

Российская академия наук  
Институт электрохимии им. А. Н. Фрумкина

---

На правах рукописи

ДАВЫДОВ АЛЕКСЕЙ ДМИТРИЕВИЧ

**АНОДНО-АНИОННАЯ АКТИВАЦИЯ И АКТИВИРОВАННОЕ  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ**

02.00.05 — Электрохимия

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Москва — 1992

AB 30.437  
ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00778730 (W)

Работа выполнена в Институте электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор Ю. А. Попов; доктор химических наук, профессор Ю. И. Кузнецов; доктор технических наук, профессор В. В. Любимов.

Ведущая организация — Институт прикладной физики АН РМ.

Защита состоится 19 мая 1992 г. в 10 часов на заседании специализированного совета Д.002.66.01 при Институте электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 117071 Москва В-71, Ленинский пр., дом 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН.

Автореферат разослан 16 апреля 1992 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета,  
кандидат химических наук

Г. М. КОРНАЧЕВА

ЛНБ ім. В. Стефаніка  
АН України

Актуальность темы. Тема диссертации относится к проблеме анодного растворения металлов и его применения. Применение анодного растворения очень разнообразно, имеет широкие и далеко не использованные возможности. В качестве примеров можно назвать различные методы обработки поверхности - анодное электрохимическое формообразование, позволяющее получать детали заданных формы, размеров и качества поверхности из труднорабатываемых другими методами материалов, электрохимическое полирование металлов для повышения эксплуатационной надежности, долговечности и других служебных свойств деталей, а также для получения высоких декоративных свойств, всевозможные процессы электрохимического травления для очистки поверхности, электрохимического фрезерования, удаления заусенцев и скругления острых кромок, снятия дефектных гальванических покрытий, выявления микроструктуры сплавов в металловедении, для увеличения истинной площади поверхности (травления алюминиевой фольги для электролитических конденсаторов), травления различных металлических поверхностей для улучшения адгезии со стеклом, керамикой и т.д. Анодное растворение применяется для разрезания, клеймения, для целей очистки сточных вод, регенерации различных материалов, получения чистых металлов и разнообразных их соединений, а также в других различных целях в самых различных отраслях промышленности.

Для повышения эффективности таких процессов и на этой основе расширения сферы их применения требуется более глубокое понимание анодного растворения металлов и нахождение путей более гибкого управления им.



Работы, составившие основу диссертации, выполнялись в соответствии со следующими документами. Постановление ГКНТ №411 от 15.08.73г., Постановление ГКНТ №500 от 21.11.75г., Постановление ГКНТ №390 от 5.11.76г., Распоряжение Президиума АН СССР (РАН) №10103-131 от 25.01.77г., Совместное Постановление Минстанкопрома СССР и Академии наук СССР № П-75/136 от 17.12.80г., Постановление ГКНТ и Госплана СССР №526/260 от 29.12.80г., РАН №10103-359 от 27.02.81г., РАН №10103-369 от 3.03.86г., РАН №10103-1040 от 29.06.87г., Координационные планы АН СССР по проблеме "Электрохимия" на 1981-1985 и 1986-1990гг.

Целью работы является изучение явления анодно-анионной активации (ААА) металлов, активированного растворения и использование установленных закономерностей для управления процессами электрохимического растворения металлов.

Для этого проведены исследования всех стадий ААА - зарождения центров активации, их развития - распространения активированного растворения по поверхности электрода, высокоскоростного растворения полностью активированной поверхности.

Применение найденных закономерностей для управления процессами растворения металлов показано на примере электрохимической размерной обработки (ЭХРО).

Научная новизна. Анодно-анионная активация выделена как самостоятельное явление в электрохимии металлов. Проведено систематическое исследование всех стадий ААА на ряде металлов и сплавов, отличающихся высокой склонностью к пассивации, препятствующей интенсивному электрохимическому растворению. Сделан анализ полученных закономерностей и предложены способы их

использования для управления процессом анодного растворения металлов на примере ЭХРО.

Впервые обнаружена и исследована ААА ниобия и тантала и предложен механизм ее возникновения. На примерах ниобия, титана, алюминия и ряда других металлов выявлена роль оксидных пленок в процессе активации. При этом прямым методом показана существенная локальная неоднородность защитных свойств оксидных пленок по отношению к ААА. Выявлена принципиально важная роль дефектов нескольких видов оксидных пленок в процессах ААА, в частности, для ниобия прямо впервые показано, что устранение дефектов типа "неформующихся" примесей делает ААА невозможной.

Представлен ярчайший пример принципиально важной роли природы растворителя в процессах анодного растворения легко пассивирующегося металла. Анодное растворение ниобия в водном и спиртовом растворах бромидов идет по различным механизмам. В смешанных водно-спиртовых растворах конкуренция может привести к невозможности растворения металла ни по одному из этих механизмов и сохранению пассивного состояния в очень широкой области потенциалов.

Впервые проведено систематическое исследование случаев ААА металлов, покрытых анодной оксидной пленкой (АОП) с высокой электронной проводимостью, когда потенциал ААА имеет более положительное значение, чем потенциал начала анодного выделения кислорода, и показано принципиально важное значение таких случаев ААА для управления процессом анодного растворения металлов.

Впервые показано важное значение закономерностей развития

процесса ААА от появления зародышей активации до активации всей поверхности электрода для управления процессом анодного растворения металла.

Выявлены механизмы управления процессом ЭХРО, основанные на использовании закономерностей ААА металлов. Даны конкретные примеры использования этих механизмов, в частности, выбор параметров импульсного тока, новые составы электролитов, защищенные авторскими свидетельствами.

Впервые и в значительной степени на основании собственных работ по экспериментальным и теоретическим исследованиям проведен систематический анализ проблемы предельных токов анодного растворения металлов.

С помощью измерений и расчетов предельных токов впервые проведено систематическое исследование влияния естественной конвекции на анодное растворение круглого металлического электрода, в том числе в процессе растворения на дне цилиндрического канала (модель "искусственного питтинга").

Проведено систематическое исследование влияния состава и структуры сплава на ААА и высокоскоростное активированное растворение. Растворение большинства сплавов в таких условиях исследовано впервые. Например, в системе никель-хром (основа жаропрочных сплавов) показано, что по мере увеличения содержания хрома происходит изменение анодного поведения от характерного для чистого никеля к характерному для чистого хрома (изменяется потенциал ААА, потенциал активированного растворения при постоянной высокой плотности тока, степень окисления хрома в продуктах анодного растворения, выход по току), причем основное

изменение происходит скачкообразно в узкой области изменения содержания хрома (примерно от 15 до 25 мас.%). Представлены примеры принципиально иного поведения сплавов, когда закономерности их высокоскоростного анодного растворения нельзя предсказать, исходя из имеющихся знаний о растворении металлов - компонентов.

Теоретическое и практическое значение работы. Значение работы состоит как в развитии общих представлений о закономерностях анодного растворения металлов, главным образом, анодно-анионной активации и высокоскоростного активированного растворения металлов и сплавов, имеющих сильную склонность к пассивации, так и в развитии методов управления этими процессами.

Основные положения, выносимые на защиту.

- Результаты исследования процесса нарушения пассивности металлов, имеющих большую склонность к пассивности, при определенном анодном потенциале под влиянием активирующих анионов.
- Результаты исследования стадии развития ААА от возникновения первых очагов до распространения активации на всю поверхность электрода.
- Результаты исследования высокоскоростного активированного растворения металлов после полной активации в условиях вынужденной и естественной конвекции.
- Результаты исследования влияния химического состава и структуры сплавов на ААА и высокоскоростное активированное растворение.
- Механизмы управления процессами анодно-активированного растворения металлов на примере электрохимической размерной обработки.

Апробация работы. Результаты работ, включенных в диссертацию, докладывались на III (Кишинев 1972г.), IV (Тула 1975г.), V (Тула 1980г.), VI (Тула 1986г.), Всесоюзных научно-технических конференциях "Размерная электрохимическая обработка деталей машин", на V (Москва 1974г.), VI (Москва 1982г.), VII (Черновцы 1988г.), Всесоюзных конференциях по электрохимии, на 37 Конференции Международного Электрохимического Общества (Вильнюс 1986г.), на 33 Конгрессе ИЮПАК (Будапешт 1991г.), на I Всесоюзной конференции "Электрохимическая анодная обработка металлов" (Иваново 1988), на Всесоюзных (Усть-Нарва 1980г., Звенигород 198 г.) и Международной (Любнивец, ПНР 1988г.) школах по электрохимической обработке металлов и многих других конференциях и семинарах.

По теме диссертации опубликовано более 150 работ, в том числе монография (издательство "Наука" 1990г.) и учебное пособие для вузов (издательство "Высшая школа" 1984г. и "Мир" 1989г.).

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 370 страницах машинописного текста, состоит из 6 разделов, содержит 110 рисунков и таблиц. Список использованной литературы включает 354 наименований.

Основное содержание работы.

Раздел I. Введение. В первом разделе сформулирована общая цель работы, описано явление ААА, дан краткий литературный обзор исследований электродных процессов при ЭХРО, перечислены основные задачи исследования, основные положения, выносимые на защиту.

В наших работах, опубликованных в 1972-1991г.г. ААА была

выделена как самостоятельное явление в электрохимии металлов, имеющее свои характерные признаки, закономерности, теорию, сферу практического применения. Введен в употребление термин "анодно-анионная активация".

Анодно-анионная активация - это нарушение пассивного состояния металла возникающее при определенном анодном потенциале ( $E^*$ ) под действием активирующих анионов электролита. Процесс ААА включает три основные стадии: 1) зарождение центров активации; 2) развитие центров активации - распространение по поверхности электрода и в глубину; 3) анодное растворение полностью активированной поверхности электрода.

Одним из проявлений ААА является питтинговая коррозия металлов, в первую очередь в растворах, содержащих хлориды, бромиды и т.п. сильные активаторы. Характерными ее особенностями в рамках концепции ААА являются низкие значения  $E^*$ , низкая скорость развития процесса и, часто, относительно малая степень развития.

Явление ААА лежит в основе ряда технически важных процессов, где она является специально организованным, направленным на достижение определенной цели процессом. Анализ технологий, основанных на анодном растворении металлов, анализ работы ряда электрохимических устройств показывает, что ААА имеет принципиально важное значение в ЭХРО (для устранения пассивности, повышения степени локализации растворения металла в заданных местах;  $E^*$  при этом может составлять несколько вольт), в ряде видов электрохимического травления металлов, в частности, в процессе травления алюминиевой фольги в производстве

электролитических конденсаторов (ААА позволяет в сотни раз увеличить удельную поверхность фольги), в процессе электрохимического травления (зернения) алюминиевых пластин для офсетной печати с целью улучшения адгезии копировального слоя к металлу, когда определенный рельеф поверхности создается за счет слияния питтингов, в химических источниках тока (ААА направлена на достижение как можно более полного, интенсивного растворения анода, например из алюминиевого сплава в морской воде, без пассивации при очень быстром выходе на режим стабильного активированного растворения с высоким коэффициентом использования анодного материала) и т.д.

ЭХРО является очень сложным, многофакторным процессом. Управление им с целью достижения высоких показателей требует глубокого понимания происходящих процессов. ЭХРО является хорошим примером для показа возможностей использования результатов научных исследований для управления процессом электрохимической технологии. Развитие теории ЭХРО привело к развитию некоторых разделов теоретической электрохимии, в первую очередь, к развитию новых методов в электрохимической макрокинетике, позволяющих описывать процессы массопереноса в условиях чрезвычайно высоких скоростей реакций, больших перепадов концентраций в диффузионном пограничном слое, когда нельзя, например, пренебречь концентрационной зависимостью коэффициентов диффузии, в условиях неизотермичности. Развитие теории ЭХРО, как самого высокоинтенсивного процесса электрохимической технологии, дает пример интенсификации для других процессов. Таким примером может служить высокоскоростная гальванопластика, проводимая в условиях,

аналогичных ЭХРО, и для осуществления которой на основании опыта ЭХРО уже создано оборудование.

В первом разделе сделан очень краткий анализ состояния вопроса об анодном растворении металлов применительно к ЭХРО на время начала развития наших представлений по этой проблеме (примерно к 1972 году).

В связи с неясностью, несогласованностью, недостаточностью результатов исследования электродных процессов при ЭХРО был выявлен ряд задач, решение которых должно было привести к пониманию происходящих процессов и разработке более совершенных методов управления высокоскоростным анодным растворением металлов. Эти задачи были сгруппированы вокруг нескольких главных проблем: закономерности, управляющие процессами достижения высоких скоростей анодного растворения металлов, преодоления склонности металлов к анодной пассивности, процессами локализации растворения на заданных участках поверхности анода, описание массопереноса при высокоинтенсивном растворении металлов и природа предельных токов, влияние на все это состава электролита, состава растворяемого сплава, разработка методов управления процессами растворения металлов.

В результате работы, направленной на решение этих задач, в наших работах была создана концепция ААА металлов, позволившая с единых позиций объяснить многие наблюдаемые явления и создать основы управления процессами высокоскоростного растворения металлов.

Раздел 2 посвящен изучению закономерностей анодно-анионной активации нескольких металлов, включая наиболее склонные к

пассивации. К последним в первую очередь могут быть отнесены ниобий и тантал, почти во всех водных растворах электролитов покрытые защитной оксидной пленкой. В нашей работе 1971 года было обнаружено, что ниобий в нейтральных водных растворах бромидов может подвергаться анодно-анионной активации.

Из экспериментов на Nb аноде в KBr с добавкой  $KBr^{82}$  и в растворе KI были сделаны выводы, что при повышении потенциала в области от стационарного значения (при разомкнутой цепи) до примерно 1 В рост АОП не происходит. В бромидном растворе образец не становится радиоактивным, а в иодидном при 0,7-1,0 В происходит окисление иодида с характерным окрашиванием раствора. Здесь важно наличие на электроде естественной (первичной) оксидной пленки, образовавшейся на воздухе и в растворе электролита до начала опыта. Увеличение потенциала  $E_2$  в области до одного вольта приходится на падение потенциала в этой пленке. Выделение иодида происходит за счет туннелирования электронов через тонкую оксидную пленку. Видимо, здесь играет роль и дефектность естественных оксидных пленок на металлах. При потенциалах, немного превышающих 1 В, начинается резкое снижение скорости окисления иодида в растворе KI, связанное с началом роста АОП. В растворе KBr, содержащем  $KBr^{82}$ , при  $E_2 > 1$  В наблюдается вначале резкое, а затем постепенное, по линейному закону увеличение количества адсорбированного и/или включенного в растущую АОП бромида. Зависимость увеличения "зараженности" анода радиоактивным бромидом от потенциала на линейном участке имеет такой же наклон, как рассчитанная зависимость увеличения толщины АОП с потенциалом. На этом основании мы относим постепенное

увеличение количества брома на аноде к включению его в растущую АОП, а предшествующее более резкое увеличение "зараженности" - к адсорбции брома. Проведенные локальные измерения  $E^*$  на образцах с предварительно выращенными АОП при напряжениях  $V_{\Phi}$  показали, что значения потенциала ААА в различных "точках" значительно различаются. На большинстве участков  $E^* \gg V_{\Phi}$ . Есть места, где  $E^*$  в несколько раз превышает величину  $V_{\Phi}$ . Это говорит о том, что до наступления ААА происходило утолщение АОП. Однако в других "дефектных" местах активация происходит при  $E^* < V_{\Phi}$ . Дефекты в виде утолщений в АОП на Nb и Ta находили авторы ряда работ, относящихся к изучению свойств АОП применительно к электролитическим конденсаторам. Утоньшения в диэлектрической АОП могут возникнуть, например, из-за наличия локального повышения электронной проводимости, связанного с присутствием в металле элементов, оксиды которых обладают высокой электропроводностью. Для проверки тезиса о связи между электронной проводимостью и величиной потенциала ААА наряду с локальными измерениями  $E^*$  были проведены локальные измерения токов утечки (электронных токов) в растворе  $H_2SO_4$  на ниобиевом электроде с предварительно сформированной АОП (формовка в 1% растворе  $H_3PO_4$  при 5 В, измерения токов утечки при 3,5 В). Полученные результаты ясно показывают наличие участков анода с сильно различающейся электронной проводимостью. Имеется определенное качественное сходство распределения  $E^*$  и токов утечки на поверхности анода, заключающееся в наличии двух максимумов, которые, возможно, свидетельствуют о наличии двух видов дефектных участков.

Для того, чтобы сделать вывод о важной роли дефектов АОП более

определенным, однозначным были проведены эксперименты, в которых использовались специальные приемы получения АОП на Nb без дефектных мест, отражающихся на проводимости системы оксид/электролит, которые разработаны в исследованиях по электролитическим конденсаторам (механическая полировка, высокотемпературный отжиг в вакууме, электрохимическая полировка, повторный отжиг). Оказалось, что после такой обработки нарушение пассивности (пробой АОП) образцов с различной толщиной предварительно выращенных АОП происходит при потенциалах около 130 В. Примерно при тех же потенциалах происходит электрический пробой при формовке АОП на Nb в концентрированных неактивирующих растворах, например  $H_2SO_4$ , т.е. ААА фактически не происходит после специальной предварительной обработки образцов. При анодных потенциалах  $E_a > V_{\Phi}$  наблюдалось включение  $Br^-$  в бездефектные АОП, не приводящее к ААА. Эти опыты сделали совершенно очевидной решающую роль дефектов АОП для процесса ААА ниобия. Бездефектная АОП инертна по отношению к агрессивному электролиту и полностью изолирует металл от него. Процесс ААА может возникнуть только при наличии дефектов.

При исследованиях влияния состава раствора на процесс ААА ниобия и тантала (с дефектными оксидными пленками) было показано, что увеличение концентрации активирующих ионов  $Br^-$  (растворы  $LiBr$ ) приводит вначале к снижению  $E^*$ , как это обычно наблюдалось для других металлов, но при концентрациях более 4 М характер зависимости изменяется -  $E^*$  перестает снижаться в области концентраций от 4 до 8 М, а затем начинает повышаться. В 12 М растворе  $LiBr$  вообще не удалось наблюдать ААА. Добавки различных

веществ (хлоридов, сульфатов, фторидов, нитратов, спиртов) к  $K_{\text{ад}}$  приводят к повышению  $E^*$  в различной степени. На примере  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и метилового спирта показано, что добавки веществ, затрудняющих ААА ниобия, приводят к снижению количества адсорбированных и включенных в АОП анионов брома. Добавка сульфата увеличивает потенциал начала адсорбции бромидов, сильно снижает количество адсорбированного бромидов и практически устраняет его включение в растущую АОП. Присутствие спирта значительно снижает адсорбцию, но не снижает включение бромидов в АОП.

Исследование анодного поведения Nb в водно-метанольных растворах  $\text{KBr}$  дало ярчайший пример значения природы растворителя для процессов анодного растворения и ААА металлов. Полученные результаты привели к выводам о том, что в безводном метанольном растворе ниобий растворяется в активном состоянии. В водном растворе  $\text{KBr}$ , как уже было сказано, растворение происходит по механизму ААА. Дообавление воды к спирту затрудняет растворение металла по "спиртовому" механизму, а добавление спирта к воде затрудняет ААА, характерную для водных растворов  $\text{KBr}$ . При соотношении компонентов в водно-спиртовой смеси 1:1 конкуренция растворения по двум различным механизмам достигает такой степени, что растворение становится невозможным ни по одному из этих механизмов — металл сохраняет пассивное состояние в очень широкой области потенциалов.

Приведен пример управления процессом анодного растворения двухфазного танталового сплава за счет подбора состава растворителя и добавки к основному активизирующему веществу с целью выделения избыточной фазы (карбида тантала) при физико-химическом

анализе сплавов.

На основании результатов проведенных исследований развиты модельные представления о механизме ААА ниобия и тантала. Центрами зарождения процесса активации являются слабые места оксидной пленки - места с повышенной электронной проводимостью, образующиеся в первую очередь за счет примесей в ниобии. На дефектных местах из-за высокой электронной проводимости системы утолщение АОП при повышении  $E_a$  меньше, чем на других участках поверхности ниобиевого образца. На бездефектной пленке или на бездефектных участках практически все увеличение анодного потенциала  $E_a$  приходится на увеличение падения потенциала в утолщающейся оксидной пленке. В дефектных местах с уменьшенной толщиной пленки часть  $E_a$ , приходящаяся на падение в оксидной пленке, уменьшена, а часть потенциала, приходящаяся на падение на границе оксид/раствор электролита соответственно увеличена. За счет этого на дефектах может происходить анодное выделение кислорода. При достаточно высоком  $E_a$  падение потенциала на границе оксид/электролит может достичь величины, при которой происходит адсорбционное вытеснение с поверхности оксида активизирующими анионами  $Br^-$  частиц, содержащих кислород, и необходимых как для утолщения АОП, так и для анодного выделения кислорода. Вместе с адсорбцией анионов происходит их проникновение в оксидную пленку под действием электрического поля. Адсорбция анионов с вытеснением частиц, содержащих кислород, и внедрение анионов в оксидную пленку приводит к тому, что на дефектных местах прекращается процесс роста пленки и затрудняется процесс анодного выделения кислорода. Вместо этого

происходит образование соединений ниобия с бромом  $\text{Nb}_{\text{ОКС}} + a \text{Br}_{\text{ад}}^- \rightarrow$   
 $+ [\text{NbBr}_a^z]_{\text{пов}} + ne$ , где  $z = n - a$ ,  $\text{Nb}_{\text{ОКС}}$  - ниобий в оксидной пленке,  
 $\text{Br}_{\text{ад}}^-$  - адсорбированный анион брома,  $[\text{NbBr}_a^z]_{\text{пов}}$  - поверхностный  
 комплекс. Увеличение анодного потенциала в такой ситуации  
 приведет в дефектных местах к дальнейшему увеличению скачка  
 потенциала на границе оксид/электролит, что будет еще более  
 способствовать образованию растворимых промежуточных соединений  
 ниобия с бромом  $[\text{NbBr}_a^z]_{\text{пов}}$  (за счет увеличения адсорбции и  
 внедрения  $\text{Br}^-$  в оксидную пленку), повышению напряженности  
 электрического поля в оксидной пленке. Введение в активирующий  
 водный бромидный раствор других веществ, затрудняющих адсорбцию и  
 включение бромида в АОП, затрудняет ААА - повышает потенциал  
 активации  $E^*$  или вообще устраняет это явление. Химическое взаимо-  
 действие поверхностного комплекса с водой приводит к разрыву  
 связи комплекса с поверхностью оксидной пленки, к образованию и  
 удалению продуктов реакции с поверхности анода, т.е. происходит  
 растворение оксидной пленки в дефектных местах  $2[\text{NbBr}_a^z]_{\text{пов}} +$   
 $+ (5+n)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n \text{H}_2\text{O} + 2a\text{Br}^- + 10 \text{H}^+$ . Продукт активированного  
 растворения ниобия - гидратированный пентооксид ниобия -  
 образуется не при непосредственном взаимодействии ниобия с  
 кислородом  $2\text{Nb} + 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Nb}_2\text{O}_5 + 10 \text{H}^+ + 10 e$ , как при росте  
 пассивирующей оксидной пленки, а в результате гидролиза  
 комплекса, и представляет собой отдельные, не связанные между  
 собой достаточно прочно твердые частицы, не обладающие  
 пассивирующим действием тонких сплошных пленок  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Уменьшение содержания свободной воды в электролите (в очень  
 концентрированных растворах  $\text{LiBr}$  или при замене части водного



ЛНБ ім. В. Стефаніка  
 АН України

растворителя неводным) приводит к затруднению стадии гидролиза и всего процесса ААА.

При наличии в дефектных местах фазовой оксидной пленки трудно ожидать здесь быстрого сквозного протравливания оксида от границы его с электролитом до границы с металлом. Резкое увеличение напряженности электрического поля в оксидной пленке при ее утоньшении может привести к электрическому пробое и локальному разрушению пленки.

Еще одним очень склонным к пассивации металлом, ААА которого была исследована, является титан.

Гальваностатическая кривая (потенциал - время) для чистого титана в большинстве электролитов как неактивирующих ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), так и активирующих ( $\text{NaCl}$ ) соответствует типичной кривой для пористого анодного оксидирования - после начального линейного повышения потенциала достигается небольшой максимум, за которым следует участок слабого изменения потенциала во времени. В неактивирующем электролите достижение максимума отвечает окончанию периода роста барьерного оксида и дальнейший рост пористого или слоя с трещинами, с кристаллическими включениями. В литературе имеется ряд работ, не относящихся к проблемам ААА, где было показано, что в неактивирующих растворах при повышении  $E_a$  в АОП на титане возникают значительные внутренние напряжения, трещины, поры, ухудшаются диэлектрические свойства и т.д. Мы считаем, что в хлоридном растворе переход к образованию дефектов в АОП вблизи максимума гальваностатической кривой приводит не к переходу к стационарному росту пористой или т.п. АОП, а к полному растворению оксида в самых грубых дефектах с участием хлоридных

ионов и анодно-анионной активации.

Для проверки версии о дефектности АОП, растущих на  $Ti$  в наших условиях, были проведены измерения зависимостей электронных токов (токов утечки), протекающих через пассивный титановый электрод, от толщины АОП (от  $V_{\Phi}$ ). Электронные токи измеряли при различных потенциалах  $E_{и}$ , поддерживая постоянным соотношение  $E_{и}=0,7V_{\Phi}$ . На бездефектных АОП электронный ток не зависит от толщины пленки в таких условиях. Это подтверждают результаты опытов с АОП на тантале после специальной обработки, направленной на устранение дефектов. Результаты наших опытов с титаном показали значительное увеличение электронного тока с ростом толщины предварительно сформированной АОП в области  $V_{\Phi}$  примерно от 8 до 17 В, что свидетельствует об увеличении дефектности.

Проведенные эксперименты показали, что потенциал ААА титана в  $NaCl$  ( $\approx 17$  В) почти не зависит от толщины предварительно выращенной АОП. Это может быть объяснено следующим образом. Анодно-анионная активация титана в хлоридном растворе происходит при определенной степени дефектности АОП, достигнутой при ее толщине, соответствующей потенциалу 17 В. Если мы предварительно сформовали АОП в неактивирующем растворе при 15 В, то дефектность ее недостаточна. В последующем опыте по определению  $E^*$  в  $NaCl$  пленка вырастает до толщины, соответствующей нужной степени дефектности, т.е. до 17 В и после этого произойдет ААА. Если же мы предварительно вырастили АОП в неактивирующем растворе до 20В, то она уже при 17 В достигла нужной степени дефектности и большее значение  $V_{\Phi}$  практически не улучшило ее защитные

свойства. Анодно-анионная активация титана в растворе NaCl и в этом случае произойдет примерно при 17 В.

Для исследования влияния механического нарушения сплошности АОП проведены опыты с моделью трещины - царапиной (наносилась на электрод острой стеклянной палочкой при разных анодных потенциалах  $E_a$ ). Это грубое приближение делает возможным наблюдение за процессами зарождения и развития ААА с помощью оптического микроскопа. Развитие активации после нанесения царапины наблюдалось только при  $E_a > 12$  В. После достижения определенной степени развития процесса по поверхности электрода и постепенного увеличения тока происходило резкое увеличение тока, бурное, "взрывоподобное" растворение металла. Это объяснено возникновением термокинетической неустойчивости процесса, возникающей в условиях высоких потенциалов (более 10 В) и больших токов. (Возникает большое тепловыделение, которое приводит к еще большему увеличению тока, что, в свою очередь, вызывает еще большее тепловыделение и т.д.).

Исследование влияния концентрации NaCl на ААА титана показало практическую независимость  $E^*$  (в рамках разброса) от концентрации в пределах от  $10^{-2}$  до 1 М. Этот результат находится в согласии с тем, что лимитирующей стадией процесса ААА является стадия изменений в самой АОП, происходящих при ее утолщении.

В иных условиях лимитирующей может стать другая стадия, где решающую роль играет состав раствора. Это происходит при введении в раствор достаточно большого количества пассиватора, конкурирующего с  $Cl^-$ . Так, при pH выше 13 конкуренция пассивирующих гидроксильных ионов столь велика, что в 0,1 М

растворе NaCl наблюдается резкое увеличение  $E^*$ . В области pH ниже 13 не было найдено существенное влияние на  $E^*$  кислотности раствора NaCl с добавками HCl и NaOH. Причина этого в том, что, независимо от pH в глубине раствора в довольно широких пределах, в местах питтинговых зародышей раствор сильно подкислен за счет гидролиза и выделения кислорода (именно в трещинах эти процессы идут особенно интенсивно).

Исследование процесса развития ААА с учетом задач ЭХРО позволило выявить важность зависимости скорости развития ААА от потенциала. Предложено рассматривать не одно значение потенциала ААА  $E^*$ , а целую область, которая ограничена сверху значением потенциала  $E_2^*$ , при котором активация возникает мгновенно и очень быстро занимает всю поверхность электрода, а снизу - наиболее положительным значением потенциала  $E_1^*$ , при котором ААА не возникает в течение периода времени сравнимого с продолжительностью операции ЭХРО (обычно до получаса). В этой области  $E_a$  вблизи  $E_1^*$  существует длительный так называемый индукционный период, в течение которого признаки активации не обнаруживаются, затем появляется один питтинг или несколько очень медленно развивающихся, наблюдается медленное и небольшое увеличение тока во времени. Вблизи потенциала  $E_2^*$  индукционный период вообще не ощущается, а развитие процесса ААА от зарождения первых центров активации до активирования всей поверхности происходит чрезвычайно быстро. Чем ближе потенциал анода к  $E_2^*$ , тем быстрее развивается процесс ААА. В диссертации приведены несколько зависимостей, иллюстрирующих сказанное. Практическая значимость этого рассмотрена в разделе 3.

Далее рассмотрены результаты экспериментов, относящихся к большой степени развития ААА титана или к полной активации. Среди них один из важнейших состоит в значительном снижении  $E_a$  после ААА и при переходе к растворению полностью активированного электрода в гальваностатическом режиме поляризации в результате удаления плохопроводящей оксидной пленки.

Приведены результаты исследования ААА в растворах бромида, иодида, перхлората, в растворах смесей двух солей.

В разделе, посвященном изучению влияния природы растворителя на ААА и активированное растворение титана, показано, что переход к смешанным водно-спиртовым и неводным растворам позволяет значительно снизить  $E^*$  и, в некоторых случаях, степень окисления титана в продуктах растворения.

На основании полученных результатов процесс ААА титана представляется следующим образом. В пассивной области потенциалов, предшествующей ААА, происходит конкуренция двух процессов. С одной стороны, это рост АОП и залечивание дефектов в ней. Под залечиванием дефектов подразумевается следующее: 1) заформовка утоньшений АОП, образующихся над достаточно малыми "неформующимися" примесями в металле или в результате растрескивания АОП при ее утолщении; 2) доокисление оксида на участках, где металл имеет пониженную степень окисления по сравнению с изолирующим  $TiO_2$ ; 3) адсорбция кислорода на местах, занятых другими частицами (адсорбционное вытеснение), в первую очередь анионами активаторами. С другой стороны, это взаимодействие активирующих анионов с дефектами, составляющее конкуренцию их залечиванию. Полагаем, что указанное взаимодействие состоит в

адсорбции (а иногда и внедрения в АОП) активирующих анионов на дефектных местах, образовании химической связи с поверхностными атомами металла и сольватации образовавшихся соединений.

Что касается роста АОП, то всю исследованную область анодных потенциалов можно условно разделить на две части. Первая (область менее положительных потенциалов) характеризуется улучшением защитных свойств по мере повышения  $E_a$  (рост АОП и залечивание дефектов). Вторая характеризуется снижением защитных свойств пленки при увеличении ее толщины из-за образования пор, трещин, кристаллизации аморфного оксида по мере утолщения пленки. В присутствии активирующих ионов процесс залечивания дефектов, связанный с адсорбцией кислорода, может затрудняться в различной степени в зависимости от природы анионов. Специфика активирующего действия анионов ( $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $Cl^-$ ), приводящая к различиям значений  $E^*$  и влияния на  $E^*$  разных факторов (например, предварительного анодирования), заключается в специфике взаимодействия анионов с дефектами АОП. В случае титана влияние природы анионов можно объяснить так. Анионы брома взаимодействуют с поверхностью уже при сравнительно низких анодных потенциалах, которые недостаточны для прочной и быстрой адсорбции кислорода;  $E^*$  титана в бромидных растворах ниже, чем в других. В иодидных растворах взаимодействие металла с анионами происходит при несколько более положительном потенциале, когда затрудняется положение активирующего иона в конкурентной борьбе с кислородом за взаимодействие с дефектами. В этом случае легко экспериментально наблюдается конкуренция иодида с кислородом в определенной области потенциалов: выдержка электрода при  $E_a$  около 1 В приводит к существенному затруднению

или устранению ААА титана из-за вытеснения иодида кислородом. Предварительное анодирование металла также устраняет активацию.

Анионы хлора и перхлорат-ионы не способны конкурировать с кислородом при тех потенциалах, когда происходит улучшение защитных свойств АОП, но эти защитные свойства остаются еще довольно слабыми. Активация анионами  $Cl^-$  и  $ClO_4^-$  становится возможной на другой стадии формирования АОП - когда утолщение пленки сопровождается образованием дефектов нового типа (пор, трещин, центров кристаллизации аморфной пленки), т.е. в области существенно более высоких анодных потенциалов, чем активация в бромидах и иодидах.

Процессу активации способствуют факторы, ускоряющие растворение оксида в дефектных местах: увеличение кислотности прианодного слоя в результате быстрого роста оксида в утоньшенном месте (чем выше задаваемый анодный потенциал  $E_a$ , тем выше плотность тока репассивации и больше подкисление прианодного слоя раствора), дополнительное подкисление в результате гидролиза переходящего в раствор титана, перераспределение анодного потенциала при образовании дефектов, приводящее к увеличению части  $E_a$ , приходящейся на падение в двойном слое (об этом свидетельствует увеличение скорости выделения кислорода при повышении  $E_a$ ).

В результате усиления процессов, способствующих растворению оксида, при повышении  $E_a$  достигаются условия, когда скорость репассивации становится меньше скорости растворения оксида.

Исследования по ААА алюминия касаются двух вопросов, по которым в литературе существует наибольшее разногласие - о роли

оксидной пленки в процессе нарушения пассивного состояния Al и о причинах так называемого отрицательного дифференц-эффекта.

Были проведены локальные измерения  $E^*$  алюминия в растворе NaCl после предварительной формовки АОП в  $H_2O_3$  при различных  $V_{\Phi}$ . Измерения проводились через капельку электролита, соединяющую очень малый участок исследуемого образца ("точку") с приближенным к нему капиллярным концом заполненной электролитом стеклянной трубки, в которой находится катод. На каждом образце делали измерения  $E^*$  в двухстах "точках" с плотностью 100 измерений на  $1 \text{ см}^2$  поверхности электрода. Величина  $E^*$  в большинстве точек выше  $V_{\Phi}$ , среди множества этих точек всегда имеется некоторое количество таких, где имеется реальная вероятность возникновения ААА при значительно менее положительных потенциалах. Величины  $E^*$ , измеряемые по обычно принятым методикам (при погружении всего исследуемого электрода в раствор), определяются не столько толщиной предварительно выращенной АОП, сколько наличием некоторого количества наиболее грубых дефектов в оксидной пленке на всей большой поверхности образца. Поэтому к распространенным в литературе выводам о малом влиянии АОП на процесс ААА и основанным на них выводам о механизме активации без учета решающей роли дефектов АОП следует относиться весьма осторожно.

Эксперименты с наложением попеременно анодных и катодных импульсов тока на Al и по определению зависимости выхода по току для реакции ионизации алюминия от плотности тока в условиях, когда можно пренебречь замедленностью процесса распространения ААА по поверхности электрода привели к заключению о существенной роли образования промежуточных низковалентных частиц в объяснении

отрицательного дифференц-эффекта при анодном растворении Al в нейтральных хлоридных растворах.

Для железа тоже было показано влияние толщины АОП на  $E^*$  в буферном боратном растворе, содержащем  $Cl^-$ , а также неравномерность защитных свойств АОП на различных микроучастках исследуемого электрода. Важные результаты были получены при исследовании ААА железа и никеля в хлоратных и нитратных растворах. Так, железо подвергается ААА в растворах  $NaClO_3$  при потенциалах выше потенциала начала анодного выделения кислорода. Это было показано несколькими методами, в том числе на вращающемся дисковом электроде с кольцом. Процесс ААА в этом случае заключается в прекращении анодного выделения кислорода, начале интенсивного анодного растворения железа с образованием соединений  $Fe(II)$ , в то время как при  $E_a < E^*$  железо растворялось в виде  $Fe(III)$ . Отмеченное соотношение  $E^*$  и потенциала начала анодного выделения кислорода, а также показанная в диссертации зависимость скорости развития активации по поверхности анода от  $E_a$  и зависимости  $E^*$  от условий проведения процесса открывают возможность управления анодным растворением металлов.

Во втором разделе дано описание одной модели анодного растворения металла, основанной на рассмотрении двух последовательных реакций - электрохимического образования оксида, сопровождающегося значительным подкислением приэлектродного слоя и химического растворения оксида в кислом растворе при участии агрессивных анионов электролита. Соотношение скоростей двух этих реакций определяет анодное поведение металла, возможность возникновения различных типов растворения, в том числе, и

соответствующих различных видов анодной электрохимической обработки. Количественная оценка теплопереноса в зародыше питтинга показала, что нагрев здесь слишком мал, чтобы рассматриваться в качестве причины самой ААА.

Анализу проблемы использования найденных в разделе 2 закономерностей ААА металлов для управления анодным растворением на примере ЭХРО посвящен третий раздел диссертации.

При ЭХРО анодное растворение должно быть локализовано только на том участке обрабатываемой детали (назовем его область I), который предназначен для обработки. Катод-инструмент подводится на минимально допустимое расстояние к детали именно в этом месте. Однако растворение детали за счет рассеяния линий тока в электролите ("ток рассеяния") происходит на несколько большем участке (кроме области I обычно захватываются и прилегающие к ней области - обозначим их II), что снижает локализацию растворения на заданном участке I и этим снижает точность ЭХРО.

В диссертации после краткого описания сути ЭХРО рассмотрены несколько направлений повышения точности и других показателей ЭХРО, вытекающих из анализа закономерностей ААА.

Первое направление основано на использовании случаев ААА, когда  $E^*$  положительнее потенциала начала анодного выделения кислорода  $E_{\text{кис}}$ . Это направление подробно рассмотрено на примере сравнения закономерностей ААА и точности ЭХРО железа (или никеля) в  $\text{NaCl}$  ( $E^* < E_{\text{кис}}$ ), с одной стороны, и в  $\text{NaClO}_3$  ( $E^* > E_{\text{кис}}$ ), с другой. В растворе  $\text{NaClO}_3$  растворение возможно только при высоких потенциалах (выше  $E_{\text{кис}}$  и  $E^*$ ) и к тому же только при высоких плотностях тока, так как при низких (в области  $E_2 < E_2^*$ )

протекающий в системе ток ("ток рассеяния") тратится на анодное выделение кислорода, а при  $E_a < E_{\text{кис}}$  ток слишком мал, чтобы повлиять на изменение формы обрабатываемой детали. Таким образом, при переходе из области I в область II в растворе  $\text{NaClO}_3$  скорость растворения уменьшается не только за счет уменьшения тока (ток уменьшается из-за снижения скачка потенциала на межфазной границе за счет падения заметной части  $E_a$  в АОП, сохраняющейся на неактивированной части детали, и из-за увеличения доли омического падения напряжения в электролите между катодом и более удаленными от него участками анода в области II), но еще и за счет снижения выхода по току для реакции ионизации металла. Если в  $\text{NaCl}$  "ток рассеяния" идет на растворение металла в области II и снижение точности, то в  $\text{NaClO}_3$  такой ток идет на выделение кислорода. Область потенциалов  $E_1^* < E_a < E_2^*$  является промежуточной между полностью пассивным состоянием металла и полностью активированным; здесь в определенной степени происходит активированное растворение металла, обычно питтинговое, что приводит как к некоторому снижению степени локализации, так и к ухудшению качества обработанной поверхности. Поэтому следует стремиться к минимизации области  $E_1^* - E_2^*$ .

На основании исследований особенностей ААА и влияния различных факторов на потенциал ААА в диссертации сформулированы основные требования к электролиту для ЭХР и режиму обработки с целью получения высокой точности электрохимического копирования формы катода-инструмента на обрабатываемой детали при высокой производительности обработки.

Второе направление - применение импульсных режимов. Здесь

используется зависимость скорости развития ААА от анодного потенциала. Если мы в области I на обрабатываемой детали обеспечили  $E_a = E_2^*$  и здесь быстро началось активированное высокоскоростное растворение металла, то в прилегающих к рабочей области II потенциал ниже, чем  $E_2^*$ , хотя вблизи границы с областью I он все же выше, чем  $E_1^*$ . Снижение потенциала само по себе уменьшает скорость развития ААА. К этому добавляется эффект увеличения омического падения  $V$  в растворе между катодом и анодом при переходе из области I в II, ограничивающей ток и скорость развития питтингов. Несмотря на замедленность развития ААА, за довольно длительный период всей операции ЭХРО растворение в области II вблизи границы с I все же может оказаться заметным. Проведенный в диссертации анализ ситуации показал, что переход к импульсному режимом электролиза с оптимальными параметрами импульсов позволит практически свести на нет растворение в прилегающих к рабочей области II - активация здесь за время импульса вообще не успевает получить заметного развития. Длительность импульса такова, что весь период наложения напряжения будет занят индукционным периодом и самой начальной незначительной стадией ААА. В рабочей же области I ( $E_a = E_2^*$ ) активация происходит мгновенно и почти вся длительность импульса будет израсходована на электрохимическую обработку. Приведенные результаты экспериментов подтвердили выводы анализа.

Третье направление - наложение активирующих импульсов на постоянное напряжение. Уже упомянутый анализ проблемы связи между закономерностями ААА и точностью ЭХРО приводит к выводу о необходимости ведения этого процесса при некотором минимально

допустимом напряжении. Снижение напряжения приведет к пассивации той области анода, которая должна подвергаться ЭХРО, а повышение — к активированию прилегающих к рабочей областей, где обработка не должна производиться. В ряде случаев работа на таких минимально допустимых напряжениях приводит к постепенной пассивации металла в зоне обработки. В этих случаях, как показали эксперименты, наложение коротких импульсов большой амплитуды предохраняет от этого.

Различные варианты применения наложения импульсов повышенного напряжения на сравнительно низкое постоянное напряжение рассмотрены в диссертации на примерах обработки стали 40Х13, титановых сплавов и твердых сплавов на основе карбида вольфрама.

Четвертое направление — оптимизация состава двух и более компонентных электролитов. Это направление рассмотрено на примере разработки двухкомпонентного электролита для ЭХРО титановых сплавов. В состав электролита входят при оптимальном соотношении концентраций сильно активирующий  $\text{NaClO}_4$ , который обеспечивает высокую производительность процесса (интенсивную активацию и очень высокий выход по току), и слабо активирующий  $\text{NaNO}_3$  или  $\text{NaNO}_2$ , обеспечивающий высокую точность ЭХРО за счет снижения выхода по току в области низких плотностей тока.

Разработано четыре новых состава электролита для ЭХРО, защищенных авторскими свидетельствами.

Четвертый раздел диссертации о высокоинтенсивном анодном растворении полностью активированного электрода. В этой проблеме на первый план выходят закономерности массопереноса в приэлектродном слое. Обширные исследования показали, что именно

транспортные процессы в растворе ограничивают возможности увеличения скорости растворения металлов, создают условия для возникновения анодных предельных токов.

В наших работах 1972-1992г.г. проводилось последовательное развитие исследований в области массопереноса при анодном растворении металлов с высокими плотностями тока, при больших перепадах концентрации электролита в приэлектродном слое, в условиях, когда нельзя пренебречь миграционным механизмом переноса. В работах с Крыловым, Энгельгардтом и др. при участии диссертанта был развит ряд различных как численных, так и аналитических методов описания массопереноса в сложных условиях высокоскоростного растворения металлов. В настоящей диссертации не приводятся математические выкладки и программы численных расчетов, так как этим вопросам были специально посвящены уже защищенные диссертации; здесь дано лишь краткое описание принципов методов расчета. Основной же материал относится к применению этих методов для описания разнообразных электрохимических систем, детального анализа результатов сравнения расчетных и экспериментальных данных и на этой основе разработке общих представлений о предельных токах анодного растворения металлов.

В разделе, посвященном массопереносу при анодном растворении металлов в растворах собственных солей (бинарный электролит) приведены результаты для систем  $\text{Cu-CuSO}_4$ ,  $\text{Zn-ZnSO}_4$ ,  $\text{Ni-NiCl}_2$ . Показано, что во всех случаях разработанные методы теоретического описания массопереноса дают результаты расчета предельных токов анодного растворения металла, очень близкие к измеренным на

вращающемся дисковом электроде, если принять, что при предельном токе концентрация продукта растворения металла равна насыщенной. Соответственно обратный расчет с подстановкой измеренной величины предельного тока свидетельствует, что приэлектродная концентрация катионов растворяющегося металла при предельном токе равна концентрации насыщенного раствора.

Проведен анализ роли различных факторов в описании массопереноса, который показал, что наиболее важен вклад концентрационной зависимости коэффициента диффузии, меньший вклад концентрационных зависимостей плотности и вязкости, а также действующего в противоположном направлении эффекта нормальной составляющей гидродинамической скорости на поверхности электрода. Применение разработанных методов описания массопереноса совместно с измерениями предельных токов растворения металлов в растворах соли различной концентрации позволяет определять концентрационную зависимость коэффициента диффузии соли, по крайней мере, в области концентрированных растворов, т.е. получать справочные данные по свойствам концентрированных растворов электролитов. Что касается предельных токов растворения металлов в растворах кислот (в диссертации проанализирован случай растворения железа в серной кислоте), то здесь очень важно учитывать наряду, например, с концентрационной зависимостью ионных коэффициентов диффузии, миграционный механизм отвода катионов металла от электрода. Важнейшей трудностью расчета предельных токов в таких системах является то обстоятельство, что приэлектродная концентрация кислоты при растворении металла меньше, чем в объеме электролита (в силу условия электронейтральности при появлении в

приэлектродном слое катионов металла), и для выяснения вопроса соответствует ли приэлектродная концентрация катионов металла насыщению, пере- или недонасыщению, нужно рассчитать приэлектродную концентрацию кислоты, так как растворимость соли зависит от концентрации кислоты. Для серной кислоты существует и дополнительное осложнение - двухступенчатая диссоциация, увеличивающая количество сортов ионов в системе. В диссертации на основании результатов численных расчетов наглядно показана необходимость учета всего комплекса осложнений массопереноса. Пренебрежение, например, миграцией может привести к выводу о значительном пересыщении приэлектродного слоя раствора продуктом растворения металла, чего на самом деле нет (в стационарных условиях). Пониженная концентрация кислоты у поверхности электрода является причиной повышенной растворимости соли по сравнению с ее растворимостью в кислоте обычной концентрации. Если этого не учитывать в расчетах, то можно прийти к тому же ошибочному заключению о сильном пересыщении раствора. С другой стороны, если в расчетах не учитывать концентрационные зависимости транспортных свойств растворов, то можно прийти к неверному занижению приэлектродной концентрации катионов растворяющегося металла. Учет всех перечисленных обстоятельств привел к выводу, что при экспериментально наблюдаемом стационарном предельном токе приэлектродная концентрация продукта растворения сульфата железа равна концентрации насыщенного раствора.

Далее рассмотрен случай возникновения предельного тока растворения металлов при участии анионов электролита с образованием в растворе их прочных химических соединений с

металлом. Полученные здесь выводы основываются на анализе растворения вольфрама и цинка в щелочи. Для теоретического описания массопереноса в этих случаях были использованы аналитическое решение соответствующей задачи в нашей работе с Крыловым и Малиенко (1972г.) и численный метод, описанный в нашей работе с Энгельгардтом (1988г.). Сравнение результатов расчетов с экспериментами на вращающемся дисковом электроде привело к выводу, что при не слишком высоких концентрациях щелочи (до 4 М) предельные токи анодного растворения вольфрама возникают при условии, что приэлектродная концентрация участвующих в реакции растворения гидроксильных ионов снижается до нуля. Интересно заключение о роли миграции гидроксильных ионов при растворении вольфрама - вклад миграционного механизма переноса приводит к снижению предельного тока. Дана количественная оценка этого эффекта и его объяснение. Сделан вывод об опасности иногда применяемого метода оценки вклада миграции сравнением предельных токов, измеренных в отсутствии и в присутствии избытка индифферентного электролита без учета влияния последнего на коэффициент диффузии частиц, перенос которых определяет наступление предельного тока.

Здесь же рассмотрен пример, тоже имеющий важное практическое значение, но уже в другой области - растворение цинка в щелочи. Экспериментально измерены максимальные токи растворения цинкового вращающегося дискового электрода в растворах щелочи различных концентраций и сделаны расчеты приэлектродных ионных концентраций при этих токах, сделан вывод относительно природы максимального тока.

При рассмотрении проблемы массопереноса при интенсивном анодном растворении металлов в нестационарных условиях был использован уже упоминавшийся численный метод и имеющиеся в литературе экспериментальные данные. Совершенный численный метод расчета позволил провести описание массопереноса с учетом перечисленных сложностей (концентрационная зависимость транспортных свойств электролитов, миграция, конечная гидродинамическая скорость на поверхности электрода). В этой части работы на примерах растворения железа и никеля в хлоридных растворах различного состава (соль, кислота, их смесь) показано, что насыщение приэлектродного слоя всегда происходит за время, существенно меньшее, чем экспериментально измеренное переходное время в гальваностатическом режиме, а в течение измеренного переходного времени приэлектродная концентрация продуктов растворения должна достигнуть величин, превышающих концентрацию насыщенного раствора. Точные расчеты величины пересыщения сделать нельзя из-за отсутствия сведений о концентрационных зависимостях транспортных свойств пересыщенных растворов. На примере растворения железа в  $\text{HCl}$  показано, что традиционные расчеты приэлектродных ионных концентраций, выполняемые в рамках теории бесконечно разбавленных растворов, могут приводить к принципиально неверным выводам относительно приэлектродных концентраций, достигаемых к концу переходного периода. Интересно, что в этом случае (железо /  $1 \text{ M HCl}$ ) приэлектродная концентрация кислоты очень быстро (значительно быстрее, чем достигалось насыщение приэлектродного слоя солью) снижается до нуля, и насыщение и пересыщение приэлектродного слоя фактически

происходит не в I M растворе HCl, а в чистом растворе FeCl<sub>2</sub>.

Было проанализировано влияние каждого из осложняющих расчет массопереноса факторов (концентрационная зависимость коэффициента диффузии и т.д.) на рассчитанное значение переходного времени для достижения концентрации насыщения в приэлектродном слое.

Пределные токи анодного растворения металлов не являются такими же, как предельные токи окислительно-восстановительных реакций на индифферентном электроде. В области предельного тока металлы покрыты анодными пленками, а область предельного тока характеризуется равенством скоростей образования и растворения анодной пленки. В одних случаях эти пленки солевые, например NiCl<sub>2</sub> на никелевом аноде, растворяющемся в растворе NaCl. Солевые пленки образуются из пересыщенного в приэлектродном слое раствора в нестационарных условиях. После образования пленки приэлектродная концентрация соли снижается до насыщенной и остается такой в области предельного тока в стационарных условиях. В других случаях это оксидные пленки, например, на вольфрамовом электроде, растворяющемся в щелочи. В диссертации описаны опыты по предельным токам растворения вольфрама в растворе щелочи с добавкой иодида, свидетельствующие об обратимости процессов растворения и образования пленки. При увеличении  $E_a$  в области предельного тока оксидная пленка утолщается, при снижении потенциала - утоньшается.

Завершает четвертый раздел материал по массопереносу в развитом питтинге в рамках так называемой модели искусственного питтинга - анодное растворение торца металлического стержня с изолированной боковой поверхностью. Один из главных

исследованных вопросов - влияние естественной конвекции на предельные токи анодного растворения металлов. Влияние естественной конвекции количественно определялось сравнением измеренных в разных условиях предельных токов со значениями, рассчитанными без учета влияния естественной конвекции. Для расчетов использован новый приближенный метод списания массопереноса при протекании электрохимических реакций на электроде, расположенном на дне цилиндрического канала. Этот метод пригоден при любых соотношениях глубины и радиуса канала. Приведены экспериментальные зависимости токов для электродов разных диаметров, для различных концентраций электролитов, различных положений электрода в поле силы тяжести. Получены полуэмпирические математические соотношения, описывающие экспериментальные данные с учетом естественной конвекции.

Пятый раздел диссертации о влиянии состава и структуры материала на особенности его высокоскоростного анодного растворения.

На примере сплавов никель-хром в растворах  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  рассмотрена система, в которой при изменении состава происходят изменения свойств сплава от характерных для одного компонента к характерным для другого. Основные изменения потенциала ААА, потенциала активированного растворения сплава при постоянной высокой плотности тока, выхода по току, степени окисления хрома в продуктах анодного растворения сплава происходят скачкообразно в области содержания хрома в сплаве 15-20 мас. %.

Эту схему подтверждают и приведенные экспериментальные данные по высокоскоростному анодному растворению сплавов молибдена с

вольфрамом в  $\text{NaCl}$ , хрома с вольфрамом в  $\text{NaNO}_3$ , меди с никелем в  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , титана с алюминием в  $\text{NaCl}$ .

Представлены примеры и иного анодного поведения сплавов. Наиболее ярким примером является растворение сплавов никеля с вольфрамом в  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{NaCl}$ . При увеличении содержания  $\text{W}$  примерно до 10 мас. % сплав заимствует некоторые свойства, характерные для вольфрама (увеличение склонности к пассивации при повышении содержания  $\text{W}$ , снижение пассивируемости при подделачивании электролита). Однако при более высоких содержаниях  $\text{W}$  (20-30 мас. %) у сплавов появляются новые свойства, которые нельзя было предсказать, исходя из знаний об анодном поведении чистых металлов  $\text{Ni}$  и  $\text{W}$ . Так, в  $\text{NaNO}_3$  сплавы с 20 и 30%  $\text{W}$  имеют самые низкие потенциалы растворения и самый высокий выход по току. Чистый никель растворяется в  $\text{NaNO}_3$  в тех же условиях с низким выходом по току, а вольфрам не растворяется совсем. Предполагается, что найденный эффект объясняется возникновением весьма прочных химических связей между атомами в твердых растворах определенного состава в области гомогенности. К таким сплавам, видимо, можно лишь приблизительно применять распространенный подход, при котором растворение металлов, входящих в состав сплава, считается независимым. В частности, можно ожидать, что основанный на таком традиционном подходе метод расчета выхода по току для процесса растворения сплавов может давать неточные результаты. Видимо, именно с этим связано обнаруженное превышение рассчитанного выхода по току 100%-го значения для сплавов с 20 и 30%  $\text{W}$ .

Влияние структуры сплава с одним и тем же химическим составом

рассмотрено на примере растворения углеродистой стали У10 (0,95%) в растворе NaCl. С помощью различной термической обработки были получены две структуры - зернистого и пластинчатого перлита. Показана значительно большая склонность к пассивности и затрудненность получения высоких скоростей анодного растворения стали со структурой пластинчатого перлита.

Влияние структуры материала показано также сравнением анодного поведения сплава Cr-W и композиционного материала, состоящего из хромовой матрицы и вольфрамовых упрочняющих волокон, а также анодного поведения образцов полученного в условиях сверхбыстрой закалки сплава Ti-Cu в аморфном и в кристаллическом состоянии.

#### ВЫВОДЫ

1. Анодно-анионная активация выделена как самостоятельное явление в электрохимии металлов, имеющее свои характерные признаки, закономерности, теорию, сферу практического применения. Введен термин "анодно-анионная активация" (ААА). С применением комплекса методов проведено исследование всех стадий ААА ряда металлов.

2. На первой стадии - зарождении очагов активации - большое внимание уделено исследованию роли оксидной пленки на металлах, имеющих сильную склонность к пассивности (ниобий, тантал, титан, алюминий и др.). Непосредственными измерениями локальных значений потенциала ААА  $E^*$  показана существенная неоднородность защитных свойств оксидных пленок. Потенциалы активации в различных "точках" на одном образце различаются очень сильно. ААА

начинается в наиболее слабых местах - в наиболее грубых дефектах оксидной пленки, покрывающей металл. Дефектами в разных случаях служат так называемые неформующиеся примеси в металле, поры или трещины, образующиеся в анодной оксидной пленке (АОП) при ее утолщении. Выделены случаи ААА металлов, покрытых АОП с высокой электронной проводимостью, когда потенциал ААА имеет более положительное значение, чем потенциал начала анодного выделения кислорода, и показано принципиальное значение таких случаев для локализации процесса интенсивного растворения металла на заданном участке электрода. Исследовано влияние на процесс ААА концентрации активирующих ионов, добавок других веществ в электролит, природы растворителя и других факторов. Предложены механизмы ААА нескольких металлов.

3. Выделены наиболее важные особенности стадии развития процесса ААА, которые могут быть использованы для управления процессом растворения металла. Предложено рассматривать не одно значение потенциала ААА, а целую область, в которой скорость развития активации сильно зависит от величины потенциала.

4. На примере электрохимической размерной обработки (ЭХРО) показаны возможности управления процессами анодного растворения металлов, используя найденные в работе закономерности анодно-анионной активации металлов. Впервые выявлена роль ААА в механизме локализации анодного растворения металлов. Раскрыт новый механизм повышения точности ЭХРО при высоких плотностях тока в результате перехода от обработки при постоянном напряжении к импульсному.

Показано, что наложение коротких импульсов повышенного

напряжения на постоянное невысокое напряжение может повысить показатели ЭХРО сплавов различных типов (повышение точности электрохимического копирования при обработке сталей, снижение рабочего напряжения при ЭХРО титановых сплавов, создание возможности интенсивного растворения твердых сплавов на основе карбида вольфрама в нейтральных растворах солей). Дано объяснение этим явлениям.

Показаны возможности управления электрохимическим растворением различных металлов за счет изменения анионного состава электролита и состава растворителя. Основываясь на найденных особенностях ААА и активированного растворения металлов, сформулированы основные требования к электролиту для ЭХРО и режимам обработки, созданы новые составы электролитов для ЭХРО различных металлов (ниобиевые и танталовые сплавы, титановые сплавы, медно-вольфрамовые псевдосплавы), позволяющие повысить производительность, точность обработки и качество обработанной поверхности.

5. Проведено экспериментальное исследование и теоретический анализ предельных анодных токов, ограничивающих возможности получения высоких скоростей электрохимического растворения металлов. Показано, что возникновение предельных токов обусловлено взаимосвязанными предельными концентрационными изменениями в приэлектродном диффузионном слое и образующимися на электроде анодными пленками. Дано несколько примеров количественного описания зависимостей предельных токов от концентрации раствора и гидродинамических условий. Показано значение ряда особенностей ионного переноса (концентрационной

зависимости коэффициента диффузии, миграционного вклада в массоперенос и др.) для расчета величины предельного тока или приэлектродной концентрации.

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование анодного растворения металла в модели "искусственного питтинга" (растворение металла на дне цилиндрического канала в диэлектрическом материале). Изучено влияние радиуса электрода, глубины канала, концентрации раствора, положения электрода в поле тяжести на величину предельного тока анодного растворения металла, а также изменение во времени предельного тока по мере углубления канала за счет растворения металла.

6. На нескольких системах (Ni-Cr, Mo-W, Ti-Al, Ni-W, Fe-C и др.) проведено систематическое исследование влияния состава и структуры сплава на ААА и высокоскоростное активированное растворение. Как правило, анодное поведение сплава является промежуточным между поведением чистых металлов - его компонентов, причем переход от поведения одного к поведению другого по мере изменения состава сплава происходит скачкообразно в узкой области изменения состава. Найдены случаи отклонения от этого правила, когда трудно предсказать поведение сплава, исходя из знаний об анодном поведении его компонентов. Изменение структуры сплава с одним и тем же химическим составом может приводить к таким же значительным изменениям анодного поведения, как изменение химического состава сплава.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах.

1. Давидов А.Д., Козак Е. Высокоскоростное электрохимическое

формообразование. М.: Наука. 1990, 272с.

2. Румянцев Е.М., Давыдов А.Д. Технология электрохимической обработки металлов. М.: Высшая школа. 1984, 159с.

Rumyantsev E., Davydov A. Electrochemical Machining of Metals. Moscow: Mir. 1989, 168p.

3. Давыдов А.Д. Высокоскоростное катодное и анодное электрохимическое формообразование. Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ. 1989. Т.29. С.38-93.

4. Давыдов А.Д. Предельные токи анодного растворения металлов. Электрохимия. 1991. Т.27, №. С.947-960.

5. Давыдов А.Д. О механизме анодной активации пассивных металлов. Электрохимия. 1980. Т.16, №10. С.1542-1547.

6. Давыдов А.Д. Анодное растворение сплавов при электрохимической размерной обработке деталей. Электронная обработка материалов. 1980, №3. С.19-25.

7. Давыдов А.Д. Механизм импульсной электрохимической размерной обработки. Электрохимия. 1979. Т.15, №2. С.266-269.

8. Давыдов А.Д., Камкин А.Н. Развитие теории анодной активации пассивных металлов. Электрохимия. 1978. Т.14, №7. С.979-992.

9. Давыдов А.Д. Об измерениях потенциалов при исследованиях процессов электрохимического растворения металлов с высокими плотностями тока. Электронная обработка материалов. 1975, №5. С.19-24.

10. Давыдов А.Д. Механизм локализации процесса анодного растворения металла при электрохимической размерной обработке. Электрохимия. 1975. Т.11, №5. С.809-810.

11. Давыдов А.Д., Кабанов Б.Н. Роль pH электролита при

электрохимической размерной обработке. Электронная обработка материалов. 1974, №2. С.10-15.

12. Давыдов А.Д., Кашеев В.Д. Анодное поведение металлов при электрохимической размерной обработке. Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ. 1974. Т.9. С.154-187.

13. Мирзоев Р.А., Давыдов А.Д. Диэлектрические анодные пленки на металлах. Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ 1990. Т.16. С.89-143.

14. Давыдов А.Д. Электрохимическая обработка композиционных материалов анодным растворением. Электронная обработка материалов. 1989. №6. С.11-14.

15. Энгельгардт Г.Р., Давыдов А.Д. Интегральный метод решения уравнений нестационарного ионного переноса с учетом миграции. Электрохимия. 1988. Т.24, №11. С.1511-1517.

16. Энгельгардт Г.Р., Давыдов А.Д. Численный метод решения задач нестационарного ионного переноса в электрохимических системах с учетом миграции. Электрохимия. 1988. Т.24, №6. С.751-757.

17. Давыдов А.Д., Энгельгардт Г.Р. Методы интенсификации некоторых электрохимических процессов. Электрохимия. 1988. Т.24, №1. С.3-17.

18. Энгельгардт Г.Р., Давыдов А.Д. Эффект миграции ионов при анодном растворении и катодном выделении металлов. Защита металлов. 1987. Т.23, №3. С.448-450.

19. Давыдов А.Д., Энгельгардт Г.Р. Диффузионные ограничения при анодном растворении железа в серной кислоте. Электрохимия. 1986. Т.22, №12. С.1664-1666.

20. Давыдов А.Д., Мирзоев Р.А. Расчет локальных концентрационных

- и температурных изменений при анодно-анионной активации. Электрохимия. 1985. Т.21, №4. С.509-512.
21. Мирзоев Р.А., Давыдов А.Д. Концентрационные изменения при репассивации питтингов. Электрохимия. 1986. Т.22, №11. С.1564-1567.
22. Давыдов А.Д., Земскова О.В. Причины анодной активации титана в растворах хлористого натрия. Электрохимия. 1984. Т.20, №6. С.722-726.
23. Давыдов А.Д., Земскова О.В. Анодное поведение титана в растворе хлорида натрия после нарушения оксидной пленки. Электрохимия. 1985. Т.21, №4. С.505-509.
24. Давыдов А.Д. Максимальный ток анодного растворения активного железа в серной кислоте. Электрохимия. 1984. Т.20, №11. С.1534-1538.
25. Козак Е., Давыдов А.Д. Два основных аспекта проблемы повышения точности электрохимической размерной обработки при переходе к импульсному режиму. Электрохимия. 1983. Т.19, №7. С.867-874.
26. Крылов В.С., Давыдов А.Д. Применение нестационарных методов в электрохимической технологии. Химическая промышленность. 1981. №11. С.676-679.
27. Давыдов А.Д., Крылов В.С. О распределении ионных концентраций в растворе при анодном растворении металлов. Защита металлов. 1977. Т.13, №1. С.90-93.
28. Крылов В.С., Давыдов А.Д., Малиенко В.Н. К теории ионного переноса в растворах с тремя сортами ионов. Электрохимия. 1972. Т.8, №10. С.1461-1464.
29. Давыдов А.Д., Мирзоев Р.А., Кашеев В.Д., Кабанов Б.Н. О

- влиянии электродных процессов на точность электрохимической размерной обработки. Электрохимия. 1972. Т.8, №10. С.1500-1502.
30. Давыдов А.Д., Казаринов В.Е., Кашеев В.Д., Камкин А.Н. О действии ионов брома на металл при анодной поляризации. Электрохимия. 1971. Т.7, №3. С.445-447.
31. Давыдов А.Д., Камкин А.Н., Казаринов В.Е., Кашеев В.Д. Влияние состава раствора на процесс анодно-анионного активирования ниобия. Электрохимия. 1973. Т.9, №9. С.1403-1406.
32. Давыдов А.Д., Каримов А.Х., Вороненко Л.М. Влияние структуры сталей на их анодное растворение и электрохимическую обработку. Электронная обработка материалов. 1974, №4. С.19-23.
33. Крылов В.С., Давыдов А.Д., Козак Е. Проблемы теории электрохимического формообразования и точности размерной электрохимической обработки. Электрохимия. 1975. Т.11, №8. С.1165-1179.
34. Давыдов А.Д., Ромашкан А.Д., Кабанов Б.Н., Кашеев В.Д. Анализ продуктов анодного растворения железа в растворах, применяемых при электрохимической размерной обработке. Метод вращающегося дискового электрода с кольцом. Электрохимия. 1976. Т.12, №3. С.468-470.
35. Давыдов А.Д., Кирияк Е.Н., Кашеев В.Д. Основные закономерности электрохимического растворения сплавов при высоких плотностях тока. Сплавы никеля с хромом. Электрохимия. 1978. Т.14, №3. С.420-423.
36. Давыдов А.Д., Мирзоев Р.А., Камкин А.Н., Рощина Т.Н. К теории анодно-анионной активации анодно окисленного алюминия. Электрохимия. 1978. Т.14, №6. С.901-903.

37. Давыдов А.Д., Крылов В.С., Энгельгардт Г.Р. Предельные токи электрохимического растворения вольфрама и молибдена в щелочи. Электрохимия. 1980. Т.16, №. С.192-196.
38. Давыдов А.Д., Мирзоев Р.А., Камкин А.Н., Бокий Л.П. Роль окисной пленки в процессе анодно-анионной активации ниобия. Электрохимия. 1980. Т.16, №. С.196-199.
39. Давыдов А.Д., Камкин А.Н., Ковопляцева Н.А. Изменение анодного поведения ниобия при переходе от спиртового раствора бромистого натрия к водному. Электрохимия. 1981. Т.17, №. С.637-640.
40. Давыдов А.Д., Камкин А.Н. Связь между электронной проводимостью окисной пленки и величиной потенциала анодно-анионной активации пассивного ниобия. Электрохимия. 1981. Т.17, №. С.1243-1246.
41. Абрамов П.А., Давыдов А.Д. Электрохимическое извлечение карбидных фаз из танталовых сплавов и молибденовых сплавов, содержащих тантал. Электрохимия. 1981. Т.17, №. С.747-750.
42. Мирзоев Р.А., Давыдов А.Д., Кабанов В.Н. Электрохимическое растворение металлов в постпассивном состоянии. Электрохимия. 1983. Т.19, №10. С.1415-1418.
43. Крылов В.С., Давыдов А.Д., Энгельгардт Г.Р. Нестационарные процессы при интенсивном электрохимическом массообмене. Электрохимия. 1982. Т.18, №. С.163-175.
44. Энгельгардт Г.Р., Давыдов А.Д., Жукова Т.Б. Нестационарное электрохимическое растворение металла в бинарном электролите. Электрохимия. 1990. Т.26, №. С.990-996.
45. Давыдов А.Д., Жукова Т.Б., Энгельгардт Г.Р. Концентрационные

изменения в прианодном слое и максимальный ток электрохимического растворения цинка в щелочи. Электрохимия. 1990. Т.26, №. С.1207-1209.

46. Давыдов А.Д., Жукова Т.Б., Энгельгардт Г.Р. Предельные токи анодного растворения цинка в сульфатных растворах. Электрохимия. 1991. Т.27, №1. С.3-8.

47. Энгельгардт Г.Р., Давыдов А.Д., Козак Е. Решение задач массопереноса в электрохимической технологии. Электрохимия. 1991. Т.27, №. С.1075-1085.

48. Давыдов А.Д., Дубровин Н.В., Малофеева А.Н. Экспериментальное исследование влияния естественной конвекции на анодное растворение вольфрама. Электрохимия. 1992. Т.28, №1. С.3-13.

49. Энгельгардт Г.Р., Давыдов А.Д., Жукова Т.Б., Штраблов Х.-Х. Новый метод описания массопереноса при электрохимической реакции на дне цилиндрического канала. Электрохимия. 1992. Т.28, №2. С.251-264.

51. Davydov A.D., Landolt D. Electrode processes involved in Electrochemical Methods of Metal Treatment Based on Anodic Dissolution. Electrochemical Machining "SECM-88". Lubniewice, Poland, 1988. P.17-73.

52. Davydov A.D., Mirzoev R.A. Anodic Behaviour of Metals During Electrochemical Treatment. 37th Meeting ISE. Ext. Abstr., Vilnius 1986, v.1. P.189-191.

53. Zhukova T.B., Engel'gardt G.R., Davydov A.D. Mass transfer under the Conditions of Electrochemical Dissolution of Zinc in Alkaline Solutions. 33rd IUPAC Congress, Budapest. 1991. P.110.





Подп. в печать 24/III-92 г.    Заказ 207    Тираж 100    Объем 3,0 п. л.

---

Типография МХТИ им. Д. И. Менделеева

457772

AB 30.43  
**AB 30.431**

Handwritten text, possibly a date or reference number, located in the bottom left corner of the page.