

СИЛКИН СЕРГЕЙ АНДРИСОВИЧ

**АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ УПРОЧНЯЮЩИХ ПОКРЫТИЙ
(ХРОМОВЫХ, CoW , ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИКО-
ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ) В УСЛОВИЯХ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ МИКРООБРАБОТКИ**

Специальность 05.17.03 Технология электрохимических процессов и
защита от коррозии

Автореферат диссертации на соискание
ученой степени кандидата технических наук

Тирасполь - 2012

Работа выполнена в Приднестровском государственном университете
им.Т.Г.Шевченко.

Научный руководитель:

член-корр. АН Молдовы, доктор
химических наук, профессор
Дикусар Александр Иванович

Официальные оппоненты:

Балмасов Анатолий Викторович, доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой «технологии электрохимических производств»
Ивановский государственный химико-технологический университет (г. Иваново)

Белкин Павел Николаевич, доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой «общей физики»
Костромской государственный университет имени Н. А. Некрасова (г. Кострома)

Ведущая организация:

Уфимский государственный авиационный технический университет (г. Уфа)

Защита состоится «02» апреля 2012 г. В ____ часов на заседании совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, Д 212.063.02 в ФБГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФБГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 10.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2012 г.

Отзывы просим направлять по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7, Ивановский государственный химико-технологический университет
Ученый совет.

Е-mail: dissovet@isuct.ru

факс: (4932)325433.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Е.П. Гришина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время электрохимические методы обработки поверхностей (включая микрообработку) получают все большее распространение, что позволяет находить новые области их приложения и широко использовать в промышленности.

Широкое применение электрохимические методы находят в качестве методов упрочнения поверхностей. В качестве метода упрочнения поверхности широко используется хромирование и азотирование сталей. В последнее время показана эффективность азотирования с использованием электрохимической технологии, а именно, электрохимико-термической обработки стальных деталей. Широкое применение хромирования сдерживается экологическими рисками, обусловленными технологией этого процесса, основанного на использовании растворов шестивалентного хрома в качестве электролита. В связи с этим в настоящее время ведется активный поиск электрохимических технологий упрочнения и повышения коррозионной стойкости при использовании электролитов, существенно снижающих экологическую нагрузку. Одним из наиболее перспективных процессов является процесс получения CoW покрытий из цитратных и глюконатных растворов [1].

В целом ряде практически важных случаев возникает необходимость микрообработки таких поверхностей с целью получения на них занижений, сложнопрофильных глухих отверстий и углублений [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 обработке пленок, размеры которых не превышают несколько десятков микрон, каковыми являются упрочняющие покрытия.

2. Сохраняются ли функциональные (например, механические) свойства таких покрытий после анодной модификации поверхности и какие существуют возможности управления ими в процессе анодного травления.

3. Существуют ли размерные эффекты изменения свойств, то есть, изменяются ли свойства в зависимости от глубины обработанной поверхности.

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

Настоящая работа посвящена исследованию закономерностей анодного растворения таких поверхностей, полученных: 1) электролитическим хромированием; 2) электроосаждением CoW покрытий из цитратного раствора; 3) азотированием поверхностей сталей в условиях электрохимико-термической обработки (ЭХТО)

Цель работы: состояла в установлении влияния фундаментальных характеристик электродного процесса (в частности, макрокинетики анодного растворения) на эффективность микрообработки упрочняющих покрытий (хромовых, CoW, полученных электрохимико-термической обработкой) в электролитах для электрохимической размерной обработки.

Задачи исследования:

- исследование макрокинетики электрохимического процесса анодного растворения вышеуказанных поверхностей в электролитах для электрохимической

размерной обработки (ЭХРО) и электрохимической микрообработки (ЭХМО) как экологически наиболее приемлемых в технологии;

- исследование влияния макрокинетики анодного растворения на шероховатость поверхности после обработки, и степень разупрочнения (упрочнения) получаемых поверхностей;

- разработка рекомендаций для создания технологического процесса электрохимической микрообработки исследуемых покрытий, обеспечивающих минимальную степень разупрочнения и минимальную шероховатость.

Научная новизна работы состоит в том, что в ней:

- обнаружены существенные особенности анодного травления электролитических хромовых покрытий, заключающиеся в том, что, в отличие от объемного материала, на качество обработанной поверхности и ее трещиноватость существенное влияние оказывает природа аниона раствора и термокинетические явления, определяющие шероховатость поверхности и степень ее разупрочнения в зависимости от толщины удаленного слоя;

- предложен механизм удаления материала в процессе анодного травления CoW и азотированных поверхностей в условиях термокинетической неустойчивости (ТКН) поверхностных слоев, основанный на периодическом образовании оксидно-солевой пленки и ее разрушении вследствие теплового взрыва;

- показано, что продукты растворения и дезинтеграции поверхностных слоев могут участвовать в формировании поверхностного слоя после обработки и тем самым определять ее механические свойства (в частности микротвердость).

Практическая значимость работы

- установление основных технологических параметров процесса электрохимической микрообработки исследованных поверхностей, обеспечивающих снижение шероховатости и степени разупрочнения, что может служить научной основой разработки технологий их электрохимической микрообработки;

- для достижения минимальной шероховатости и снижения степени разупрочнения электролитических хромовых покрытий их микрообработку следует осуществлять в концентрированных нитратных растворах (~2М), использовать плотности тока, близкие к 1 А/см² в сочетании с интенсивными гидродинамическими режимами обработки;

- для получения минимальной шероховатости и максимальной скорости обработки нанокристаллических кобальт-вольфрамовых покрытий, следует применять концентрированные нитратные растворы (~2М), высокие плотности тока (превышающие плотность анодного предельного тока), обеспечивающие переход к ТКН анодного процесса. Поскольку в таких растворах наблюдается возрастающая зависимость выхода по току (ВТ) от плотности тока, то указанные режимы должны обеспечивать максимальную локализацию процесса обработки;

- доказана возможность использования импульсных режимов обработки кобальт-вольфрамовых покрытий, обеспечивающих минимальное разупрочнение поверхности после обработки;

- установлено, что и минимальная шероховатость поверхности и максимальная микротвердость азотированных электрохимико-термических покрытий стали, достигаются в концентрированных хлоридных растворах (~2М) при условии использования высоких плотностей тока (~ 50 А/см²) и интенсивных гидродинамических режимов обработки, которые могут обеспечить обработку при столь высоких скоростях растворения.

-разработаны рекомендации по применению процессов анодного растворения упрочняющих электрохимических покрытий при их микрообработке в концентрированных нитратных и хлоридных растворах.

Достоверность результатов исследований. Достоверность полученных результатов базируется на использовании современных физико-химических методов исследования, отсутствия противоречия полученных результатов с имеющимися в литературе и воспроизводимости экспериментальных данных в пределах точности использованных методов. Выводы, сделанные по результатам работы, а также научные положения аргументированы и прошли апробацию на научных конференциях и в рецензируемых журналах.

Личный вклад автора. Автором совместно с научным руководителем поставлены цели и задачи исследования, проведен критический анализ литературных данных по теме диссертации. Экспериментальные результаты, а также теоретические обобщения и расчеты, представленные в работе, выполнены под руководством научного руководителя или лично автором, а также при участии соавторов публикаций.

На защиту выносятся:

- установленные взаимосвязи между макрокинетикой электрохимического процесса анодного растворения и эффективностью микрообработки в электролитах для ЭХРО и ЭХМО (хлоридах и нитратах) как экологически наиболее приемлемых в технологии, включая возможности управления скоростью травления, шероховатостью поверхности, микротвердостью, в том числе в зависимости от объема (толщины) удаленного материала электрохимически упрочненных поверхностей (хромовых, кобальт-вольфрамовых, азотированных при использовании электрохимико-термической обработки);

- механизм высокоскоростного анодного растворения материала в процессе анодного травления CoW и азотированных поверхностей в условиях термокинетической неустойчивости (ТКН), основанный на периодическом образовании оксидно-солевой пленки и ее разрушении вследствие теплового взрыва;

-разработанные рекомендации по применению процессов анодного растворения упрочняющих электрохимических покрытий при их микрообработке в концентрированных нитратных и хлоридных растворах, включающие выбор электролита, токовые и гидродинамические режимы процесса, обеспечивающие ее реализацию в условиях производства.

Апробация работы. Основные материалы диссертационной работы были представлены и доложены на Международных научно-технических конференциях «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (Плес, 2008, 2011), «Радиоэлектроника, информатика, технология» (Кишинев, 2008), «4th International conference on materials science and condensed matter physics» (Chisinau, 2008),

«The International Conference dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova» (Chisinau, 2009), Молодежный электрохимический форум (Харьков, 2009), «III Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по химии и химической технологии» (Киев, 2010), Симпозиум «электрические методы обработки материалов» памяти академика Б.Лазаренко. (Кишинев, 2010), «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей» (Кострома, 2010). «VI Украинского съезда по электрохимии» (Днепропетровск, 2011; и региональных научных конференциях профессорско-преподавательского состава ПГУ им. Т.Г.Шевченко» (ПМР, г. Тирасполь, 2007 - 2011 гг.).

Основное содержание диссертационной работы изложено в 20 печатных работах, включающих 11 статей, в том числе 8 в ведущих рецензируемых журналах (из них 6 в журналах с импакт-фактором, включенных в перечень ВАК России), 9 тезисов докладов.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов эксперимента и обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы (127 источников). Диссертация изложена на 148 страницах, содержит 63 рисунка и 6 таблиц и приложений на 5 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ВВЕДЕНИЕ

Во введении обоснована актуальность работы, определена общая цель и задачи исследования, отмечена научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Глава 1. Обзор литературы и постановка задач исследования

Рассмотрены особенности технологии хромирования [3], показано, что экологические риски при ее использовании требуют разработки новых технологий, среди которых одной из более перспективных является технология получения CoW покрытий из цитратных и глюконатных растворов [1]. Рассмотрены особенности анодной электрохимико-термической обработки ЭХТО как эффективной упрочняющей технологии [4]. Проведен обзор методов ЭХРО металлов и сплавов, используемых в настоящей работе в качестве электрохимических покрытий, а также закономерностей их высокоскоростного анодного растворения. Рассмотрены особенности электрохимической микрообработки в электролитах, обычно применяемых для ЭХРО [5] и показано, что ее использование снижает экологические риски, обеспечивает более высокую скорость обработки и возможность автоматизации в сравнении с химическими методами микрообработки. Сформулированы задачи исследования.

Глава 2. Методика эксперимента

Методика исследования анодного растворения была основана на использовании модификации вращающегося дискового электрода (ВДЭ), т.н. утопленного ВДЭ (УВДЭ) [6], рис.1.

С целью получения на одном образце обработанного (растворенного) и необработанного упрочняющего покрытия и проведения измерений с этими типами покрытий в работе использовались самоклеющиеся полимерные маски ORACAL толщиной около 30 мкм. Маски изготавливались методом плоттерной резки самоклеющейся полимерной пленки ORACAL и затем наносились на поверхность



Рис. 1. Схема исследования изменения поверхности покрытия с использованием УВДЭ.

упрочняющего покрытия. Маска представляла собой кольцо (рис. 1) внешним диаметром 20 мм, а внутренним 3 или 8 мм. Таким образом, на упрочненном покрытии доступным для растворения оставался круг диаметром 3 или 8 мм.

Поверхности, контактирующие с электролитом, исследовали с использованием потенциодинамических и гальванодинамических методов измерений в различных растворах, в качестве которых использовали нитратные и хлоридные электролиты, а в некоторых случаях нитратно-щелочные, обычно используемые в качестве электролитов для ЭХРО исследуемых металлов и сплавов, а также определяли выход по току растворения. Анодное растворение проводили в широком интервале плотностей тока от 0,1 до 70 А/см². Поверхности, полученные после растворения, использовались для измерений шероховатости по Ra, определения профиля поверхности (Surtronic Taylor Hobson, GB), определения и анализа их морфологии (SEM, TESCAN, GB) элементного анализа (INCA Energy EDX), а также для определения микротвердости (ПМТ-3). Полученные значения шероховатости и микротвердости сравнивали с их исходными величинами измеренными на необработанной поверхности того же образца (рис.1).

Возможность упрочнения (разупрочнения) поверхности после анодной обработки оценивали с помощью параметра $(HV^x - HV^n)/HV^n$, где HV^x и HV^n – значения микротвердости после и до обработки соответственно. Для измерения микротвердости использовали инденторы как Виккерса так и Берковича при различных нагрузках.

В этой же главе представлено исследование поиска оптимальных условий получения упрочняющих CoW покрытий в цитратном электролите, содержащем различные концентрации $CoSO_4$ (0,2М или 0,28М), а также 0, 2М $Na_2WO_4 + 0,04M C_6H_8O_7 + 0,25 M Na_3C_6H_5O_7 + 0,65M H_3BO_3$ при температуре осаждения 60°C и pH = 6,8 с использованием ячейки Хула с вращающимся цилиндрическим электродом ВЦЭ [7]. Показано, что минимальная шероховатость достигается при плотностях тока 1-2А/дм² и не зависит от гидродинамических условий осаждения.

Учитывая что, максимальная рассеивающая способность используемого электролита достигалась в отсутствие перемешивания, для получения CoW покрытий использовали вышеуказанный электролит без перемешивания и использовании плотности тока 1А/дм². При этом если концентрация сульфата кобальта была равной 0,28М, получали поликристаллические покрытия с содержанием вольфрама ~6ат.%, а при концентрации сульфата кобальта 0,2 М получали нанокристаллические покрытия с содержанием вольфрама в покрытии 22-25ат.%.

Получение хромовых покрытий осуществляли из стандартного электролита хромирования при плотности тока 30А/дм² и температуре 60°C.

Получение азотированных поверхностей стали с использованием ЭХТО осуществляли в электролитах состава (вес. %): 10% NH_4Cl (термообработка) и в 10% $NH_4Cl + 5\% NH_4OH$ (азотирование) при различной температуре обработки 650-750°C [4].

В качестве подложки во всех случаях была использована сталь Ст3, но при получении CoW покрытий на нее наносился подслои никеля из электролита Уотса (1мкм).

Глава 3. Анодное растворение электролитических хромовых покрытий

Показано, что на достигаемые значения шероховатости оказывают влияние: природа иона электролита и плотность тока (рис. 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.

Результаты исследования показали, что в значительной степени измеряемое значение Ra определяется глубиной удаленного слоя, т.е. толщиной пленки покрытия,

оставшейся после анодного травления. Этот эффект характерен как для растворения в хлоридах, так и нитратах.

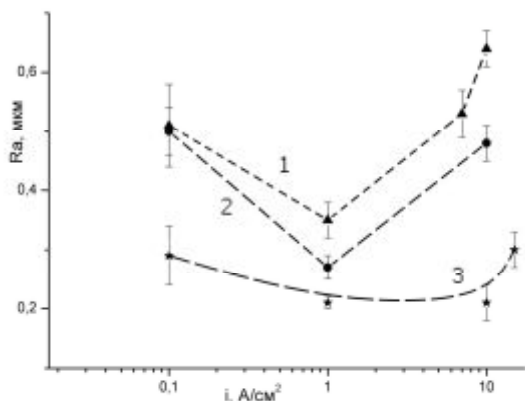


Рис. 2. Зависимость шероховатости обработанной поверхности хромовых покрытий от плотности тока анодного растворения в NaCl (1, 2) и NaNO_3 (3) при отсутствии вращения (1) и при скорости вращения ВДЭ 1050 об/мин (2, 3). Толщина удаленного слоя 15 мкм при средней толщине покрытия 26 мкм.

Очевидно, что причина наблюдаемых эффектов связана с возникновением растягивающих остаточных напряжений в тонкой пленке, остающейся после растворения значительной части покрытия. Следствием этого является их трещиноватость, которая, в максимальной степени проявляется при растворении в хлоридном растворе (рис. 3.).

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 связано с ростом выхода по току, в частности, с увеличением доли трехвалентного хрома как продукта анодного растворения.

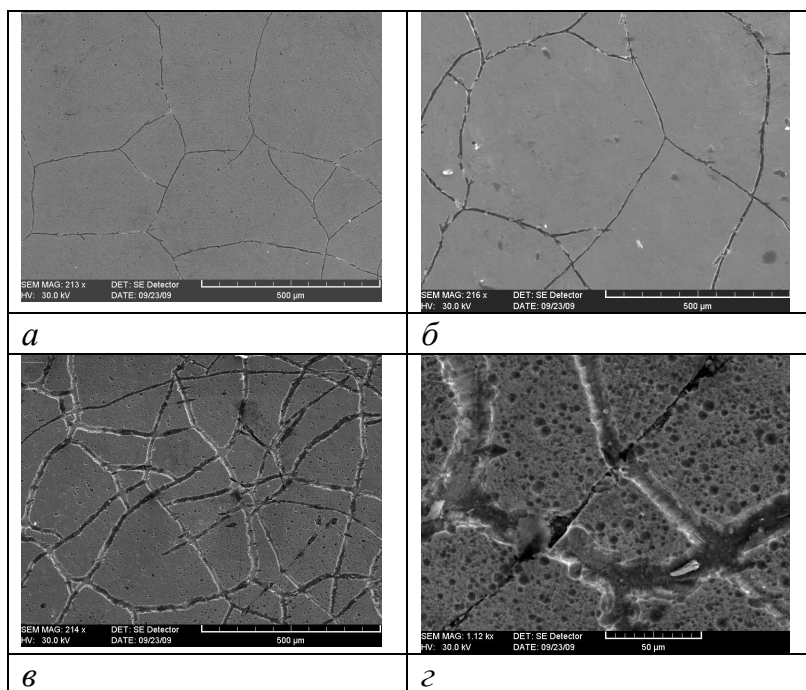


Рис. 3. Морфология поверхности хрома после анодного растворения в 2М NaCl слоя толщиной 10 мкм (а), 15 мкм (б) и 20 мкм (в, г) при плотности тока 1 A/cm^2 и скорости вращения ВДЭ 1050 об/мин. Средняя толщина хромового покрытия перед обработкой 32 мкм.

Влияние плотности тока на качество получаемой поверхности является двояким. В области низких плотностей тока растворения (до 1 А/см²) (рис. 2) увеличение плотности тока (скорости растворения пленки) приводит к уменьшению шероховатости, но при более высоких i наблюдается ее рост. Очевидной причиной роста шероховатости и увеличения трещиноватости пленки является рост поверхностной температуры при повышении плотности тока. Приращение поверхностной температуры по сравнению с объемной применительно к анодному растворению хрома (в нитратах) определяется следующим выражением [8]:

$$\Delta T_s = \frac{i(\pi + \varepsilon)}{\alpha} + \frac{k'i^2}{\alpha\kappa\sqrt{\omega}} \quad (1),$$

где ΔT_s - приращение поверхностной температуры, i - плотность тока, α - коэффициент теплоотдачи, ω - частота вращения диска, π - аналог коэффициента Пельтье, ε - поляризация, κ - электропроводность электролита. Согласно (1) 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 (1)).

Расчет по (1) показывает, что если при 0,1 А/см² приращение поверхностной температуры пренебрежимо мало, то при 1 А/см² и скорости вращения 1000 об/мин оно составляет 4°С, а при плотностях тока 10 и 15 А/см² 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 и свойства образующейся поверхности.

С увеличением трещиноватости поверхности растет и ее разупрочнение (рис. 4), достигающее минимума при высоких плотностях тока, и при увеличении пропущенного электричества (т.е. толщины растворенного слоя) вне зависимости от типа, применяемого для растворения электролита.

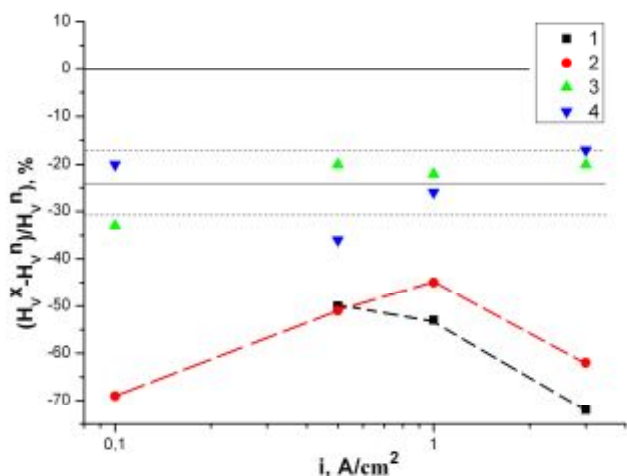


Рис. 4. Зависимость относительного изменения микротвердости поверхности пленок электролитического хрома от плотности тока при растворении ВДЭ, вращающегося со скоростью 1050 об/мин в 2М NaCl (1,3) и 2М NaNO₃ (2,4) при плотности пропущенного заряда 140 Кл/см² (1,2) и 70 Кл/см² (3,4).

Снижение поверхностной температуры наблюдается при росте скорости перемешивания (увеличения коэффициента теплоотдачи, снижающего поверхностный разогрев, а также уменьшающего джоулев разогрев поверхности (см. (1)) что приводит к понижению значений получаемой шероховатости.

Глава 4. Микрообработка CoW покрытий в нитратных и нитратно-щелочных растворах

Показано что при высоких плотностях тока, вне зависимости от содержания вольфрама в покрытии наблюдается осцилляторный процесс рис. 5.

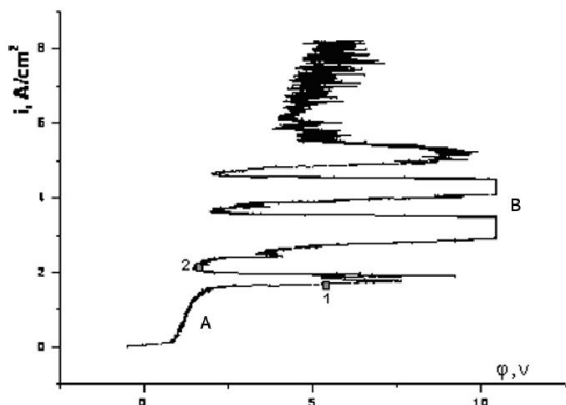


Рис. 5. Гальванодинамическая кривая растворения сплава CoW с высоким содержанием вольфрама в 2М NaNO₃.

Можно показать, что переход к осцилляторному процессу при высоких плотностях тока обусловлен переходом к режиму термокинетической неустойчивости (ТКН) анодного процесса. Известно, что переход к режиму ТКН происходит при достижении критического значения поверхностной температуры $T_s^{кр}$ [9, стр. 40]:

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

где E_a - энергия активации процесса растворения, T_0 - температура в объеме раствора. Из (2) 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 $T_s^{кр}$, а следовательно, и E_a .

Учитывая, что величина приращения поверхностной температуры по сравнению с объемной может быть оценена по (3) (эффектом Пельтье при уровне потенциала ~ 10 В (рис. 5) можно пренебречь), получаем (см также [9, стр. 36]):

$$\Delta T_s = T_s - T_0 = \frac{i\eta}{\alpha} \quad (3),$$

где η - перенапряжение при заданной плотности тока i , а α - коэффициент теплоотдачи от поверхности электрода в раствор. Учитывая, что для ВДЭ и скорости вращения 1000 об/мин эта величина равна 0,56 Вт/см²·град (для воды)[9, стр. 37], получаем, что $\Delta T_s^{кр}$ по (3) равно 35°C (при $i = 2$ А/см² и $\eta \sim 10$ В, рис. 5). Это означает в соответствии с (2), что при объемной температуре 20°C переход к термокинетической неустойчивости при таком критическом температурном перепаде должен наблюдаться, если энергия активации ~ 30 кДж/моль, что является типичным значением для такого рода процессов.

Таким образом, можно считать, что принятие гипотезы о том, что переход к осцилляторному процессу связан с переходом к ТКН, не противоречит экспериментальным результатам. Осцилляторный процесс растворения, представляет собой периодическое образование и разрушение оксидно-солевого поверхностного слоя, вследствие теплового «взрыва» (ТКН) с частичной дезинтеграцией продуктов электродного процесса в объем электролита. Следствием является то, что в условиях ТКН

и частичной дезинтеграции поверхностного слоя в раствор переходят продукты не только в ионном но и твердом виде, вследствие чего повышается выход по току.

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

Из рис. 6 видно, что минимальная шероховатость достигается в условиях растворения, когда плотность тока близка к i_{np} .

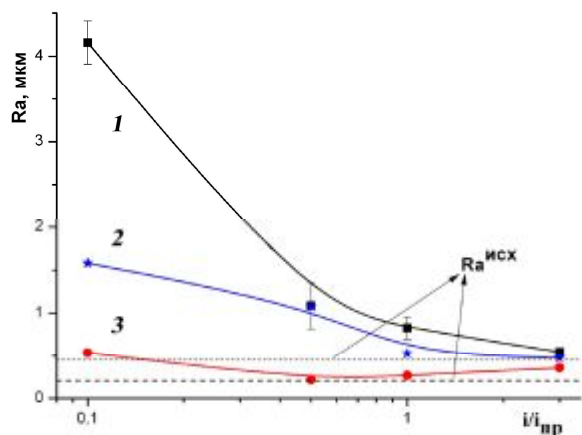


Рис. 6. Зависимость шероховатости поверхности от плотности тока растворения в 2М NaNO₃ (1, 3), 2М NaNO₃+0.5М KOH (2) при содержании вольфрама в сплаве 22-25% (1, 2) и 6% (3). Пунктиром показаны средние значения шероховатости после электроосаждения.

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.

По мере увеличения толщины удаленного слоя степень уменьшения микротвердости растет (рис. 8).

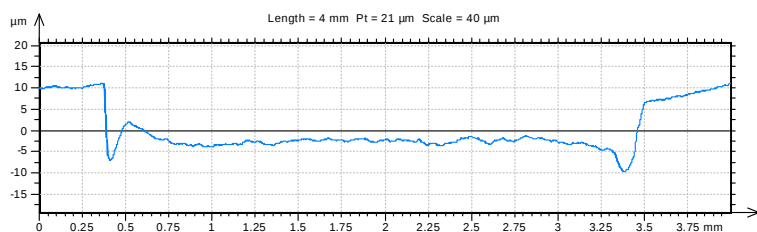


Рис. 7. Профиль поверхности после растворения в 2М NaNO₃ поликристаллических покрытий с малым содержанием вольфрама при плотностях тока, i_{np} .

Как видно на рис. 8 применение импульсного режима обработки при плотности тока в импульсе i_{np} , при средних глубинах травления, позволяет практически избежать разупрочнения поверхности.

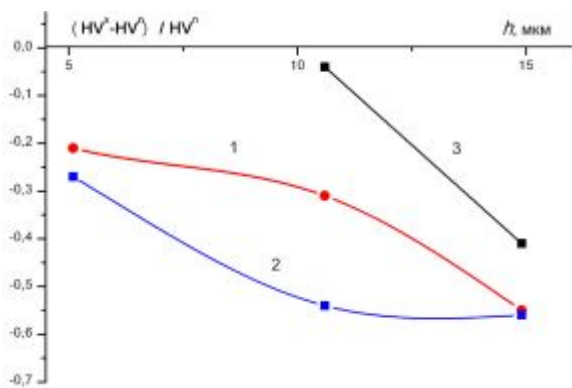


Рис. 8. Влияние глубины травления на степень разупрочнения поверхности при обработке сплава с высоким содержанием W в 2М NaNO₃ при обработке постоянным током, равным i_{np} (1), импульсным с плотностью тока в импульсе, равной 3 i_{np} , (2), импульсным с плотностью тока в импульсе, равной i_{np} . (3). Микротвердость необработанной поверхности находилась в пределах 600-650 кг/мм²

Глава 5. Микрообработка азотированных поверхностей стали, полученных электрохимико-термической обработкой, в хлоридных растворах.

Об основных особенностях кинетики высокоскоростного анодного растворения азотированных материалов можно судить по гальванодинамическим поляризационным кривым, приведенным на рис. 9.

На приведенных кривых можно выделить следующие характерные области. Область активного (активированного анионами хлора) растворения (А) ограничена анодными предельными токами B_1 и B_2 (обусловленными превышением концентрации насыщения по II и III валентному хлориду железа соответственно). При определенных критических значениях потенциала ($E_{кр}$) наблюдается активация (частичное нарушение пассивности) и переход в транспассивное растворение (область “запредельных” токов) (С). Очевидно, что переход в эту область обусловлен переходом к ТКН.

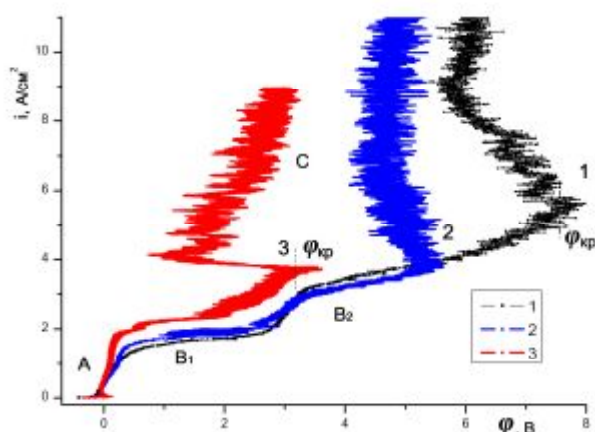


Рис. 9. Гальванодинамические поляризационные кривые анодного растворения азотированной стали в 2М NaCl при скоростях вращения ВДЭ (об/мин): 285 (1), 575 (2), 1600(3). (20мА/с)

Увеличение скорости вращения снижает потенциал перехода к ТКН, что обусловлено смешанной кинетикой растворения азотированного покрытия, (возможно, электрохимическому растворению сопутствует химическое растворение нитридов железа). Увеличение скорости вращения уменьшает вклад диффузионной составляющей и соответственно увеличивает долю кинетической составляющей, что проявляется в росте рассчитанным по (2) значениям энергии активации (табл.)

Табл. Критические параметры и энергии активации электрохимического процесса в зависимости от гидродинамических условий

№ п/п	п, об/мин	$\varphi_{кр}$ изм, В	$\Delta\varphi_{ом}$, В	$\varphi_{кр}$, В	$i_{кр}$, А/см ²	$\frac{Ватт}{\alpha, см^2 град}$	$\Delta T_s^{кр}$, °С	$\frac{кДж}{Е_а, моль}$
1	285	7,5	2,3	5,2	5,3	0,37	75	~15
2	575	5,2	1,6	3,6	3,7	0,47	28	~40
3	1600	3,2	1,6	1,6	3,8	0,82	8	~110

Шероховатость поверхности уменьшается с ростом плотности тока обработки, достигая минимальных значений (близких к исходной) в области ТКН (рис. 10.).

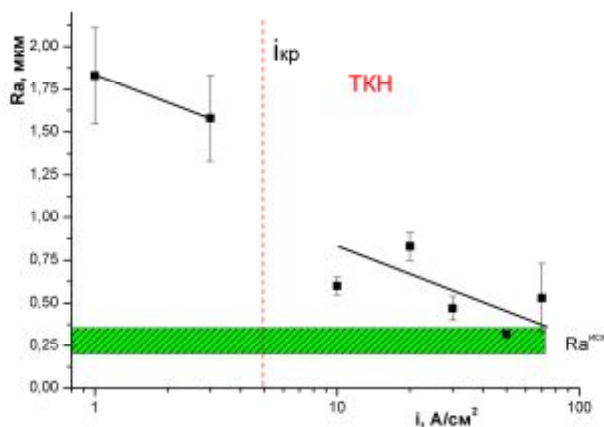


Рис. 10. Влияние плотности тока обработки на шероховатость полученной поверхности. Скорость вращения ВДЭ – 2000 об/мин

Обработка при высоких плотностях тока приводит не только к уменьшению шероховатости, но и обеспечивает достижение достаточно высоких значений микротвердости поверхности. Среднее значение микротвердости после обработки в интервале плотностей тока 20-70 А/см² (650 кГ/см²) менее чем на 10% снижено в сравнении со средним значением микротвердости исходной азотированной поверхности (~ 700 кГ/см², рис. 11). Таким образом, обработка в режиме ТКН, при интенсивной гидродинамике характеризуется наименьшим разупрочнением и минимальным значением шероховатости.

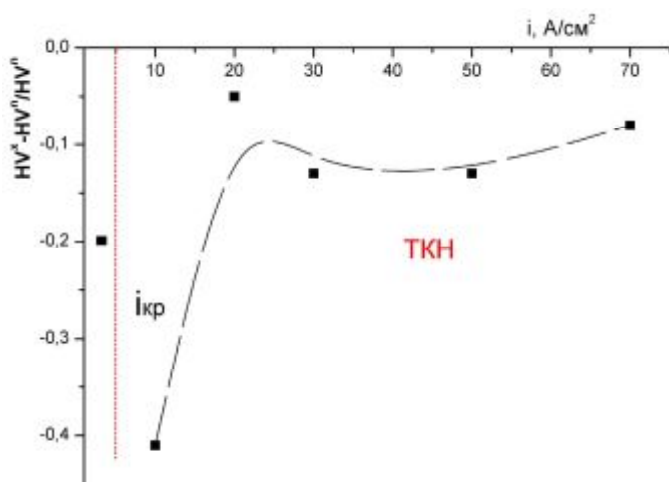


Рис. 11. Влияние плотности тока обработки при 2000 об/мин на изменение микротвердости поверхности.

Глава 6. Разработка рекомендаций по применению процессов анодного растворения упрочняющих электрохимических покрытий при их микрообработке.

В главе на основе описанных выше результатов исследований приведены рекомендации по применению процессов анодного растворения хромовых, СоW покрытий, а также азотированных поверхностей.

Подбор конкретных режимов обработки, (в частности гидродинамических) будет зависеть от специфики обрабатываемых деталей (кольцевые и плоские поверхности, внутренняя поверхность цилиндра и др.), подвергнутых электрохимическому упрочнению, поэтому результаты настоящей работы можно рассматривать в качестве теоретической основы подбора соответствующих оптимальных режимов анодного растворения электрохимически упрочненных поверхностей.

Полученные в диссертационной работе научные результаты в настоящее время используются в Приднестровском госуниверситете им. Т.Г.Шевченко при чтении курсов «Основы электрохимии и электрохимической технологии» и «Основы электрохимических производств» а также при выполнении дипломных работ в Инженерно-техническом Институте и на Естественно-географическом факультете ПГУ им.Т.Г. Шевченко.

Общие выводы

1. Показано что минимальная шероховатость поверхности ($Ra \sim 0,3-0,4 \mu\text{м}$) и максимальная микротвердость, близкие к их исходным значениям, достигаются при электрохимической микрообработке упрочняющих CoW покрытий и азотированных электрохимико-термической обработкой поверхностей стали при использовании режимов, соответствующих термокинетической неустойчивости электродного процесса (ТКН) (плотности тока $\sim 20-50 \text{ А/см}^2$) Предложен механизм удаления материала покрытия в условиях ТКН, основанный на периодическом образовании оксидно-солевой поверхностной пленки и ее разрушении вследствие теплового взрыва. Анодное растворение в режимах ТКН процесса резко снижает требования к составу электролита, позволяя применять для этих целей простые, экологически более чистые растворы хлоридов или нитратов.

2. Поскольку в условиях анодного растворения упрочняющих хромовых покрытий, режим термокинетической неустойчивости электродного процесса не достигается, термокинетические эффекты процесса растворения приводят к увеличению шероховатости и разупрочнению получаемой поверхности. Управление процессом растворения должно осуществляться за счет интенсификации гидродинамических режимов обработки, что обеспечивает снижение шероховатости и уменьшение трещиноватости поверхности. Показано, что на качество поверхности, получаемое после растворения, оказывает влияние природа аниона раствора, что позволяет принять гипотезу об участии его в электродном процессе формирования поверхности при растворении.

3. Разработаны рекомендации по использованию технологий микрообработки:

а) для хромовых покрытий: использование нитратных растворов и плотностей тока, обеспечивающих отсутствие нагрева поверхности вследствие термокинетических эффектов (например, при плотностях тока, не превышающих 1 А/см^2 и числах $Re \sim 1000$);

б) для CoW покрытий: использование нитратных электролитов и режимов обработки, соответствующих термокинетической неустойчивости электродного процесса (например, при плотностях тока, как минимум, в три раза превышающих плотность анодного предельного тока); использование импульсного растворения (плотность тока в импульсе равна плотности анодного предельного тока, длительность импульса $0,5 \text{ с}$, скважность-3) разупрочнение практически отсутствует;

в) для азотированных поверхностей стали: использование хлоридных растворов и режимов обработки, соответствующих термокинетической неустойчивости электродного процесса (например, при плотностях тока $\sim 50 \text{ А/см}^2$ при $Re \sim 2500$).

Литература

1. Weston D.P., Shipway P.H., Harris S.L., Cheng M.K. Friction and Sliding Wear Behavior of Electrodeposited Cobalt and cobalt-Tungsten Alloy Coatings for Replacement of Electrodeposited Chromium// Wear. 2009. V.267. P.934-943.
2. Веников В.С., Саушкин Б.П., Дикусар А.И. Анализ технологий изготовления поверхностных занижений глубиной $10...20 \mu\text{м}$ // Упрочняющие технологии и покрытия 2008 №6 С.48-53.
3. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н. Электролитическое хромирование. М.: Глобус, 2007.
4. Белкин П.Н. Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов. М., Мир. 2005.
5. Datta M., Romankiw L. T. Application of Chemical and Electrochemical Micromachining in the Electronics Industry // J. Electrochem. Soc. 1989. Vol 136, N 6. P. 285.
6. Madore C., West A.C., Matlosz M., Landolt D., Design Consideration for a Cylinder Hull Cell with Forced Convection // Electrochim. Acta. 1992. V. 37. № 1. P.69.

7. Бобанова Ж.И., Ющенко С.П., Яковец И.В., Яхова Е.А., Дикусар А.И. Определение рассеивающей (локализирующей) способности электролитов при электрохимической обработке с использованием ячейки Хулла с вращающимся цилиндрическим электродом. // Электронная обработка материалов. 2000. №6. С. 4-15.
8. 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.
9. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Молин А.Н. Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах. Кишинёв. Штиинца.1989.

Основные положения диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Бобанова, Ж.И. Электроосаждение аморфных сплавов Co-W: роль гидродинамических условий / Бобанова Ж.И., Петренко В.И., Силкин С.А., Ющенко С.П., Яхова Е.А. // Электронная обработка материалов. - 2005. - №6. - С. 86-91.
2. Silkin, S.A. Electrodeposition of the CoW alloys: Role of the temperature / Silkin S.A., Tin'kov O.V., Petrenko V.I., Tsyntary N.I, Dikuser A.I. // Surf. Eng. and Appl. Electrochem. - 2006. - №4. - P. 7-13.
3. Silkin, S.A. High rate anodic dissolution in chloride solutions of steel after electrothermochemical treatment / Silkin S.A., Pasinkovskii E.A., Petrenko V.I., Dikuser A.I. // Surf. Eng. and Appl. Electrochem. - 2008. - V.44. - №5. - P. 343-352.
4. Петренко, В.И. Электрохимическая обработка сталей после электрохимико-термической обработки / Петренко В.И., Пасинковский Е.А., Силкин С.А., Дикусар А.И // Матер. конф. Радиоэлектроника, информатика, технология. - Кишинев. -2008. - С. 206-211.
5. Петренко, В.И. Высокоскоростное анодное растворение азотированных сталей / Петренко В.И., Пасинковский Е.А., Дикусар А.И. // Тез. I междунар. конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». - Плес. - 2008. - С. 20.
6. Silkin, S.A. Anodic behavior of nitrided Steel at high rate dissolution conditions / Silkin S.A., Petrenko V.I., Pasinkovskii E.A., Dikuser A.I. // Abstracts 4th International conference on materials science and condensed matter physics. - Chisinau. - 2008. - P. 152.
7. Tsyntary, N.I. Induced codeposition of CoW coatings: dependence of composition and properties on long-term operation of electrolyte and hydrodynamic conditions / Tsyntary N.I., Belevsky S.S, Dikuser A.I., Silkin S.A., Shulman A.I., Yushenko S.P. // The International Conference dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova. - Abstracts. - Chisinau. - 2009. - P. 169.
8. Белевский, С.С. Влияние длительности проработки электролита на состав, морфологию и механические свойства поверхностей, получаемых при осаждении CoW покрытий из цитратных растворов / Белевский С.С., Силкин С.А., Цынцару Н.И. // Молодежный электрохимический форум. - Тез. - Харьков. - 2009. - С. 23.
9. Силкин, С.А. Высокоскоростное анодное растворение азотированных сталей после ЭХТО / Силкин С.А. // Молодежный электрохимический форум. - Тез. -Харьков. - 2009. - С. 88.
10. Silkin, S.A. Influence of Long-Term Operation of Electrolytes on the Composition, Morphology, and Mechanical Properties of Surfaces Produced at Deposition of CoW Coatings from Citrate Solutions / Silkin S.A., Belevsky S.S, Tsyntary N.I, Dikuser A.I., Shulman A.I., Shchuplyakov A.N. // Surf. Eng. and Appl. Electrochem. - 2009. - V.45. - №1. - P. 1-12.
11. Silkin, S.A. Anodic dissolution of electrochemical chromium coatings in electrolytes for electrochemical machining: The dissolution rate and surface roughness / Silkin S.A., Petrenko V.I., Dikuser A.I. // Surf. Eng. and Appl. Electrochem.-2010. – V.46. - №1. - P.1-8.

12. Silkin, S.A. 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 the mechanical properties / Silkin S.A., Belevsky S.S., Gradinar A. S., Yakovets I. V., Petrenko V.I., Dikuser A.I., Tsyntsary N.I. // Surf. Eng. and Appl. Electrochem. – 2010. – V.46. - №3. – P. 206-214.
13. Белевский, С.С. Микро- и макрораспределение скоростей электроосаждения нанокристаллических CoW покрытий, получаемых из цитратных электролитов в контролируемых гидродинамических условиях / Белевский С.С., Градинарь А.С., Петренко В.И., Силкин С.А., Яковец И.В., Цынцару Н.И., Дикусар А.И. // Мат. III международная научно-технической конференции «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей. – Кострома. – 2010. - С. 138-141.
14. Силкин, С.А. Качество поверхности покрытий электролитическим хромом после их высокоскоростной анодной обработки / Силкин С.А., Петренко В.И., Дикусар А.И. // Мат. III международная научно-техническая конференция «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей. – Кострома. - 2010. - С. 157-158.
15. Силкин, С.А. Микро- и макрораспределение скоростей электроосаждения нанокристаллических CoW покрытий, получаемых из цитратных электролитов в контролируемых гидродинамических условиях / Силкин С.А., Белевский С.С., Градинарь А.С. // тез. III Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по химии и химической технологии. – Киев. – 2010. – С. 131.
16. Силкин, С.А. Особенности анодного растворения хромовых и CoW электролитических покрытий в электролитах для электрохимической размерной обработки / Силкин С.А., Петренко В.И., Дикусар А.И. // Симпозиум «Электрические методы обработки материалов» памяти академика Б.Лазаренко. Тез. – Кишинев. – 2010. – С. 263.
17. Белевский, С.С. Роль гидродинамики в формировании состава и свойств нанокристаллических электролитических CoW покрытий, полученных из цитратных электролитов / Белевский С.С., Силкин С.А., Цынцару Н.И., Дикусар А.И. // Симпозиум «Электрические методы обработки материалов» памяти академика Б.Лазаренко. - Тез. – Кишинев. – 2010. - С. 273.
18. Silkin, S.A. Anodic treatment of strengthening the electrochemical coatings in electrolytes for electrochemical machining: 1. Micromachining of CoW coatings in nitrate and nitrate-alkaline solutions / Silkin S.A., Petrenko V.I., Dikuser A.I. // Surf. Eng. and Appl. Electrochem. – 2011. - V.47. - №4. - P. 295-307.
19. Силкин, С.А. Разупрочнение поверхности электролитических хромовых покрытий после их анодного растворения в хлоридных и нитратных растворах / Силкин С.А., Петренко В.И., Дикусар А.И. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. - 2011. - Т.54. - №11. – С. 73-76.
20. Силкин, С.А. Анодное растворение упрочняющих электрохимических покрытий (хромовых, CoW, полученных ЭХТО) в условиях электрохимической размерной микрообработки / Силкин С.А. // Тез. III международная научно-техническая конференция "Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии". –Плес. - 2011. - С. 41.

СИЛКИН СЕРГЕЙ АНДРИСОВИЧ

**АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ УПРОЧНЯЮЩИХ ПОКРЫТИЙ
(ХРОМОВЫХ, CoW , ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИКО-
ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ) В УСЛОВИЯХ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ МИКРООБРАБОТКИ**

Специальность 05.17.03 Технология электрохимических процессов и
защита от коррозии

Автореферат диссертации на соискание ученой
степени кандидата технических наук

ИЛ № 06150. Сер. АЮ от 21.02.02
Подписано в печать 20.02.2012. Формат 60x84 1/16.
Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № 112.
Изд-во Приднестр. Ун-та. 3300, г. Тирасполь, ул. 25 Октября, 128