

АНОДНАЯ ОБРАБОТКА УПРОЧНЯЮЩИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РАЗМЕРНОЙ ОБРАБОТКИ.

Часть I. МИКРООБРАБОТКА CoW ПОКРЫТИЙ В НИТРАТНЫХ И НИТРАТНО-ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

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

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

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

Модификация поверхности электрофизическими и электрохимическими методами с целью придания им специальных функциональных свойств является одним из эффективных методов обработки, широко распространенных в промышленности. К числу таких методов относится электрохимическое упрочнение (нанесение электролитических покрытий). Ранее отмечалось, что анодное травление (растворение) этих покрытий с целью получения отверстий или углублений, в том числе сложной формы, может быть эффективным методом микрообработки таких поверхностей [1, 2].

Однако разработка технологий, основанных на использовании анодного травления этих покрытий, требует ответа на ряд принципиальных вопросов.

1. В какой степени известные к настоящему времени электролиты и режимы размерной обработки, разработанные для объемных материалов, применимы к тонким пленкам (покрытия, как правило, представляют собой пленки относительно небольшой толщины – микроны и десятки микрон), полученным по электрохимической технологии.

2. Сохраняются ли функциональные (например, механические) свойства поверхности после анодной модификации и каковы причины изменения поверхностных свойств после травления.

3. Существуют ли размерные эффекты изменения свойств, то есть изменяются ли свойства в зависимости от глубины обработанной поверхности (объемов удаленного материала).

4. Существуют ли общие закономерности управления шероховатостью поверхности, поскольку вследствие относительно малой толщины покрытий и отсутствия припуска под последующую отделочную обработку, если она необходима, шероховатость играет определяющую роль для размерной обработки.

В работах [2, 3] некоторые ответы на поставленные выше вопросы были получены на примере анодного растворения электролитических хромовых покрытий в электролитах для электрохимической размерной обработки (ЭХРО). Показано, в частности, что после анодной обработки происходит разупрочнение поверхности, которое в сильной степени зависит как от природы электролита, так и режимов обработки, а также глубины травления упрочняющего слоя. Выявлены роль поверхностного выделения тепла и его влияние на шероховатость поверхности и степень ее разупрочнения [2, 3].

Однако технология получения упрочняющих хромовых покрытий из электролитов на основе шестивалентного хрома связана с наличием серьезных экологических рисков, что обуславливает поиск условий получения таких поверхностей, которые при сохранении их функциональных свойств обеспечивали бы возможность создания технологии, осуществляемой в экологически более мягких условиях. К числу таких технологий, претендующих на замену технологии получения электролитического хрома, относятся электрохимические покрытия CoW сплавами, получаемыми из цитратных или глюконатных растворов [4–10]. Настоящая работа посвящена ответу на поставленные выше вопросы применительно к условиям микрообработки покрытий из сплавов CoW, полученных электроосаждением из цитратных растворов.

Методика эксперимента

Получение кобальт-вольфрамовых покрытий осуществлялось из цитратного электролита, содержащего различные концентрации CoSO_4 , а также $0,2\text{M Na}_2\text{WO}_4 + 0,04\text{M C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 0,25\text{M Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 0,65\text{M H}_3\text{BO}_3$, при температуре осаждения 60°C и $\text{pH} = 6,7$. При концентрации сульфата кобальта,

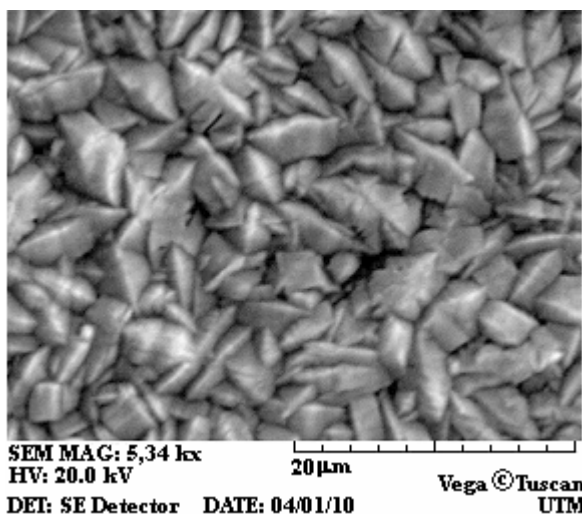
равной 0,2М, этот состав для получения кобальт-вольфрамовых покрытий с высоким содержанием вольфрама был использован в [8, 9, 11–13]. В настоящем исследовании использован тот же самый электролит с содержанием сульфата кобальта 0,28 М. Как будет показано ниже, уже столь незначительное изменение концентрации сульфата кобальта приводит к существенному изменению (уменьшению) содержания W в покрытии. На соотношение концентраций вольфрама и кобальта при осаждении как из цитратных, так и глюконатных растворов сильное влияние оказывают потенциал (плотность тока) [6, 8–13], гидродинамические условия [10, 12–15], а также степень проработки электролита (величина пропущенного заряда на единицу его объема) [14].

В условиях микрообработки важную роль играет шероховатость поверхности, поскольку величина растворенного слоя ограничена 10–20 мкм и менее. В [12] показано, что минимальная шероховатость электроосажденного покрытия из вышеуказанного электролита (без добавления блескообразователей и ПАВ) при концентрации сульфата кобальта 0,2М достигается при плотности тока электроосаждения 1–2 А/дм² и не зависит от гидродинамических условий. Именно такой интервал плотностей тока использован в настоящей работе. Осаждение проводили из неперемешиваемого раствора. Время осаждения подбиралось таким, чтобы толщина покрытия была равной 20–25 мкм.

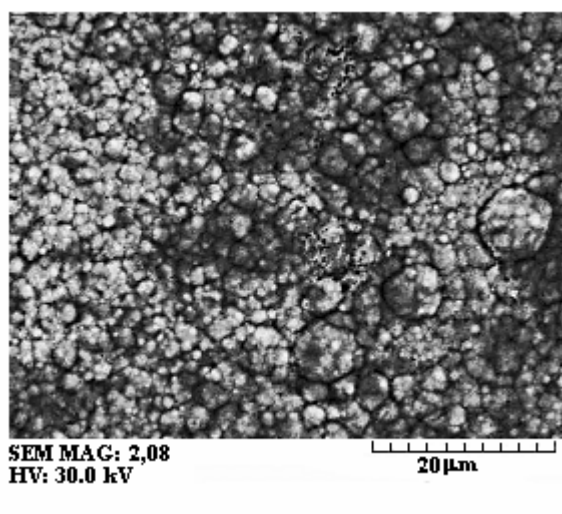
Электроосаждение проводили на образцы из стали Ст3 диаметром 10 мм. Образцы полировались механически, после чего на них наносился подслоя никеля толщиной 1 мкм из хлоридно-сульфатной ванны при pH = 5,4. Средняя величина шероховатости исходной поверхности составляла Ra = 0,15–0,20 мкм. Осаждение проводили в термостатируемой ячейке с объемом электролита 500 мл. С целью повышения производительности процесса получения покрытий для последующих исследований электроосаждение осуществляли одновременно на 6 образцах, расположенных в специальной державке параллельно аноду, в качестве которого использовалась графитовая пластина общей площадью 25 см². Температура осаждения была равной 60⁰С.

При использовании электролита с концентрацией сульфата кобальта 0,28 М и плотности тока 1 А/дм² в результате электроосаждения были получены поликристаллические покрытия с концентрацией вольфрама в покрытии 5–6 ат.% (рис. 1,а). Эти покрытия обладали относительно низкой микротвердостью (360 кГ/мм²). Следует отметить, что указанные концентрации вольфрама соответствуют его содержанию в “металлической” части сплава. Дело в том, что в состав сплава зачастую входили и углерод, и кислород, причем их концентрация могла варьировать от образца к образцу.

При использовании ванны с концентрацией 0,2М сульфата кобальта и плотностях тока 1–2 А/дм² получены нанокристаллические (близкие к аморфным) покрытия с содержанием вольфрама 22–25 ат.% (рис. 1,б). Разница в концентрациях наблюдалась как внутри партии из шести образцов, так и в различных партиях, что могло быть связано как с различными гидродинамическими условиями, реализующимися на каждом из 6 электродов, так и со степенью проработки электролита. В их состав также могли входить в незначительном количестве углерод и кислород. Микротвердость таких покрытий составляла 600–750 кГ/мм². В дальнейшем эти две группы поверхностей исследовали отдельно как представителей поверхностей с низким содержанием вольфрама (в первом случае) и с высоким (во втором).



а



б

Рис. 1. Морфология Co-W сплава, содержащего 6 ат.% W (а), 22 ат.% W (б)

Анодная микрообработка полученных поверхностей осуществлялась с использованием вращающегося дискового электрода (ВДЭ) в варианте утопленного вращающегося дискового электрода (УВДЭ) [16] (рис. 2). Образцы с кобальт-вольфрамовыми покрытиями вставляли заподлицо в ободку из фторопласта и закрепляли на валу ВДЭ. С целью получения на одном образце (различных его частях) обработанной и необработанной поверхностей и проведения измерений с этими поверхностями были использованы самоклеющиеся полимерные маски толщиной около 30 мкм. Маски изготавливали методом плоттерной резки самоклеющейся полимерной пленки ORACAL и затем наносились на поверхность покрытия. Маска представляла собой кольцо внешним диаметром 20 мм и внутренним 3 мм. Таким образом, на покрытии, доступном для анодной обработки, оставался круг диаметром 3 мм (рис. 2). Поскольку толщина маски была сравнима с толщиной растворяемого слоя покрытия, такой вариант ВДЭ можно рассматривать как УВДЭ [16, 17]. Скорость вращения ВДЭ изменяли от 0 до 2550 об/мин.



Рис. 2. Схема УВДЭ

Описанный вариант УВДЭ использовали для поляризационных измерений (потенциодинамических и гальванодинамических), определения выхода по току. На поверхности после анодной обработки определяли ее морфологию и элементный состав (SEM/EDX, TESCAN, INCA EDX, GB), шероховатость и профиль получаемых поверхностей и полостей травления (Surtronic-25, Taylor Hobson, GB), а также микротвердость (ПМТ-3, в качестве инденторов использованы инденторы Берковича и Виккерса, нагрузка варьировала от 20 до 100 г). Изменение микротвердости оценивали в сравнении с исходной, измеренной на необработанной поверхности с использованием величины $(HV^x - HV^n) / HV^n$ (%), где HV^n и HV^x – измеренные значения микротвердости до и после анодной обработки.

Анодную микрообработку проводили в гальваностатическом режиме при различных плотностях тока и различных величинах пропущенного заряда. Как известно, в условиях ЭХРО и электрохимической микрообработки большую роль играет достижение анодных предельных токов, которые влияют на выход по току растворения, локализацию процесса (точность обработки), шероховатость поверхности [17–22]. В настоящей работе задаваемая плотность тока обработки определялась в зависимости от плотности анодного предельного тока i_{np} и изменялась от $0,1 i_{np}$ до $3 i_{np}$.

Время обработки подбиралось таким образом, чтобы глубина травления могла изменяться от 5 до 15 мкм. Изменение глубины травления проводили в тех случаях, когда требовалось определить влияние толщины удаленного слоя на какой-либо из показателей, характеризующих полученный поверхностный слой. Во всех остальных случаях время микрообработки подбирали так, чтобы обеспечить глубину травления, равную 10–15 мкм. В случае обработки упрочняющих хромовых покрытий величина удаленного слоя зачастую играла определяющую роль в достижении тех или иных показателей, характеризующих качество поверхностного слоя [2, 3].

Для микрообработки использовали не только обработку постоянным током, но и импульсным. При постоянной длительности импульса 0,5 с и длительности паузы 1 с изменялась величина плотности тока в импульсе, причем ее конкретное значение также определялось величиной анодного предельного тока.

Обработку проводили в двух типах электролитов: растворах нитрата натрия различной концентрации и нитратно-щелочном растворе (2M $NaNO_3$ + 0,5M KOH). Выбор указанных растворов обусловлен их использованием для обработки сплавов на основе металлов группы железа, а также кобальт-вольфрамовых твердых сплавов в условиях ЭХРО [18, 19].

Известно, что при ЭХРО металлов группы железа, а также сплавов на их основе наибольшее применение нашли нитратные растворы. В то же время вольфрам растворяется только в щелочных

растворах, а для кобальт-вольфрамовых сплавов используются в основном нитратно-щелочные растворы [18, 19].

Поляризационные измерения и измерения выхода по току проводили как с использованием вышеупомянутого УВДЭ, так и ВДЭ. Как будет показано ниже, минимальная шероховатость обработанной поверхности достигалась при высоких плотностях тока (нескольких ампер на квадратный сантиметр). С учетом этого, для уменьшения омической составляющей измеряемых потенциалов поляризационные измерения должны были проводиться при относительно малых размерах электродной поверхности, а также с максимальным приближением капилляра Лугина к ней. Поэтому для них был использован УВДЭ, а собственно потенциалы измерялись с помощью тонкого капилляра Лугина (внешний диаметр ~ 100 мкм), который подводили к растворяющейся поверхности на расстояние приблизительно равное диаметру капилляра (см. также [18, 19, 22]). Зависимости плотность тока – потенциал регистрировали в потенциодинамическом режиме (скорость сканирования потенциала 100 мВ/сек) от стационарного потенциала обесточенного электрода до достижения анодных предельных токов и перехода к термокинетической неустойчивости (ТКН) (см. [22–25]). Электродом сравнения служил нас. Ag/AgCl электрод, и все нижеприведенные значения потенциалов представлены относительно этого электрода сравнения.

Использовали также гальванодинамический режим съемки (скорость изменения тока – 20 мА/с). Поскольку микрообработку в основном проводили в гальваностатическом режиме, было выполнено исследование зависимости потенциала от времени (фиксация ϕ - τ кривых) при различных плотностях тока и различных отношениях плотности тока i к i_{np} . В качестве потенциостата-гальваностата использовали потенциостат ПИ-50-1 (максимальный ток поляризации -1,1 А).

Определение выхода по току осуществляли с помощью ВДЭ в гальваностатическом режиме по измерениям потери в весе при $i = \text{const}$. Измерения проводили при различных значениях отношения i/i_{np} (0,1–3). Электрохимический эквивалент рассчитывали исходя из условия растворения кобальта в виде Co(II), а вольфрама - в степени окисления +6 (при этом эквивалент равен 0,311 мг/Кл и с точностью до 1% не зависит от содержания вольфрама в сплаве). В некоторых случаях (при больших плотностях тока) источником тока служил гальваностат собственной конструкции с максимальным током поляризации 10А.

Результаты и их обсуждение

Анодное растворение поликристаллических покрытий с малым содержанием вольфрама в нитратном растворе. На рис. 3 представлена серия потенциодинамических поляризационных кривых анодного растворения поликристаллических покрытий в нитратном растворе при различных скоростях вращения электрода. Видно, что можно выделить как минимум две области растворения: область активного растворения и область пассивности, зависящей от гидродинамических условий. Область активного растворения начинается практически от стационарного потенциала (рис. 3). При достижении плотностей тока 2–3 А/см² возникают ограничения скорости растворения, связанные с образованием пассивного слоя на поверхности (при увеличении потенциала плотность тока падает (рис. 3)). Подобного рода ограничения в системах с анодным растворением достаточно хорошо известны [18–20, 22–25].

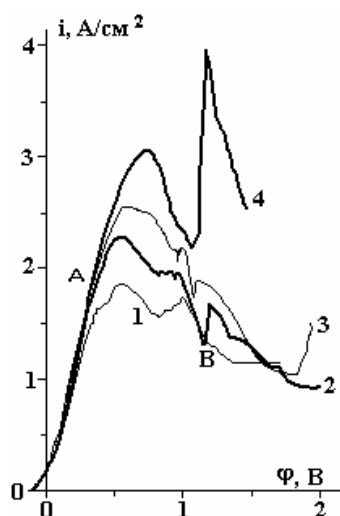


Рис. 3. Поляризационные кривые, полученные в 2М NaNO₃ при скоростях вращения ВДЭ, об/мин: 1 – 280, 2 – 570, 3 – 1000, 4 – 2200. 6% W А – область активного растворения, В – область солевой пассивации

Они обусловлены т.н. “солевой пассивностью”, а именно достижением концентрации насыщения продуктов растворения в растворе электролита, в котором происходит растворение. Очевидно, чем интенсивнее гидродинамический режим, тем при больших плотностях тока достигается “анодный предельный” ток, до достижения которого может иметь место активное растворение. Поскольку образование пассивного солевого (оксидно-солевого) слоя происходит с участием аниона раствора, то чем выше его концентрация, тем ниже величина предельного тока.

Это подтверждается результатами, представленными на рис. 4, из которых следует: а) рост величины i_{np} с ростом $\sqrt{\omega}$, как этого требует теория ВДЭ [26], б) уменьшение его величины с увеличением концентрации нитрата.

Однако для результатов, представленных на рис. 4, характерны 2 особенности: а) при уменьшении скорости вращения ВДЭ плотность тока может расти; б) в условиях линейности зависимости i_{np} от $\sqrt{\omega}$ эта зависимость не экстраполируется на начало координат. Детально эти особенности не исследовались, однако можно предположить, что они являются следствием, с одной стороны, смешанной кинетики процесса растворения, а с другой – макроскопической неоднородности этого процесса (подробнее см. [27]). В [27] было показано на примере растворения железа в нитратном растворе, что подобные особенности могут наблюдаться в условиях образования солевых пленок на растворяющейся поверхности.

Учитывая вышесказанное, можно считать, что возникновение пассивности при достижении i_{np} в данном случае обусловлено образованием солевого (или оксидно-солевого) слоя из продуктов растворения.

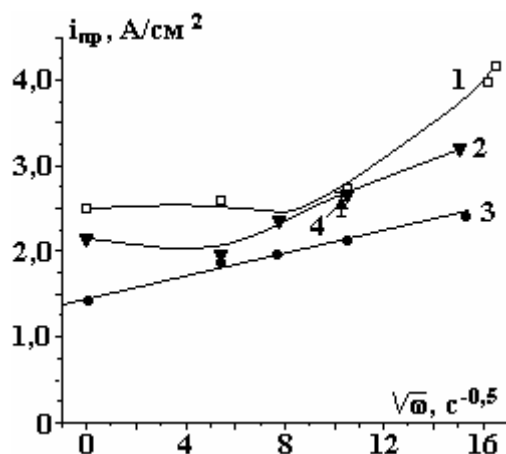


Рис. 4. Влияние скорости вращения ВДЭ на величину анодного предельного тока при растворении покрытий с низким (1–3) и высоким (4) содержанием W в нитратном растворе концентрацией (моль/л): 1 (1), 2 (2, 4), 4 (3)

Выход по току анодного процесса (рис. 5) до значений i_{np} равен 100%, однако при $i > i_{np}$ он заметно выше 100%, причем это превышение явно выходит за пределы ошибки измерений (111–112%).

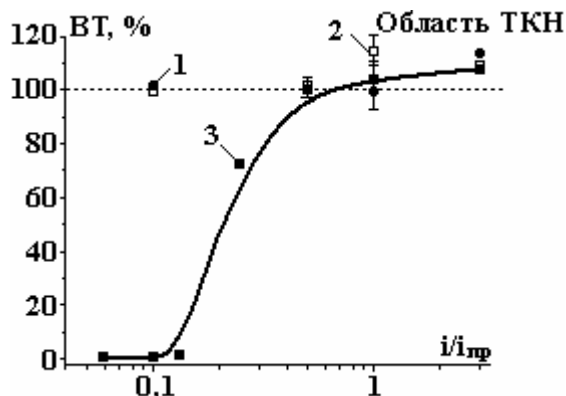


Рис. 5. Зависимость выхода по току растворения в электролите 2M NaNO₃ (1, 2), 2M NaNO₃+0,5M KOH (3) при содержании вольфрама в сплаве 6% (1) и 22–25% (2, 3) от плотности тока

На рис. 6 представлены значения Ra получаемых поверхностей, а на рис. 7 профили поверхности после растворения. Видно, что минимальная шероховатость достигается в условиях растворе-

ния, когда плотность тока близка к i_{np} (рис. 7). С другой стороны, в этих условиях наблюдается характерная погрешность профиля, проявляющаяся в том, что в области контакта с изоляцией имеет место увеличение скорости травления (рис. 7). Последний эффект является подтверждением наличия концентрационных ограничений скорости травления. Как известно, погрешность подобного рода возникает вследствие образования турбулентных вихрей в области контакта с изоляцией.

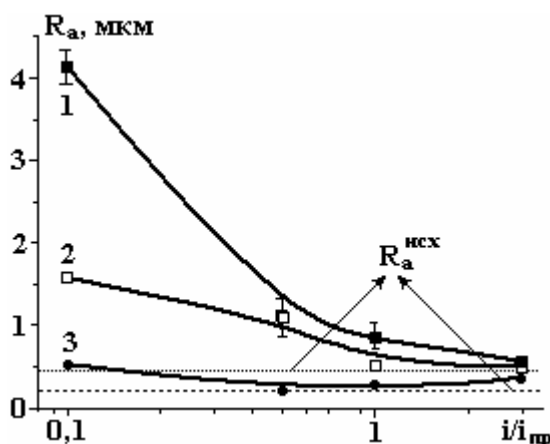


Рис. 6. Зависимость шероховатости поверхности от плотности тока растворения в 2M NaNO₃ (1, 3), 2M NaNO₃+0,5M KOH (2) при содержании вольфрама в сплаве 22–25% (1, 2) и 6% (3). Пунктиром показаны средние значения шероховатости после электроосаждения

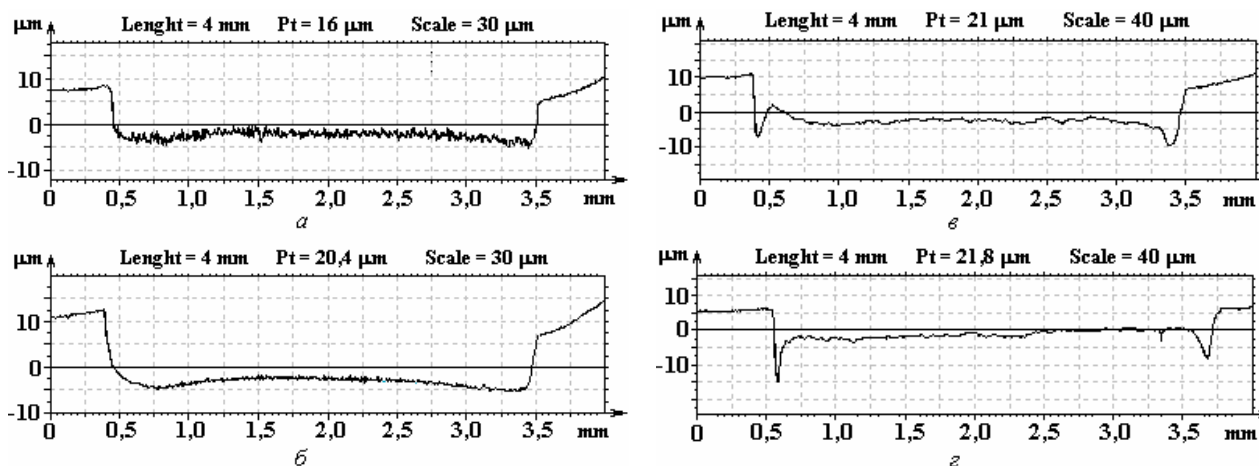


Рис. 7. Профилограммы поверхности после растворения в 2M NaNO₃ поликристаллических покрытий с малым содержанием вольфрама при плотностях тока i/i_{np} : а – 0,1; б – 0,5; в – 1,0; г – 3,0

С точки же зрения определения режимов практического использования микрообработки таких покрытий кажется очевидным, что ее следует осуществлять при $i \sim 0,5i_{np}$. Именно при этих условиях наблюдается минимальная шероховатость поверхности, равная ее шероховатости до микрообработки (рис. 6), но обнаруженная погрешность профиля отсутствует (рис. 7).

Анодное растворение нанокристаллических (аморфных) покрытий в нитратном растворе. Для растворения покрытий с высоким содержанием вольфрама в нитратном растворе (2M NaNO₃) характерны те же закономерности, что и для покрытий с низкой концентрацией, однако наблюдаются и существенные особенности. В частности, при высоких плотностях тока имеет место осцилляторный процесс (рис. 8). В условиях стационарности процесса (при $i < i_{np}$) растворение происходит с большим перенапряжением по сравнению с растворением покрытий с малым содержанием W (перенапряжение увеличивается приблизительно на 1 В, область А на рис. 8, ср. с соответствующей областью растворения на рис. 3). Несмотря на то что выход по току при $i < i_{np}$ так же, как и для растворения поликристаллических покрытий для этой области, постоянен и равен 100% (рис. 5), имеет место существенная неоднородность скоростей растворения, образование питтингов значительных размеров, что приводит к получению поверхности с высоким уровнем шероховатости (рис. 6, 9).

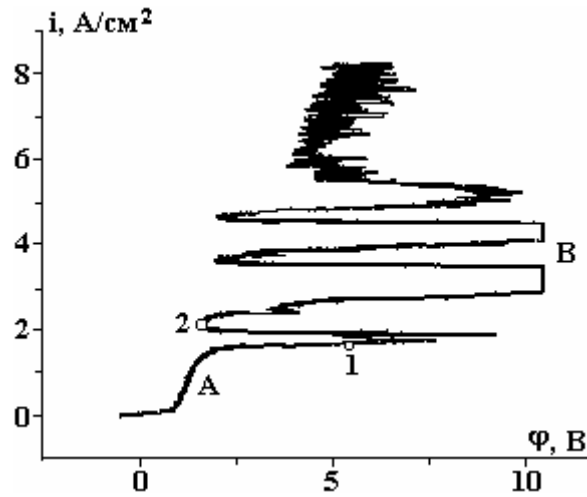


Рис. 8. Гальванодинамическая кривая растворения сплава с высоким содержанием вольфрама в 2М NaNO₃ (скорость развертки - 20 мА/с). Точки 1 и 2 соответствуют условиям, при которых осуществлялся анализ поверхности (см. также рис. 10)

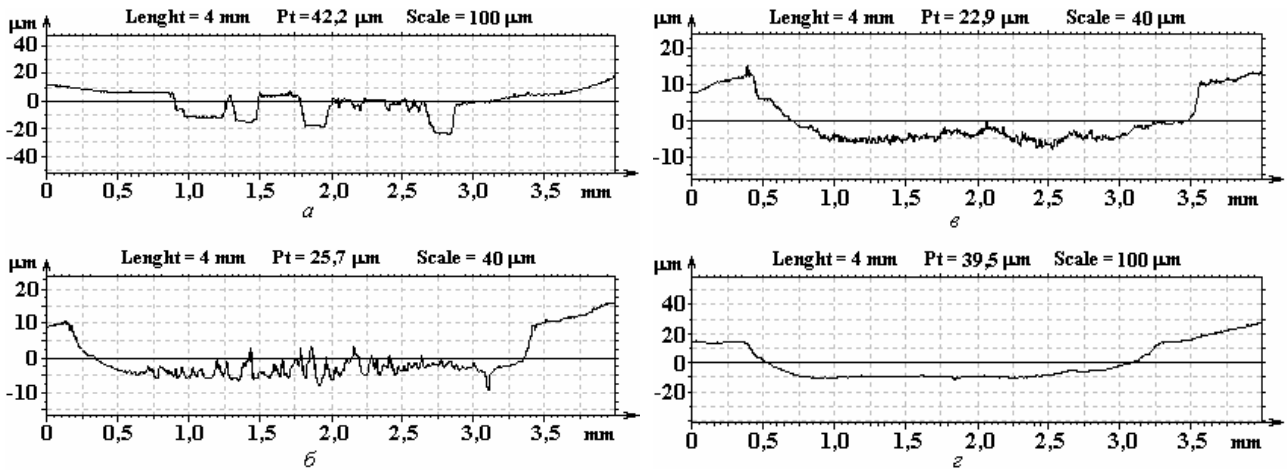


Рис. 9. Профилограммы поверхности после растворения в 2М NaNO₃ нанокристаллических покрытий с высоким содержанием W при плотностях тока i/i_{np} : а - 0,1; б - 0,5; в - 1,0; г - 3,0

Можно показать, что переход к осцилляторному процессу при высоких плотностях тока обусловлен переходом к режиму термокинетической неустойчивости (ТКН). Известно, что переход к режиму ТКН происходит при достижении критического значения поверхностной температуры T_s^{kp} [22, с. 40]:

$$T_s^{kp} = \frac{E_a}{2R} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{4RT_0}{E_a}} \right], \quad (1)$$

где E_a – энергия активации процесса растворения, T_0 – температура в объеме раствора. Из (1) видно, что при заданной объемной температуре критическая поверхностная температура перехода к ТКН является функцией только энергии активации процесса. Для условий настоящего эксперимента можно оценить величину T_s^{kp} , а следовательно, и E_a .

Учитывая, что величина приращения поверхностной температуры по сравнению с объемной может быть оценена по (2) (эффектом Пельтье при уровне потенциала ~ 10В (рис. 8) можно пренебречь), получаем (см. также [22, с. 36]):

$$\Delta T_s = T_s - T_0 = \frac{i\eta}{\alpha}, \quad (2)$$

где η – перенапряжение при заданной плотности тока i , α – коэффициент теплоотдачи от поверхности электрода в раствор. Учитывая, что для ВДЭ и скорости вращения 1000 об/мин эта величина рав-

на $0,56 \text{ Вт}/(\text{см}^2 \cdot \text{град})$ (для воды) [22, стр. 37], получаем, что ΔT_s^{kp} по (2) равно 35°C (при $i = 2 \text{ А}/\text{см}^2$ и $\eta \sim 10 \text{ В}$, рис. 8). Это означает в соответствии с (1), что при объемной температуре 20°C переход к термокинетической неустойчивости при таком критическом температурном перепаде должен наблюдаться, если энергия активации $\sim 30 \text{ кДж}/\text{моль}$, что является типичным значением для такого рода процессов [22, 24].

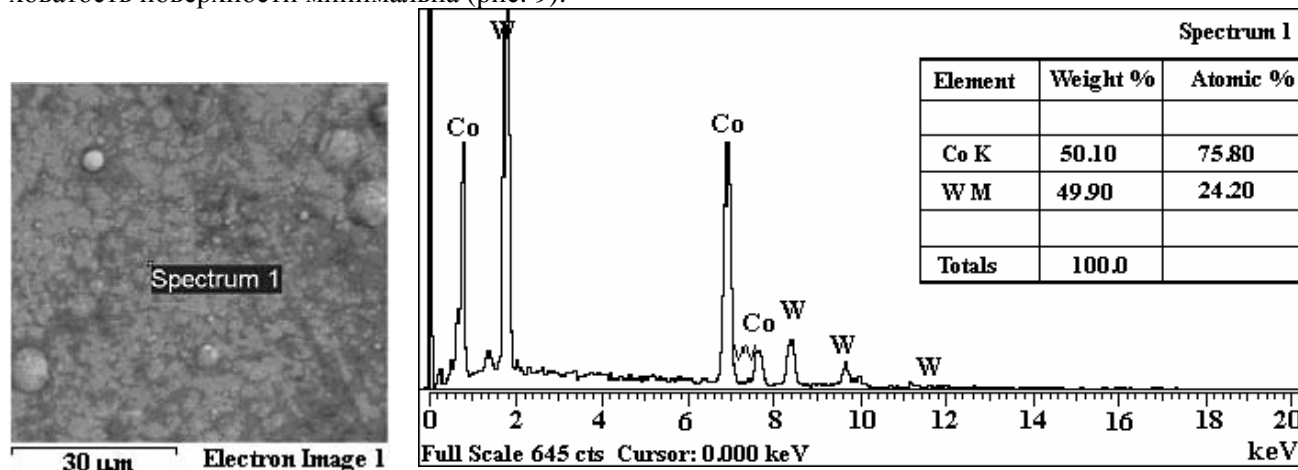
Таким образом, можно считать, что принятие гипотезы о том, что переход к осцилляторному процессу связан с переходом к ТКН, не противоречит экспериментальным результатам.

Однако, как показано, в частности в [25], переход к ТКН при анодном растворении должен сопровождаться разрушением поверхностной пленки, в которой имеет место выделение тепла, и частичной ее дезинтеграцией вследствие “теплого взрыва”, то есть частичному переходу материала анода в раствор в виде твердых продуктов.

Это подтверждается данными, приведенными на рис. 5, из которых следует, что при $i > i_{np}$ выход по току всегда превышает 100%, это является косвенным доказательством дезинтеграции части материала при анодном растворении в этих условиях.

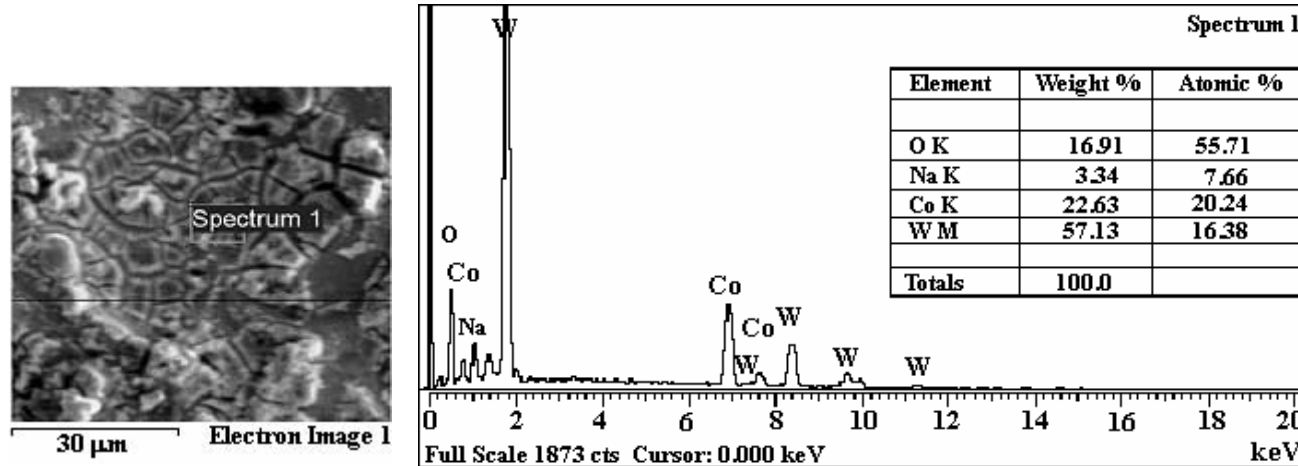
После остановки процесса в точках 1 и 2 (рис. 8) методом сканирующей электронной микроскопии в сочетании с элементным анализом поверхность была проанализирована. Результаты приведены на рис. 10. Видно, что в состав пленки перед ее разрушением (рис. 10,б) входит и натрий, и кислород, и существенно более высокое содержание W по сравнению с исходной поверхностью (рис. 10,а). После разрушения оксидно-солевого слоя (точка 2, рис. 8) образуется окисленная поверхность с соотношением концентраций кобальта и вольфрама, близким к тому, что наблюдается до растворения (рис. 10,в).

Таким образом, осцилляторный процесс растворения представляет собой периодическое образование и разрушение оксидно-солевого поверхностного слоя с частичной дезинтеграцией продуктов электродного процесса в объем электролита. Следствием является то, что в условиях ТКН шероховатость поверхности минимальна (рис. 9).



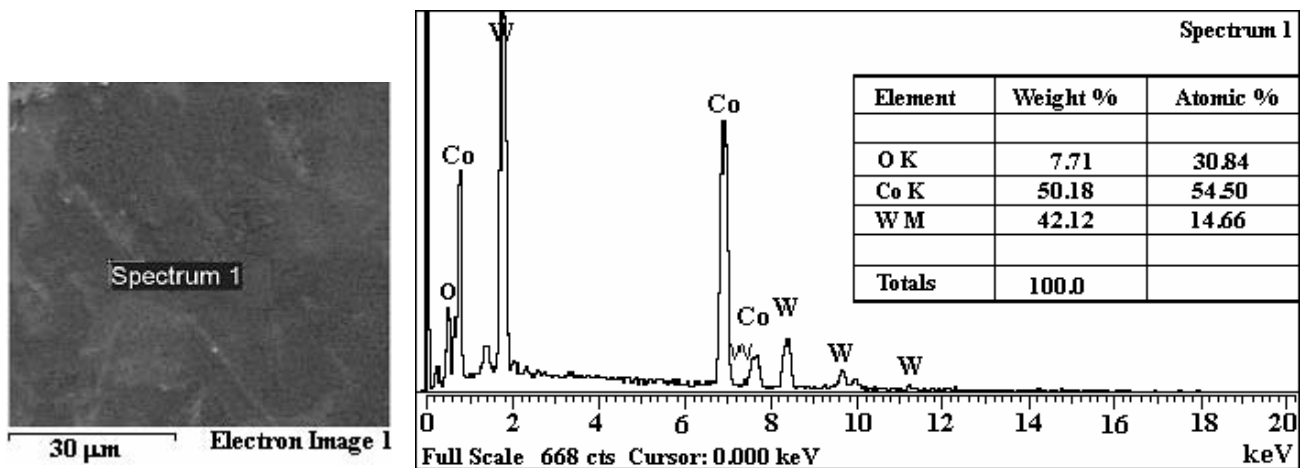
a

б



в

г



д

е

Рис. 10. Морфология поверхности покрытия до обработки (а), после остановки процесса в точке на 1 рис. 8 (в), в точке 2 на рис. 8 (д) и EDX – спектры соответствующих поверхностей (б, з, е)

В пользу подобного механизма съема материала (микрообработки) свидетельствуют и результаты, представленные на рис. 11. Очевидно, что с повышением плотности тока частота осцилляций возрастает. Она же уменьшается при увеличении интенсивности отвода продуктов растворения за счет гидродинамики (рис. 11). Область А на рис. 11 – это область формирования оксидно-солевого слоя, область В – область ТКН, а С – это переход к растворению подложки.

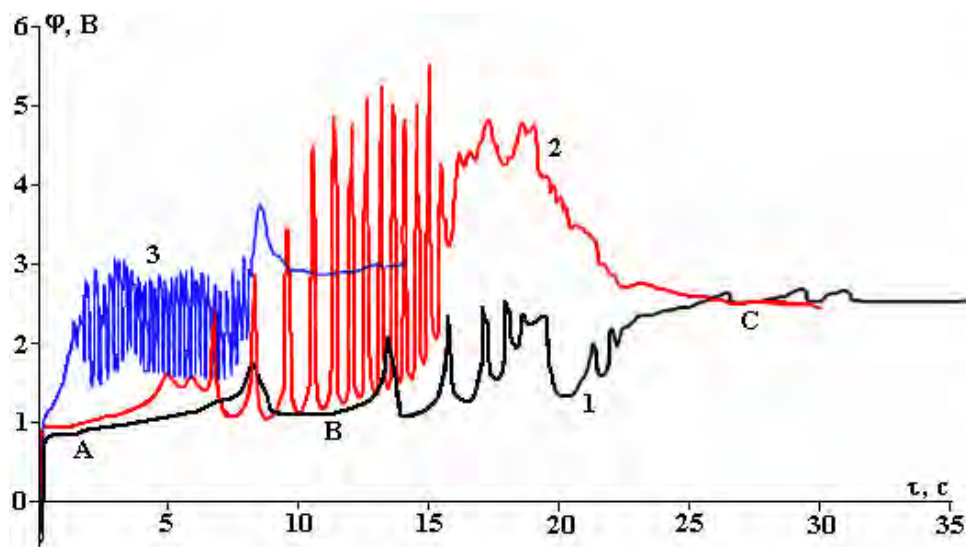


Рис. 11. Зависимость потенциала от времени при микрообработке покрытия с высоким содержанием W в 2M NaNO₃ и $i = i_{np}$ (1), $i = 1,4 A/cm^2$ без вращения (2), $i = 2 i_{np}$ (3)

Таким образом, подобные покрытия могут быть подвергнуты эффективной микрообработке в простых нитратных растворах, но только при высоких плотностях тока (в режиме термокинетической неустойчивости). При этом специфические погрешности травления, обусловленные наличием турбулентных вихрей в области контакта с изоляцией, отсутствуют.

Несмотря на то что детального исследования влияния гидродинамики на величины анодных предельных токов при обработке таких покрытий не проводилось, данные, представленные на рис. 4, показывают, что они (анодные предельные токи) близки к наблюдаемым при обработке кобальт-вольфрамовых пленок с низким содержанием вольфрама.

Анодная обработка в нитратно-щелочном растворе. Из представленной на рис. 12 серии потенциодинамических кривых, полученных при различных скоростях вращения УВДЭ, следует, что и в этом случае имеют место переход к солевой пассивности и влияние гидродинамики на плотность тока такого перехода. Однако в таком растворе на поляризационной кривой наблюдается специфиче-

ская область *A*. В этой области имеет место достижение (при более низких плотностях тока, чем при образовании солевой пассивности) предельных токов, зависящих от скорости перемешивания.

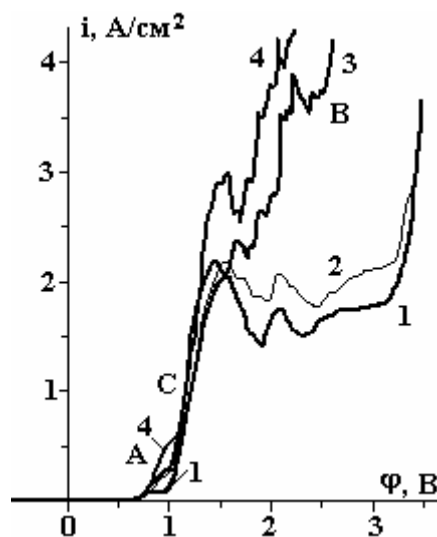


Рис. 12. Потенциодинамические поляризационные кривые для покрытия с высоким содержанием *W*, полученные в 2М NaNO_3 + 0,5М KOH при скоростях вращения ВДЭ, об/мин: 1 – 280; 2 – 1000; 3 – 1500; 4 – 2260

Детально эта область не исследовалась, но нельзя исключить, что она связана с достижением нулевой поверхностной концентрации гидроксил-ионов, участвующих в растворении вольфрама. Действительно, согласно [10] нанокристаллические кобальт-вольфрамовые покрытия содержат кластеры вольфрама, агрегированные по границам зерен кристаллитов. Поскольку вольфрам растворяется только в щелочи, обычно при его растворении наблюдаются предельные токи, определяемые скоростью перемешивания и концентрацией щелочи [18, 19, 22]. Видимо, именно этому процессу соответствует область *A* на рис. 12. Но если все так, то это может, с одной стороны, служить косвенным доказательством верности гипотезы, представленной в [10], а с другой – приводить к пассивации поверхности при растворении в этом электролите после растворения кластеров вольфрама в щелочи из поверхностного слоя.

Действительно, в этой области плотностей тока выход по току растворения близок к нулю (рис. 5), но питтинговое растворение частично имеет место (рис. 13,а). В области *C* выход по току растет (рис. 5), а в области ТКН (область *B*) он (так же как и для растворения в нитратном растворе в отсутствие щелочи) превышает 100%, что свидетельствует о частичной дезинтеграции поверхностного слоя в процессе анодной обработки (рис. 5).

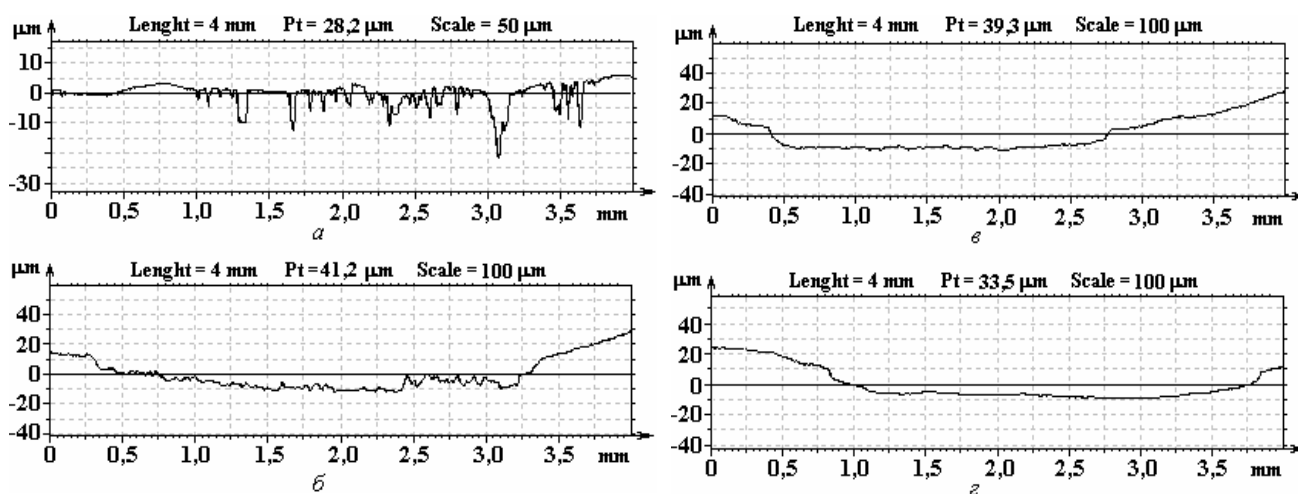


Рис. 13. Профилограммы поверхности после растворения в 2М NaNO_3 + 0,5М KOH покрытий с высоким содержанием *W* при плотности тока i/i_{np} : а – 0,1; б – 0,5; в – 1,0; г – 3

При переходе к ТКН наблюдается минимальная шероховатость поверхности (рис. 6), а образующийся профиль не содержит специфических погрешностей, обусловленных наличием турбулентных вихрей в области контакта с изоляцией (рис. 13, в, з). Осцилляторный процесс имеет место только при плотностях тока, больших либо равных i_{np} (рис. 14). При меньших плотностях тока наблюдается стационарность электродного процесса, что свидетельствует о том, что образующаяся пленка обладает электронной проводимостью.

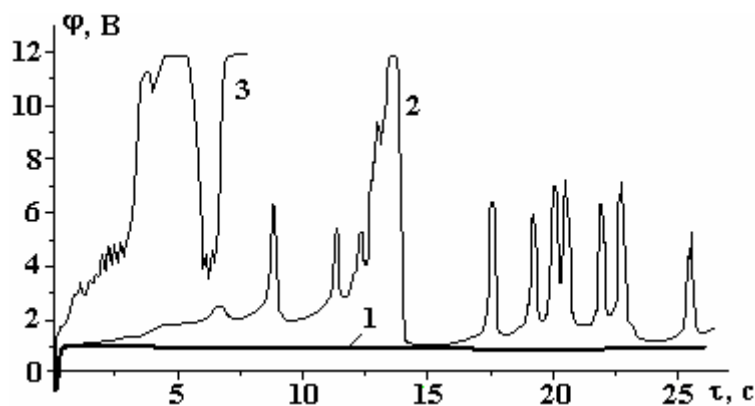


Рис. 14. Зависимость потенциала от времени при растворении покрытия с высоким содержанием W в 2M NaNO₃ + 0,5M KOH при $i = 0,1 i_{np}$ (1), $i = i_{np}$ (2), $i = 3i_{np}$ (3)

Таким образом, и при использовании нитратно-щелочного раствора обработка с минимальной шероховатостью и высоким выходом по току возможна только в условиях ТКН. При этом в отличие от обработки в нитратах наблюдается возрастающая зависимость выхода по току от плотности тока, что всегда в условиях ЭХРО обеспечивает высокую локализацию процесса растворения. Кроме того, как показано, например в [17], максимальная локализация процесса анодного растворения при частичной изоляции поверхности масками, связанная с уменьшением подтравливания под изоляцией, наблюдается именно в условиях достижения анодных предельных токов, обусловленных солевой пассивацией.

Изменение микротвердости поверхности после обработки. В процессе анодного растворения и микрообработки формируется новая поверхность, функциональные свойства которой могут сильно отличаться от исходной. В настоящем разделе представлены результаты изменения микротвердости в процессе травления, а также описываются возможные методы управления ею. В качестве параметра, оценивающего изменение микротвердости, использовали относительную величину – разницу значений микротвердости, измеренных до и после травления (на одном и том же образце), отнесенную к микротвердости исходной поверхности.

Как видно, при обработке поверхностей с низким содержанием вольфрама ее микротвердость после травления может даже увеличиваться (рис. 15), что связано, очевидно, с окислением поверхности, но после травления при режимах, соответствующих ТКН, уменьшается. Еще более резкое уменьшение микротвердости наблюдается при обработке поверхностей с высоким содержанием W и более высокой исходной микротвердостью, причем наиболее резкое уменьшение микротвердости наблюдается при $i > i_{np}$ (практически вдвое при $i = 3 i_{np}$ (рис. 15)). Связано это, очевидно, с тем, что продукты дезинтеграции поверхностной пленки частично могут участвовать в процессе растворения и тем самым формировать поверхность.

По мере увеличения толщины удаленного слоя степень уменьшения микротвердости растет (рис. 16). При этом можно быть в достаточной степени уверенным в том, что наблюдаемое снижение не связано с точностью измерений, поскольку использование различных нагрузок приводило к близким измеренным значениям HV.

Если исходить из предположения, что формирующаяся в процессе обработки поверхность образуется в том числе и вследствие участия в процессе продуктов дезинтеграции, то использование импульсного тока может привести к сохранению ее свойств, поскольку в период паузы эти продукты могут быть отведены от поверхности потоком электролита.

Действительно, при использовании импульсного тока с длительностью импульса 0,5 с и длительностью паузы 1 с и плотностью тока в импульсе, равной плотности анодного предельного тока при травлении на глубину, равную половине толщины покрытия, микротвердость практически сохраняет свое значение (рис. 16, кривая 3). В то же время использование импульсного тока с теми же

значениями длительностей импульса и паузы, но при плотности тока в импульсе, равной $3 i_{np}$, приводило к увеличению степени снижения микротвердости даже по сравнению с постоянным током. То есть при той же самой средней плотности тока в условиях импульсной обработки при высоких i степень снижения микротвердости растет (рис. 16, кривая 2). Это лишний раз может свидетельствовать в пользу того, что с увеличением плотности тока (выше анодного предельного) растет степень дезинтеграции поверхностных пленок и, как следствие, снижается микротвердость вновь образованного слоя, что подтверждается данными, приведенными на рис. 17.

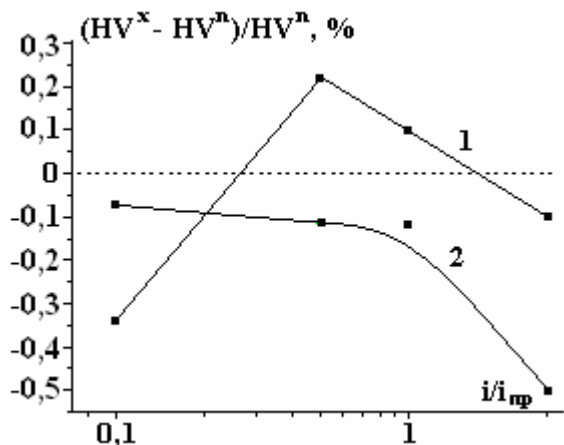


Рис. 15. Влияние плотности тока на относительное изменение микротвердости после травления на глубину 10 мкм покрытий с малым (1) и высоким (2) содержанием W в покрытии при анодном растворении в 2М NaNO₃. Среднее значение микротвердости (кГ/мм²) до микрообработки покрытий с малым содержанием W – 360, а с высоким – 600

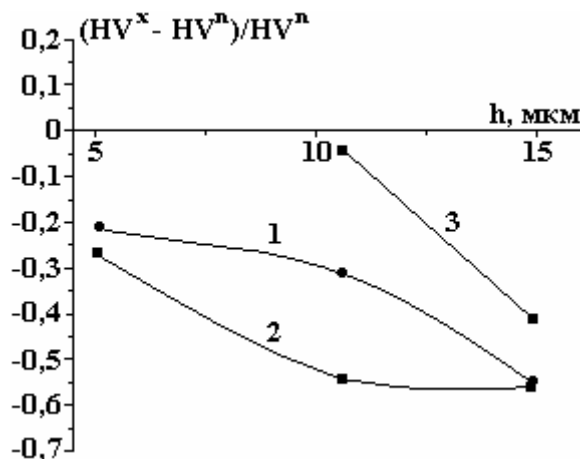


Рис. 16. Влияние глубины травления на степень разупрочнения поверхности при обработке сплава с высоким содержанием W в 2М NaNO₃ при обработке постоянным током, равным i_{np} (1), импульсным – с плотностью тока в импульсе, равной $3 i_{np}$ (2), импульсным – с плотностью тока в импульсе, равной i_{np} (3). Микротвердость необработанной поверхности находилась в пределах 600–650 кГ/мм²

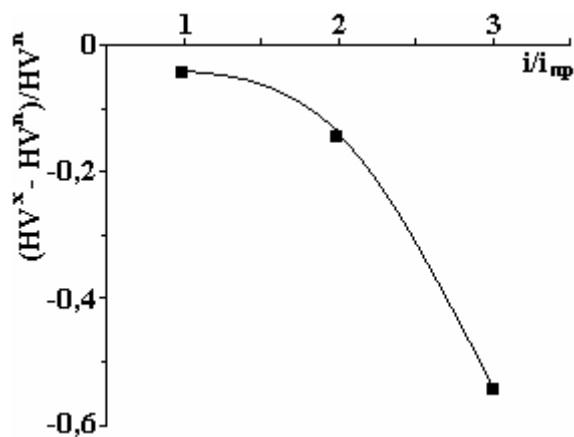


Рис. 17. Влияние плотности тока в импульсе на степень разупрочнения поверхности после растворения покрытия с высоким содержанием вольфрама на глубину 10 мкм, импульсным током в 2М NaNO₃. Микротвердость необработанной поверхности находилась в пределах 600–650 кГ/мм²

Очевидно, что к оптимальным условиям, прежде всего, следует отнести обработку при режимах, соответствующих области анодного предельного тока. В этом случае, если микрообработка осуществляется с использованием изолирующих масок, имеет место минимальное подтравливание под изоляцией [17], наблюдается минимальная шероховатость поверхности, а при импульсном осуществлении обработки возможно сохранение микротвердости поверхностного слоя.

Сделанный вывод в еще большей степени подтверждается при обработке в нитратно-щелочном растворе (рис. 18). В этом случае возможно сохранение микротвердости после растворения даже при использовании постоянного тока.

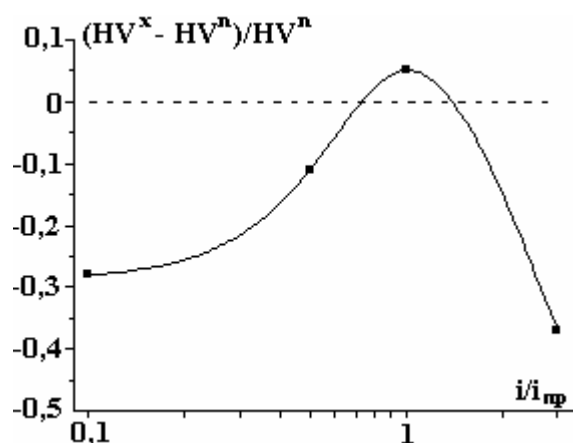


Рис. 18. Влияние плотности тока на относительное изменение микротвердости поверхности после растворения покрытия с высоким содержанием W на глубину 10 мкм постоянным током в 2M NaNO₃+0,5M KOH. Средняя микротвердость необработанной поверхности – 750 кг/мм²

Заключение

Результаты настоящей работы показывают, что применительно к условиям электрохимической микрообработки упрочняющих CoW покрытий целесообразно использование режимов, соответствующих термокинетической неустойчивости (ТКН). В этом случае наблюдается минимальная шероховатость поверхности после обработки, а выход по току превышает 100% вследствие дезинтеграции поверхностной пленки и частичного перехода материала покрытия в раствор в твердом виде. Предложен механизм удаления материала покрытия в условиях ТКН, основанный на периодическом образовании оксидно-солевой поверхностной пленки и ее разрушении вследствие теплового взрыва.

Экспериментально исследовано изменение профиля после микрообработки в различных электролитах как для поликристаллических поверхностей (покрытий с содержанием 5–6 ат. % W), так и нанокристаллических (22–25 ат.% W) и показано, что при растворении в нитратных растворах покрытий первого типа при режимах, близких к достижению анодных предельных токов, обусловленных солевой пассивацией, наблюдается специфическая погрешность профиля, связанная с повышением скорости растворения в области контакта с изоляцией и обусловленная наличием турбулентных вихрей. При обработке нанокристаллических покрытий в нитратном и нитратно-щелочном растворе этого не наблюдается.

Экспериментальные результаты исследования упрочнения (разупрочнения) поверхности после обработки в различных условиях позволяют заключить, что продукты растворения и дезинтеграции поверхностных слоев могут участвовать в формировании поверхностного слоя после обработки. Предложенные режимы микрообработки постоянным и импульсным током позволяют частично управлять этим процессом.

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования АН Молдовы (Проект № 11.817.05.05А “Электрофизикохимические методы получения и обработки новых материалов и покрытий, обладающих улучшенными функциональными свойствами”), а также бюджетного финансирования Приднестровского государственного университета им. Т.Г.Шевченко.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беников В.С., Саушкин Б.П., Дикусар А.И. Анализ технологий изготовления поверхностных занижений глубиной 10...20 мкм. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2008, (6), 48–53.
2. Silkin S.A., Petrenko V.I., Dikusar A.I. Anodic dissolution of electrochemical chromium coatings in electrolytes for electrochemical machining. The dissolution rate and surface roughness. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010, **46**(1), 1–8.
3. Силкин С.А., Петренко В.И., Дикусар А.И. Разупрочнение поверхности электролитических хромовых покрытий после их анодного растворения в хлоридных и нитратных растворах. *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*. 2011, **54**(11), 57–62.
4. Brenner A. *Electrodeposition of alloys*. New York: Academic Press Inc., 1963.
5. Васыко А.Т. *Электрохимия молибдена и вольфрама*. Киев: Наукова думка, 1977.

6. Eliaz N., Gileadi E. Induced codeposition of alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with transition metals. *Modern Aspects of Electrochemistry*. 2008, **42**, 191–301. New York: Springer.
7. Weston D.P., Shipway P.H., Harris S.J., Cheng M.K. Friction and sliding wear behavior of electrodeposited Cobalt and Cobalt-Tungsten alloy coatings for replacement of electrodeposited Chromium. *Wear*. 2009, **267**, 934–943.
8. Tsyntaru N., Belevskii S., Dikumar A., Celis J.-P. Tribological behavior of electrodeposited Cobalt-Tungsten Coatings: Dependence on current parameters. *Trans. Inst. Metal Finish.* 2008, **86**, 301–307.
9. Tsyntaru N., Dikumar A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova J., Sidelinikova S., Belevsky S., Yapontseva Yu., Bersirova O., Kublanovsky V. Tribological and corrosion properties of electrochemical coatings on the base of Cobalt and Iron superalloys. *Powder Metal Metal. Ceram.* 2009, № 7–8, 66–78.
10. Weston D.P., Harris S.J., Shipway P.H., Weston N.J., Yap G.N. Establishing relationships between bath chemistry, electrodeposition and microstructure of CoW alloy coatings produced from gluconate bath. *Electrochim. Acta*. 2010, **55**, 5695–5708.
11. Cesiulis H., Budreika A. Hydrogen evolution and corrosion of W and Mo alloys with Co and Ni. *PhysicoChemical Mechanics of Materials*. 2010, (8), 808–814.
12. Silkin S.A., Belevskii S.S., Gradinar' A.S., Petrenko V.I., Yakovets I.V., Tsyntaru N.I., Dikumar A.I. Electrodeposition of nanocrystalline CoW coatings from citrate electrolytes under controlled hydrodynamic conditions. Part 3. The micro- and macrodistribution of the deposition rates, the structure and mechanical properties. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010, **46**(3), 206–214.
13. Belevskii S.S., Cesiulis H., Tsyntaru N.I., Dikumar A.I., The role of mass transfer in the formation on the composition and structure of CoW coatings electrodeposited from citrate solutions. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010, **46**(6), 570–578.
14. Silkin S.A., Belevskii S.S., Tsyntaru N.I., Shulman A.I., Shuplyakov A.N., Dikumar A.I. Influence of long-term operation of electrolytes on the composition, morphology and stress-strain properties of surfaces produced at deposition of CoW coatings from citrate solutions. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2009, **45**(1), 1–12.
15. Belevskii S.S., Tsyntaru N.I., Dikumar A.I., Electrodeposition of nanocrystalline CoW coatings from citrate electrolytes under conditions of controlled hydrodynamic II. Electrodeposition rate and composition of the coatings. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010, **46**(2), 91–99.
16. Dinan T.E., Matlosz M., Landolt D. Experimental investigation of the current distribution on a recessed rotating disk electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 1991, **138**(10), 2947–2951.
17. Dikumar A.I., Redkozubova O.O., Yushchenko S.P., Kriksunov L.B., Harris D. Role of hydrodynamic conditions in the distribution of anodic dissolution rates in cavity etching regions during electrochemical micromachining of partially insulated surfaces. *Russian J. Electrochem.* 2003, **39** (10), 1073–1077.
18. Давыдов А.Д., Козак Е. *Высокоскоростное электрохимическое формообразование*. М.: Наука, 1990.
19. 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.
20. Landolt D., Muller R.H., Tobias C.W. *Transport processes in ECM. Fundamentals of Electrochemical Machining* (Ed. by Ch.L.Faust). Princeton: 1971, 200–226.
21. Datta M., Romankiw L.T. Application of chemical and electrochemical micromachining in the electronics industry. *J. Electrochem. Soc.* 1989, **136**(6), 285C–292C.
22. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Молин А.Н. *Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах*. Кишинев: Штиинца. 1989.
23. Engelgardt G.R., Dikumar A.I. Thermokinetic instability of electrode processes. Part 1. Theoretical analysis. *J. Electroanal. Chem.* 1986, **207**(1) 1–11.
24. Dikumar A.I., Molin A.N., Petrenko V.I., Engelgardt G.R., Mustiatze A.N. Thermokinetic instability of electrode processes Part II. Transpassive dissolution of Copper in nitrate solutions. *J. Electroanal. Chem.* 1986, **207**(1), 12–23.
25. Dikumar A.I., Mustiatze A.N., Yuschenko S.P. The Thermokinetic Instability of the Surface-Covering Layers during High-Rate Anodic Dissolution Controlled by Mass Transfer // *Russian J. of Electrochemistry*, 1997. **33**(2), 163–172.
26. Плесков Ю. В., Филиновский В.Ю. *Вращающийся дисковый электрод*. М.: Наука. 1972.
27. Dikumar A.I., Redkozubova O.O., Yushchenko S.P., Yahova E.A. Anodic dissolution of Armco Iron in a mixed kinetics mode: effect of macroscopic heterogeneity. *Russian J. Electrochem.* 2002, **38**(6), 632–637.

Поступила 20.01.11

Summary

The features of electrochemical anodic micromachining of hardening Co-W coatings with various W concentrations (in poly- and nanocrystalline form) in nitrate and nitrate-alkaline solutions were investigated by the method of rotating disk electrode (RDE) in the form of "recessed" RDE (RRDE). It was found that the polycrystalline coating (5–6 at.% W) dissolved in 2M NaNO₃ solution with 100% current efficiency before the conditions of thermokinetic instability (TKI) were achieved as the effect of anodic limiting currents due to the salt passivation. Anodic micromachining of nanocrystalline coatings (with 22–25 at.% W) in the nitrate solution also occurs with 100% current efficiency but with a very high degree of dissolution heterogeneity before the TKI conditions are settled. Electrochemical micromachining of nanocrystalline coatings in nitrate-alkaline solution (2M NaNO₃ + 0,5M KOH) at low current densities occurs with the nearly zero current efficiency, but in all cases under the TKI conditions current efficiency for coatings with various W concentration in different solutions exceeds 100% value. The mechanism assuming the formation of oxide-salt film and its periodic destruction due to thermal explosion was proposed for explanation of coating material removing the under TKI conditions. It is shown that the minimum surface roughness is observed after coating dissolution under TKI conditions. Some examples of coating micromachining in different electrolytes using constant and pulsed currents illustrate possibility to control process of the surface layer hardening-softening.
