

Г.Ф. Володина<sup>\*</sup>, В.Г. Звонкий<sup>\*\*</sup>, А.А. Зуев<sup>\*\*</sup>, И.И. Магурян<sup>\*\*</sup>,  
О.О. Редкозубова<sup>\*</sup>, Е.А. Яхова<sup>\*\*</sup>, А.И. Дикусар<sup>\*,\*\*</sup>

### ЛОКАЛИЗАЦИЯ АНОДНОГО ТРАВЛЕНИЯ ТОЛСТЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ МАСКАМИ И СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ МАРКИРОВАНИИ ДЕТАЛЕЙ ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

*<sup>\*</sup>Институт прикладной физики АН Молдовы,  
ул. Академией, 5, Кишинев, MD-2028, Республика Молдова  
<sup>\*\*</sup>Приднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,  
ул. 25 октября, 128, Тирасполь, Молдова*

Современное производство, реализация и учет продукции требуют применения высокотехнологичных методов маркировки – гибких, скоростных, допускающих автоматизацию, обеспечивающих защиту изделий от подделок, не влияющих на работоспособность и потребительские свойства маркируемых деталей, узлов и изделий.

Из существующих методов (ударно-механического, химического, электрохимического, электроэрозионного, окрашивания красками, наклеивания этикеток и т.д.) необходимым комплексом свойств, отвечающих требованиям высокой технологичности в сочетании с высоким уровнем экологической чистоты, обладают методы, основанные на использовании электрической энергии и электромагнитного излучения (лазерная, электрохимическая и электроэрозионная маркировка) [1–4]. Настоящее исследование посвящено изучению возможностей электрохимической маркировки с применением трафарета [2], причем в качестве последнего используется относительно новый (применительно к задачам электрохимического маркирования) тип маски – самоклеющиеся поливинилхлоридные (ПВХ) маски.

В настоящее время такие маски выпускаются и широко используются промышленностью. Метод изготовления трафарета включает: компьютерное получение требуемого рисунка на маске; плоттерную резку по линии контура для получения рисунка на двухслойной пленке из ПВХ, которая в последующем исполняет роль трафарета; нанесение пленки на обрабатываемую поверхность и удаление части ее с «пробельных» мест.

Пленки стойки в различных средах, удобны в эксплуатации, могут использоваться неоднократно. Применительно к электрохимической маркировке их возможности практически не исследованы.

В работе описаны методы локализации анодного травления с применением такого типа маски и показаны возможности использования для целей электрохимической маркировки на примере анодной обработки алюминиевых сплавов (Al–Cu–Mn) в хлоридных растворах.

#### **Методика эксперимента**

Анодному травлению подвергались плоские образцы из деформируемого алюминиевого сплава Д1 (3,8–4,8% Cu, 0,4–0,8% Mn, 0,4–0,8% Mg, ост. – Al). Исследования [5, 6] показали, что при анодном растворении этого сплава в хлоридных растворах после пропускания плотности заряда 200–600 Кл/см<sup>2</sup> на поверхности металла образуется плотная, черная, хорошо сцепленная с поверхностью пленка.

В работе отмечены результаты анодного растворения образцов из указанного сплава в ней-

травлении в растворе NaCl концентрацией 150 г/л при  $Q = 400$  Кл/см<sup>2</sup> и объемной температуре 25°C. Анодному растворению подвергались прямоугольные образцы 5×5 мм. Остальная часть поверхности изолирована самоклеющейся ПВХ маской, толщиной ~ 100 мкм. Образцы завешивались вертикально в электрохимической ячейке объемом ~ 0,5 л. Раствор перемешивался магнитной мешалкой.

Использованы три вида обработки: постоянным; импульсным униполярным (рис. 1,а); импульсным биполярным (анодно-катодная обработка) током (рис. 1,б). Импульсную обработку осуществляли при постоянной длительности анодного  $\tau_p^a$  и катодного  $\tau_p^c$  импульсов  $\tau_p^a = \tau_p^c = 0,1$  с. Использовались плотности тока (при импульсной обработке – средние плотности тока  $i_{cp}$ ) в интервале 0,2–1,0 А/см<sup>2</sup>. Средняя плотность анодного тока при импульсной униполярной обработке рассчитывалась как  $i_{cp} = i_p / q$ , где  $i_p$  – плотность анодного тока в импульсе,  $q$  – скважность (отношение суммы длительностей импульса и паузы ( $\tau_p + \tau_n$ ) к длительности импульса  $\tau_p$ ; в описываемых экспериментах  $q=2$ ). Средняя плотность тока при импульсной биполярной обработке равна:  $i_{cp} = (i_p^a \tau_p^a - i_p^c \tau_p^c) / (\tau_p^a + \tau_p^c)$ . Импульсная анодно-катодная обработка проводилась при следующих соотношениях величин заряда в анодном и катодном импульсах  $Q_a/Q_c$ : 3; 5; 10.

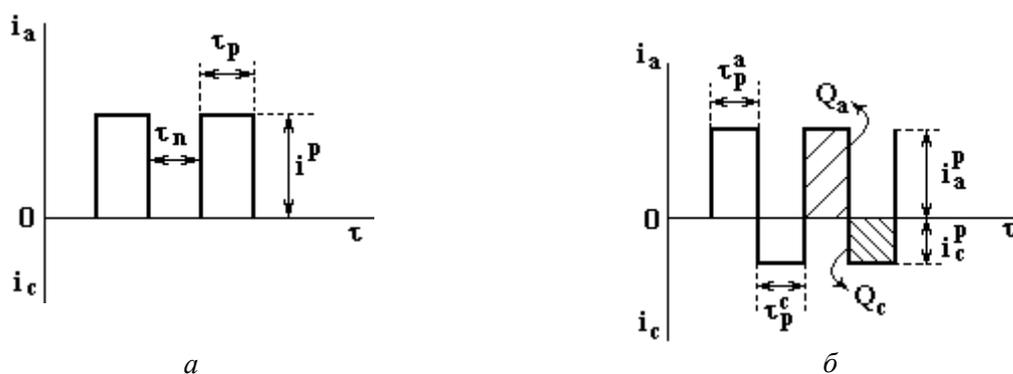


Рис. 1. Типы импульсных токов и условные обозначения

В качестве показателя локализации электрохимического процесса использовался фактор травления  $EF$  – отношение скорости травления в нормальном направлении к скорости травления под изоляцией (см. рис. 2).  $EF = h/\Delta$ , где  $\Delta = (d - d_0)/2$ ,  $d_0$  – длина стороны квадрата до обработки (отверстия на маске);  $d$  – длина стороны квадрата после обработки;  $h$  – глубина травления.

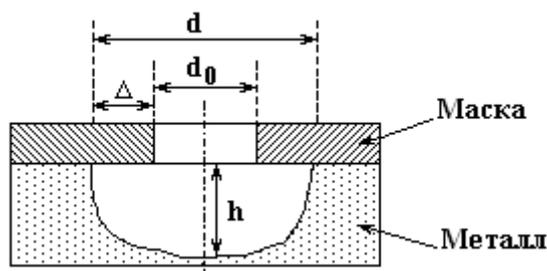


Рис. 2. Схема формирования полости травления

По результатам определения глубины травления  $h$  рассчитывали скорость травления в нормальном направлении  $V = h/t$  (мкм/мин), где  $t$  – общее время обработки. Определенную экспериментально в зависимости от условий обработки величину  $V$  сравнивали со значениями  $V_p$  – фарадеевской скорости растворения, рассчитанной в предположении: 1) отсутствия подтравливания под изоляцией; 2) величины  $n_{эф} = 3$  ( $n_{эф}$  – эффективная валентность растворения Al). Величина  $V_p$  равна 20,7 мкм/мин при 1 А/см<sup>2</sup> и в соответствии с законом Фарадея находилась в прямой пропорциональной зависимости от плотности (средней плотности) тока. Для определения состава поверхности до и после обработки использовали рентгенофазовый анализ.

#### Результаты и их обсуждение

*Точность изготовления и нанесения маски.* Точность изготовления маски (а также ее нанесения) является одним из важнейших параметров, определяющих технологические возможности мар-

кировки. Из представленных в табл. 1 точностных параметров маски видно, что среднее отклонение от заданного размера при изготовлении трафарета не превышает  $\pm 200$  мкм. По существу этот показатель отражает точность плоттерной резки при изготовлении трафарета. В табл. 1  $\Delta'$  – разница между заданным характерным и средним размером, полученным из серии измерений. Там же приведены значения стандартного отклонения для среднего размера  $\delta$ . Величина  $\delta_{\text{ср}}$  соответствует среднему стандартному отклонению, полученному из 6, 3 и 5 измерений соответственно. Иными словами, для поверхностей, использованных в настоящей работе (первая строка в табл. 1), проведены измерения 23 электродов. При этом средняя величина длины квадрата для всех 23 электродов оказалось равной 5,14 мм. Для каждого электрода проведено 6 измерений  $d_0$ . Среднее стандартное отклонение  $\delta_{\text{ср}}$  оказалось равным 0,03 мм. Аналогичные измерения проведены и на поверхностях других размеров, не использованных в работе. Видно, что разброс получаемых размеров равен  $\sim 30\text{--}40$  мкм. Эта величина наряду со средним отклонением от задаваемой величины характеризует точность изготовления трафарета.

Специальными измерениями показано, что именно точность плоттерной резки определяет точность установки трафарета после его нанесения на деталь, поскольку измерения характерных линейных размеров трафарета после его нанесения на обрабатываемую поверхность, а также после обработки оказались лежащими в пределах точности изготовления трафарета.

Таблица 1. Точностные параметры трафарета из самоклеющейся ПВХ пленки

№	Тип отверстия	Заданный размер, мм	Число измерений	$d_0^{\text{ср}}$ , мм	$\Delta'$ , мкм	Число измерений для определения $\delta$	$\delta_{\text{ср}}$ , мм
1	Квадратный	Сторона квадрата 5,0	23	5,14	+ 140	6	0,03
2	Круглый	Диаметр 3,5	144	3,44	– 60	3	0,04
3	То же	Диаметр 2,0	16	1,83	–170	5	0,03

Специальные измерения показали, что размеры трафарета не изменяются после его длительной выдержки в концентрированных растворах кислот и при высокой температуре. После выдержки в растворе хромовой кислоты при температуре  $50^\circ\text{C}$  размеры трафарета не отличались от полученных в исходном состоянии в пределах ошибок измерения.

*Скорость анодного травления в условиях маркирования.* Величины скоростей травления в нормальном направлении при различных плотностях тока и видах обработки представлены в табл. 2 и на рис. 3 (для импульсной анодно-катодной обработки). Значения получены на основе измерений средних глубин травления после обработки, которые изменялись в зависимости от режимов травления в пределах  $\sim 60\text{--}200$  мкм.

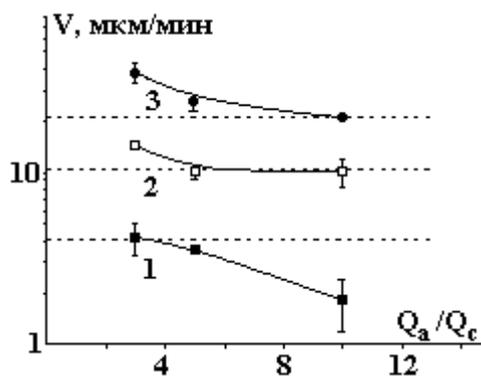


Рис. 3. Влияние соотношения величин заряда в анодном и катодном импульсах на скорость травления при импульсной анодно-катодной обработке и плотностях тока,  $\text{A}/\text{см}^2$ : 0,2 (1); 0,5 (2); 1,0 (3). Пунктирными линиями показаны значения  $V_p$  для соответствующих плотностей тока

Видно, что достигаемые значения скорости травления определяются рядом факторов. Во-первых, они зависят от плотности тока, но зависимость эта существенно более сложная, чем прямая пропорциональность, как это следовало бы из закона Фарадея. Во-вторых, скорость при биполярной обработке зависит от соотношения зарядов в анодном и катодном импульсах, увеличиваясь с уменьшением соотношения  $Q_a/Q_c$  в исследованных пределах изменения этого соотношения (3–10) (рис. 3).

В-третьих, она может быть не только ниже фарадеевской при расчете с  $n_{эф} = 3$  (что естественно, поскольку  $V_p$  рассчитывается без учета подтравливания под изоляцию), но и выше (например, при анодно-катодной обработке) (рис. 3).

Таблица 2. Средняя скорость травления в нормальном направлении при использовании постоянного и импульсного униполярного тока ( $Q_{cp} = 400$  Кл/см<sup>2</sup>)

№	$i_{cp}$ , А/см <sup>2</sup>	Вид тока	$V$ , мкм/мин	$V_p$ , мкм/мин
1	0,2	Постоянный	$2,7 \pm 0,3$	4,1
2		Импульсный	$2,4 \pm 1,2$	
3	0,5	Постоянный	$5,3 \pm 0,7$	10,3
4		Импульсный	$7,5 \pm 0,8$	

Как минимум, два фактора влияют на достигаемые значения  $V$ . Во-первых, это подтравливание под изоляцией (рис. 2). Очевидно, чем оно выше, тем ниже при прочих равных условиях скорость травления. Далее будет показано, как плотность и параметры импульсного тока влияют на локализацию, определяя значения скорости травления. Но наличие подтравливания может только снижать достигаемые значения  $V$  в сравнении с  $V_p$  ( $V < V_p$ ). Из результатов рис. 3 следует, что  $V$  может быть больше  $V_p$  при определенных значениях  $Q_a/Q_c$ . Очевидно, что в этих условиях возможно так называемое «аномальное» анодное растворение Al с  $n_{эф} < 3$ . Конкретный механизм явления требует более детального исследования. Но известно, что Al относится к числу металлов, для которых при определенных условиях наблюдается аномальное анодное растворение (так называемый отрицательный дифференц-эффект) [7]. Таким образом, при электрохимическом маркировании глубину травления можно представлять только в «нулевом» приближении, если известны значения подтравливания для заданных технологических условий.

**Локализация анодного травления.** Из представленных на рис. 4–7 результатов влияния плотности тока и параметров импульсного травления на локализацию электрохимического процесса можно заключить, что: 1) повышение плотности тока независимо от вида обработки (постоянный ток, различные виды импульсного тока) приводит к повышению локализации травления (в исследованном диапазоне плотностей тока и для использованного состава электролита); 2) при импульсной обработке подтравливание понижается, а следовательно, повышается локализация; 3) максимальная локализация достигается при импульсной анодно-катодной обработке; 4) для заданного значения средней плотности тока наблюдается свое оптимальное соотношение зарядов в анодном и катодном импульсах, приводящее к максимальной локализации; 5) оптимальное соотношение  $Q_a/Q_c$  увеличивается с ростом средней плотности импульсного тока (рис. 8).



Рис. 4. Зависимость локализации травления от отношения плотностей пропущенного заряда в анодном и катодном импульсах при  $i = 0,2$  А/см<sup>2</sup>



Рис. 5. Зависимость локализации травления от отношения плотностей пропущенного заряда в анодном и катодном импульсах при  $i = 0,5$  А/см<sup>2</sup>. Штрих-пунктиром показан возможный интервал  $Q_a/Q_c$ , в котором может наблюдаться увеличение локализации

Наблюдаемые явления, очевидно, тесно связаны с особенностями переноса при электрохимическом травлении в нормальном направлении и в области подтравливания, как это происходило, в частности, при обработке стали с использованием тонких фоторезистивных масок, а также меди при больших толщинах изоляции [8–10]. Наличие концентрационных ограничений скорости растворения в области подтравливания приводит к росту сопротивления переносу при увеличении плотности тока и, как следствие: а) к повышению скорости растворения вследствие перераспределения скоростей в сторону увеличения скорости растворения в нормальном направлении; б) к повышению локализации.



Рис. 6. Зависимость локализации травления от отношения плотностей пропущенного заряда в анодном и катодном импульсах при  $i = 1,0 \text{ A/cm}^2$

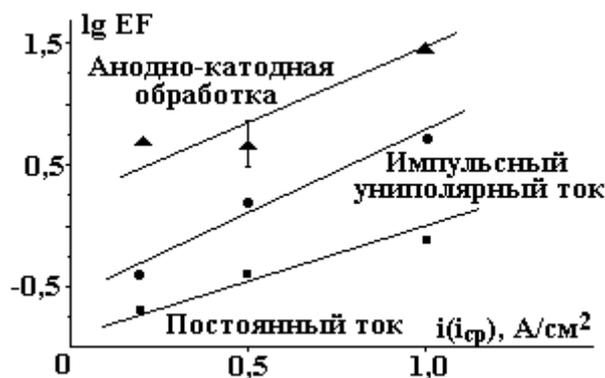


Рис. 7. Влияние плотности тока на локализацию травления при различных видах электрохимической обработки

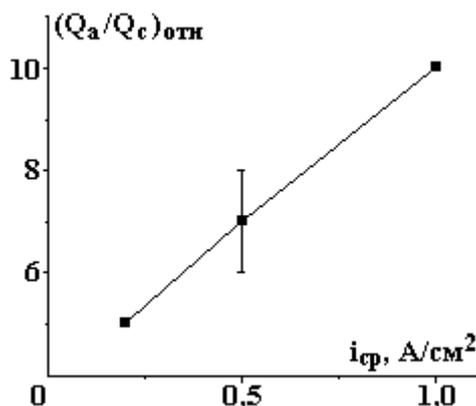


Рис. 8. Влияние средней плотности тока на отношение плотностей заряда в анодном и катодном импульсах, при котором достигается максимальная локализация травления. Значение при плотности тока  $0,5 \text{ A/cm}^2$  получено экстраполяцией экспериментальных данных

Использование импульсной анодно-катодной обработки, так же как и в [8–10] (то есть при обработке стали с другим типом изолирующих пленок), приводит к повышению локализации. Можно предположить, что в данном случае, как это предполагалось в [8–10], имеет место восстановление продуктов растворения в период катодного импульса, приводящее к дополнительному увеличению сопротивления переносу в области подтравливания. Однако механизм этих процессов, видимо, существенно иной, чем наблюдаемый в [8–10] для случая электрохимической обработки стали.

Состав поверхностных пленок и его изменение в зависимости от режимов травления. Полученные черные, хорошо сцепленные с поверхностью анодные пленки (которые можно рассматривать как конверсионное покрытие, получаемое в результате анодного травления) анализировались с использованием рентгенофазового анализа. На дифрактограммах исходных образцов (до травления) присутствовали только линии Al (концентрация легирующих компонентов Cu, Mn и Mg недостаточна для регистрации их с помощью данного метода анализа). На дифрактограмме после травления присутствовал ряд линий, отличных от наблюдаемых на исходной поверхности. Результаты анализа показали, что пленка представляет собой смесь оксидов Cu(I) и  $\epsilon\text{-MnO}_2$ .

Наиболее сильным сигналом оказалась линия, соответствующая фазе  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub> (межплоскостное расстояние 3,71 Å). Очевидно, что образование черной пленки – следствие накопления в ней продуктов «нерастворения» – оксидов легирующих компонентов, как это наблюдалось ранее для сплавов W [11] и Fe [12] (в последнем случае карбидов железа).



Рис. 9. Влияние условий обработки на величину сигнала при рентгенофазовом анализе пленки, полученной при травлении сплава (межплоскостное расстояние 3,71 Å), при средней плотности тока 0,5 А/см<sup>2</sup>



Рис. 10. Влияние условий импульсной обработки на величину сигнала при рентгенофазовом анализе пленки, полученной при травлении сплава (межплоскостное расстояние 3,71 Å), при различных плотностях тока

Анализ влияния режимов обработки на величину сигнала для фазы  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub> (при межплоскостном расстоянии 3,71 Å) показал, что высота пика  $I_{отн}$  зависит от условий электрохимического травления (рис. 9, 10). Наличие зависимости состава пленки от режимов обработки позволяет использовать режимы электрохимической обработки в сочетании с рентгенофазовой диагностикой пленки как метод защиты изделий из данного сплава при их маркировке [13].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Горный С.Г., Юдин К.В. Применение лазерной маркировки в промышленности // *Металлообработка*. 2003. № 6. С. 21–23.
2. Смоленцев В.П., Смоленцев Г.П., Садыков З.Б. Электрохимическое маркирование деталей. М., 1983.
3. Смоленцев Г.П., Смоленцев М.Г. Автоматизация процессов электрохимического маркирования изделий // *Техника машиностроения*. 1999. № 2. С. 64–66.
4. Кирсанов С.В., Глебов В.В. Применение методов электрохимического маркирования в машиностроении // *Электронная обработка материалов*. 2004. № 5. С. 4–6.
5. Володина Г.Ф., Дудин Ф.В., Зувев А.А. и др. Локализация анодного растворения толстыми полимерными масками и состав поверхностных слоев при электрохимической обработке деталей из алюминиевых сплавов (Al–Cu–Mn) // *Материалы IV Международного научно-практического семинара «Современные электрохимические технологии в машиностроении»*. Иваново, 16–17 октября 2003 г. С. 31–34.

6. Яхова Е.А., Магурян И.И. Конверсионные электрохимические покрытия на поверхности алюминиевых сплавов // Тезисы докладов Международной научно-технической конференции «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей». Кострома, 8–11 сентября 2003 г. С. 41–42.
7. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. Аномальные явления при растворении металлов // В кн. Итоги науки и техники. Электрохимия. Т. 7. М. 1971. С. 5–64.
8. Редкозубова О.О., Келоглу О.Ю., Ющенко С.П., Дикусар А.И. Локализация растворения при больших толщинах изолирующих масок в условиях электрохимической микрообработки меди в нитратных растворах // Электронная обработка материалов. 1999. № 5. С. 4–19.
9. Редкозубова О.О. Импульсная анодно-катодная электрохимическая микрообработка при наличии изолирующих масок // Электронная обработка материалов. 2002. № 6. С. 4–11.
10. Dikusar A.I., Yuschenko S.P., Redcozubova O.O., Kriksunov L.B., Harris D. Pulse Anodic Dissolution of Macroscopically Non-uniform Surface in Presence of Photoresist Mask // 53rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE) “Electrochemistry in Molecular and Microscopic Dimensions”. Düsseldorf. September 15–20, 2002. Book of Abstracts. P. 213.
11. Дикусар 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. 64–75.
12. Дикусар А.И., Редкозубова О.О., Ющенко С.П., Яхова Е.А. Анализ влияния макроскопической неоднородности на скорость анодного растворения при смешанном контроле скорости реакции // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 6. С. 712–718.
13. Cerere de brevet de invenție MD nr. Dep. a2003 0290. Metoda de identificare a produselor din aliaje de aluminiu. Cl. Int<sup>7</sup> 1325H7/00 H05K3/18 / Dikusar A., Volodina G., Redcozubova O., Dudin T., Yahova E., Zvonkii V., Zuev A.

Поступила 23.08.04

### Summary

The possibilities of application of thick (thickness ~ 100 μm) self-glued polyvinylchloride masks (SPM) as mask at electrochemical marking of parts from aluminum alloys (alloy D1 with Cu, Mn and Mg as alloying components) have been investigated. We demonstrate that at anode etching of alloy in chloride solution there is black, well-adhesive film from oxides of alloying components on the surface. This film may serve as base for patterning at marking. Localization of marking at various kinds of electrochemical machining (direct current, pulse unipolar current, anode-cathode machining at different ratio of charges in anode and cathode pulses  $Q_a/Q_c$ ) has been investigated. We demonstrate that localization increases at increasing current density. Maximal localization was observed at anode-cathode machining. We determined optimal ratios  $Q_a/Q_c$  for applied average current densities, which provide maximal localization. We showed that suggested method of marking in combination with X-ray analysis of formed film may be used for protection of parts from given alloy at marking of they.

---