

## ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ В НИТРАТНОМ РАСТВОРЕ ПРИ ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ

Е.В. Ликризон, Г.К. Дикусар, С.А. Силкин, А.И. Дикусар

Евгений Викторович Ликризон, Галина Кирилловна Дикусар

Кафедра автоматизированных технологий и промышленных комплексов, Инженерно-технический институт, Приднестровский университет им. Т.Г. Шевченко, ул. 25 Октября, 107, Тирасполь, Молдова, MD-3300

E-mail: humanth@mail.ru, dikusargk@gmail.com

Сергей Андрисович Силкин (ORCID 0000-0002-3915-642X)\*

Кафедра химии, Костромской государственной университет, ул. Дзержинского, 17, Кострома, Российская Федерация, 156005

E-mail: longamin@mail.ru\*

Александр Иванович Дикусар

Кафедра автоматизированных технологий и промышленных комплексов, Инженерно-технический институт, Приднестровский университет им. Т.Г. Шевченко, ул. 25 Октября, 107, Тирасполь, Молдова, MD-3300

Лаборатория электрофизической и электрохимической обработки материалов им. Б.Р. Лазаренко, Институт прикладной физики АН Молдовы, ул. Академическая, 5, Кишинев, Молдова, MD 2028

E-mail: aidikusar@gmail.com

*Показано, что высокоскоростное анодное растворение хромоникелевой стали X18Ni10 (Cr18Ni10) в концентрированном нитратном растворе происходит с участием анодной оксидной пленки (АОП). Механизм образования пленки отвечает процессу переноса заряда, а механизм растворения является чисто химическим. Условие постоянства толщины пленки достигается вследствие равенства скоростей этих двух процессов (электрохимического образования пленки и ее химического растворения) и реализуется в импульсных условиях до достижения на границе пленка - раствор температуры кипения электролита. При возникновении термокинетической неустойчивости анодной оксидной пленки на границе пленка-раствор при температурах поверхности, превышающих температуру кипения электролита, наблюдается взаимодействие растворяющейся поверхности сплава, свободной от пленки, с раствором (электролитом). Скорость растворения в этом случае может превышать фарадеевскую (аномальное анодное растворение) в результате разрушения пленки, образовавшейся под воздействием протекающего тока. Наличие барьерной пленки на границе металл-пленка является причиной того, что изменение температуры поверхности и скорости растворения достигается только изменением условий теплообмена металлической поверхности; пористая часть пленки, контактирующая с раствором, является "теплотвором" (лимитирует отвод тепла в сторону электролита), вследствие чего изменение скорости потока электролита не влияет на температуру поверхности. На основании результатов расчета тепловых потоков проведена оценка влияния температуры поверхности металла в контакте с воздухом (внешняя часть поверхности растворяющегося металла) на коэффициент теплоотдачи при естественной конвекции и вращении со скоростью 1000 об/мин электрода, а также отношение соответствующих тепловых потоков. Увеличение конвективного теплоотвода при вращении приводит к снижению температуры в зоне анодной обработки и, как следствие, снижению скорости растворения.*

**Ключевые слова:** анодное растворение, анодная окисная пленка, электрохимическая размерная обработка, термокинетическая неустойчивость, хромоникелевые стали

## HIGH-SPEED ANODIC DISSOLUTION OF CHROMIUM-NICKEL STEEL IN A NITRATE SOLUTION WITH THERMOKINETIC INSTABILITY OF THE OXIDE FILM

E.V. Likrizon, G.K. Dikusar, S.A. Silkin, A.I. Dikusar

Evgeny V. Likrizon, Galina K. Dikusar

Department of Automated Technologies and Industrial Complexes, Engineering and Technical Institute, Pridnestrovian University named after T.G. Shevchenko, 25 Oktyabrya st., 107, Tiraspol, MD-3300, Moldova  
E-mail: humanth@mail.ru, dikusargk@gmail.com

Sergey A. Silkin (ORCID 0000-0002-3915-642X)\*

Department of Chemistry, Kostroma State University, Dzerzhinskiy st., 17, Kostroma, 156005, Russia  
E-mail: longamin@mail.ru\*

Alexander I. Dikusar

Department of Automated Technologies and Industrial Complexes, Engineering and Technical Institute, Pridnestrovian University named after T.G. Shevchenko, 25 Oktyabrya st., 107, Tiraspol, MD-3300, Moldova  
Laboratory of Electrophysical and Electrochemical Processing of Materials named after B.R. Lazarenko, Institute of Applied Physics of the Academy of Sciences of Moldova, Academicheskaya st., 5, Chisinau, MD 2028, Moldova  
E-mail: aidikusar@gmail.com

*It is shown that high-speed anodic dissolution of Kh18Ni10 chromium-nickel steel (Cr18Ni10) in a concentrated nitrate solution occurs through an anode oxide film (AOP), the formation of which is carried out as a result of charge transfer, and the dissolution is chemically. The condition of constant film thickness is achieved due to the equality of the rates of these two processes (electrochemical formation of the film and its chemical dissolution) and is realized under pulsed conditions until the boiling point of the electrolyte is reached at the film-solution interface. When thermokinetic instability of the anodic oxide film occurs at the film-solution interface at surface temperatures exceeding the boiling point of the electrolyte, the interaction of the dissolving surface of the alloy free of the film with the solution (electrolyte) is observed. The dissolution rate in this case may exceed the Faraday rate (anomalous anodic dissolution) as a result of the destruction of the film, for the formation of which the leaked charge was spent. The presence of a barrier film at the metal-film interface is the reason that the change in the surface temperature and dissolution rate is achieved only by changing the heat transfer conditions of the metal surface. The porous part of the film in contact with the solution is a "heat seal" (limits the heat removal towards the electrolyte), as a result of which a change in the electrolyte flow rate does not affect the surface temperature. Based on the results of calculating heat fluxes, the influence of the temperature of the metal surface in contact with air (the outer part of the surface of the dissolving metal) on the heat transfer coefficient during natural convection and rotation at a speed of 1000 rpm of the electrode was estimated, as well as the ratio of the corresponding heat fluxes. An increase in convective heat removal during rotation leads to a decrease in temperature in the anode treatment zone and, as a consequence, to a decrease in the dissolution rate.*

**Key words:** anodic dissolution, anodic oxide film, electrochemical dimensional processing, thermokinetic instability, chromium-nickel steels

### Для цитирования:

Ликризон Е.В., Дикусар Г.К., Силкин С.А., Дикусар А.И. Высокоскоростное анодное растворение хромоникелевой стали в нитратном растворе при термокинетической неустойчивости оксидной пленки. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 8. С. 77–84. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6614.

### For citation:

Likrizon E.V., Dikusar G.K., Silkin S.A., Dikusar A.I. High-speed anodic dissolution of chromium-nickel steel in a nitrate solution with thermokinetic instability of the oxide film. *ChemChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 8. P. 77–84. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6614.

## ВВЕДЕНИЕ

Процессы анодного растворения, протекающие при значительном удалении от состояния термодинамического равновесия, лежат в основе ряда современных технологий. К ним относятся, например, электрохимическая размерная обработка (ЭХРО) [1-12], в том числе, импульсная [6-12], а также различные варианты электрохимико-термической обработки, включающие плазменно-электролитическое насыщение (углеродом, азотом, бором и др.) и плазменно-электролитическое полирование [13-15]. Несмотря на существенные различия в механизмах этих процессов, а также технологиях их реализации, они имеют ряд общих черт, существенно отличающих их от других процессов, лежащих в основе анодных электрохимических технологий [16]. Это, во-первых, прохождение процесса через стадию пассивной анодной окисной пленки полупроводниковой природы (АОП), образование которой происходит вследствие электрохимического процесса, а растворение – химического [16]. При высоких плотностях тока (как, например, при ЭХРО) имеет место “ускоренное полем анодное растворение” [16]. Второй особенностью, объединяющей эти процессы, является определяющая роль температуры поверхности [17]. Более того, иногда эти процессы классифицируют как электрохимико-термические [13-15].

Настоящая работа посвящена анодному растворению хромоникелевой стали в электролите, обычно используемом в процессах ЭХРО – концентрированном растворе нитрата натрия в широкой области плотностей тока (0,1 до 100 /см<sup>2</sup>). Она является продолжением работ [17, 18], посвященных влиянию поверхностной температуры на скорость анодного растворения при высоких плотностях, как импульсного, так и постоянного тока. В [17] результаты экспериментальной работы исследования скорости анодного растворения хромоникелевых сталей [18] были проанализированы и обобщены на основе гипотезы об определяющей роли анодного растворения через стадию АОП полупроводниковой природы [16, 19, 20] и ее разрушения при определенных условиях вследствие термокинетической неустойчивости (теплового взрыва) [17].

Следует подчеркнуть, что модель пассивности (т.н. Point Defect Model, PDM) была развита применительно к процессам коррозии [19, 20] и, строго говоря, прямого отношения к процессам высокоскоростного анодного растворения не имеет. Однако, еще в 80-х годах прошлого века в ряде работ и, в частности, ивановской электрохимической школы [21, 22], было обращено внимание на роль

пленок полупроводниковой природы применительно к процессам, протекающим при ЭХРО. Более того, была показана взаимосвязь между природой этих пленок и показателями ЭХРО.

В [18, 23] контроль скорости анодного растворения в единицах потери массы на единицу величины прошедшего заряда ( $\eta_C$ , мг/Кл) осуществлялся с использованием как неподвижного дискового электрода (НДЭ) с малым межэлектродным зазором (МЭЗ) 0,2 мм, обтекаемого потоком электролита со скоростью 6 м/с, так и вращающегося со скоростью 1000 об/мин (ВДЭ). Было показано, что при использовании ВДЭ при фиксированной плотности тока величина  $\eta_C$  снижалась, что объяснено снижением температуры поверхности. Оценочные расчеты поверхностной температуры не противоречили этой гипотезе. С целью более обоснованного объяснения полученных результатов в настоящей работе представлены результаты измерения  $\eta_C$  при изменении также и скорости набегающего потока (6,0-16 м/с). Предполагалось, что более широкое варьирование гидродинамических условий, определяющих температуру поверхности, позволит получить новые результаты относительно механизма процессов высокоскоростного анодного растворения.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Анодное растворение стали X18H10 (Cr18Ni10) осуществляли в концентрированном растворе NaNO<sub>3</sub> (230 г/л) в импульсно-гальваностатическом режиме прямоугольными импульсами тока длительностью 20 мкс скважностью 10-2,  $d_c = 10-50\%$  при изменении плотности импульсного тока от 0,1 до 100 А/см<sup>2</sup>, а также при использовании постоянного тока плотностью от 0,1 до 50 А/см<sup>2</sup>. Достижение в эксперименте столь высоких плотностей тока было возможно вследствие использования электродного устройства (рис. 1) с малым межэлектродным зазором (МЭЗ) и обтекания анода с линейной скоростью потока ( $v$ ) от 6,0 до 16 м/с. Анодному растворению подвергался как неподвижный дисковый электрод (НДЭ) из стали, диаметром 3 мм, так и вращающийся (ВДЭ) со скоростью 1000 об/мин. Собственно электрод был торцом вращающегося (неподвижного) цилиндра, с одной стороны контактирующего с воздухом, а с другой – обтекаемого потоком электролита (рис. 1).

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

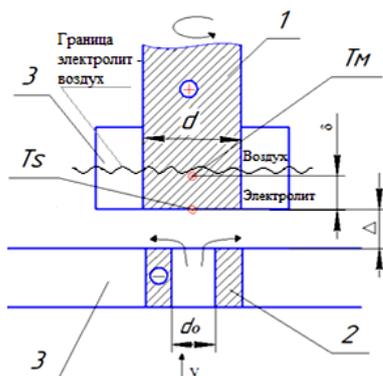


Рис. 1. Схема электродного узла, включающего анод (1), катод (2), изоляцию катода и анода (3)

Fig. 1. Diagram of the electrode assembly, including the anode (1), cathode (2), cathode and anode insulation (3)

Катод из меди диаметром 3 мм находился на расстоянии  $\Delta$  от анода (начальная величина МЭЭ 0,2 мм). Обтекание потока электролитом происходило через круглое отверстие в катоде диаметром 1,5 мм. Вышеописанное электродное устройство использовано ранее в [17, 18, 23] с той лишь разницей, что в настоящей работе использованы различные скорости обтекания растворяющейся поверхности. Также, похожий ВДЭ (но без подачи электролита снизу) был применен в [24] для изучения процессов электрохимической полировки. Как показано в [17], при достаточно высоких плотностях постоянного тока растворение проходило в режиме термокинетической неустойчивости (теплового взрыва).

Величину  $\eta C$  определяли экспериментально измерением потери массы при фиксированном количестве пропущенного заряда. Время эксперимента подбиралось таким, чтобы величина потери массы находилась в пределах 30-40 мг. Расчетная величина электрохимического эквивалента сплава составила 0,164 мг/Кл при растворении компонентов сплава в высшей степени окисления и 0,26 мг/Кл при ионизации в низшей степени окисления.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Скорость анодного растворения определяется законом Фарадея

$$V_i = \eta C i / \rho,$$

где  $V_i$  – линейная скорость анодного растворения, скорость перемещения границы электрод-раствор при растворении (мм/мин),  $i$  – плотность тока ( $A/cm^2$ ),  $\rho$  – плотность металла (сплава),  $C$  – электрохимический эквивалент сплава (мг/Кл, г/Ач),  $\eta$  – выход по току. При импульсно-гальваностатическом растворении используется  $i_{avg}$  (средняя плотность тока, равная отношению плотности тока в импульсе ( $i_p$ ) к скважности  $s$  ( $i_p/s$ )).

На рис. 2 приведены экспериментально измеренные значения  $\eta C$ , как при использовании постоянного тока, так и импульсного при  $s = 10$  (для импульсного тока приведены значения  $i_p$ ). Видно, что в импульсных условиях скорость растворения существенно ниже, чем при использовании постоянного тока. Например, если при плотности тока в импульсе  $100 A/cm^2$  и скважности 10, что соответствует средней плотности тока  $10 A/cm^2$ ,  $\eta C$  равна 0,17 мг/Кл, то при той же плотности постоянного тока она в 1,5 и более раз выше (рис. 2). Учитывая также значительную разницу в значениях  $\eta C$  для НДЭ и ВДЭ, можно утверждать, что одной из причин является разница в достигаемых температурах поверхности. С другой стороны, ни в условиях растворения постоянным током, ни импульсным, изменение скорости обтекания не влияет на измеряемую величину потери массы, отнесенную к единице пропущенного заряда.

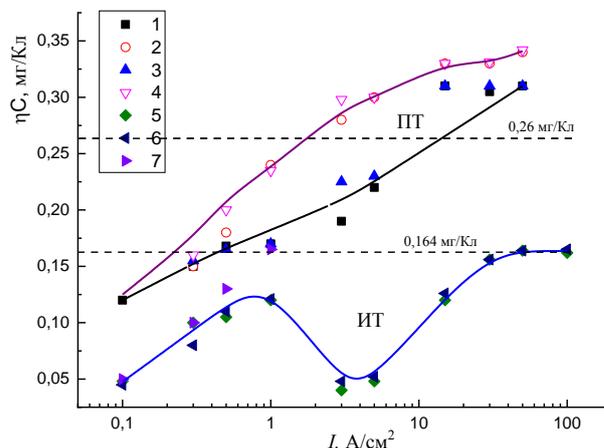


Рис. 2. Влияние плотности постоянного тока (ПТ) и импульсного (ИТ) скважностью  $s = 10$  на  $\eta C$  при обтекании ВДЭ (1,3,5,6) и НДЭ (2,4,7) со скоростью набегающего потока 6м/с (1,2,5) и 16 м/с (3,4,6,7)

Fig. 2. The effect of the density of direct current (DC) and pulse (PC) with a duty cycle  $s = 10$  on  $\eta C$  when flowing around RDE (1,3,5,6) and NDE (2,4,7) with an incoming flow velocity of 6 m/s (1,2,5) and 16 m/s (3,4,6,7)

Понять причину столь необычных результатов можно, только приняв во внимание современную теорию пассивности (транспассивного растворения) [19]. Применительно к рассматриваемой электрохимической системе (хромоникелевая сталь – нитратный раствор) структура соответствующей пассивной пленки может быть представлена, как PDM-II (рис. 3).

В соответствии с этой моделью, барьерная пленка, вносящая основной вклад в сопротивление переносу, находится на границе металл-пленка. При этом контакт с электролитом осуществляется через пористый слой этой пленки (рис.3). Кинетика

роста пленки толщиной  $L$  определяется соотношением [19]:

$$dL/dt = ae^{-bL} - V, \quad (1)$$

где  $V$  – скорость ее растворения, а  $a$  и  $b$  эмпирические коэффициенты.

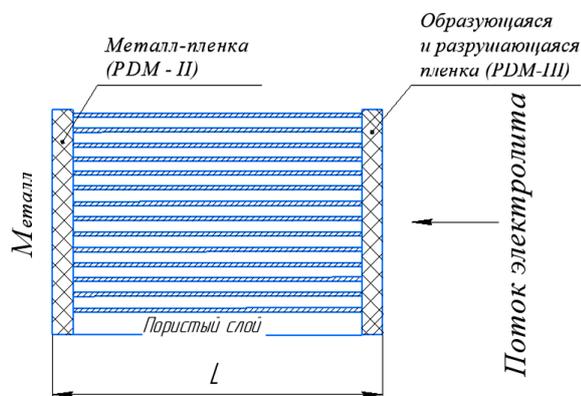
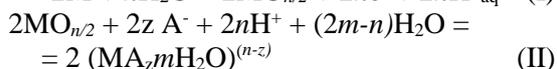
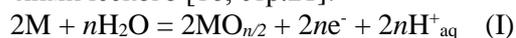
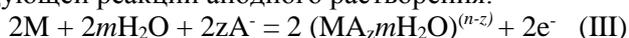


Рис. 3. Структура пассивной пленки  
Fig. 3. Structure of the passive film

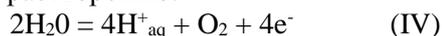
В переводе на язык соответствующих реакций это означает, что рост пленки осуществляется вследствие электрохимического процесса, а растворение – химического [16, стр.21]:



Поскольку скорость реакции (II) зависит от температуры, при росте температуры увеличивается  $V$ , т.е. снижается толщина пленки, но уменьшение  $L$  в соответствии с (II) приводит к увеличению скорости ее роста, вследствие чего устанавливается определенная стационарная толщина  $L_{ss}$ . Но реакция (I) приводит не к потере массы (анодному растворению), а в отличие от (II), к ее увеличению. Суммирование же реакций (I) и (II) приводит к следующей реакции анодного растворения:



Оксидная пленка, образующаяся по реакции (I), полупроводниковая, обладающая, как электронной, так и дырочной проводимостью. В случае электронной ее проводимости в водном растворе должна проходить реакция окисления, не приводящая к анодному растворению:



Наличие на поверхности в процессе растворения при фиксированной температуре пленки постоянной толщины  $L_{ss}$  при условии ее дырочной проводимости приводит к 100% выходу по току растворения сплава при условии ионизации компонентов сплава в высшей степени окисления (рис. 2). Кажется очевидным, что снижение эксперимен-

тально регистрируемых значений  $\eta C$  при определенных условиях обусловлено значительной долей электронной проводимости пленки (рис. 2).

Как показано на основе экспериментов, описанных в [17, 18], в импульсных условиях, вплоть до  $s = 2$  ( $dc = 50\%$ ), на электродной поверхности не достигалась температура, равная температуре кипения электролита. Превышение температуры кипения приводило к изменению структуры пассивной пленки. В [19, 20] отмечалось, что в этом случае происходило “запечатывание” границы пленка – раствор (рис. 3), и пленка приобретала структуру, которую можно описать с привлечением модели PDM-III. Наличие барьерного слоя на границе пленка-раствор приводило к ее интенсивному нагреву и периодическому разрушению пленки вследствие термокинетической неустойчивости (теплового взрыва) [17]. Разрушение пленки приводило к иному механизму ее функционирования, отличному от описываемого уравнением (1). Определяющую роль при этом играла скорость химической реакции. Благодаря высокой ее скорости, имело место взаимодействие компонентов раствора уже не с пленкой (реакция (II)), а непосредственно с поверхностью металла, свободной от пленки, вследствие чего выход по току не только достигал 100% в расчете на низшую степень окисления, но и превышал это значение (рис. 2). Достижение аномально высокой скорости анодного растворения объясняется тем, что химическая реакция (II) протекала не с пленкой, а частично с поверхностью, свободной от пленки.

Однако все перечисленные факты не дают ответа на вопрос о природе влияния на  $\eta C$  вращения и отсутствия влияния потока электролита. Ответ можно получить на основе расчетов теплоотдачи от вращающегося в воздухе (неподвижного) цилиндра из стали, торец которого подвергается анодному растворению, поскольку именно тыльная часть образца находилась в контакте с воздухом (рис. 1).

Соответствующие оценки проводили расчетом теплоотдачи при естественной конвекции от боковой поверхности вертикального цилиндра (случай НДЭ) по уравнению:

$$Nu = cRa^m \quad (2)$$

для  $10 < Ra < 10^8$  и  $c = 0,76$ ,  $m = 0,25$ , где  $Nu = al/\lambda$  (критерий Нуссельта,  $a$  – коэффициент теплоотдачи, Вт/м<sup>2</sup>К,  $l$  – характерный линейный размер (высота цилиндра), м,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности, Вт/м К),  $Ra = GrPr$  ( $Ra$  – критерий Рэлея,  $Gr$  – критерий Грасгофа,  $Pr$  – критерий Прандля,

$Gr = g\beta\Delta T^3/\nu^2$ ,  $g$  – ускорение силы тяжести,  $\beta$  – коэффициент термического расширения воздуха,  $K^{-1}$ ,  $\Delta T$  – разница температур поверхности теплообмена и теплоносителя (воздуха),  $K$ ,  $\nu$  – коэффициент кинематической вязкости,  $m^2\cdot s^{-1}$ ,  $Pr = \nu/\alpha$  (критерий Прандтля,  $\alpha$  – коэффициент температуропроводности,  $m^2\cdot s^{-1}$ ).

Для условий описываемых экспериментов  $l = 4$  см, температура воздуха  $20$  °С, использованы теплофизические свойства воздуха при этой температуре. При расчетах температуру стенки цилиндра изменяли от  $25$  до  $100$  °С. В этих условиях число Грасгофа изменялось от  $1,4 \cdot 10^5$  до  $70 \cdot 10^5$ ,  $Pr \sim 0,71$ . Зависимость рассчитанных коэффициентов теплоотдачи от температуры поверхности цилиндра представлена на рис. 4.

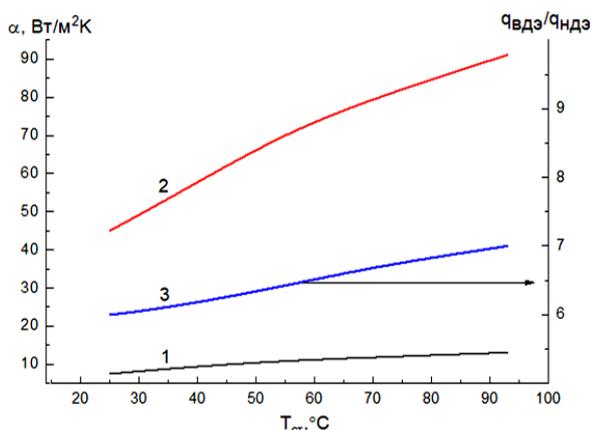


Рис.4. Влияние температуры поверхности цилиндра в контакте с воздухом на коэффициент теплоотдачи при естественной конвекции (НДЭ) (1), вращении со скоростью 1000 об/мин (ВДЭ) (2) и отношении соответствующих тепловых потоков (3)

Fig.4. Influence of the cylinder surface temperature in contact with air on the heat transfer coefficient during natural convection (NDE) (1), rotation at a speed of 1000 rpm (RDE) (2) and the ratio of the corresponding heat fluxes (3)

Для расчета теплоотдачи от вращающегося со скоростью 1000 об/мин цилиндрического электрода использовали критериальное уравнение (3), учитывающее как естественную, так и вынужденную конвекцию:

$$Nu = 0,095 (2Re^2 + Gr)^{0,35}, \quad (3)$$

где  $Re = vd/\nu$  – критерий Рейнольдса,  $v$  – линейная скорость вращения цилиндра  $m\cdot s^{-1}$ ,  $d$  – диаметр цилиндра,  $3 \cdot 10^{-3}m$ . Использование именно этой формулы было обусловлено низким значением критерия  $Re$  (65).

Рассчитанные по (3) коэффициенты теплоотдачи для различных температур поверхности цилиндра представлены на рис.4. На основе полученных значений  $\alpha$  рассчитывали плотности тепловых потоков соответственно для НДЭ и ВДЭ:

$$q = \alpha (T_{ст} - T_0), \quad (4)$$

где  $T_{ст}$  – температура поверхности цилиндра.

Из сравнения соответствующих тепловых потоков  $q_{ВДЭ}/q_{НДЭ}$  (рис. 4) видно, что тепловой поток при вращении в 6-7 раз превышает тепловой поток от неподвижной поверхности, что не может не сказаться на температуре в зоне растворения. Ее снижение при использовании ВДЭ приводит снижению  $\eta C$  (рис. 2).

Тот факт, что именно влияние вращения приводит к снижению  $\eta C$ , однозначно свидетельствует в пользу модели пленки, представленной на рис. 3. Снижение температуры поверхности вследствие увеличения теплоотдачи и отсутствие влияния на температуру поверхности (температуру барьерного слоя) потока электролита из-за наличия пористого слоя на границе с раствором, выполняющего функцию “теплового затвора”, является причиной наблюдаемых зависимостей  $\eta C$  от гидродинамических условий растворения.

При достижении температуры кипения раствора, образования и разрушения вследствие термокинетической неустойчивости пленки на границе с раствором ситуация кардинально меняется. Определяющую роль начинает играть химическая реакция взаимодействия поверхности, свободной от пассивной пленки, с компонентами электролита, нарушаются условия существования пленки стационарной толщины  $L_{ss}$ , определяемые (1). Следствием является рост  $\eta C$  вплоть до значений, превышающих стопроцентный выход по току в расчете на низшую степень окисления компонентов сплава, что может быть объяснено химическим взаимодействием растворяющейся поверхности с компонентами электролита.

Необходимо также подчеркнуть, что скорость растворения в импульсных условиях существенно ниже, чем при использовании постоянного тока. Это наблюдается в силу следующего: 1) уменьшения средней плотности тока обработки в сравнении с плотностью постоянного тока при увеличении скважности  $s$  (снижения  $dc$ ); 2) снижения выхода по току из-за наличия АОП, имеющей не только ионную, но и при определенных условиях электронную проводимость (рис. 2); 3) возможности при обработке постоянным током аномального анодного растворения, обусловленного химическим растворением обрабатываемой поверхности. Ключевую роль в достижении высоких скоростей анодного растворения играет разрушение пассивной пленки вследствие термокинетической ее неустойчивости.

## ВЫВОДЫ

Представленные экспериментальные результаты, а также результаты расчета тепловых потоков, позволяют заключить, что анодное растворение хромоникелевой стали в нитратном растворе, используемом для ЭХРО, протекает через образование пассивной полупроводниковой пленки, имеющей точечные дефекты (PDM). До достижения температуры на границе пленка - раствор, не превышающей температуру кипения электролита, образуется пленка постоянной толщины (PDM-II), поскольку скорость электрохимического ее образования компенсируется скоростью химического растворения. При достижении температуры кипения электролита на границе пленка-раствор, меняется структура пленки. Барьерная пленка возникает, в том числе, и на этой границе. В процессе ее периодического образования и разрушения вследствие термокинетической неустойчивости определяющую роль играет химическое взаимодействие компонентов электролита с поверхностью, свободной от пленки. Скорость растворения в таких условиях может достигать таких значений, при которых выход по току превышает 100% в расчете на минимальную степень окисления компонентов сплава.

Элементы механизма анодного растворения в условиях значительного удаления от состоя-

ния термодинамического равновесия, представленные в настоящей работе, могут быть использованы также в других процессах анодной обработки металлов, в частности, различных вариантах электрохимико-термической обработки.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

*Настоящая работа выполнена в рамках проекта ANCD 19.80013.50.07.06 A/BL "Manufacturing of new micro- and nanostructuring materials by physicochemical methods and the elaboration of their base", частично финансируемого европейским проектом H2020 "Smartelectrodes" (№ 778357), а также бюджетного финансирования ПГУ им. Т.Г. Шевченко и Костромского государственного университета.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*This work was carried out within the framework of the ANCD project 19.80013.50.07.06 A/BL "Manufacturing of new micro- and nanostructuring materials by physicochemical methods and the elaboration of their base", partially funded by the European project H2020 "Smartelectrodes" (No. 778357), as well as budgetary financing of PSU named after T.G. Shevchenko and Kostroma State University.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Davydov A.D., Volgin V.M.** Electrochemical Machining. Encyclopedia of Electrochemistry. Ed. by A.J. Bard, M. Stratman. V. 5. Electrochemical Engineering. Ed. by D.D. Macdonald, P. Shmuki. Weinthwin: Wiley. 2007. P. 809. DOI: 10.1002/9783527610426.bard050012.
2. **Klocke F., Zeis M., Klink A.** Technological and economical capabilities of manufacturing titanium- and nickel-based alloys via Electrochemical Machining (ECM). *Key Eng. Mater.* 2012. V. 504-506. P. 1237-1242. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.504-506.1237.
3. **Xu Z., Chen X., Zhou Z, Qin P., Zhu D.** Electrochemical Machining of High-Temperature Titanium T60. *Proc. CIRP.* 2016. V. 42. P. 125-130. DOI: 10.1016/j.procir.2016.02.206.
4. **Walther B., Shilim J., Mikaelis A., Lohrengel M.M.** Electrochemical Dissolution of Hard Metal Alloys. *Electrochim. Acta.* 2007. V. 52. P. 7732-7737. DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2006.12.038.
5. **Weinmann M., Stolpe M., Weber.** Electrochemical Dissolution Behaviour of Ti90Al6V4 and Ti60Al40 for ECM. *J. Solid State Electrochem.* 2015. V. 19. P. 485-495. DOI: 10.1007/s10008-014-2621-x.
6. **Schuster R., Kirchmar V., Allongue P., Ertl G.** Electrochemical Micromachining. *Science.* 2000. V. 289. P. 98-101. DOI: 10.1126/science.289.5476.98.
7. **Schuster R.** Electrochemical Machining with Short Voltage Pulses. *Chem. Phys. Chem.* 2007. V. 8 P. 34-39. DOI: 10.1002/cphc.200600401.

## REFERENCES

1. **Davydov A.D., Volgin V.M.** Electrochemical Machining. Encyclopedia of Electrochemistry. Ed. by A.J. Bard, M. Stratman. V. 5. Electrochemical Engineering. Ed. by D.D. Macdonald, P. Shmuki. Weinthwin: Wiley. 2007. P. 809. DOI: 10.1002/9783527610426.bard050012.
2. **Klocke F., Zeis M., Klink A.** Technological and economical capabilities of manufacturing titanium- and nickel-based alloys via Electrochemical Machining (ECM). *Key Eng. Mater.* 2012. V. 504-506. P. 1237-1242. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.504-506.1237.
3. **Xu Z., Chen X., Zhou Z, Qin P., Zhu D.** Electrochemical Machining of High-Temperature Titanium T60. *Proc. CIRP.* 2016. V. 42. P. 125-130. DOI: 10.1016/j.procir.2016.02.206.
4. **Walther B., Shilim J., Mikaelis A., Lohrengel M.M.** Electrochemical Dissolution of Hard Metal Alloys. *Electrochim. Acta.* 2007. V. 52. P. 7732-7737. DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2006.12.038.
5. **Weinmann M., Stolpe M., Weber.** Electrochemical Dissolution Behaviour of Ti90Al6V4 and Ti60Al40 for ECM. *J. Solid State Electrochem.* 2015. V. 19. P. 485-495. DOI: 10.1007/s10008-014-2621-x.
6. **Schuster R., Kirchmar V., Allongue P., Ertl G.** Electrochemical Micromachining. *Science.* 2000. V. 289. P. 98-101. DOI: 10.1126/science.289.5476.98.
7. **Schuster R.** Electrochemical Machining with Short Voltage Pulses. *Chem. Phys. Chem.* 2007. V. 8 P. 34-39. DOI: 10.1002/cphc.200600401.

8. **Zhitnikov V.P., Zaitsev A.N.** Pulse Electrochemical Machining. M.: Mashinostroenie. 2008. 413 p. (in Russian).
9. **Spieser A., Ivanov A.** Recent Developments and Research Challenges of Electrochemical Microvachining ( $\mu$ ECM). *Int. J. Adv. Manufact. Technol.* 2013. V. 69. N 1-4. P. 563. DOI: 10.1007/s00170-013-5024-8.
10. **Zhitnikov V.P., Sherihalina N.M., Zaripov A.A.** Modeling of precision Steady-State and non-Steady-State Electromachining by Wire Electrode-tool. *J. Mater. Proc. Technol.* 2016. V. 235. P. 49. DOI: 10.1016/J.JMATPROTEC.2016.03.011.
11. **Lubimov V.V., Volgin V.M., 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. V. 56. N 5. P. 547-552. DOI: 10.3103/S1068375520050105.
12. **Davydov A.D., Volgin V.M.** Electrochemical Local Maskless Micro/Nanoscale Deposition, Dissolution and Oxidation Metals and Semiconductors. *Russ. J. Electrochem.* 2020. V. 56. N 1. P. 52-81. DOI: 10.1134/S1023193520010036.
13. **Belkin P.N.** Anode Electrochemico-thermal Modification of Metals and alloys. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010. V. 46. P. 558-569. DOI: 10.3103/S1068375510060049.
14. **Belkin P.N., Yerokhin A., Kusmanov S.A.** Plasma Electrolytic Saturation of Seels with Nitrogen and Carbon. *Surface Coat. Technol.* 2016. V. 307. Pt. C. P. 1194. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.06.027.
15. **Belkin P.N., Kusmanov S.A., Parfenov E.V.** Mechanism and Technological Opportunity of Plasma Electrolytic Polishing of Metals and Alloys Surfaces. *Appl. Surf. Sci. Adv.* 2020. V. 1. P. 100016. DOI: 10.1016/j.apsadv.2020.100016.
16. **Мирзоев Р.А., Давыдов А.Д.** Анодные процессы электрохимической и химической обработки металлов. СПб.: Изд. Политех. уни-та. 2013. 381 с.
17. **Дикусар А.И., Силкин С.А.** Образование и разрушение оксидных пленок при высокоскоростном анодном растворении хромоникелевых сталей в электролитах для их электрохимической размерной обработки. *Электрон. обраб. матер.* 2022. Т. 58. № 2. С. 1-11. DOI: 10.52577/eom.2022.58.2.01.
18. **Dikusar A.I., Likhizon E.A., Dikusar G.K.** High-Rate Pulse-Galvanostatic Anodic Dissolution of Nickel-Chromium Steels in Electrolytes for their Electrochemical Machining. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2021. V. 57. N 1. P. 10-18. DOI: 10.3103/S106837552101004X.
19. **Macdonald D.D.** The History of the Point Defect Model for Passive State: A Brief Review of Film Growth Aspects. *Electrochim. Acta.* 2011. V. 56. P. 1761-1772. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.11.005.
20. **Macdonald D.D., Engelgardt G.R.** The Point Defect Model for Bi-Layer Passive Films. *ECS Trans.* 2010. V. 28. N 24. P. 123-144. DOI: 10.1149/1.3496427.
21. **Лилин С.А., Румянцев Е.М., Крестов Г.А.** Роль поверхностных пленок в анодном растворении металлов. *ДАН СССР.* 1986. Т.289. N 2. С. 409.
22. **Невский О.И., Бурков В.М., Гришина Е.П.** Электрохимическая размерная обработка металлов и сплавов. Проблемы теории и практики. Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т. 2006. 282 с.
23. **Silkin S.A., Aksenov E.N., Likhizon E.A.** Improving spatial confinement of anodic dissolution of heat-resistant chromium-nickel alloys during pulsed electrochemical machining. *Surface Eng. Appl. Electrochem.* 2019. V. 55. N 5. P. 493-501. DOI: 10.3103/S1068375519050120.
24. **Шибяев Б.А., Белова В.С., Балмасов А.В.** Влияние условий обработки на показатели процесса электрохимического полирования легированных сталей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 4-5. С. 64-71. DOI: 10.6060/tcct.20186104-05.5665.
8. **Zhitnikov V.P., Zaitsev A.N.** Pulse Electrochemical Machining. M.: Mashinostroenie. 2008. 413 p. (in Russian).
9. **Spieser A., Ivanov A.** Recent Developments and Research Challenges of Electrochemical Microvachining ( $\mu$ ECM). *Int. J. Adv. Manufact. Technol.* 2013. V. 69. N 1-4. P. 563. DOI: 10.1007/s00170-013-5024-8.
10. **Zhitnikov V.P., Sherihalina N.M., Zaripov A.A.** Modeling of precision Steady-State and non-Steady-State Electromachining by Wire Electrode-tool. *J. Mater. Proc. Technol.* 2016. V. 235. P. 49. DOI: 10.1016/J.JMATPROTEC.2016.03.011.
11. **Lubimov V.V., Volgin V.M., 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. V. 56. N 5. P. 547-552. DOI: 10.3103/S1068375520050105.
12. **Davydov A.D., Volgin V.M.** Electrochemical Local Maskless Micro/Nanoscale Deposition, Dissolution and Oxidation Metals and Semiconductors. *Russ. J. Electrochem.* 2020. V. 56. N 1. P. 52-81. DOI: 10.1134/S1023193520010036.
13. **Belkin P.N.** Anode Electrochemico-thermal Modification of Metals and alloys. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010. V. 46. P. 558-569. DOI: 10.3103/S1068375510060049.
14. **Belkin P.N., Yerokhin A., Kusmanov S.A.** Plasma Electrolytic Saturation of Seels with Nitrogen and Carbon. *Surface Coat. Technol.* 2016. V. 307. Pt. C. P. 1194. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.06.027.
15. **Belkin P.N., Kusmanov S.A., Parfenov E.V.** Mechanism and Technological Opportunity of Plasma Electrolytic Polishing of Metals and Alloys Surfaces. *Appl. Surf. Sci. Adv.* 2020. V. 1. P. 100016. DOI: 10.1016/j.apsadv.2020.100016.
16. **Mirzoev R.A., Davydov A.D.** Anodic processes of electrochemical and chemical processing of metals. SPb.: Izd. politekh. Un-ta. 2013. 381 p. (in Russian).
17. **Dikusar A.I., Silkin S.A.** Formation and destruction of oxide films during high-speed anodic dissolution of chromium-nickel steels in electrolytes for their electrochemical dimensional processing. *Elektron. Obrab. Mater.* 2022. V. 58. N 2. P. 1-11 (in Russian). DOI: 10.52577/eom.2022.58.2.01.
18. **Dikusar A.I., Likhizon E.A., Dikusar G.K.** High-Rate Pulse-Galvanostatic Anodic Dissolution of Nickel-Chromium Steels in Electrolytes for their Electrochemical Machining. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2021. V. 57. N 1. P. 10-18. DOI: 10.3103/S106837552101004X.
19. **Macdonald D.D.** The History of the Point Defect Model for Passive State: A Brief Review of Film Growth Aspects. *Electrochim. Acta.* 2011. V. 56. P. 1761-1772. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.11.005.
20. **Macdonald D.D., Engelgardt G.R.** The Point Defect Model for Bi-Layer Passive Films. *ECS Trans.* 2010. V. 28. N 24. P. 123-144. DOI: 10.1149/1.3496427.
21. **Lilyn S.A., Rumiantsev E.M., Krestov G.A.** The role of surface films in the anodic dissolution of metals. *DAN SSSR.* 1986. V. 289. N 2. P. 409 (in Russian).
22. **Nevskii O.I., Burkov V.M., Grishina E.P.** Electrochemical dimensional processing of metals and alloys. Problems of theory and practice. Ivanovo: Ivan. gos. him. -tekhno. un-t. 2006. 282 p. (in Russian).
23. **Silkin S.A., Aksenov E.N., Likhizon E.A.** Improving spatial confinement of anodic dissolution of heat-resistant chromium-nickel alloys during pulsed electrochemical machining. *Surface Eng. Appl. Electrochem.* 2019. V. 55. N 5. P. 493-501. DOI: 10.3103/S1068375519050120.
24. **Shibaev B.A., Belova V.S., Balmasov A.V.** Influence of processing conditions on the parameters of the electrochemical polishing process of alloy steels. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2018. V. 61. N 4-5. P. 64-71 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20186104-05.5665.

Поступила в редакцию (Received) 10.03.2022

Принята к опубликованию (Accepted) 19.05.2022