

А.И. Дикусар<sup>\*\*\*</sup>, И.А. Иваненков<sup>\*\*\*</sup>, Б.П. Саушкин<sup>\*\*\*</sup>, С.А. Силкин<sup>\*\*</sup>, С.П. Ющенко<sup>\*\*\*</sup>

## ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЖАРОПРОЧНЫХ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ ВОЛЬФРАМ И РЕНИЙ. I. ХЛОРИДНЫЕ РАСТВОРЫ

*\* Институт прикладной физики АН М,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*  
*\*\* Приднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,  
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь, Республика Молдова*  
*\*\*\* МАТИ-РГТУ Российский государственный технологический  
университет им. К.Э. Циолковского  
Бережковская набережная, 14, г. Москва, 109240, Россия*

Высокоскоростное анодное растворение жаропрочных сплавов на Ni-Cr основе широко используется в технологии их электрохимической размерной обработки (ЭХРО). Являясь многофазными материалами, указанные сплавы (содержащие кроме никеля и хрома различные количества легирующих элементов (Al, Ti, W, Nb, Co и др.) проявляют целый спектр свойств в процессе их анодного растворения при высоких плотностях тока, в том числе при определенных условиях для них характерно так называемое "аномальное" анодное растворение, при котором скорость их ионизации превышает фарадеевскую с учетом устойчивых степеней окисления компонентов, переходящих в раствор. Несмотря на то что многие особенности анодного растворения этих материалов достаточно хорошо известны (см., например, обзоры [1–3]), незначительные изменения состава сплавов могут приводить к резкому изменению не только их физико-механических, но и электрохимических свойств.

В серии работ, которую открывает настоящая статья, описаны электрохимические особенности высокоскоростного анодного растворения жаропрочных хромоникелевых сплавов, содержащих вольфрам и рений. Исследование этих свойств представляет не только академический интерес, но и важно для решения ряда прикладных задач [3, 4]. Кроме того, исследование особенностей растворения указанных материалов может служить примером влияния макроскопической неоднородности поверхности сплава на скорость его анодного растворения при высоких плотностях тока (см. также [5]).

### Методика эксперимента

Исследовалось анодное растворение двух хромоникелевых сплавов, состав которых представлен в табл. 1. Состав и морфологию сплавов определяли как до, так и после обработки методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) и локального микрорентгеноспектрального анализа с применением сканирующего электронного микроскопа TESCAN и системы определения химического состава INCA Energy EDX. Особенность применявшегося метода анализа состава заключалась в локальном определении концентрации элементов на площади  $\sim 1\text{--}2\text{ мкм}^2$  глубиной до 2 мкм. Анализ проводили в трех точках каждого образца. Для серии измерений рассчитывали средние значения, которые вместе со стандартными отклонениями приведены в табл. 1.

На основе полученных средних значений определяли электрохимический эквивалент сплава, исходя из следующих степеней окисления компонентов, перешедших в раствор: Ni(II), Cr(VI), W(VI), Re(VI), Co(II), Ti(IV), Al(III). При этом использовали метод сложения зарядов [1, с. 12], что также отражено в таблице. Поскольку хром может в исследованных условиях растворяться в виде Cr(III), там же представлены рассчитанные значения с учетом ионизации хрома в низшей степени окисления (Cr(III)).

Таблица 1. Состав исследованных сплавов (вес. %)

Сплавы	Ni	Cr	W	Re	Co	Ti	Al	C	Si	Электрохимический эквивалент, г/А·час
ЖС-6У	56,5±0,8	9,1±0,7	12,1±2,0	-	9,5±0,4	2,6±0,5	5,5±0,1	4,5±0,6	-	0,79*/0,89
Сплав I	62,1±0,1	4,8±0,1	7,8±0,5	5,6±0,7	10,1±0,4	-	5,0±0,3	3,7±0,2	0,9±0,1	0,89*/0,95

\*В числителе – результаты расчета с образованием Cr(VI), в знаменателе – с образованием Cr(III).

Применительно к задачам ЭХРО высокоскоростное анодное растворение сплава ЖС-6У изучалось ранее [6], в то время как сплав I (содержащий рений) исследуется впервые. Исследованию вольфрамсодержащих жаропрочных сплавов ранее были также посвящены работы [7–11].

При высокоскоростном анодном растворении металлов, в том числе из жаропрочных сплавов, большую роль играют термокинетические эффекты, то есть эффекты взаимного влияния процессов теплопереноса и электродной кинетики [12]. Для их учета необходим анализ тепловых эффектов, в частности, расчет коэффициентов теплоотдачи на границе электрод-раствор, который возможен при использовании метода вращающегося дискового электрода (ВДЭ) [12]. Поэтому в настоящей работе использовали ВДЭ.

Образцы из вышеуказанных сплавов диаметром ~3 мм подвергали анодному растворению в 2М NaCl при скоростях вращения ВДЭ от 250 до 2500 об/мин и плотностях тока от 0,1 до ~40 А/см<sup>2</sup> в ячейке объемом ~250 мл с разделенными анодным и катодным пространствами. Удельную скорость растворения сплава (в г/А·час) в гальваностатических условиях определяли при общем количестве пропущенного заряда  $Q = 0,023$  А·час по потере в весе металла. Она изменялась при заданном  $Q$  от ~19 до ~23 мг. Измерения проводили в интервале плотностей тока от 1 до ~40 А/см<sup>2</sup>.

По методике, подробно описанной в [12], также в гальваностатических условиях измеряли изменения потенциала электрода во времени с использованием насыщенного хлорсеребряного электрода в качестве электрода сравнения. Поляризационные (гальваностатические) кривые строились на основе этих измерений в интервале изменения плотности тока от 0,1 до 10 А/см<sup>2</sup>.

После обработки при заданном количестве пропущенного заряда (0,023 А·час) с помощью сканирующей электронной микроскопии исследовали морфологию поверхности, а с использованием EDX анализа определяли химический состав поверхностного слоя после обработки.

В процессе анодного растворения, особенно при высоких плотностях тока, происходило окисление поверхности. Образующиеся оксидные слои были неоднородными. Поэтому определение осуществляли отдельно для «основной» (слабоокисленной) и «оксидной» (сильноокисленной) фаз. Для каждого образца проводили по три измерения содержания элементов «основной» и «оксидной» фаз, на основе которых рассчитывали средние значения концентрации элементов в поверхностном слое после анодного растворения.

### Результаты и их обсуждение

*Влияние плотности тока, состава сплавов и гидродинамических условий на удельную скорость растворения.* В соответствии с законом Фарадея скорость растворения при заданной плотности тока определяется из следующего соотношения:

$$V = \frac{\varepsilon C i}{\rho}, \quad (1)$$

где  $i$  – плотность тока,  $\rho$  – плотность металла,  $C$  – электрохимический эквивалент сплава,  $\varepsilon$  – выход по току. Величина  $\varepsilon C$  (которая измерялась в эксперименте), носящая название практического электрохимического эквивалента (или удельной скорости растворения), является, как правило, функцией плотности тока ( $\varepsilon C = f(i)$ ), а также других условий растворения (гидродинамических, состава раствора, его pH и др.). Полученные в настоящей работе экспериментальные зависимости для исследуемого раствора (2 М NaCl) и объемной температуры электролита, равной 20°C, представлены на рис. 1.

В широкой области плотностей  $\varepsilon C$  для сплава, содержащего рений, существенно выше, однако при  $i > 15$  А/см<sup>2</sup> значения  $\varepsilon C$  для обоих сплавов практически совпадают (рис. 1). Причины существенного различия удельных скоростей растворения при  $i < 15$  А/см<sup>2</sup> будут обсуждаться ниже, однако на основе результатов, представленных на рис. 1, можно сделать вывод, что если вольфрам в сплаве частично заменен на рений, то он существенно лучше будет подвергаться анодной обработке в широкой области плотностей тока.

Для сплава, содержащего рений, значения  $\varepsilon C$  были измерены при различных скоростях вращения ВДЭ. Видно, что при относительно низких плотностях тока (1–2 А/см<sup>2</sup>) значения  $\varepsilon C$  при различных скоростях перемешивания: а) совпадают; б) близки к рассчитанным исходя из предположе-

ния ионизации никеля и кобальта в виде двухвалентных ионов, а хрома, вольфрама и рения в высшей степени окисления. При больших плотностях тока (до  $i = i_{cr} \sim 5 \text{ A/cm}^2$ ) удельная скорость растворения возрастает и при относительно малых скоростях вращения ВДЭ превышает рассчитанную даже в предположении, что хром используется в виде Cr(III). При более высоких скоростях вращения она совпадает с рассчитанной в предположении ионизации никеля и кобальта в виде двухвалентных ионов, а хрома – в виде Cr(III) (рис. 1).

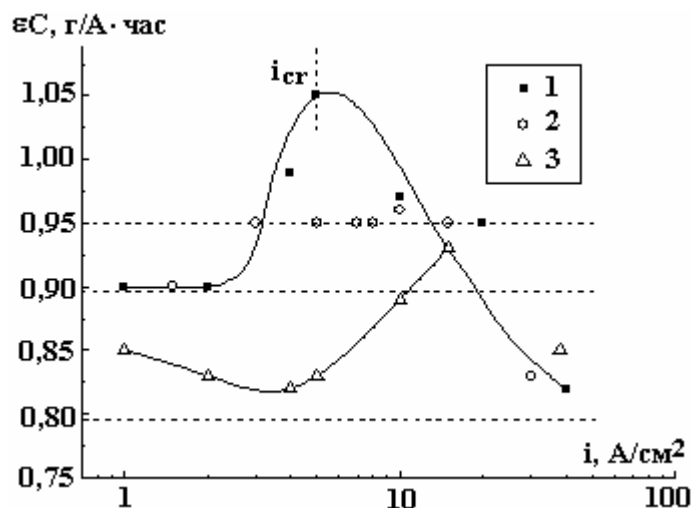


Рис. 1. Зависимость удельной скорости растворения сплава I (1, 2) и ЖС-6У (3) в 2М NaCl при скорости вращения ВДЭ: 1260 (1, 3) 2500 об/мин (2)

Максимальное значение  $\epsilon C$  достигается при  $i = i_{cr}$ . Для расчета  $i_{cr}$  были сделаны следующие предположения: 1)  $i = i_{cr}$  устанавливается вследствие достижения поверхностной концентрации продуктов растворения, равной концентрации насыщения по основному компоненту – никелю (а возможно, одновременно и никелю, и кобальту); 2) температура поверхности превышает объемную.

Для расчета  $i_{cr}$  в рамках этих допущений использованы зависимости  $i_{пр}$  (анодной предельной плотности тока, при которой достигается концентрация насыщения по продуктам растворения для железа и никеля) от скорости вращения ВДЭ, полученные в [13] для железа и в [14] для никеля. Поскольку в описанных выше работах [13, 14] имела место зависимость только от концентрации хлорид-ионов, а не от природы металла, а также отсутствует зависимость от кислотности раствора, можно предположить, что значение  $i_{пр}$  при заданной концентрации хлорид-ионов и скорости перемешивания будет такой же и для кобальта.

Величину приращения поверхностной температуры в сравнении с объемной рассчитывали по уравнению [12]:

$$\Delta T_s = \frac{i(\eta_a + \pi)}{\alpha}, \quad (2)$$

где  $\eta_a$  – перенапряжение анодного процесса,  $\pi$  – коэффициент Пельтье,  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи для ВДЭ. Величина  $\alpha$  при ВДЭ для использованной скорости вращения была взята из [12, с. 59] ( $\alpha = 0,63 \text{ Вт}/(\text{см}^2 \cdot \text{град})$ ) при скорости вращения 1260 об/мин). Тогда, учитывая величину анодного перенапряжения  $\eta_a$  ( $\sim 2,1 \text{ В}$  при  $i = 5 \text{ A/cm}^2$ , см. ниже) и принимая, что  $\eta_a \gg \pi$ , получаем  $\Delta T \sim 17^\circ\text{C}$ . Учитывая также, что величина  $i_{пр}$  из [13, 14] равна  $3,5 \text{ A/cm}^2$  для 2 М NaCl при  $n = 1000$  об/мин и  $20^\circ\text{C}$ , и принимая рост  $i_{пр}$  с температурой  $\sim 1,5\% / \text{градус}$  [12], получаем, что при предположении достижения поверхностной концентрацией продуктов растворения основных компонентов – никеля (и кобальта) концентрации насыщения величина  $i_{пр}$  должна быть равной  $5 \text{ A/cm}^2$  при  $n = 1260$  об/мин. Очевидно, что  $i_{cr}$  – это предельная плотность тока анодного растворения никеля (а возможно, и никеля, и кобальта). И именно в этих условиях достигается максимальное значение  $\epsilon C$ , которое снижается при повышении скорости перемешивания и плотности тока.

*Результаты поляризационных измерений.* На рис. 2 и 3 представлены  $\phi - \tau$  кривые для сплава, содержащего вольфрам и рений (рис. 2), при различных скоростях вращения ВДЭ и сплава ЖС-6У (рис. 3) при одной и той же скорости вращения (1260 об/мин), но при различных плотностях тока. Расчет по (2) показал, что если для кривой 1 (рис. 2) величина  $\Delta T_s$  равна  $\sim 9^\circ\text{C}$ , для кривой 2  $\sim 17^\circ\text{C}$ ,

то для 3 (250 об/мин)  $\Delta T_s = 30^\circ\text{C}$  (начальный момент обработки до точки роста потенциала во времени). Таким образом, величина потенциала при заданной плотности тока определяется как гидродинамическими условиями, так и достигаемой поверхностной температурой.

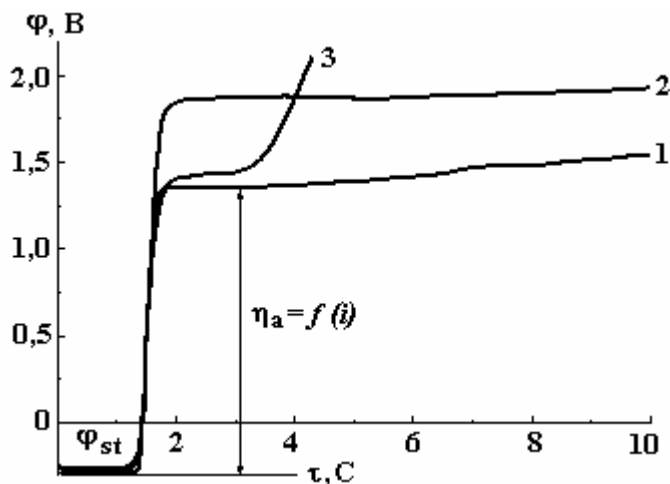


Рис. 2. Изменение потенциала анодного растворения сплава I при плотности тока  $5 \text{ А/см}^2$  и скоростях вращения ВДЭ 1940 (1); 1260 (2) и 250 об/мин (3).  $\varphi_{st}$  – стационарный потенциал обесточенного электрода

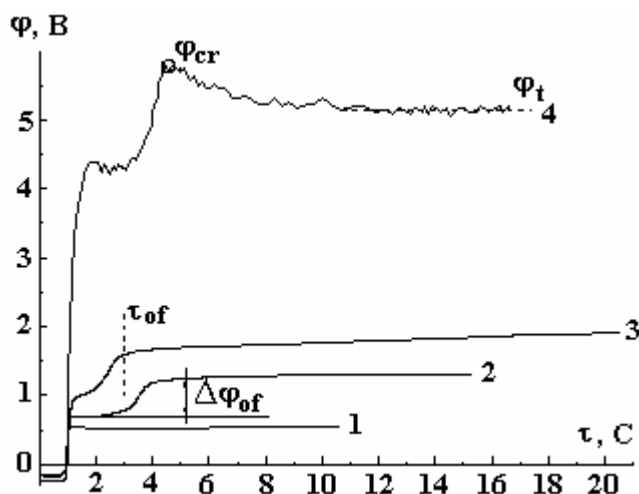


Рис. 3. Изменение потенциала анодного растворения сплава ЖС-6У при плотностях тока: 0,3 (1), 0,7 (2), 3 (3) и  $10 \text{ А/см}^2$  (4). Скорость вращения ВДЭ – 1260 об/мин

Если для сплава, содержащего рений, вид  $\varphi - \tau$  зависимостей, типа приведенных на рис. 2, сохраняется до высоких плотностей тока, то для сплава ЖС-6У такой вид зависимостей имеет место только при достаточно низких значениях последней (кривая 1, рис. 3). При больших плотностях тока наблюдается скачок потенциала  $\Delta\varphi_{of}$ . Величина пропущенного заряда, соответствующего этому процессу  $Q = i\tau_{of}$ , являясь функцией плотности тока (рис. 4), увеличивалась с ростом плотности тока. Как будет показано ниже, дополнительное падение потенциала  $\Delta\varphi_{of}$  связано прежде всего с окислением поверхности. Учитывая, что в сплаве ЖС-6У существенно выше содержание вольфрама, склонного к пассивации в нейтральных хлоридных растворах [1, 2], накопление оксидов и, как следствие, дополнительное падение напряжения  $\Delta\varphi_{of}$  при растворении этого сплава достигаются при существенно более низких плотностях тока. Это согласуется с данными, приведенными как выше (см. рис. 1, из которого следует, что при  $i \sim 1-10 \text{ А/см}^2 \text{ с}$  значительно выше для сплава, содержащего рений и существенно менее склонного к пассивации, чем сплав вольфрама [1, 2]), так и приведенными ниже, свидетельствующими о повышенной концентрации оксидов в поверхностном слое при низких плотностях тока для поверхностей сплава ЖС-6У по сравнению со сплавом I.

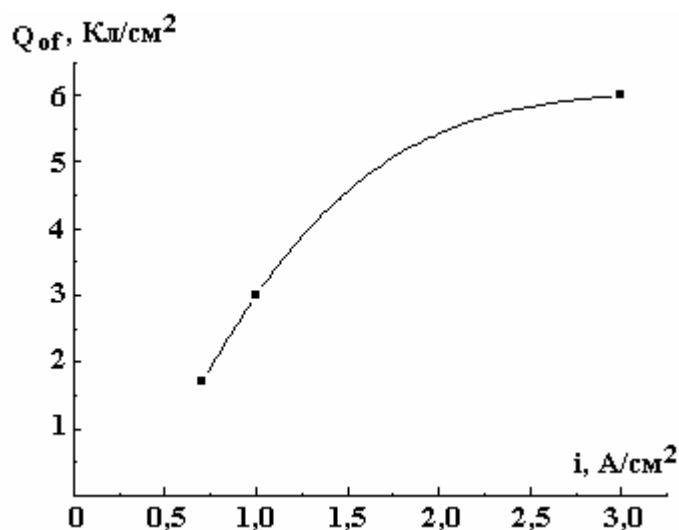


Рис. 4. Зависимость плотности заряда, необходимого для образования поверхностного оксида, от плотности тока анодного растворения сплава ЖС-6У при скорости вращения 1260 об/мин

При высоких плотностях тока после достижения определенного потенциала, достаточно высокого  $\varphi_{cr}$  (рис. 3 и 5) наблюдается активация (снижение потенциала во времени) с одновременным переходом в осцилляторный режим.

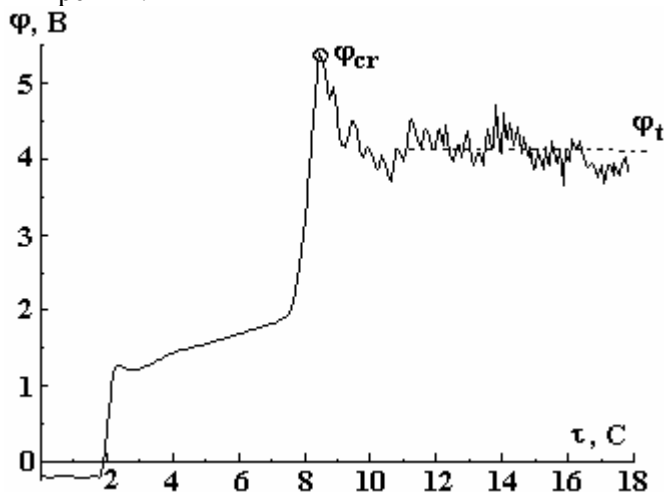


Рис. 5. Изменение потенциала анодного растворения ВДЭ из сплава I при плотности тока 5 А/см² и скорости вращения 250 об/мин

Таблица 2. Критические температурные перепады перехода к ТКН и осцилляторного процесса растворения

Сплавы	$i$ , А/см²	Скорость вращения, об/мин	$\Delta T_s^{cr}$ , °С	$\Delta T_s^t$ , °С
ЖС-6У	10	1200	79	68
Сплав I	5	250	83	65
	10	1260	-	68

Как видно из результатов расчета, приведенных в табл. 2, величины  $\Delta T_s^{cr}$ , соответствующие  $\varphi_{cr}$ , а также  $\Delta T_s^t$ , рассчитанные (2) и соответствующие  $\varphi_t$  (см. рис. 2 и 3), не зависят ни от состава сплава, ни от скорости перемешивания. Это означает, что  $\varphi_{cr}$  есть не что иное, как потенциал перехода к термокинетической неустойчивости (ТКН) (потенциал «теплового взрыва», подробнее см. [12, 15]), а  $\varphi_t$  – потенциал транспассивного растворения, обусловленного переходом к ТКН (при расчете  $\Delta T_s^{cr}$  и  $\Delta T_s^t$  по (2) в качестве  $\eta_a$  использовано  $\eta_a^{cr} = \varphi_{cr} - \varphi_{st}$  и  $\eta_a^t = \varphi_t - \varphi_{st}$ , где  $\varphi_{st}$  – стационарный потенциал обесточенного электрода (см. рис. 2, 3 и 5). Необходимо подчеркнуть, что при расчете вводилась поправка на омическое падение потенциала между концом капилляра и поверхностью электрода в соответствии с данными, приведенными в [12, с. 54], с учетом электропроводности

исследуемого раствора. Вводимая поправка была равной  $\sim 1$  В при  $i = 10$  А/см<sup>2</sup> и 0,5 В при  $i = 5$  А/см<sup>2</sup> (на рис. 2–6 значения потенциалов приведены без коррекции омической составляющей).

Из обобщенных поляризационных кривых, приведенных на рис. 6, видно: 1) потенциалы растворения обоих сплавов практически совпадают в области низких плотностей тока, когда накопление оксидов в поверхностном слое и соответствующее падение потенциала  $\Delta\phi_{of}$  для сплава с высоким содержанием вольфрама незначительны (см. рис. 2 кривые 1 и 2, рис. 3 кривую 1 и рис. 6 при  $i = 0,1$  А/см<sup>2</sup>); 2) при более высоких величинах плотностей тока значения потенциалов растворения сплавов с большим содержанием вольфрама выше вследствие дополнительного падения потенциала в оксидной пленке, обусловленной высоким содержанием склонного к окислению вольфрама.

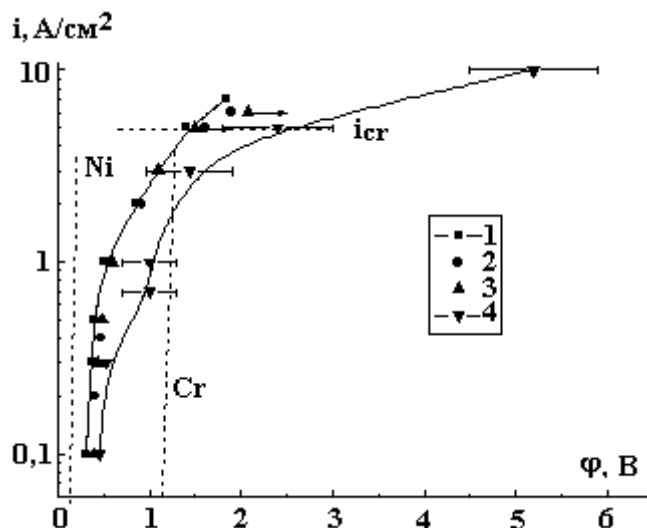


Рис. 6. Поляризационные кривые анодного растворения ВДЭ из сплавов I (1 – 3) и ЖС-6У (4) при скоростях вращения 1940 (1), 1260 (2, 4) и 250 об/мин (3) в 2М NaCl

При плотностях тока, превышающих  $i_{cr}$ , потенциалы растворения обоих сплавов практически совпадают (на рис. 6 при  $i = 10$  А/см<sup>2</sup> показаны значения  $\phi$  только для ЖС-6У, а для сплава I они не показаны, чтобы не загромождать рисунок, но и оба эти значения и интервалы изменения потенциалов близки).

Стрелками на рис. 6 показаны условия, при которых имеет место рост потенциала во времени (см., например, кривую 3 на рис. 2). Как видно, такой рост имеет место при достижении  $i_{cr}$ , что связано с образованием солевой (оксидно-солевой) пленки, пассивирующей поверхность сплава. Очевидно, что в этом случае растворение происходит через солевую пленку.

На рис. 6 штрихом показаны тафельские кривые растворения никеля и хрома в хлоридных растворах [1, 2, 9], при которых образуются растворимые продукты ионизации (при плотностях тока до  $i_{пр}$  для никеля в соответствующем растворе и при заданной скорости перемешивания (соответствующие тафельские наклоны  $\sim 80$  мВ / порядок для никеля и 100 мВ / порядок для хрома)). Видно, что измеренные потенциалы до достижения условий солевой пассивации лежат между этими потенциалами (с поправкой на дополнительное падение потенциала  $\Delta\phi_{of}$  для сплава с высоким содержанием вольфрама).

Таким образом, растворение сплавов может осуществляться в условиях активного анодного растворения (или анодно-анионной активации [2]) с образованием растворимых продуктов (частично или полностью, в большей степени такое растворение характерно для сплава I при  $i < i_{cr}$ ), но возможно транспассивное растворение, которое обусловлено переходом к ТКН и осуществляется при  $i > i_{cr}$ . Величина  $i_{cr}$  обусловлена гидродинамическими условиями. При  $i > i_{cr}$  наблюдается падающая зависимость выхода по току  $\epsilon C$  от плотности тока (рис. 1), растворение происходит через пассивирующую пленку, а изменение состава сплава незначительно сказывается на скорости обработки.

Переход от активного (активированного) растворения к транспассивному может наблюдаться во времени (рис. 5). Характерные времена переходных процессов и величины потенциалов определяются гидродинамическими условиями и величинами поверхностной температуры, которая при  $i > i_{cr}$  приближается к температуре кипения раствора.

*Изменение состава поверхностных слоев в процессе обработки.* На рис. 7 представлены микрофотографии SEM после обработки для исследуемых сплавов при фиксированных плотностях тока

(2, 5, 38 и 40 А/см<sup>2</sup>),  $Q = 0,023$  А·час и скорости вращения ВДЭ 1260 об/мин, а в табл. 3 и 4 – содержание элементов в сплаве (вес. %) после обработки. Как видно из представленных микрофотографий, поверхность сплавов после обработки, как правило, неоднородна. Это привело к необходимости определения химсостава отдельно для «основной» и «оксидной» фаз (то есть фазы, обогащенной кислородом). В табл. 3 и 4 представлены средние значения измерений в нескольких точках поверхности.

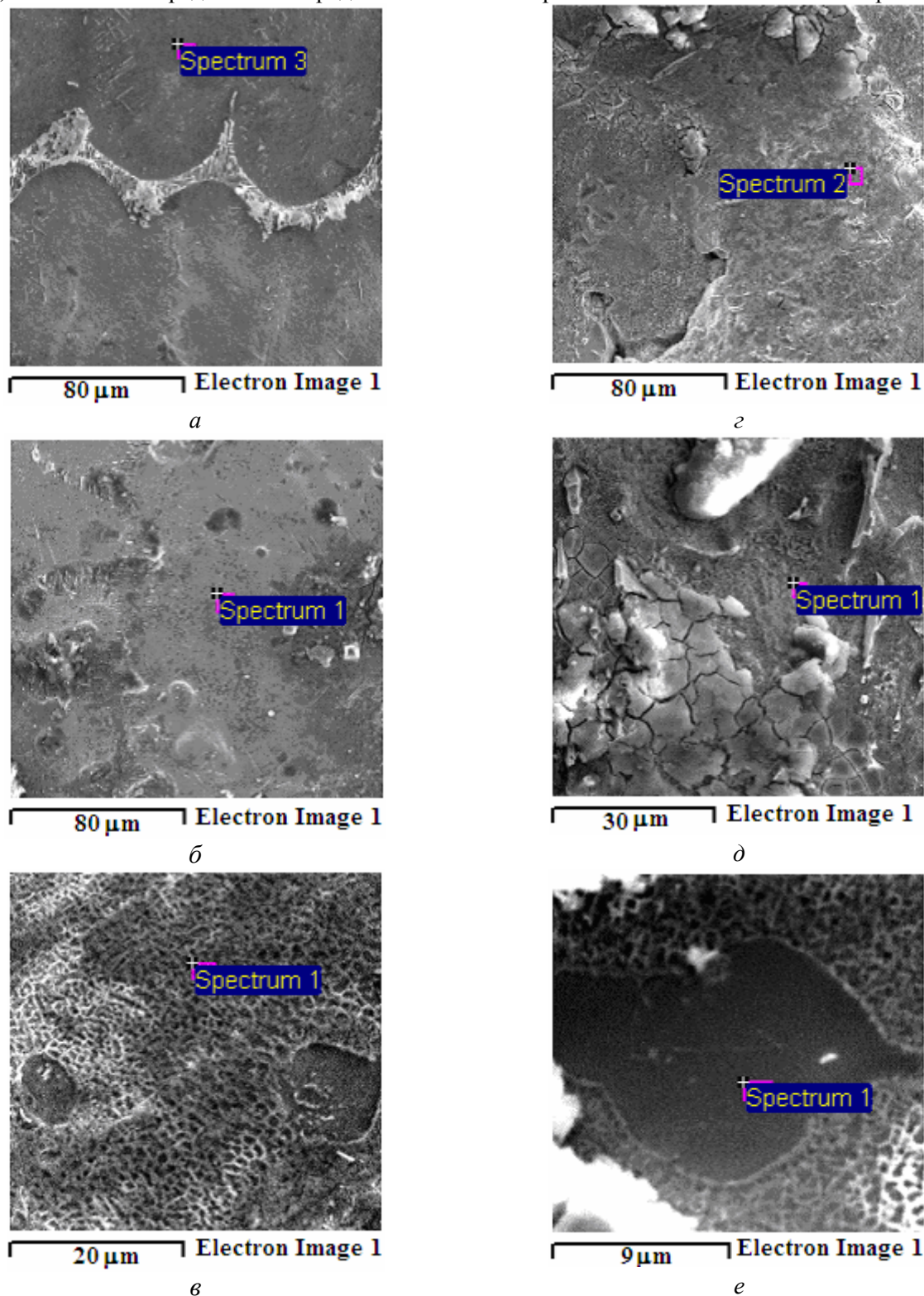


Рис. 7. Микрофотографии поверхностей сплавов I (а – в) и ЖС-6У (z – e), полученных после анодного растворения (0,023 А·час) в 2М NaCl при скорости вращения ВДЭ 1260 об/мин и плотностях тока: 2 (а, z), 5 (б, д), 38 (e) и 40 А/см<sup>2</sup> (в)

Видно, что в поверхностном слое сплавов содержится и кислород и хлор, концентрация которых: а) различна на разных участках поверхности (часть из них обогащена этими компонентами, на

других эти элементы отсутствуют в поверхностном слое); б) их содержание изменяется в зависимости от плотности тока (рис. 8, 9); в) содержание этих элементов зависит от состава сплава (в частности, поверхность сплава, содержащего высокую исходную концентрацию вольфрама, является существенно более окисленной (рис. 9,б).

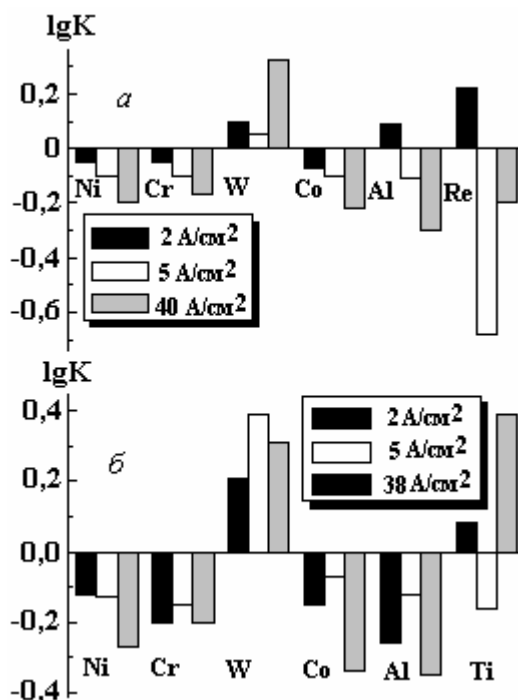


Рис. 8. Диаграмма изменения концентрации компонентов сплавов I (а) и ЖС-6У (б) в поверхностном слое после анодного растворения при различных плотностях тока

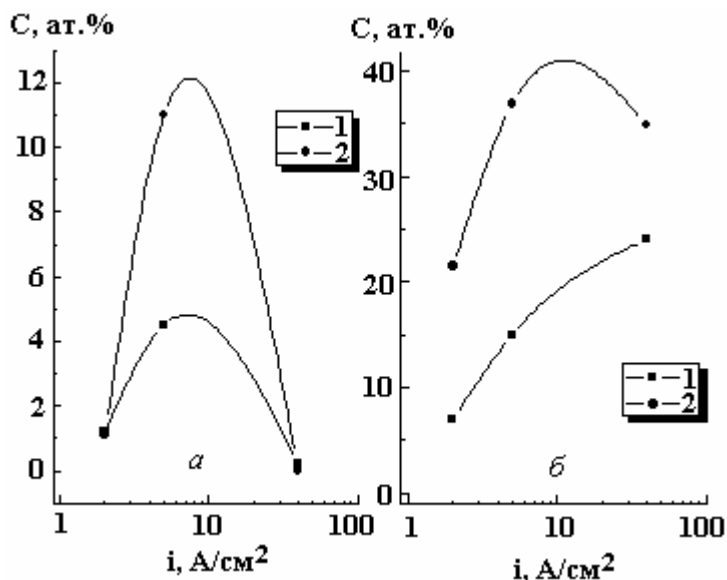


Рис. 9. Влияние плотности тока на концентрацию в поверхностном слое хлора (а) и кислорода (б) после анодного растворения сплавов I (1) и ЖС-6У (2)

В обоих сплавах хлор практически отсутствует в поверхностном слое после обработки как при низких плотностях тока, так и при высоких, однако присутствует в значительном количестве после обработки при  $i \approx i_{cr}$ . Это, с одной стороны, доказывает, что при  $i \approx i_{cr}$  достигается максимальная поверхностная концентрация хлоридсодержащих продуктов растворения (никеля и кобальта), на что указывалось выше, а с другой – показывает, что при высоких плотностях тока ( $i > i_{cr}$ ) оксидно-солевая поверхностная пленка трансформируется в оксидную.



Таблица 3. Содержание компонентов в поверхностном слое сплава I после обработки

		Концентрация (вес. %)								
		Ni	Cr	W	Re	Co	Al	C	O	Cl
Исходный состав		62,1	4,8	7,8	5,6	10,1	5,0	3,7	-	-
$2 \frac{A}{cm^2}$	«осн.» фаза	56,1	4,4	8,7	6,8	9,4	6,3	4,5	1,6	0,8
	«окс.» фаза	55,4	4,1	11,2	-	8,0	6,0	9,3	4,6	1,3
$5 \frac{A}{cm^2}$	«осн.» фаза	61,1	5,2	11,4	2,4	9,2	5,3	3,0	1,2	-
	«окс.» фаза	36,8	2,5	6,2	-	6,7	2,5	8,0	20,1	15,9
$40 \frac{A}{cm^2}$	«осн.» фаза	50,3	3,6	10,9	1,9	8,0	5,2	13,0	6,7	-
	«окс.» фаза	22,9	2,7	22,1	5,0	4,2	2,2	17,5	20,3	-

Таблица 4. Содержание компонентов в поверхностном слое сплава ЖС-6У после обработки

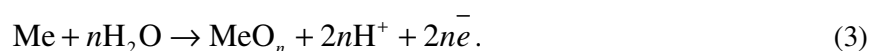
		Концентрация (вес. %)								
		Ni	Cr	W	Re	Co	Al	C	O	Cl
Исходный состав		56,5	9,1	12,1	9,5	5,4	2,6	4,5	-	-
$2 \frac{A}{cm^2}$	«осн.» фаза	52,7	7,0	12,9	8,1	4,4	2,7	6,8	5,8	-
	«окс.» фаза	33,5	4,4	26,5	5,5	1,6	3,6	9,3	15,6	-
$5 \frac{A}{cm^2}$	«осн.» фаза	53,4	9,4	14,0	10,0	6,4	2,7	-	3,6	11,4
	«окс.» фаза	29,6	3,5	16,0	6,3	1,8	0,9	-	26,9	19,5
$38 \frac{A}{cm^2}$	«осн.» фаза	56,8	8,7	10,2	8,7	4,8	3,7	4,9	-	-
	«окс.» фаза	5,2	2,9	39,2	-	-	9,2	16,7	26,5	0,7

Данные рис. 8 подтверждают предположение о том, что идет обогащение поверхностного слоя вольфрамом (а также карбидами, табл. 3 и 4) и обеднение его Ni, Cr, Co, Re, Al – компонентами сплава, образующими растворимые продукты электродных реакций. Изменение состава поверхностного слоя в сравнении с исходным материалом увеличивается с ростом плотности тока (рис. 8). (На рис. 8 представлены значения  $\lg K$ , где  $K = \frac{C_s}{C_m}$ ,  $C_s$  – средняя концентрация в поверхностном слое после обработки,  $C_m$  – средняя концентрация в сплаве до обработки.)

В отличие от результатов, приведенных в табл. 3 и 4, данные, представленные на рис. 8 и 9, включают средние значения компонентов, осредненные по всей исследованной поверхности. Если же анализировать только основную фазу (без учета оксидных поверхностных образований, дискретно расположенных на растворяемой поверхности), то изменения концентрации компонентов в поверхностном слое практически не наблюдается. Так, например, для сплава ЖС-6У концентрация никеля в поверхностном слое варьирует в зависимости от плотности тока в пределах 53–57 (вес. %) (при средней концентрации до обработки 56,5), хрома – 7,0–9,4 (до обработки 9,1), вольфрама – 10,2–14 (до обработки 12,1) и т.д. Близкая к описанной картина наблюдается с распределением компонентов после обработки сплава, содержащего рений, хотя в этом случае отмечается снижение содержания рения при увеличении плотности тока и его наличие в оксидной фазе при высоких плотностях тока.

*Влияние состояния поверхностных слоев на скорость растворения. “Аномальное” растворение и его механизм.* Обладая различными электрохимическими характеристиками, составляющие сплава могут: а) ионизироваться в различных степенях окисления; б) давать в конкретных условиях (плотность тока и соответствующий ей потенциал, состав приэлектродной среды, определяемый температурой и скоростью перемешивания) различные растворимые и нерастворимые продукты в катионном ( $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  и их гидроксохлорокомплексы) и анионном виде ( $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $ReO_4^-$ ); в) окислиться с образованием окислителя и пассивирующихся, нерастворимых продуктов (например, оксидов вольфрама). Достижимая скорость растворения будет определяться как скоростью окисления поверхностных слоев, так и их ионизацией с переходом в виде растворимых продуктов в раствор.

Из приведенных результатов следует, что одной из основных реакций является окисление поверхности с образованием нерастворимых оксидов:



В максимальной степени схема (3) соответствует ионизации вольфрама, который накапливается в виде оксида на поверхности. Ионизация в соответствии с (3) снижает скорость растворения, о чем свидетельствует уменьшение  $\varepsilon C$  с увеличением плотности тока (рис. 1), и накопление оксидов в поверхностном слое при росте плотности тока (табл. 3 и 4, рис. 9,б).

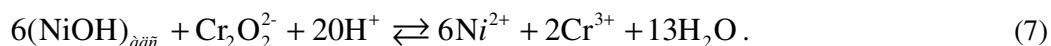
Однако, несмотря на очевидность частичной ионизации составляющих сплавов в соответствии с (3), приводящей не к растворению и потере в весе сплава, а к его увеличению, в целом скорость растворения может даже превышать фарадеевскую, рассчитанную в предположении ионизации компонентов в степенях окисления, устойчивых в данном растворе.

На возможную причину аномального растворения хромоникелевых сплавов в хлоридных растворах было указано ранее [7, 16].

Если принять стадийный механизм растворения основного компонента сплава никеля (а также кобальта) с замедленной второй стадией окисления промежуточной низковалентной частицы (ПНВЧ):



то вследствие замедленности реакции (5) будет происходить накопление интермедиата (ПНВЧ) и появится возможность химического окисления ПНВЧ окислителем (например, бихромат-ионом):



Следствием реакции (7) является перевод в раствор никеля (а также кобальта, то есть компонентов сплава, составляющих в общей сложности  $\sim 70\%$  сплава по массе), неэлектрохимическим путем, то есть без затрат энергии от источника тока.

Для протекания реакции по вышеуказанному механизму необходима высокая степень заполнения поверхности интермедиатом, что должно быть следствием как замедленности второй стадии растворения (5), так и максимально возможного заполнения всей поверхности растворения конечным продуктом – гидроксохлорокомплексом никеля (и кобальта):



Последнее условие выполняется по достижении предельных токов, то есть с образованием на поверхности растворения солевой пленки определенной толщины, которая образуется в соответствии с реакциями (4)–(6) и (8) и растворяется. Однако вследствие накопления ПНВЧ именно в этих условиях имеют место химическое окисление в соответствии с реакцией (7) и аномальное анодное растворение (роль окислителя могут играть не только бихромат-ионы, но и другие, например перренат-ионы, а также компоненты раствора).

Очевидно, что подобный механизм не может реализоваться в области низких плотностей тока, а также при увеличении скорости перемешивания (рис. 7), так как в этих случаях поверхностная концентрация ПНВЧ может оказаться недостаточной для протекания реакции (7) (или аналогичной).

Очевидно, что именно вследствие протекания реакций в соответствии с вышеуказанным механизмом достигается максимальная скорость растворения при  $i \approx i_{\text{cr}}$ . При плотностях тока  $i > i_{\text{cr}}$  выход по току  $\varepsilon C$  уменьшается с плотностью тока, что является следствием растворения по «транспассивному» механизму с увеличением доли затраты энергии на реакцию (3), приводящую не к растворению, а к пассивации.

### Заключение

Результаты проведенного исследования демонстрируют важную роль, которую играет присутствие в жаропрочных хромоникелевых сплавах вольфрама при их электрохимической размерной обработке в растворах хлоридов. Его наличие в сплаве в концентрации  $\sim 12\%$  (вес.)

приводит к пассивированию поверхности и снижению скорости растворения по сравнению с материалом, содержащим меньшее количество вольфрама. Частичная замена вольфрама на рений в сплаве приводит к депассивации, увеличению скорости растворения и снижению потенциала растворения при заданной плотности тока.

Высокоскоростное растворение исследованных сплавов может осуществляться по различным механизмам. При растворении в активной (анодно-активированной) области потенциалов (при плотностях тока, меньших предельной плотности тока солевой пассивации  $i_{пр}$  вследствие достижения концентрации продуктов растворения по основному компоненту (никелю) концентрации насыщения и образования солевой пленки) наблюдаются: а) различие в скоростях растворения сплавов с разным содержанием вольфрама; б) возрастающая зависимость выхода по току от плотности.

Растворение в транспассивной области происходит при температуре поверхности, существенно превышающей объемную, и в режиме термокинетической неустойчивости, приводящей к периодическому разрушению и образованию поверхностных покрывающих слоев (преимущественно оксидных). При растворении в этих условиях имеет место падающая зависимость выхода по току от плотности тока, обусловленная в основном преимущественным накоплением на поверхности нерастворимых оксидов, а скорость растворения практически не зависит от состава сплава и гидродинамических условий.

Переход от активированного растворения к транспассивному определяется гидродинамическими условиями и достижением анодных предельных токов по основному компоненту. Кинетика образования и растворения в этих условиях солевой пленки, покрывающей поверхность электрода, такова, что возможно химическое окисление интермедиатов никеля (и кобальта) окислителями (как продуктами анодного растворения, так и компонентами раствора), приводящее к аномально высокой скорости анодного растворения.

Авторы выражают благодарность Э. Момайко (Центр исследования и тестирования материалов технического университета Молдовы) за проведение анализа поверхностей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Петренко В.И., Петров Ю. 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. Елисеев Ю.С., Крымов В.В., Митрофанов А.А., Саушкин Б.П., Сычков Г.А., Трошин А.Н. Физико-химические методы обработки в производстве газотурбинных двигателей (ред. Б.П. Саушкин). М.: Дрофа, 2002.
4. Алтынбаев А.К., Иваненков И.А., Саушкин Б.П. Повышение качества поверхностного слоя при обработке отверстий малого диаметра в деталях из жаропрочных сплавов // Упрочняющие технологии и покрытия. 2006. № 8. С. 38–42.
5. Dikusar A.I., Redkozubova O.O., Yuschenko S.P., Yakhova E.A. Anodic Dissolution of Armco Iron in a Mixed Kinetics Mode: Effect of Macroscopic Heterogeneity // Russian J. of Electrochemistry 2002. V. 38. № 6. P. 632–637.
6. Atanasyants A.G., Kuznetsova T.M., Kornienko V.A., Kuzin V.I. A Study of the Anodic Dissolution of Type ZhS-6U and Ah S-26 Alloys with Respect to Electrochemical Machining to Size // Soviet Surface Eng. and Appl. Electrochem. 1985. № 3. P. 1–5.
7. Дикусар А.И., Аржунтарь О.А. Аномалии при высокоскоростном анодном растворении хромоникелевых сплавов // Теория и практика электрохимической обработки металлов. Кишинев: Штиинца. 1976. С. 3–19.
8. Петренко В.И., Дикусар А.И., Аржунтарь О.А. Влияние концентрации упрочняющей  $\gamma$ -фазы в жаропрочных хромоникелевых сплавах на скорость их электрохимической обработки в растворах нитратов и хлоратов // Электронная обработка материалов. 1976. № 4. С. 14–19.
9. Петренко В.И. Исследование влияния электродных процессов на технологические характеристики электрохимической обработки никеля, хрома и жаропрочных сплавов на их основе: Автореф. дисс. канд. техн. наук. Новочеркасск, 1979.

10. Невский О.А., Жохова О.К., Дикусар А.И., Румянцев М. Анодное растворение жаропрочного сплава ЖС6К в водном и водно-органическом электролитах // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая техн. 1990. Т. 33. Вып. 6. С. 74–81.
11. Amirkhanova N.A., Balmasov A.V., Lilin S.A., Pimenova N.I., Saypova V.V. Comparative Characteristics of High-Speed Anodic Dissolution of Prospective Heat-Resistant Nickel-Based Alloys // Surface Eng. and Appl. Electrochem. 1997. № 5. P. 23–27.
12. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Молин А. Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах. Кишинев, 1989.
13. Куо Н.С., Landolt D. Rotating Disk Electrode Study of Anodic Dissolution of Iron in Concentrated Chloride Media // Electrochim. Acta 1975. V. 20. № 5. P. 393–399.
14. Давыдов А.Д., Кабанов Б., Кащеев В.Д., Мирзоев Р.А., Ненашев В.А. Анодное растворение никеля в перемешиваемых растворах хлоридов применительно к размерной электрохимической обработке // Физика и химия обработки материалов. 1972. № 4. С. 139–142.
15. Engelgardt G.R., Dikusar A.I. Thermokinetic Instability of Electrode Processes. I Theoretical Analysis // J. Electroanal. Chem. 1986. V. 207. № 1. P. 1–11.
16. Аржинтарь О.А., Дикусар А.И., Петров Ю.Н. Окисление промежуточных низковалентных частиц при высокоскоростном анодном растворении хромоникелевых сплавов в растворах хлоридов // ДАН СССР. 1975. Т. 225. № 5. С. 1088–1092.

Поступила 26.10.06

### Summary

Results of research of anode dissolution of two heat-resisting chrome-nickel alloys containing tungsten (12 % w.) and also tungsten and rhenium (8 % W and 6 % Re) in 2M NaCl at density of a current up to 40 A/cm<sup>2</sup> with use of a method of a rotating disk electrode are presented. It is shown, that the alloy with the greater contents of tungsten is dissolved with lower speed (due to formation and accumulation in a surface insoluble oxides layers) at current density, smaller, than anode limiting current density of the basic component (nickel, and also, probably, cobalt) anodic dissolution. Transpassive dissolution takes place in conditions thermokinetic instability of electrode process. In this case decreasing dependence of current efficiency from current density is observed, and rate of dissolution is not depend from concentration of tungsten in an alloy. In the field of anode limiting currents and transition from one area of dissolution to another the abnormal anode dissolution due to chemical oxidation of intermediate by oxidizers – products of anode dissolution or components of a solution takes place. Results of change of a chemical compound of surfaces depending on modes of treatment are presented.

---