, в области «допредельного» тока наблюдается растворение в соответствии с суммарной электродной реакцией:



и  $n_{эф} = 2$ .

Равновесный потенциал для реакции (1)  $\varphi_p = -0,44$  В (отн. нас. Ag/AgCl) [6]. Измеренный стационарный потенциал был равен  $\sim -0,19$  В, что свидетельствует о том, что этот потенциал является смешанным (коррозионным). Увеличение плотности тока приводило к смещению потенциала электрода под током в анодную область. В диффузионной области (области солевой пассивности) достигалась концентрация насыщения в системе FeCl<sub>2</sub> – NaCl – H<sub>2</sub>O, а с учетом того, что  $\varphi_p$  для реакции



равен  $-0,036$  В [6], а также того факта, что  $C_{\text{нас}}^{\text{[FeCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O]}} < C_{\text{нас}}^{\text{[FeCl}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O]}}$  [10] ( $C_{\text{нас}}$  – концентрация насыщения в соответствующей тройной системе с двух- или трехвалентным железом), при достижении анодного потенциала в области диффузионного контроля растворения наряду с ионизацией по схеме (1), можно считать, что происходило также растворение по схеме (2), приводящее к снижению выхода по току (рис. 7). Этот факт для подобного рода систем наблюдался неоднократно [1, 2, 4].

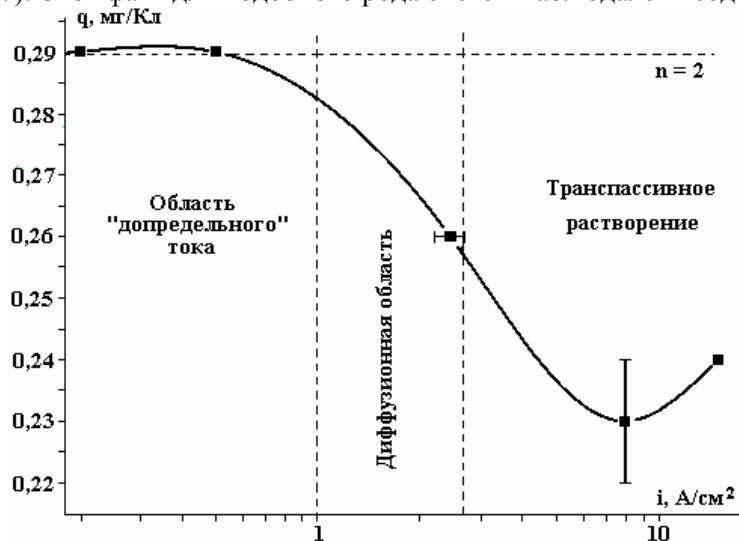


Рис. 7. Зависимость удельной скорости растворения  $St\ 3$  от плотности тока в  $2\ M\ NaCl$  для различных областей потенциалов (плотностей тока)

Вместе с растворением по схеме (2) наблюдалось образование поверхностных оксидов, которое усиливалось при переходе в область транспассивного растворения, о чем свидетельствует снижение удельной скорости последнего (рис. 7).

*Гальваностатический эксперимент. Обобщенная поляризационная кривая*

На рис. 8 представлены  $\phi$ - $\tau$  зависимости, полученные для растворения азотированной стали (1-й режим ЭХТО, температура насыщения  $650^\circ C$ ) при скорости вращения ВДЭ  $2300$  об/мин. Видно, что в области «допредельного» тока растворение при  $i = 0,2\ A/cm^2$  происходит при постоянном потенциале  $\sim -0,1$  В относительно нас.  $Ag/AgCl$  электрода, то есть отрицательнее равновесного потенциала для реакции (2), а в области диффузионного контроля наблюдаются осцилляции потенциала, частота которых увеличивается со временем, то есть по мере удаления от исходной поверхности анодного растворения и изменения состава слоя (см. рис. 2) (рис. 8). Для наблюдаемого осциляторного процесса при увеличении измеряемого потенциала до величины  $\sim 3,0$  В происходит последующее резкое уменьшение его, сопровождающееся отделением от электродной поверхности черной (углеродсодержащей [2, 11, 12]) пленки.

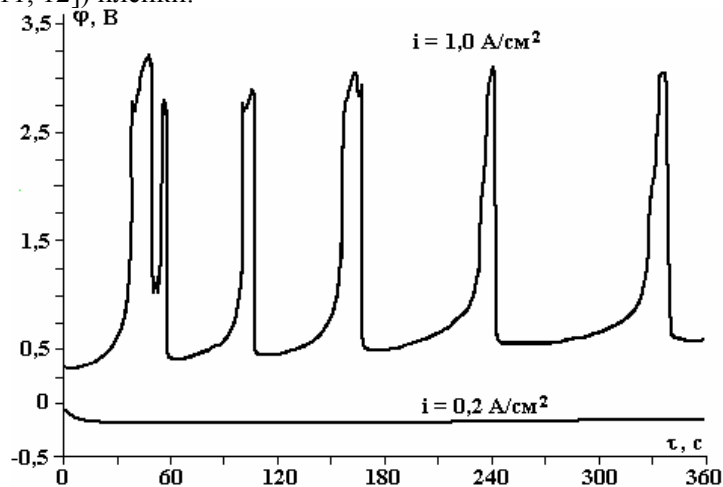
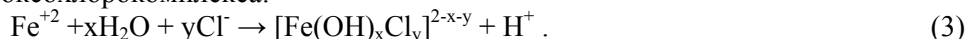


Рис. 8. Временная зависимость потенциала растворения в  $2\ M\ NaCl$  азотированной  $St\ 3$  ( $T=650\ ^\circ C$ ) при различных плотностях тока для дискового электрода, вращающегося при  $2300$  об/мин и  $T=18^\circ C$

Какое-либо заметное влияние термообработки и азотирования на скорость растворения (плотность тока) в области «допредельного» тока (или области анодной активации ионами  $\text{Cl}^-$  по [2]) отсутствует (рис. 9). Аналогичный результат получен в [11]. В то же время в области диффузионного контроля оно значительно (рис. 5).

В области «допредельного» тока скорость растворения азотированной стали может превысить фарадеевскую (рис. 10). Более того, наблюдается явно выраженная зависимость скорости растворения от температуры азотирования (рис. 10), что свидетельствует о наличии возможной химической реакции растворения нитрида в кислой среде (инициируемой анодным растворением в соответствии со схемой (1)). Растворение по схеме (1) предполагает, что имеет место подкисление прианодного слоя с образованием гидроксохлорокомплекса:



Вследствие подкисления приэлектродного слоя по (3) возможна химическая реакция растворения нитрида Fe:



Очевидно, наличие химической реакции (4), протекающей наряду с реакцией (1), будет увеличивать скорость растворения, причем тем в большей степени, чем выше концентрация азота в стали, что и подтверждается результатами, представленными на рис. 10. Температура насыщения и, следовательно, концентрация азота в поверхностном слое влияет на скорость растворения и в транспассивной области (рис. 10).

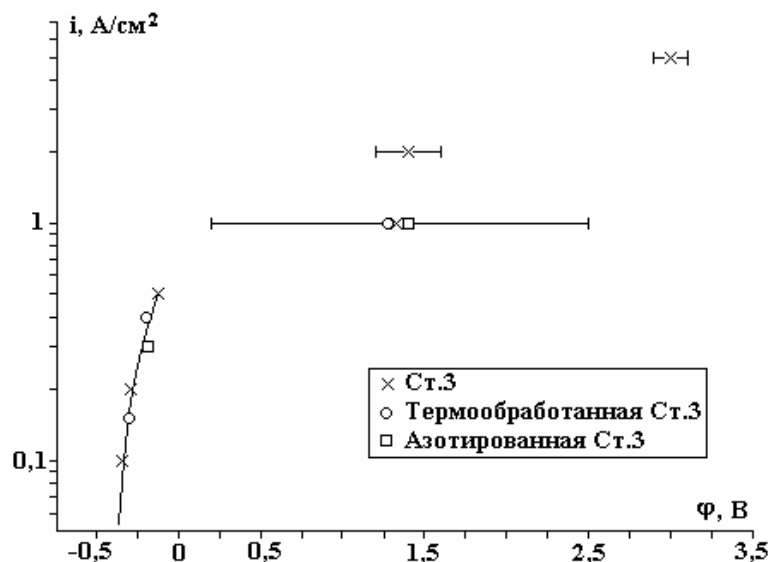


Рис. 9. Обобщенная гальваностатическая поляризационная кривая, полученная в 2 М NaCl при 1000 об/мин,  $T = 18^\circ\text{C}$

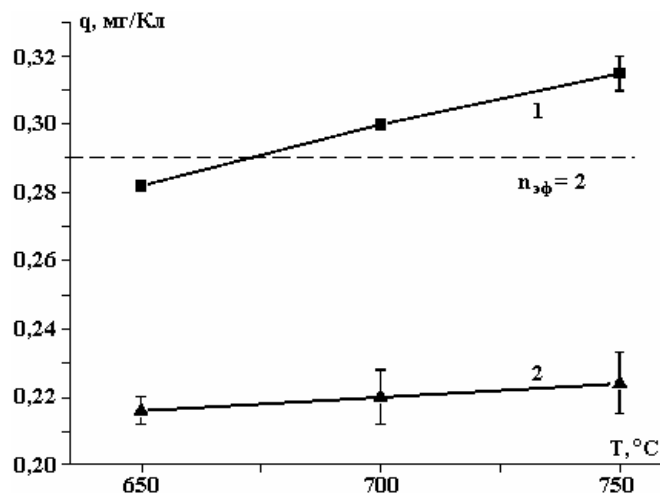


Рис. 10. Влияние температуры азотирования на удельную скорость растворения азотированных сталей в 2 М NaCl при 260 об/мин,  $T = 18^\circ\text{C}$  при растворении в области «допредельного» тока (1) и в транспассивной области ( $5 \text{ A/cm}^2$ ) (2)

*Диффузионная область. Роль скорости перемешивания (потока электролита)*

В области диффузионного контроля скорости растворения термообработка и азотирование в результате ЭХТО существенно влияют на плотность тока пассивации (рис. 5), причем, как следует из рис. 11, увеличение скорости вращения ВДЭ приводит к росту значения токов солевой пассивации, что качественно согласуется с результатами ранее проведенных исследований [1, 2, 4, 8, 9, 11, 12].

Однако более детальное исследование растворения сталей после ЭХТО при потенциостатическом включении при постоянном потенциале  $\varphi = +1,4$  В в широком интервале концентраций хлорида (1М – 6М) и скоростей вращения ВДЭ показало наличие существенных особенностей влияния гидродинамики как на плотность тока растворения, так и на величины скорости съема материала (удельной скорости растворения).

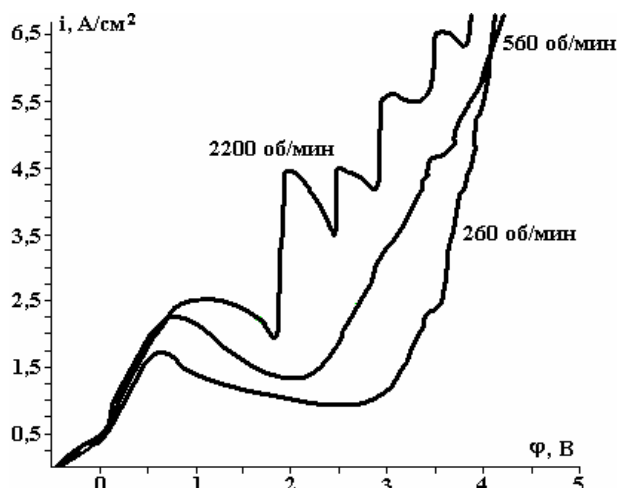


Рис. 11. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения термообработанной Ст 3 в 1 М NaCl при различных скоростях вращения ВДЭ

Удельные скорости растворения  $q$  (мг/Кл) для термообработанной стали и азотированной (при различных скоростях вращения ВДЭ в потенциостатических условиях ( $\varphi = 1,4$  В))

Вид материала	$n$ , об/мин	1 М NaCl	2 М NaCl	6 М NaCl	$q_{ср}$ , мг/Кл
ТО	280	0,260	0,264	0,258	$0,261 \pm 0,002$
	2300	0,281	0,291	0,292	$0,288 \pm 0,004$
АС (750°С)	280	$0,25 \pm 0,01$	-	-	-
	2300	$0,30 \pm 0,02$	-	-	-

Во-первых, значения токов при  $\varphi = 1,4$  В, зафиксированные при начальном растворении ЭХТО (при подготовке поверхности, описанной выше) и через несколько циклов травления одного и того же образца (то есть по мере удаления обрабатываемой поверхности в глубь образца), существенно различаются (рис. 12). Наблюдается увеличение плотности предельного тока почти вдвое после удаление около 100 мкм предварительно обработанной ЭХТО поверхности. Во-вторых, зависимость  $i_{пр}^a$  от времени существенно различна для относительно высоких и низких скоростей вращения ВДЭ (рис. 13). При высоких скоростях перемешивания происходит ярко выраженный осцилляторный процесс, связанный с периодическим удалением с поверхности образца черной углеродсодержащей пленки, с соответствующим скачком тока, за которым следует его снижение (пассивация). Данные, приведенные на рис. 13, получены для 1 М раствора, но менее выраженные аналогичные эффекты влияния гидродинамики наблюдались для всех концентраций растворов, за исключением 6 М раствора. И не только для термообработанных образцов, но и для азотированных. При низких скоростях перемешивания осцилляторный процесс не имел места (рис. 13) как для термообработанных, так и азотированных сталей.

В таблице для АС приведены средние значения серии экспериментов после травления на глубину от ~30 до ~150 мкм. Для ТО сталей приведенные средние значения  $q$  получены при травлении приблизительно на ту же глубину.

Для необработанной стали в области диффузионного контроля удельная скорость растворения равнялась ~0,26 мг/Кл (рис. 7). Близкие величины скоростей растворения наблюдались для термообработанной (ТО) и для азотированной стали (АС) при  $\varphi = const$  в диффузионной области и низких

скоростях вращения ВДЭ (таблица). При высоких скоростях вращения удельная скорость съема материала возрастала во всех случаях (таблица), причем это возрастание находилось за пределами ошибок измерений.

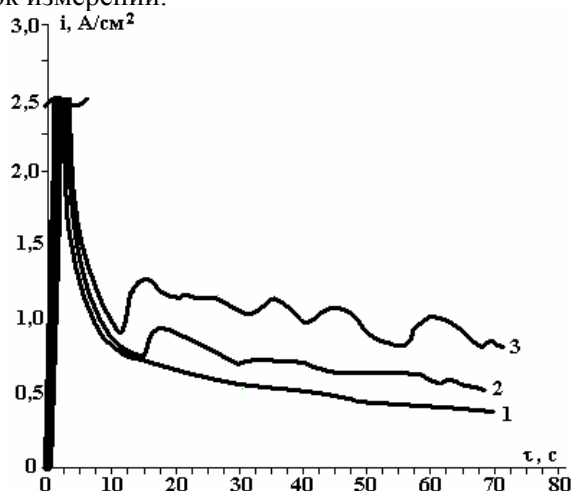


Рис. 12. Кривые зависимости плотности тока растворения азотированной стали ( $T = 750^{\circ}\text{C}$ ) от времени при  $\varphi = +1,4 \text{ В}$  и скорости вращения ВДЭ 260 об/мин в 1 М NaCl после удаления слоя толщиной, мкм: 1 – 40, 2 – 80, 3 – 120

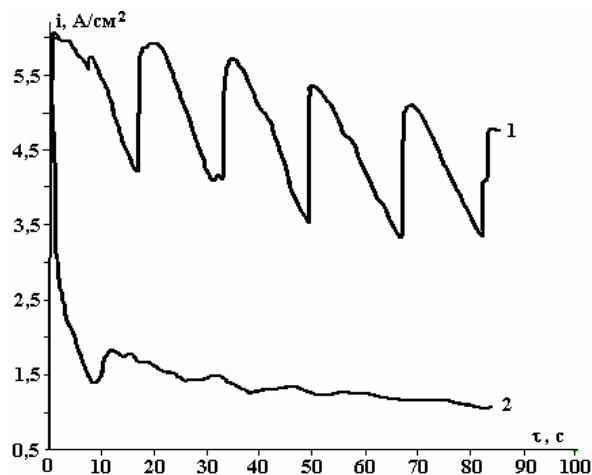


Рис. 13. Кривые зависимости плотности тока растворения термообработанной Ст 3 в 1 М NaCl при  $\varphi = +1,4 \text{ В}$  и скорости вращения ВДЭ 280 об/мин (1) и 2300 об/мин (2),  $T = \dots^{\circ}\text{C}$

Установлено, что величины диффузионных токов для ТО сталей не могут быть скорректированы только с учетом зависимости  $i_{\text{пр}}^a = K\sqrt{\omega}$  с постоянным значением  $K$  (рис. 6). В этом случае они «расслаиваются», причем значения  $K$  меньше для низких скоростей перемешивания, то есть при отсутствии осцилляционного процесса.

Более подробный анализ полученных зависимостей (рис. 6) показывает, что величина  $K$  зависит не только от скорости перемешивания, но и от глубины травления (так же как и для азотированных образцов). Действительно, значения  $i_{\text{пр}}^a$  для условий, отмеченных как 5 и 6 на рис. 6, отличаются от тех, что обозначены как 7 и 8. Последние получены на «свежеобработанных ЭХТО» образцах, а другие на ТО образцах, на которых значительная часть поверхностного слоя удалена электрохимическим травлением и механической полировкой. Видно, что удаление значительной части поверхностного слоя приводит к росту  $i_{\text{пр}}^a$  при постоянной скорости вращения для заданной концентрации хлорид-иона в растворе.

Важно отметить, что в тех случаях, когда наблюдается осцилляционный процесс, даже при низких скоростях вращения величина  $i_{\text{пр}}^a$  возрастает (рис. 6, опыт для 2 М NaCl ТО образца при 280 об/мин).

При обработке в осцилляционном режиме (высокая скорость перемешивания) после растворения наблюдается пористая поверхность, а при низких скоростях вращения пористость отсутствует (рис. 14).

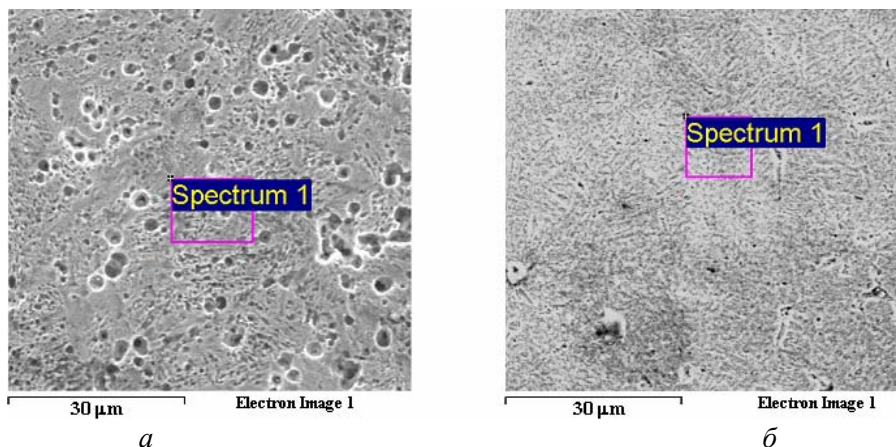


Рис. 14. Микрофотографии (SEM) поверхности ТО образца после анодного растворения в 1 М NaCl в режиме осцилляционного процесса (2300 об/мин) (а) и низких (280 об/мин) скоростях вращения ВДЭ (б)



Совокупность всех экспериментальных данных позволяет предположить, что причиной наблюдаемых эффектов являются селективность растворения различных фазовых составляющих (в частности, феррита и цементита) при высоких скоростях перемешивания и удаление (дезинтеграция) части слоя вследствие высоких касательных напряжений при интенсивной гидродинамике.

При относительно низкоинтенсивных процессах поверхностная солевая пленка полностью покрывает электродную поверхность, вследствие чего скорость растворения снижается, так как растворение происходит только через солевую пленку.

В таких случаях возможны аномальные зависимости диффузионных токов от скорости вращения ВДЭ (см., например, [13]), что и имеет место в описанных выше экспериментах. Подтверждением дезинтеграции части материалов в условиях осцилляторного процесса является рост удельной скорости растворения при интенсивной гидродинамике, чего не наблюдается в области «допредельных» токов.

Элементный анализ поверхности после растворения показал существенные различия при растворении в режиме осцилляторного процесса и низких скоростях вращения. Если исходная поверхность термообработанной Ст3 состояла из оксида Fe(III) с примесью цементита ( $Fe_3C$ ), то после растворения в режиме осцилляторного процесса (рис. 14,а) элементный анализ показал наличие в поверхностном слое только цементита ( $76,7 \pm 1,0\%$  (ат.) Fe +  $23,3 \pm 1,0\%$  (ат.) C), что близко к стехиометрическому для  $Fe_3C$ . Очевидно, в этом режиме происходит накопление в поверхностном слое цементита, который периодически удаляется потоком электролита с поверхности.

В отличие от этого при растворении в области малых скоростей вращения (при более низких значениях плотности диффузионного тока (рис. 6, рис. 14,б), несмотря на рост концентрации углерода и железа, в поверхностном слое присутствует оксид хотя и в меньшей концентрации ( $-12,8\%$  (ат.) кислорода по сравнению с  $\sim 67\%$  (ат.) в исходной поверхности после термообработки).

#### Транспассивное растворение

На рис. 15 представлена зависимость удельной скорости растворения от плотности тока как для термообработанной, так и азотированной стали при максимальной использованной скорости вращения ВДЭ. Наблюдается снижение скорости растворения при росте плотности тока, что обусловлено окислением поверхности. Данные элементного анализа подтверждают этот вывод. На рис. 16 показаны точки измерения элементного состава. Несмотря на различную морфологию поверхностей, для которых проводились измерения, состав поверхности был практически одинаков. В ее состав, помимо C и Fe, входил кислород в очень высокой концентрации ( $45 \pm 3\%$  ат.). Очевидно, что снижение скорости растворения при увеличении плотности тока (рис. 15) обусловлено увеличением окисленности поверхности.

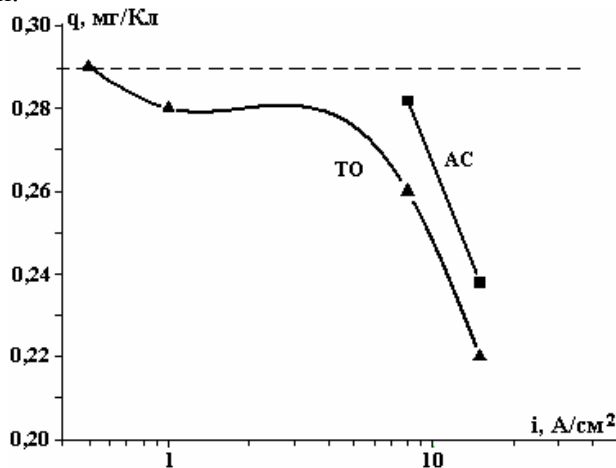


Рис. 15. Влияние плотности тока на удельную скорость растворения термообработанной и азотированной ( $T=750^\circ C$ ) Ст 3 при растворении в 2М NaCl при 2300 об/мин. Пунктиром показана удельная скорость растворения для этих условий в диффузионной области

Следует отметить, что если до плотностей тока  $\sim 8$  А/см<sup>2</sup> разница в скоростях растворения при различных гидродинамических режимах сохранялась такой же, как и в диффузионной области, то при более высоких ( $15$  А/см<sup>2</sup>) она отсутствовала. Очевидно, что при высоких плотностях тока в транспассивной области определяющую роль в формировании поверхностного слоя играют его окисление и селективность растворения, приводящие к дезинтеграции углеродсодержащих пленок, подавляясь.

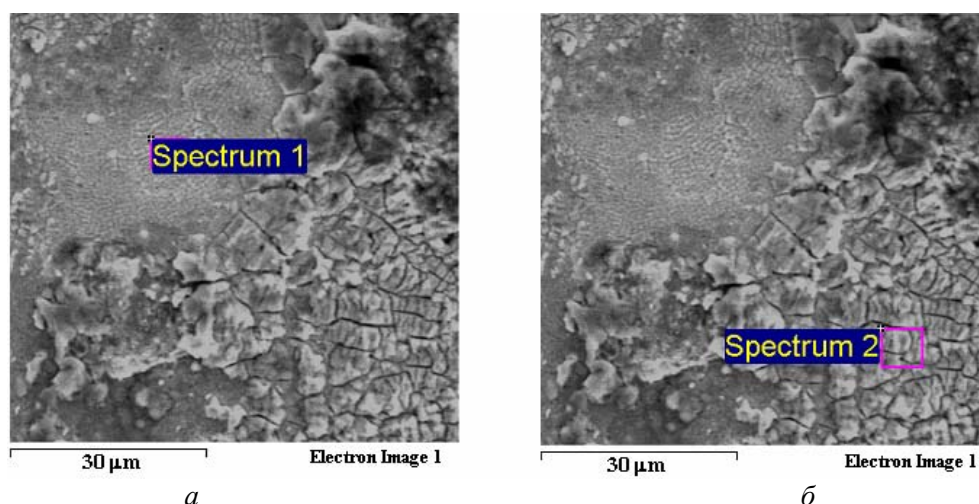


Рис.16. Морфология (SEM) поверхности после растворения азотированной стали ( $T=650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в 2М NaCl при  $5\text{ A}/\text{см}^2$  и скорости вращения ВДЭ 2300 об/мин. Пояснения в тексте

Сравнение удельных скоростей растворения нетермообработанной Ст3 и подвергнутой ЭХТО показывает, что в области транспассивного растворения они близки (рис. 7, рис. 15). При этом, видимо, вследствие возможной химической реакции растворения нитрида, она выше для азотированной стали.

#### Заключение

Проведенный сравнительный анализ процессов анодного растворения стали после ЭХТО в различных областях потенциалов (плотностей тока) показывает, что в области анодно-анионной активации («допредельных» токов), а также транспассивного растворения различия в скоростях растворения необработанной стали и термообработанной (азотированной) незначительны. Исключение составляет незначительное увеличение скорости съема металла для азотированной стали по сравнению с необработанной и термообработанной, вызванное дополнительной химической реакцией растворения нитрида, инициируемой анодным растворением железа (феррита).

Существенное различие наблюдается в области диффузионного контроля скорости реакции. Оно вызвано селективным растворением различных фазовых составляющих и частичной дезинтеграцией поверхностного слоя при интенсивных гидродинамических режимах обработки. В рассматриваемой области потенциалов (плотностей тока) гидродинамический режим обработки играет двойную роль. С одной стороны, он обеспечивает удаление растворимых продуктов обработки и определяет тем самым токи солевой пассивации (анодные предельные токи), а с другой (при интенсивных гидродинамических режимах) – приводит к частичной дезинтеграции углеродсодержащих поверхностных слоев, образованных вследствие селективности растворения различных фазовых составляющих (цементита, феррита) поверхности. Подобного эффекта не наблюдается при относительно низких интенсивностях гидродинамических потоков, поскольку в этом случае образующаяся солевая пленка полностью покрывает электродную поверхность и растворение происходит через нее.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Давыдов А.Д., Козак Е. Высокоскоростное электрохимическое формообразование. М.: Наука, 1990.
3. Петров Ю.Н., Мочалова Г.Л. Влияние микроструктуры стали 40 и У 10 на чистоту поверхности и скорость съема металла при размерной электрохимической обработке // Электронная обработка материалов. 1968. № 1. С. 15–17.
4. Зайдман Г.Н., Петров Ю.Н. Формообразование при электрохимической размерной обработке металлов. Кишинев: Штиинца, 1990.
5. Белкин П.Н. Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов. М., Мир, 2005.
6. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981.
7. Dikusar A.I., Ivanenkov I.A., Saushkin B.P., Silkin S.A., Yushchenko S.P. High-Speed Anodic Dissolution of Heat-Resistant Chrome-Nikel Alloys Containig Tungsten and Rhenium. I Chloride Solutions // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2007. V. 43. № 1. P. 1–10.

8. Kuo H.C., Landolt D. On the Role Mass of Transport in High Rate Dissolution of Iron in Concentrated Chloride Media // *Electrochim. Acta*. 1975. V. 20. № 5. P. 393.
9. Давыдов А.Д., Кабанов Б.Н., Кащеев В.Д., Мирзоев Р.А., Ненашев В.А. Анодное растворение никеля в перемешиваемых растворах применительно к размерной электрохимической обработке // *Физика и химия обработки материалов*. 1972. № 4. С. 139.
10. Киргинцев А.И., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. Л.: Химия, 1972.
11. Давыдов А.Д., Каримов А.Х., Вороненко Л.М. Влияние структуры сталей на их анодное растворение // *Электронная обработка материалов*. 1974. № 4. С. 19–23.
12. Спицын И.А., Давыдов А.Д., Батищев А.Н. Анодная обработка чугунов в растворах хлористого железа при электрохимическом проточном железнении // *Электронная обработка материалов*. 1984. № 5. С. 32–36.
13. Дикусар А.И., Редкозубова О.О., Юценко С.П., Яхова Е.А. Анализ влияния макроскопической неоднородности на скорость анодного растворения железа армко в области смешанной кинетики // *Электрохимия*. 2002. Т. 38. № 6. С. 712–718.

*Поступила 19.05.08*

### **Summary**

High rate (up to 15 A/sm<sup>2</sup>) anodic dissolution of Ст3 steel in chloride solutions (1–6 M NaCl) was investigated after its electrochimico-thermal treatment (nitriding and thermal treatment). Various potential ranges (or current density ranges) can be emphasized: region of anodic anion activation (sublimiting currents), diffusion limitation area (caused by salt passivation) and transpassive dissolution region. It is shown, that heat treatment influence is the most essential in the region of salt passivation (or limiting current region). The double role of hydrodynamics is revealed during dissolution under these conditions: influence on ion mass transfer rate in solution and on removal of the hard carbon-bearing products produced as a result of selective dissolution of components of nitrided steel. It is shown, that in sublimiting currents and transpassive dissolution ranges specific dissolution rate depends on the nitrogen content of studied steel.

---