

И.В. Яковец*, В.Г. Звонкий*, О.О. Редкозубова**, А.И. Дикусар***

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ЛОКАЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПРИ АНОДНОМ ТРАВЛЕНИИ ЧАСТИЧНО ИЗОЛИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ В КОНТРОЛИРУЕМЫХ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

**Приднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь, Молдова
**Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Молдова*

Анодное травление полости при наличии изолирующих масок используется в условиях электрохимической как микро-, так и макрообработки [1–3]. Одной из основных проблем при этом является локализация травления на участках полости, свободных от изоляции. Повышение локализации достигается уменьшением подтравливания под изоляцией. Распределение скоростей анодного растворения на каждом свободном от изоляции участке определяет степень локализации и зависит от формы, размеров и расположения как изолированных, так и неизолированных участков поверхности, потенциала, плотности тока, гидродинамических условий [2–10].

Проблема уменьшения подтравливания под изоляцией не во всех случаях является определяющей. В некоторых технологиях, основанных на анодном травлении материала при наличии маски, критическим параметром служит глубина травления. Однако и эта величина непосредственно связана с локализацией, поскольку при заданном количестве пропущенного заряда Q глубина травления будет определяться достигаемым распределением скоростей травления (глубина и скорость растворения в нормальном направлении при $Q = \text{const}$ будут тем выше, чем меньше подтравливание, и наоборот).

Количественно степень локализации обычно определяется величиной фактора травления EF (отношение глубины травления h к подтравливанию под изоляцией Δ).

В [10] показано, что степень локализации зависит от гидродинамических условий и достижения анодных предельных токов, то есть определяется скоростью процессов ионного массопереноса, которая в свою очередь связана с гидродинамикой. Отсюда следует, что определение локализации процессов анодного травления при наличии изолирующих масок должно осуществляться в контролируемых гидродинамических условиях.

Опыт совместной работы лаборатории электрохимической размерной обработки металлов Института прикладной физики АНМ и лаборатории «Электрохимические производства» Приднестровского госуниверситета им. Т.Г. Шевченко показывает, что для этих целей с успехом могут быть использованы локальные электродные поверхности, расположенные на поверхности вращающегося диска. В настоящей работе описаны возможности их применения для определения степени локализации при наличии изолирующих масок на анодной поверхности. Расположение таких поверхностей на определенном удалении от оси вращения дает возможность увеличить скорость ионного массопереноса при заданной скорости вращения диска [11]; использовать в одном опыте несколько электродных поверхностей, что позволяет определять EF с большей точностью.

Работа посвящена описанию применения подобного метода определения EF с использованием дисковых электродов, расположенных эксцентрично на поверхности вращающегося диска.

Ионный массоперенос к поверхности вращающегося дискового электрода с эксцентриситетом. Если собственно дисковый электрод расположен на определенном удалении от оси вращающегося диска (рис. 1), диффузионный поток на такой электрод превышает таковой к вращающемуся дисковому электроду (ВДЭ), расположенному на оси вращения [11–13]. Согласно [12] предельный диффузионный ток на такой электрод определяется следующим образом:

$$i_{\text{эксц}}^d = 1,21 i_D^d \varepsilon^{-1/3}, \quad (1)$$

где $i_{\text{эксц}}^d$ – предельный диффузионный ток на эксцентрично вращающемся дисковом электроде, i_D^d – предельный диффузионный ток на вращающемся дисковом электроде, $\varepsilon = \frac{\sqrt{\pi} d}{2 r}$ (значения d и r см. на рис. 1). По [13],

$$i_{\text{эксц}}^d = i_D^d \left(1,027 \bar{\varepsilon}^{1/3} + 0,44 \bar{\varepsilon}^{-5/3} \right), \quad (2)$$

где $\bar{\varepsilon} = \frac{r}{d}$. Применение (2) возможно в широком интервале $\bar{\varepsilon}$. В [13] показана возможность его применения в интервале $\bar{\varepsilon} = 0,66 - 3,94$.

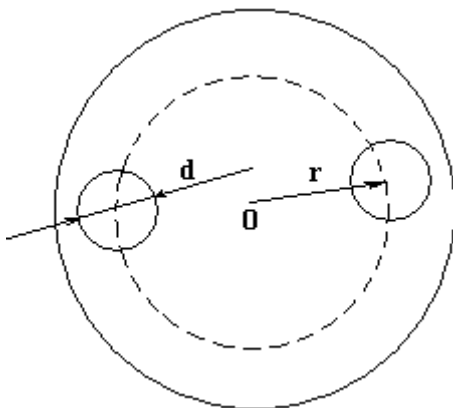


Рис. 1. Локальные электроды на поверхности вращающегося диска

Далее описаны результаты использования ВДЭ с эксцентриситетом при $r = 5$ мм и $d = 3,5$ мм ($\bar{\varepsilon} = 1,43$; $\varepsilon = 1,1$). Для этого случая расчеты по (1) и (2) практически совпадают: $i_{\text{эксц}}^d = 1,42 i_D^d$.

Локализация и скорость растворения при электрохимическом маркировании деталей из алюминиевого сплава. В [14] показаны возможности локализации анодного травления в условиях электрохимической маркировки деталей из алюминиевого сплава Д1 (основные легирующие компоненты – медь, марганец, магний) в растворе NaCl при использовании в качестве трафарета толстых самоклеющихся поливинилхлоридных масок и различных видов анодной обработки (постоянный ток, импульсный униполярный, биполярная обработка). Ниже описаны результаты оценки влияния гидродинамики на скорость и локализацию этого процесса с использованием серии вращающихся с эксцентриситетом дисковых электродов, расположенных на вращающемся диске, и самоклеющейся поливинилхлоридной маски толщиной 50 мкм. Схема использованного электродного узла представлена на рис. 2.

Анодному травлению подвергались 6 дисковых электродов диаметром $\sim 3,5$ мм, расположенных на расстоянии 5 мм от центра вращения (рис. 1). Пластина из сплава Д1 поджималась накидной гайкой к ВДЭ, высота буртика a (рис. 2) составляла 1 мм. Общее расстояние от центра вращения до буртика накидной гайки $R = 7$ мм. Таким образом, используемый ВДЭ можно рассматривать как «утопленный» ВДЭ [10, 15, 16].

Анодное травление осуществлялось в растворе NaCl концентрацией 150 г/л (2,6 М) при различных плотностях тока (0,5–8 А/см²), скоростях вращения ВДЭ (500–1500 об/мин) при постоянстве величины плотности пропущенного заряда (410 Кл/см²).

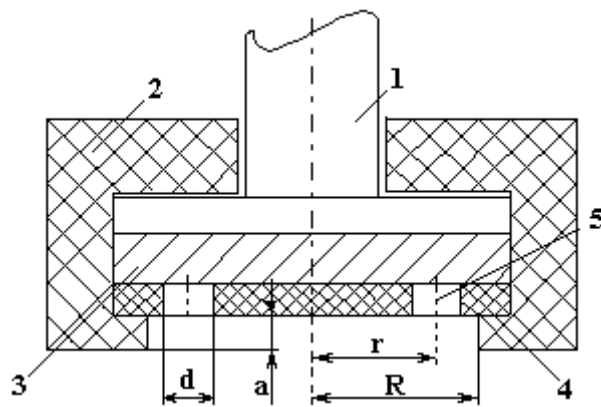


Рис. 2. Схема электродного узла: 1 – токоподвод; 2 – тефлоновая насадка; 3 – дисковый электрод из сплава Д1 или стали X18H10; 4 – поливинилхлоридная маска; 5 – отверстия активной поверхности

На рис. 3 приведена зависимость глубины травления h и подтравливания под изоляцией Δ в зависимости от средней плотности тока в расчете на начальную видимую площадь поверхности. Приведенные на рис. 3 значения представляют собой средние из измерений на 6 электродах. Максимальное среднеквадратичное отклонение составило 9 мкм для подтравливания под изоляцией и 3 мкм для глубины травления (для каждого из электродов проводились три измерения диаметра до и после травления, из которых рассчитывалось среднее значение подтравливания под изоляцией Δ , а также три измерения глубины травления h).

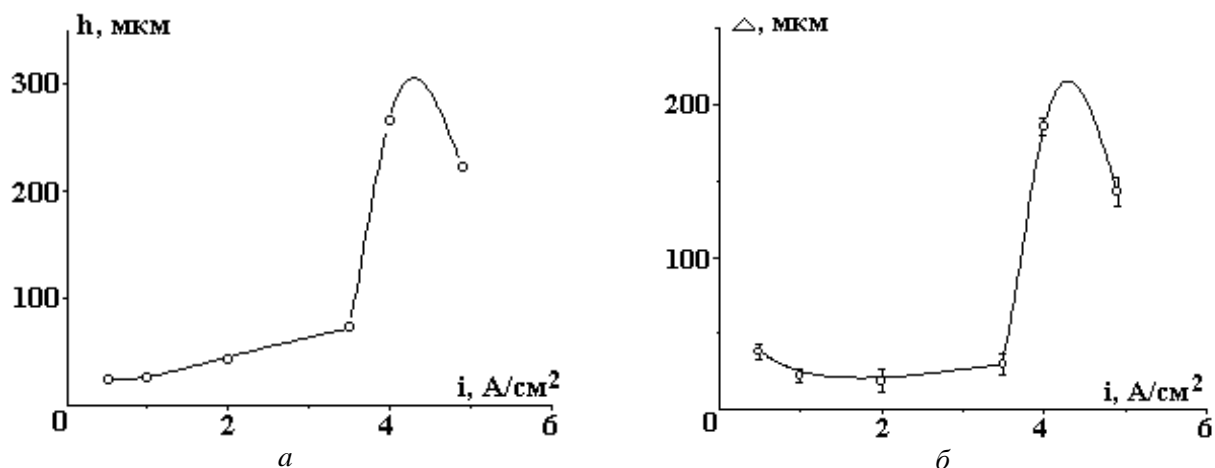


Рис. 3. Зависимость глубины травления (а) и подтравливания под изоляцией (б) от начальной средней плотности тока для $Q = 410 \text{ Кл/см}^2$, скорость вращения 500 об/мин при анодном травлении сплава Д1 в 2,6 М NaCl

Видно, что при определенной плотности тока, которую обозначим как критическую $i_{кр}$, наблюдается резкий рост как h , так и Δ . Аналогичный рост (при $Q = \text{const}$) наблюдался и при других скоростях вращения диска, однако при повышении ω (частоты вращения диска) значения $i_{кр}$ увеличивались. Зависимость $i_{кр}$ от $\omega^{1/2}$ представлена на рис. 4. Видно, что экспериментальная зависимость в координатах $i - \sqrt{\omega}$ близка к линейной. Это свидетельствует о том, что резкое изменение скорости травления связано с концентрационными ограничениями скорости реакции, а учитывая, что они наблюдаются в области высоких плотностей тока, возможно, и с термокинетическими явлениями [17]. Иными словами, наблюдаемые значения $i_{кр}$ обусловлены достижением анодных предельных токов.

Величина анодного предельного тока для используемых скоростей вращения и концентрации NaCl может быть рассчитана на основе данных [18]. Соответствующие результаты расчета для ВДЭ и дискового электрода с эксцентриситетом представлены на рис. 4. Видно, что наблюдаемые значения $i_{кр}$ лежат ниже рассчитанных значений $i_{эксц}^d$ и близки для классического ВДЭ. Соответственно наблюдаемые значения EF близки к значениям $i_{кр}$ (сравни результаты, представленные на рис. 4 и в табл. 1).

Таким образом, можно утверждать, что, так же как и в [10], максимальные значения локализации наблюдаются при таких значениях плотности тока обработки, которые близки к анодной предельной плотности тока для данного металла в используемом растворе при соответствующих гидродинамических условиях.

При этом возникает вопрос о причинах снижения $i_{кр}$ по сравнению с рассчитанными значениями $i_{эксц}^d$ (рис. 4). Вполне вероятно, что подобное снижение обусловлено используемой маской, которая существенно толще (на порядок величины) использованной в [10] фоторезистивной маски. Очевидно, в этом случае могут значительно отличаться от наблюдаемых для классического ВДЭ и реальные скорости ионного массопереноса. Другой причиной может быть то, что в данном случае поверхность растворения вследствие накопления на ней продуктов «нерастворения» (черной пленки из оксидов легирующих компонентов сплава, что, собственно, и обеспечивает возможность использования такого типа растворения для маркировки) представляет собой макроскопически неоднородную поверхность. А в этом случае из-за блокировки части поверхности общая скорость процесса снижается (см., например, [19–21]).

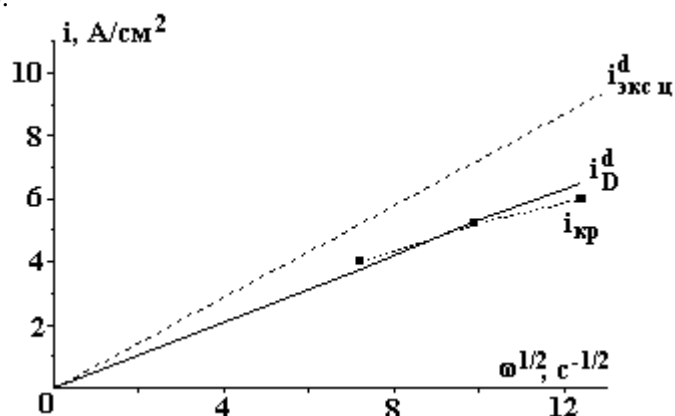


Рис. 4. Зависимость критической плотности тока резкого увеличения скорости обработки в нормальном направлении от корня квадратного из частоты вращения диска при анодном травлении сплава Д1 в 2,6 М NaCl

Таблица 1. Факторы травления в зависимости от начальной плотности тока и скорости вращения диска при анодном травлении сплава Д1 в 2,6 М NaCl ($Q = 410 \text{ Кл/см}^2$)

$n = 500 \text{ об/мин}$		$n = 1000 \text{ об/мин}$		$n = 1500 \text{ об/мин}$	
$i, \text{ А/см}^2$	EF	$i, \text{ А/см}^2$	EF	$i, \text{ А/см}^2$	EF
0,5	$0,65 \pm 0,08$	0,5	$0,37 \pm 0,03$	1	$0,90 \pm 0,08$
1	$1,54 \pm 0,18$	1	$0,82 \pm 0,09$	3	$0,70 \pm 0,05$
2	2,34	3	$1,71 \pm 0,16$	4,9	$0,85 \pm 0,07$
3,5	$4,19 \pm 0,32$	4,9	$2,31 \pm 0,28$	6	$0,85 \pm 0,06$
4	$1,45 \pm 0,05$	5,6	$1,82 \pm 0,09$	7	1,13
4,9	$1,60 \pm 0,9$	6	$1,84 \pm 0,11$	8	$0,90 \pm 0,13$
		7	$1,56 \pm 0,06$		

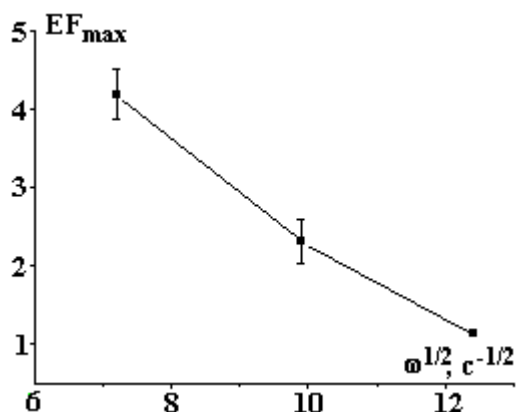


Рис. 5. Зависимость максимального значения фактора травления от частоты вращения диска при анодном травлении сплава Д1 в 2,6 М NaCl

Следует отметить также важный для технологии вывод, который может быть получен из проведенного исследования, а именно: наблюдаемые максимальные значения EF снижаются с ростом скорости перемешивания (табл. 1, рис. 5).

Локализация и скорость растворения применительно к электрохимической технологии получения сложнопрофильных отверстий малой глубины в стали. Электрохимическая технология может быть весьма эффективной при получении глухих сложнопрофильных отверстий малой глубины (~ 15–20 мкм) в деталях различного назначения. При этом достижение заданной формы и размеров обеспечивается: а) формой маски; б) величиной пропущенного заряда; в) степенью локализации травления, которая определяет соотношение скоростей растворения в нормальном направлении и подтравливания под изоляцией.

В качестве примера приводятся результаты определения глубины травления и EF при анодном травлении стали X18H10 по описанной методике (рис. 6).

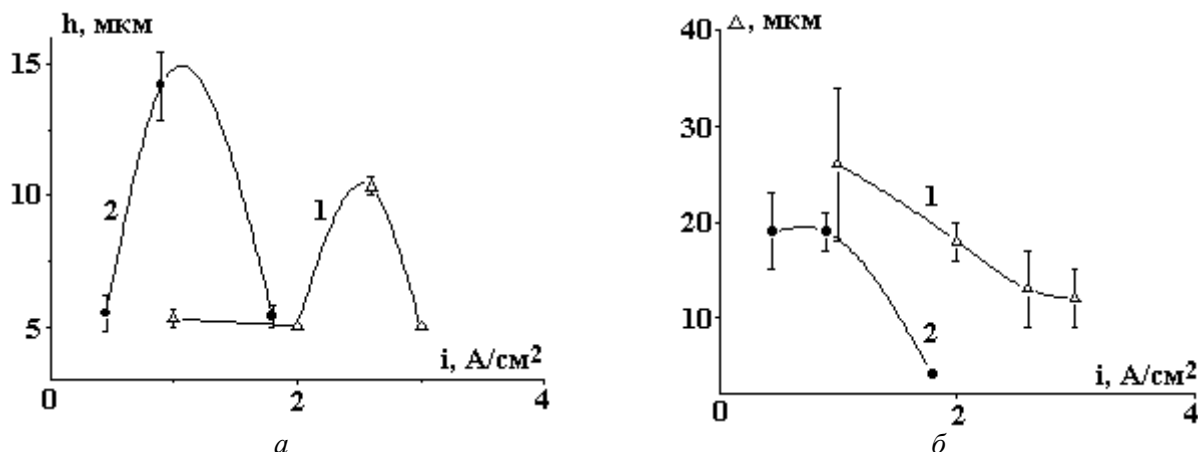


Рис. 6. Зависимость глубины травления (а) и подтравливания под изоляцией (б) от начальной средней плотности тока для $Q = 41 \text{ Кл/см}^2$, скорость вращения 1000 об/мин при анодном травлении стали X18H10 в 4 М (1) и 6 М (2) растворах NaCl

Видно, что и в этом случае при определенных значениях плотности тока (зависящих от концентрации электролита) достигается максимальная глубина травления. Максимальной глубине травления соответствует максимальное значение EF (табл. 2).

Таблица 2. Факторы травления в зависимости от начальной плотности тока при анодном травлении ВДЭ с эксцентриситетом из стали X18H10 в 4 М NaCl и $Q = 41 \text{ Кл/см}^2$

№	$i, \text{ A/см}^2$	EF
1	1	$0,30 \pm 0,12$
2	2	$0,34 \pm 0,04$
3	2,6	$1,30 \pm 0,40$
4	3	$0,57 \pm 0,17$

Сравнение значений плотности тока, при которых достигается максимальная локализация, с величинами анодных предельных токов для ВДЭ и ВДЭ с эксцентриситетом осуществлялось с той лишь разницей, что использовались экспериментальные данные [22] для растворения железа в NaCl. Это сравнение показало, что в данном случае эффекты массопереноса приводят к повышению локализации и, как следствие, к повышению глубины травления при заданном Q (рис.6). Однако согласие лишь полуколичественное. Так, например, при растворении стали в 4 М NaCl и $n = 1000$ об/мин максимум локализации достигается при 2,6 А/см² (рис. 6, табл. 2), что соответствует $i_{пр}$ для ВДЭ из Fe при использованных скорости вращения и концентрации раствора, но не для ВДЭ с эксцентриситетом, для которого, как указывалось, $i_{пр}$ должен быть на 40% выше.

Еще большее отклонение наблюдается для 6 М раствора. Если для ВДЭ из Fe $i_{пр}$ при скорости вращения и концентрации достигаются при ~ 1,8 А/см² [22], то в описываемых экспериментах максимальные значения h достигаются при 0,9 А/см² (рис. 6). Однако, как это и должно следовать из ги-

потезы об определяющем влиянии эффектов массопереноса, увеличение концентрации NaCl должно снижать $i_{пр}$, что и наблюдается (рис. б).

Полученные результаты могут послужить основой разработки технологических процессов электрохимической размерной обработки, обеспечивающих контроль параметров обработки.

Авторы выражают благодарность А.А. Зуеву и В.А. Коблову за помощь в проведении экспериментального исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ильин В.А. Химические и электрохимические процессы в производстве печатных плат (приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности»). Вып. 2. М., 1994.
2. Datta M., Romankiw L.T. Application of Electrochemical Micromachining in the Electronics Industry // J. Electrochem. Soc. 1989. Vol. 136. Nr. 6. P. 285C.
3. Datta M. Microfabrication of Electrochemical Metal Removal // IBM Journal of Research and Development. Vol. 42. Nr. 5. 1998.
4. West A.C., Madore Ch., Matlosz M., Landolt D. Shape Changes during Through-Mask Electrochemical Micromachining of Thin Metal Films // J. Electrochem. Soc. 1992. Vol. 139. Nr. 2. P. 499.
5. Kwon G.-J., Sun H.-Y., Sohn H.-J. Wall Profile Development in Through-Mask Electrochemical Micromachining of Invar Alloy Films // J. Electrochem. Soc. 1995. Vol. 142. Nr. 9. P. 3016.
6. Shenoy R.V., Datta M. Effects of Mask Wall Angle on Shape Evolution during Through-Mask Electrochemical Micromachining // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143. Nr. 2. P. 544.
7. Дукусар А.И., Келоглу О.Ю., Ющенко С.П. Моделирование эволюции формы полости в тонком слое металла при ЭХМО частично изолированной анодной поверхности // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 6. С. 724.
8. Rosset E., Datta M., Landolt D. Electrochemical Dissolution of Stainless Steel in Flow Channel Cells with and without Photoresist Masks // J. Appl. Electrochem. 1990. Vol. 20. Nr. 1. P. 69.
9. West A.C., Newman J. Current Distributions on Recessed Electrodes // J. Electrochem. Soc. 1991. Vol. 138. Nr. 6. P. 1620.
10. Дукусар А.И., Редкозубова О.О., Ющенко С.П., Криксунов Л.Б., Харрис Д. Роль гидродинамических условий в распределении скоростей анодного растворения на участках травления полости при электрохимической микрообработке частично изолированной поверхности // Электрохимия. Т. 39. № 10. 2003. С. 1201.
11. Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. М., 1987.
12. Chin D.-T., Litt H.M. Mass Transfer to Point Electrodes on the Surface of a Rotating Disk // J. Electrochem. Soc. Vol. 119. Nr. 10. 1972. P. 1338.
13. Mohr C.M. jr., Newman J. Mass Transfer to an Accentric Rotating Disk Electrode // J. Electrochem. Soc. 1975. Vol. 122. Nr. 7. P. 928.
14. Володина Г.Ф., Звонкий В.Г., Зуев А.А., Магурян И.И., Редкозубова О.О., Яхова Е.А., Дукусар А.И. Локализация анодного травления толстыми полимерными масками и состав поверхностных слоев при электрохимическом маркировании деталей из алюминиевых сплавов // Электронная обработка материалов. № 2. 2005. С. 4–10.
15. Dinan T.E., Matlosz M., Landolt D. Experimental Investigation of the Current Distribution on a Recessed Disk Electrode // J. Electrochem. Soc. Vol. 138. Nr. 10. 1991. P. 2947.
16. Дукусар А.И., Редкозубова О.О., Ющенко С.П., Криксунов Л., Харрис Д. Макрораспределение скорости анодного растворения на вращающемся дисковом электроде с частично изолированной поверхностью // Электрохимия. Т. 39. № 10. 2003. С. 1269.
17. Дукусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Молин А.Н. Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах. Кишинев, 1984.
18. Нечаев А.В., Левин А.И. Анодное поведение алюминия в процессе электрохимической размерной обработки // Электрохимическая размерная обработка металлов. Кишинев, 1974.
19. Филиновский В.Ю. Предельный диффузионный ток на макроскопически неоднородный электрод // Итоги науки и техники. Электрохимия. Т. 29. М., 1989. С. 3.
20. Дукусар А.И., Ющенко С.П., Киоссе Г.А., Петренко П.А. Диффузионная кинетика анодного растворения вольфрама, содержащего пассивную фазу, в щелочи // Электронная обработка материалов. 1995. № 5–6. С. 64.

21. Дикусар А.И., Редкозубова О.О., Ющенко С.П., Яхова Е.А. Анализ влияния макроскопической неоднородности на скорость анодного растворения железа Армко в области смешанной кинетики // Электрохимия. Т. 38. № 6. 2002. С. 712.

22. Kuo H.C., Landolt D. On the Role of Mass Transfer in High Rate Dissolution of Iron and Nickel in Concentrated Chloride Media // Electrochem. Acta. Vol. 20. Nr. 5. 1975. P. 393.

Поступила 01.11.04

Summary

The method of determination of electrochemical process localization degree at anodic dissolution of partially insulated surface under controlled hydrodynamic conditions with use of local sites of an electrode surface located on a rotating disk (rotating disk electrodes with eccentricity) has been suggested. The method has been used for determination of interconnection between a degree of electrochemical process localization and etching rate in a normal direction on composition of electrolyte and hydrodynamic conditions with reference to electrochemical marking of parts from aluminium alloy D1 (alloying components – copper, magnesium, manganese) and to electrochemical fabrication of holes of complex shape and small depth (15–20 μm) in steel parts in NaCl solutions of various concentration.

Б.И. Ставицкий, И.Б. Ставицкий

ЭЛЕКТРОИСКРОВАЯ ОБРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ В ПРИКЛАДНОМ ИСКУССТВЕ, ПРОИЗВОДСТВЕ ЮВЕЛИРНЫХ И ХУДОЖЕСТВЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ

*Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана,
ул. 2-я Бауманская, д.5, г. Москва, 105005, Россия*

С момента появления принципиально нового электрического способа обработки материалов – электроискрового способа – подчеркнута возможность его использования не только для осуществления заготовительных работ, обработки разнообразных деталей, легирования материалов, но и в прикладном искусстве. В ранних работах [1–3] Б.Р. Лазаренко и Н.И. Лазаренко обратили внимание читателей на возможность нанесения надписей и рисунков на металлы и даже стекло, покрытое тонкой электропроводной пленкой, с помощью электропера. Надписи, сделанные электропером, имеют металлический блеск, характерный для поверхностей, обработанных электроискровым способом. Они особенно эффектны на оксидированном металле. Рисунки или надписи можно осуществлять как за счет снятия с обрабатываемой поверхности порций металла (при этом обрабатываемый материал является анодом, а "перо" – катодом), так и за счет его нанесения (в этом случае, наоборот, обрабатываемый материал является катодом, а "перо" – анодом). Электроперо представляет электромагнитную вибрационную систему, питаемую от простейшего RC генератора [2, 3]. Конструктивно оно выполнено в виде авторучки и малогабаритного электрического блока – генератора. В качестве примера на рис.1 представлены образцы, сделанные в 60-х годах электропером художниками ЦНИЛ-Электром АН СССР, на пластинах вороненой стали. В качестве электрода-инструмента использовались вольфрамовые и серебряные проволочки. Росписи осуществлялись снятием отдельных частей металла искровыми электрическими разрядами и электроискровым нанесением на поверхность стали слоев серебра различной толщины.

На рис. 2 показан отпечаток сложного орнамента на стальной щечке ружья, выполненный электроискровым способом специальным латунным электродом-инструментом в ЦНИЛ-Электром АН СССР.

© Ставицкий Б.И., Ставицкий И.Б., Электронная обработка материалов, 2005, № 3, С. 10–19.