

С.А. Силкин*, В.И. Петренко**, А.И. Дикусар***

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РАЗМЕРНОЙ ОБРАБОТКИ: СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ И ШЕРОХОВАТОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ

*Приднестровский государственный университет им. Т.Г.Шевченко,
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь

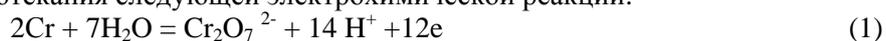
**Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, dikusar@phys.asm.md

Модификация поверхности методами химической обработки, а также различными электрофизическими методами обеспечивает создание требуемых функциональных свойств этой поверхности, включая улучшение коррозионных, механических характеристик, повышение износостойкости или достижение требуемых оптических или электрических свойств. Одним из подобных методов (достаточно распространенных в настоящее время) является электролитическое хромирование поверхности. Уникальное сочетание свойств таких покрытий (высокие коррозионная и износостойкость, возможность достижения полированной поверхности) служит причиной того, что, несмотря на существование экологических рисков их получения из соединений шестивалентного хрома, такая технология до сих пор широко используется в промышленности.

Анодное травление (растворение) вышеуказанных покрытий с целью получения отверстий или углублений, в том числе сложной формы, а также просто для их утонения может быть достаточно эффективным методом размерной обработки (микрообработки) таких поверхностей.

Анодное растворение хрома в электролитах для электрохимической размерной обработки (ЭХРО) достаточно хорошо изучено [1–4], однако при анодном растворении тонких пленок – электролитических хромовых покрытий могут наблюдаться принципиальные особенности их анодного растворения, исследование которых и является целью настоящей работы.

Как показано в [2–4], анодное растворение хрома в электролитах для ЭХРО – классический пример транспассивного растворения с постоянным тафелевским наклоном, не зависящим от природы аниона раствора вплоть до очень высоких плотностей тока, и выходом по току, практически равным 100%, в предположении протекания следующей электрохимической реакции:



в различных электролитах. В [2] показано, что растворение в соответствии с вышеуказанной суммарной электродной реакцией может наблюдаться без заметных концентрационных ограничений до плотностей тока порядка 45 А/см².

Наиболее широко применяемыми электролитами для ЭХРО различных материалов являются нитратные и хлоридные электролиты, а также их смеси. В настоящей работе описано исследование анодного растворения хромовых покрытий в растворах хлорида и нитрата натрия. Поскольку при ЭХРО, как правило, используются высокие плотности тока, исследование проводилось до плотностей тока 15 А/см². Как показано в [5], при столь высоких плотностях тока существенную роль должны играть эффекты поверхностного выделения тепла. Применительно к анодному растворению хрома в нитратах эффекты влияния поверхностного выделения тепла описаны в [6]. Очевидно, что анализ результатов настоящего исследования должен проводиться с учетом подобных эффектов.

Методика эксперимента

Электролитические хромовые покрытия получали из стандартного электролита хромирования при плотности тока 300 мА/см² и температуре 55⁰С в ячейке с объемом электролита 400–500 см³ и свинцовым анодом. Время осаждения подбиралось таким образом, чтобы толщина покрытий находилась в интервале от 26 до 32 мкм. Специально толщина покрытий не измерялась, а приведенные ниже значения толщин слоев после растворения получены на основе расчетных значений разницы толщины хромового покрытия и растворенного слоя.

Анодное растворение осуществляли с использованием вращающегося дискового электрода (ВДЭ) из стали Ст3 диаметром 10 мм. Толщина электрода – 5 мм. На эти образцы наносились слои хрома по методике, описанной выше. Образцы вставляли заподлицо в обойму из фторопласта и закрепляли на валу ВДЭ. Скорость вращения ВДЭ изменяли от 0 до 1050 об/мин. Растворение проводили в 2М растворах NaCl и NaNO₃ при объемной температуре раствора 20⁰ С. Количество пропущенного электричества подбирали таким образом, чтобы расчетная величина съема материала (средняя толщина растворенного слоя) изменялась от 10 до 20 мкм. Анодное растворение проводили в интервале плотностей тока от 0,1 до 15 А/см².

Измерения выхода по току процесса растворения, исследование морфологии и шероховатости поверхности. Измерения выхода по току проводили после процесса растворения измерением потери в весе (расчет выхода по току).

Шероховатость поверхности определяли по R_a с использованием профилографа-профилометра Surtronic (Taylor Hobson, GB) по базе 0,8 мм в 10–12 точках поверхности. В работе приведены средние значения вместе со стандартными отклонениями. Параллельно с измерением шероховатости поверхности оценивали ее морфологию с помощью электронной микроскопии (сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA). Шероховатость поверхности определяли как до процесса растворения, так и после. Измерения шероховатости до растворения (исходные значения R_a) были обусловлены необходимостью проверки возможности влияния исходной шероховатости на измеряемые значения R_a . После обработки с этой целью образцы до обработки (травления) сортировались так, чтобы растворение при одних и тех же условиях проводилось на образцах с различными исходными значениями R_a . Исходные значения R_a (после хромирования) изменялись от 0,21 до 0,71 мкм.

Результаты и их обсуждение

Как правило, качество обработанной поверхности (в данном конкретном случае оцениваемое ее шероховатостью) является функцией фундаментальных кинетических характеристик электродного процесса [7–9]. Известно, например, что шероховатость поверхности резко снижается при достижении концентрационных ограничений скорости реакции, при анодном растворении – при достижении анодных предельных токов, обусловленных солевой пассивацией [3, 4, 7–10]. Кроме того, очень часто шероховатость поверхности связана с исходной шероховатостью, то есть является наследственной.

С целью проверки предположения о том, какую роль играет наследственная шероховатость в измеряемых значениях R_a , были проведены эксперименты, в которых значения R_a , полученные после проведения процесса хромирования, существенно различались, а условия анодного травления покрытия были идентичными. Анодное растворение проводили в растворах NaCl на одинаковую глубину травления (15 мкм, средняя толщина хромового покрытия равнялась 26 мкм) в интервале плотностей тока 1–10 А/см² в отсутствие перемешивания. Результаты приведены в таблице. Видно, что исходная шероховатость поверхности ни в одном из проведенных экспериментов не влияет на измеряемые значения R_a (таблица).

Шероховатость поверхности хромированных образцов после травления в 2 М NaCl без перемешивания

№ п/п	$R_a^{исх}$, мкм	i , А/см ²	R_a , мкм	$R_a^{сп}$, мкм
1	0,21 ± 0,03	0,1	0,45 ± 0,07	0,51 ± 0,07
2	0,64 ± 0,03		0,56 ± 0,07	
3	0,58 ± 0,08	1,0	0,33 ± 0,03	0,35 ± 0,03
4	0,23 ± 0,02		0,36 ± 0,02	
5	0,71 ± 0,04	7,0	0,58 ± 0,02	0,53 ± 0,04
6	0,28 ± 0,02		0,48 ± 0,04	
7	0,53 ± 0,02	10,0	0,64 ± 0,03	0,64 ± 0,03

На достигаемые значения шероховатости оказывают влияние природа иона электролита и плотность тока (рис. 1–5). Как видно из результатов, приведенных на рис. 1 (см. также рис. 2, 3), в значительной степени значение R_a определяется глубиной удаленного слоя, то есть толщиной пленки покрытия, оставшейся после анодного травления. Этот эффект характерен для растворения как в хлоридах, так и нитратах (рис. 1). Очевидно, что причина наблюдаемых эффектов связана с возникновением растягивающих остаточных напряжений в тонкой пленке, остающейся после растворения зна-

чительной части покрытия. Следствием этого является их трещиноватость, которая в максимальной степени наблюдается при растворении в хлоридном растворе (рис. 2).

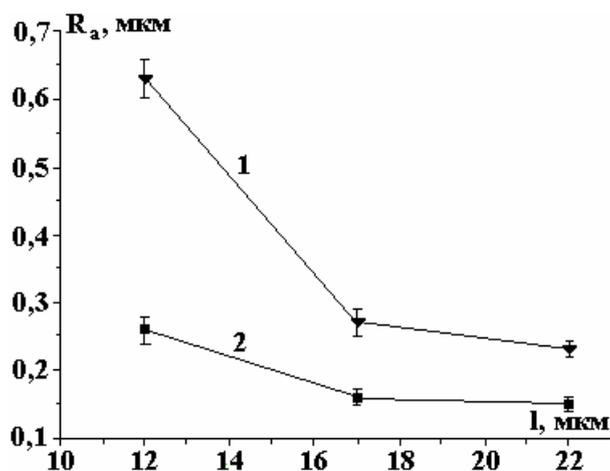


Рис. 1. Влияние толщины слоя хрома, оставшегося после анодного растворения в растворах NaCl (1) и NaNO₃ (2) при плотности тока 1 А/см² и скорости вращения ВДЭ 1050 об/мин

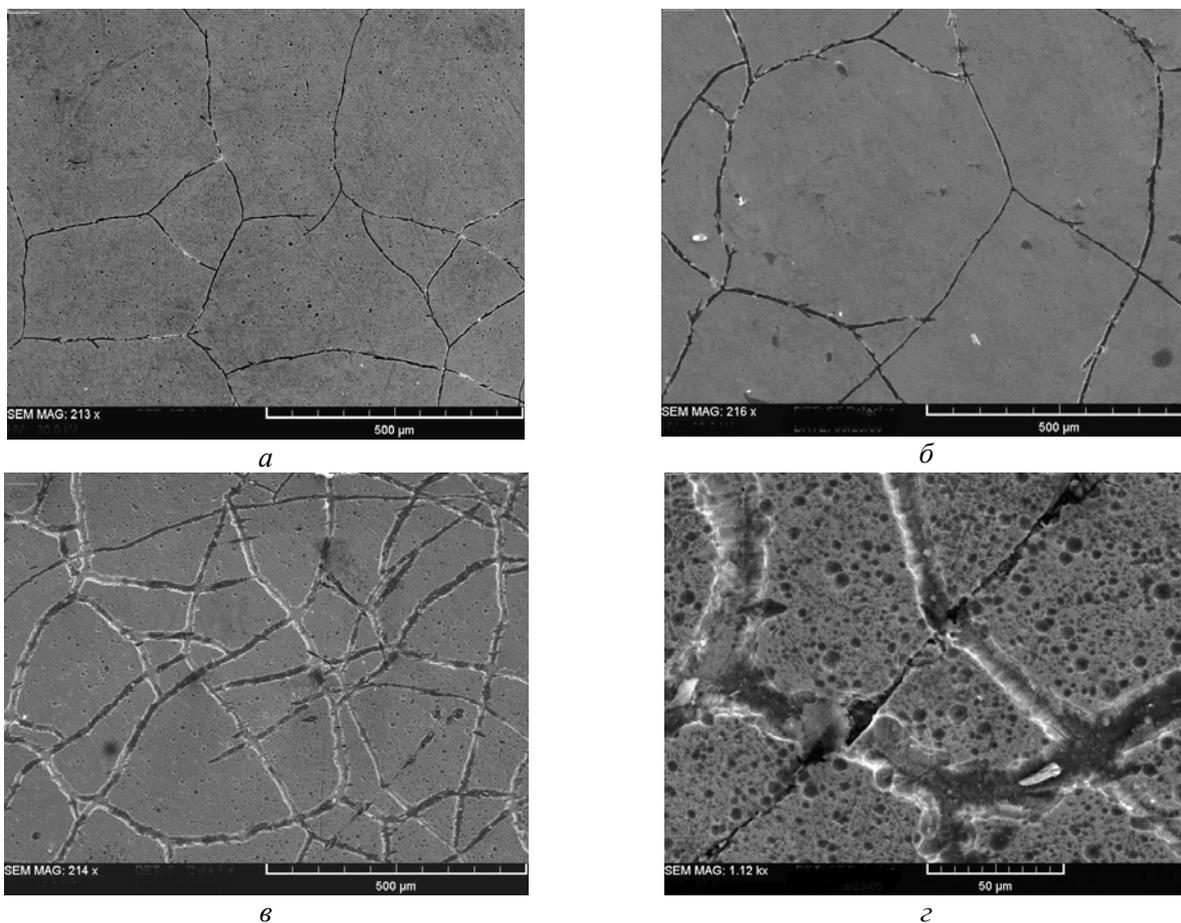


Рис. 2. Морфология поверхности хрома после анодного удаления в 2М NaCl слоя толщиной 10 мкм (а), 15 мкм (б) и 20 мкм (в, г) при плотности тока 1 А/см² и скорости вращения ВДЭ 1050 об/мин. Средняя толщина хромового покрытия перед обработкой 32 мкм

В нитратном растворе шероховатость гораздо ниже вследствие существенно меньшей трещиноватости. Практически единственной причиной, определяющей шероховатость при растворении в нитратном растворе, служит образование питтингов (рис. 3). И если после растворения в хлориде имеет место как трещиноватость, так и питтинг, то для поверхности после растворения в нитрате характерно наличие практически только питтинга (сравни рис. 2 и 3). Трещиноватость, если и имеет место, то в существенно меньшей степени (рис. 5).

Факт существенного влияния природы аниона раствора на качество поверхности при одних и тех же режимах обработки является принципиально важным, потому что кинетические характеристики электродного процесса растворения хрома в этих условиях одинаковые [2]. Наблюдаемые особенности влияния природы аниона на морфологию поверхности свидетельствуют о том, что анионы электролита принимают непосредственное участие в формировании поверхностного слоя в процессе растворения.

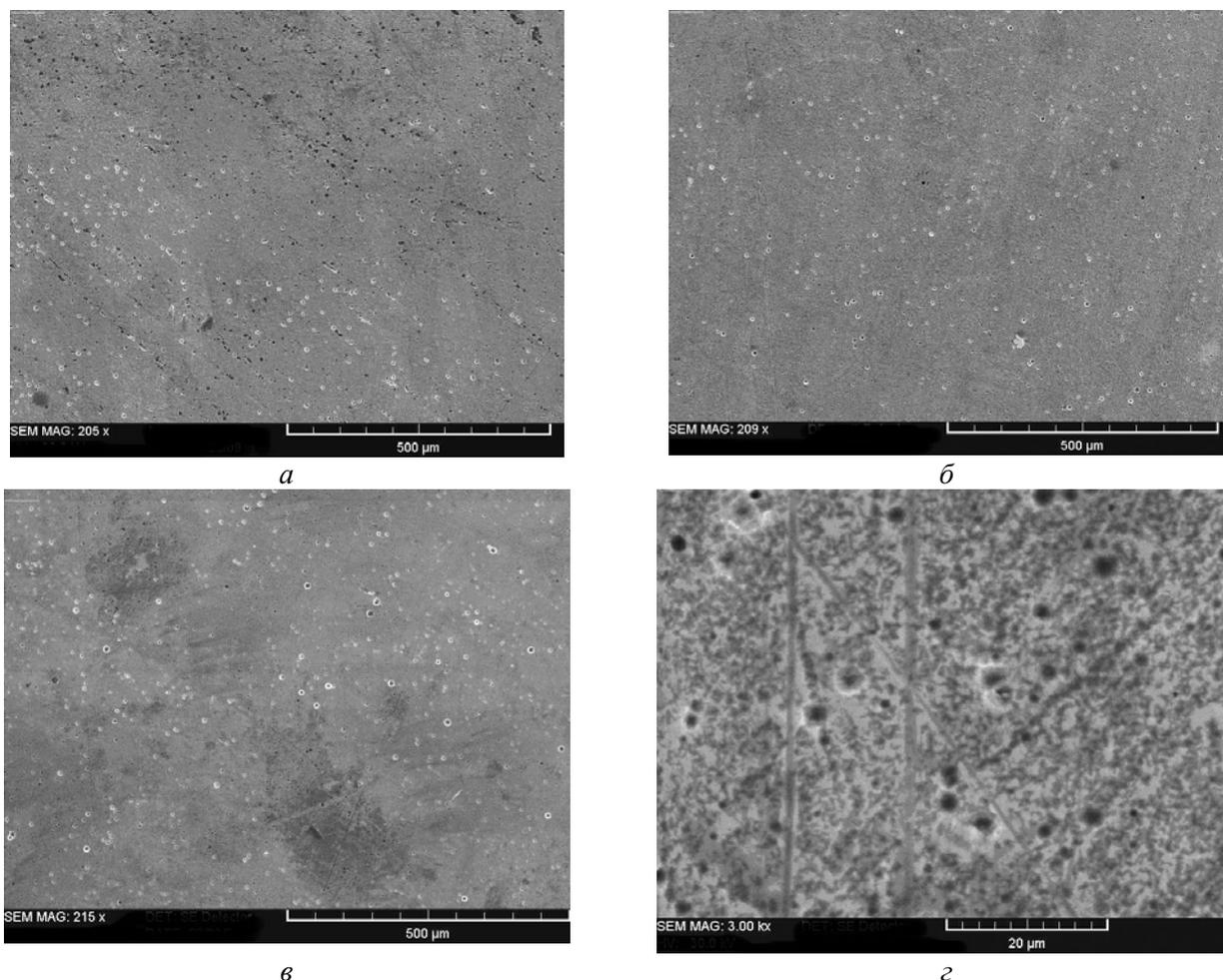


Рис. 3. Морфология поверхности хрома после анодного удаления в 2М NaNO₃ слоя толщиной 10 мкм (а), 15 мкм (б) и 20 мкм (в, г) при плотности тока 1 А/см² и скорости вращения ВДЭ 1050 об/мин. Средняя толщина хромового покрытия перед обработкой 26 мкм

В [2] показано, что выход по току растворения в исследованном интервале плотностей тока (для массивных образцов) не зависит от плотности тока и равен $103 \pm 1\%$. Такое же значение получено и в настоящем исследовании (причем как для хлоридных растворов, так и нитратных), но только для плотностей тока растворения 1 А/см^2 , то есть для таких условий, при которых шероховатость поверхности была минимальной (рис. 4). Выходы по току, полученные при растворении в области более низких и высоких плотностей тока, оказались более высокими и достигали (в максимуме) 109%, чего не наблюдалось при растворении массивных образцов. Не исключено, что увеличение шероховатости поверхности и ее трещиноватости каким-то образом связано с ростом выхода по току, в частности с увеличением доли трехвалентного хрома как продукта анодного растворения. (В [2] показано, что увеличение выхода по току на 3% по сравнению с рассчитанным на образование Cr(VI) в процессе растворения массивных образцов обусловлено частичным растворением в виде соединений трехвалентного хрома.)

Влияние плотности тока на качество получаемой поверхности является двояким. В области низких плотностей тока растворения (до 1 А/см^2) увеличение плотности тока (скорости растворения пленки) приводит к уменьшению шероховатости, но при более высоких i наблюдается ее рост (рис. 4, 5). Очевидная причина роста шероховатости и увеличения трещиноватости пленки – рост по-

верхностной температуры при повышении плотности тока. Как показано в [6], приращение поверхностной температуры по сравнению с объемной применительно к анодному растворению хрома (в нитратах) определяется следующим выражением:

$$\Delta T_s = \frac{i(\pi + \varepsilon)}{\alpha} + \frac{k' i^2}{\alpha \sqrt{\omega k}}, \quad (2)$$

где ΔT_s – приращение поверхностной температуры, i – плотность тока, α – коэффициент теплоотдачи, ω – частота вращения диска, π – аналог коэффициента Пельтье, ε – поляризация, k – электропроводность электролита. Согласно (2) приращение поверхностной температуры определяется тремя источниками: ростом ее вследствие эффекта Пельтье ($i\pi$), поверхностным разогревом, обусловленным перенапряжением (поляризацией) $i\varepsilon$, и джоулевым разогревом приэлектродной области (последний член в уравнении (2)).

Вклад джоулева разогрева увеличивается с ростом плотности тока, поскольку в этом случае приращение температуры пропорционально квадрату плотности тока. Расчет по (2) показывает, что если при $0,1 \text{ А/см}^2$ приращение поверхностной температуры пренебрежимо мало, то при 1 А/см^2 и скорости вращения 1000 об/мин оно составляет 4°С , а при плотностях тока 10 и 15 А/см^2 и той же скорости вращения ВДЭ соответственно 42 и 67°С . Очевидно, что существенный поверхностный разогрев, при котором температура поверхности становится близкой к температуре кипения раствора, должен влиять на формирование поверхности. Следствием этого является рост шероховатости поверхности, обусловленный в основном ее трещиноватостью. В максимальной степени эта закономерность проявляется в хлоридных растворах (рис. 2), но она отмечается и при растворении в нитрате (рис. 5).

Видно, что при наличии поверхностного разогрева происходит разупрочнение поверхности. В [11] показана взаимосвязь прочности поверхностных покрывающих слоев и термокинетических явлений при электрохимическом растворении. В этой работе было показано, что достижение критического температурного перепада $\Delta T_s^{\text{кр}}$ приводит к полному разрушению поверхности, вследствие чего в продуктах растворения могут находиться продукты обработки не только в растворимом, но и твердом виде. В условиях описываемых экспериментов $\Delta T_s^{\text{кр}}$, как следствие, интенсивного джоулева разогрева не достигается, но разупрочнение имеет место. Не исключено, что наблюдаемое повышение выхода по току является результатом именно разупрочнения поверхности и повышенной трещиноватости, приводящей к механическому отделению частиц покрытия.

Снижение поверхностной температуры должно наблюдаться при росте скорости перемешивания (при увеличении коэффициента теплоотдачи, снижающего поверхностный разогрев, а также уменьшающего джоулев разогрев поверхности (см. (2)). Действительно, при росте ω шероховатость поверхности, измеренная после растворения при фиксированной плотности тока, снижается (рис. 6). Об этом же свидетельствуют исследования морфологии поверхности с использованием сканирующей электронной микроскопии (рис. 7). Результаты, приведенные на рис. 4, показывают, что рост поверхностной температуры в большей степени сказывается на растворении в хлоридных растворах.

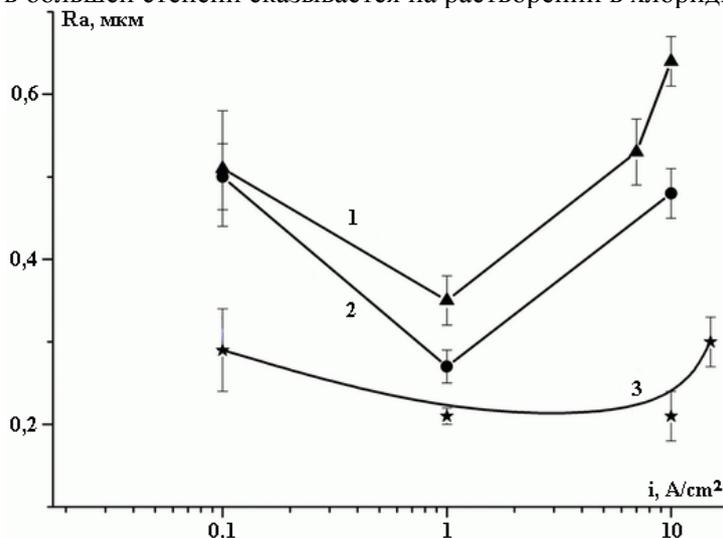
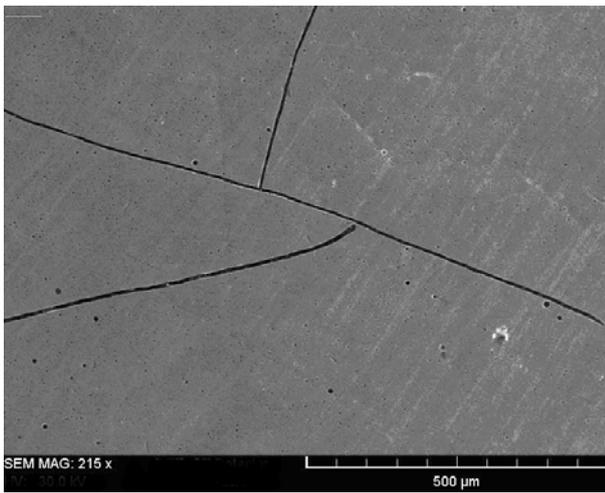
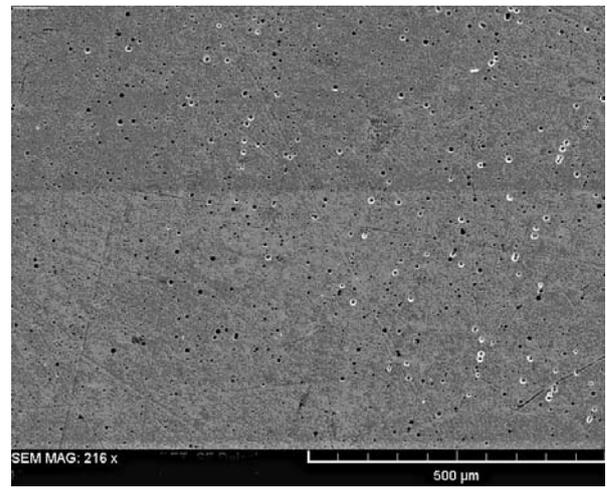


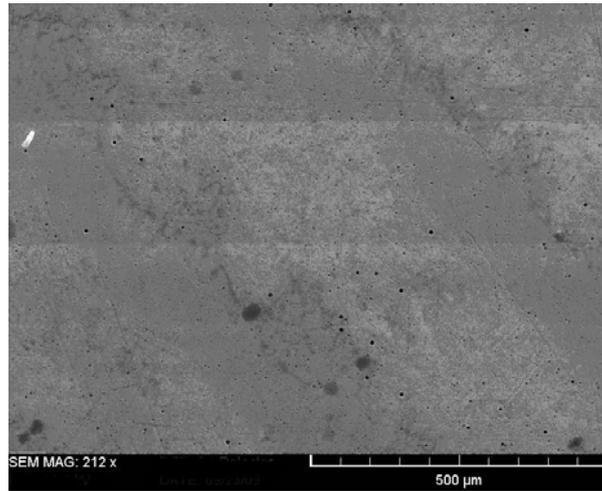
Рис. 4. Зависимость шероховатости обработанной поверхности от плотности тока анодного растворения в NaCl (1, 2) и NaNO_3 (3) при отсутствии вращения (1) и при скорости вращения ВДЭ 1050 об/мин (2, 3). Толщина удаленного слоя 15 мкм при средней толщине покрытия 26 мкм



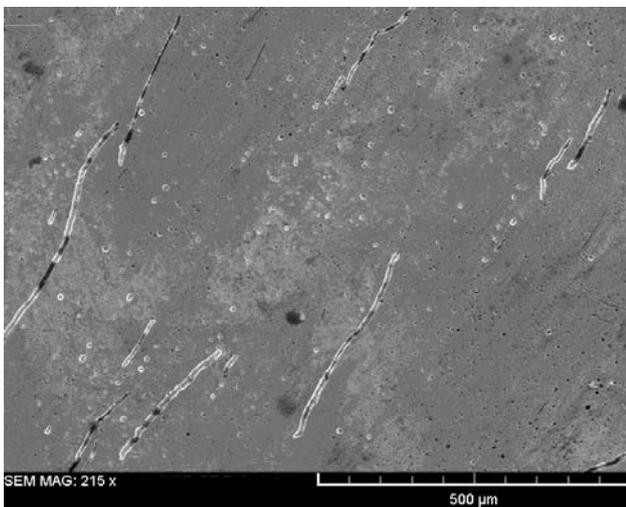
a



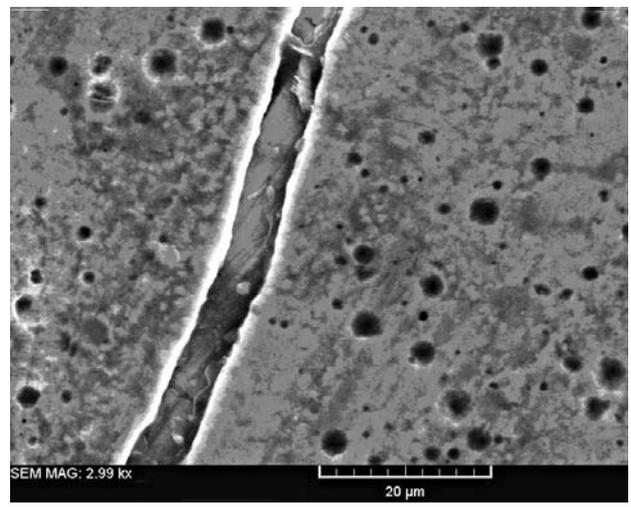
б



в



г



д

*Рис. 5. Влияние плотности тока на морфологию хромового покрытия при обработке в нитратном растворе при плотности тока, A/cm^2 : *a* – 0,1; *б* – 1; *в* – 10; *г*, *д* – 15. Скорость вращения ВДЭ 1050 об/мин. Толщина удаленного слоя 15 мкм при средней толщине покрытия 26 мкм*

Детальное обсуждение причин снижения шероховатости с ростом плотности тока в условиях изотермичности, то есть при отсутствии поверхностного разогрева, выходит за рамки настоящей работы. Можно лишь предположить, что наблюдаемая взаимосвязь (снижение шероховатости поверхности при росте плотности тока в отсутствие концентрационных ограничений скорости реакции) обусловлена соотношением скоростей движения дислокаций в электрическом поле при растворении, приводящем к ее разупрочнению, и скоростью растворения пленки.

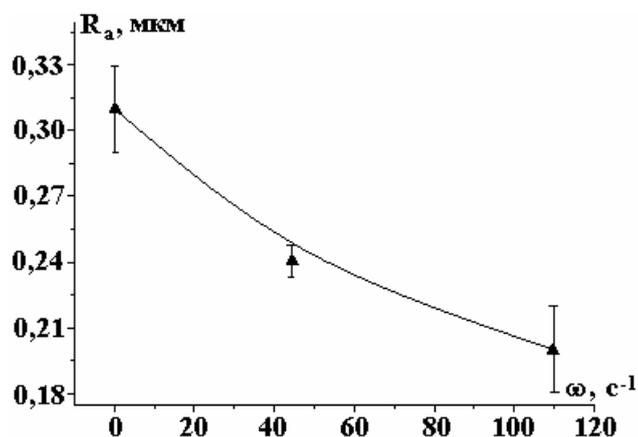


Рис. 6. Зависимость шероховатости обработанной поверхности от скорости вращения ВДЭ при обработке в нитратном растворе при плотности тока 1 А/см^2 и глубине травления 15 мкм

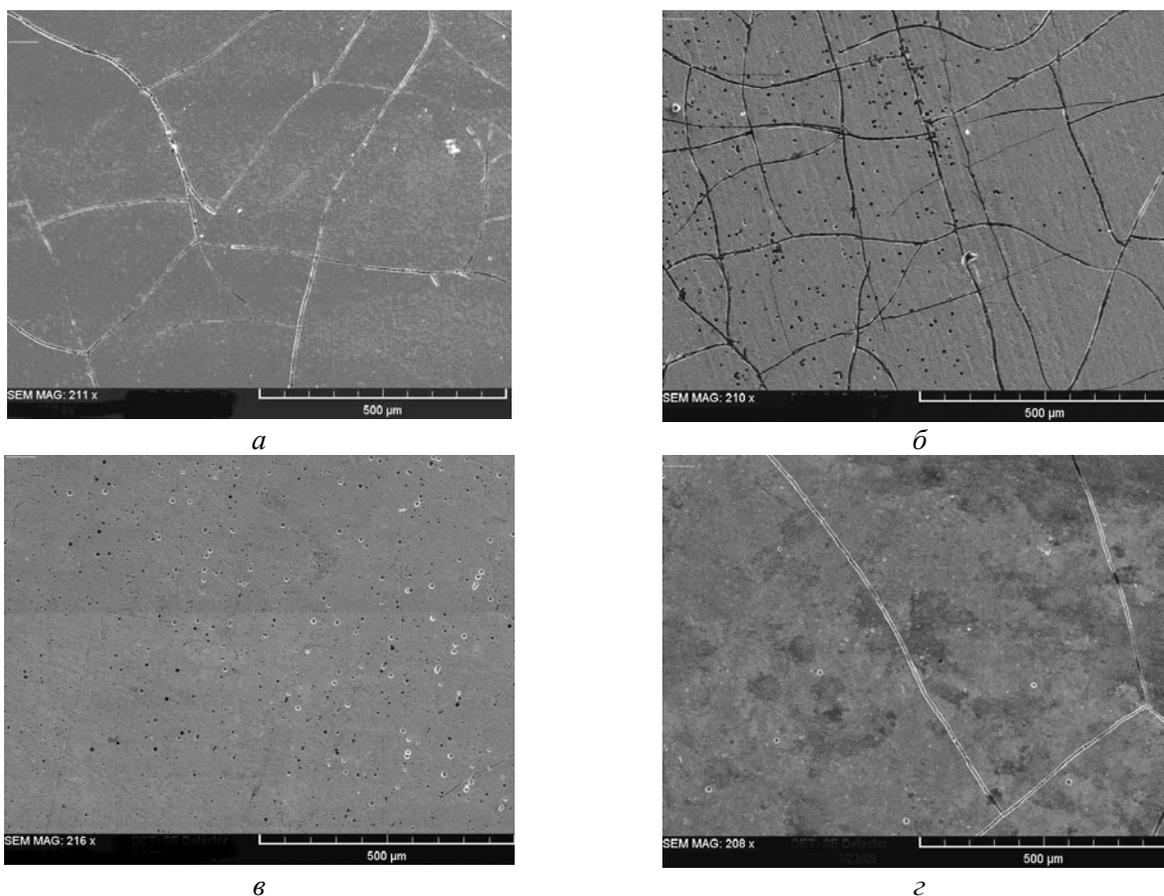


Рис. 7. Влияние скорости перемешивания на морфологию поверхности хромового покрытия при обработке в хлоридном (а, б) и нитратном (в, г) электролитах при плотности тока 1 (в, г) и 10 А/см^2 (а, б), скорости вращения ВДЭ 1050 об/мин (а, в) и без вращения (б, г)

Очевидное прикладное значение результатов проведенного исследования обусловлено следующим: если с точки зрения скорости обработки выбор электролита не имеет принципиального значения, то с точки зрения качества поверхностного слоя необходимо применение нитратных растворов, причем при интенсивных гидродинамических потоках для снижения поверхностного разогрева и улучшения качества поверхности. Кроме того, существенное отличие хромовых покрытий, имеющих конечную толщину, от массивных образцов состоит в том, что шероховатость получаемой поверхности и ее механические свойства после ЭХРО должны зависеть от толщины растворенного слоя и будут определяться припуском под обработку.

Заключение

Результаты настоящего исследования показывают, что анодное растворение электролитических хромовых покрытий в электролитах для ЭХРО (и при достаточно высоких плотностях тока, ис-

пользуемых при ЭХРО) имеет существенные особенности, заключающиеся в значительном влиянии на качество поверхности (ее шероховатость и трещиноватость) природы аниона раствора, чего не должно было быть, если бы учитывались только кинетические особенности электродного процесса. Эти результаты позволяют принять гипотезу об участии аниона раствора в процессе формирования поверхности при растворении. Показаны особенности растворения, обусловленные малой толщиной пленки (увеличение трещиноватости и шероховатости поверхности при росте толщины растворенного слоя) и влиянием поверхностного разогрева на качество поверхностного слоя. Показана целесообразность применения нитратных растворов в сочетании с высокими плотностями тока и интенсивным потоком электролита в условиях электрохимической микрообработки поверхностных слоев из хромовых покрытий.

Финансирование работы осуществлялось в рамках государственных программ Республики Молдова “Электрофизикохимические поверхностные процессы микро-нанометрического масштаба” и “Многослойные наноструктурированные материалы, получаемые электрохимически: изучение трибологических, коррозийных и магнитных свойств”.

ЛИТЕРАТУРА

1. Саушкин Б.П. Анодное растворение железа, хрома и хромистых сталей в нейтральных растворах хлорида и хлората натрия при высоких плотностях тока // Электронная обработка материалов. 1974. № 6. С. 5–9.
2. Аржинтарь О.А., Дикусар А.И., Петренко В.И., Петров Ю.Н. Анодное растворение хрома в нейтральных растворах при высоких плотностях тока // Электронная обработка материалов. 1974. № 6. С. 9–14.
3. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Петренко В.И., Петров Ю.Н. Электродные процессы и процессы переноса при электрохимической размерной обработке металлов. Кишинев: Штиинца, 1983.
4. Давыдов А.Д., Козак Е. Высокоскоростное электрохимическое формообразование. М.: Наука. 1990.
5. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Молин А.Н. Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах. Кишинев: Штиинца, 1989.
6. Молин А.Н., Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р. Особенности поверхностного выделения тепла при высокоскоростном анодном растворении хрома в нитратных растворах // Электрохимия. 1986. Т.22. № 1. С. 131–134.
7. Landolt D., Muller R.H., Tobias Ch.W. High Rate Anodic Dissolution of Copper // J. Electrochem. Soc. 1969. V. 116. P. 1384–1390.
8. Datta M., Landolt D. On the Role of Mass Transfer in High Rate Dissolution of Iron and Nickel in ECM Electrolytes. 1. Chloride Solutions // Electrochim. Acta. 1980. V. 25. № 11. P. 1255–1262.
9. Landolt D., Muller H., Tobias C.W. Transport Processes in ECM // Fundamentals of Electrochemical Machining. 1971. P. 200–226.
10. Яковец И.В., Звонкий В.Г., Коблов В.В., Дикусар А.И. Электрохимическая размерная обработка сложнопрофильных отверстий малой глубины в деталях из хромоникелевых сплавов в хлоридных растворах // Металлообработка. 2006. № 2. С. 22–26.
11. Dikusar A.I., Mustyatsa A.N., Yushchenko S.P. The Thermokinetic Instability of Surface-covering Layers during High-Rate Anodic Dissolution Controlled by Mass Transfer // Russian J. of Electrochem. 1997. V. 33. № 2. P. 151–159.

Поступила 01.12.09

Summary

By the example of dissolution under conditions of the controlled hydrodynamics (rotating disk electrode) the distinctions of the surface formation resulted from the anode dissolution of the electrolytic chromium films in the electrolytes for the electrochemical machining (ECM) (in chlorides and nitrates at the current densities of 0.1 – 15 A/cm²) have been shown. Irregularity of the produced surface was not considered intrinsic and was correlated with the nature of the solution anion. In the chlorides it was characterized by the fracture formation due to weakening of the surface and pitting-formation, while in nitrates it was actually only pitting-formation. The influence of the current density and the chromium film surface heating at high current densities, alongside with the dimensions of the layers remaining after the chromium film dissolution, on the degree of the surface weakening and its irregularity has been shown. Expedience of the nitrate solutions use at the electrolyte flow high velocities during the electrochemical micro processing of such surfaces has been demonstrated.