

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 621.77.027:533.9/047

АНИСИМОВИЧ ВАСИЛИЙ ГРИГОРЬЕВИЧ

**МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ В
ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ПЛАЗМЕ**

05.27.06 – Технология полупроводников и материалов электронной
техники

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Минск 2000

Работа выполнена в Белорусском государственном университете информатики и радиоэлектроники.

Научный руководитель – к. т. н., проф. Хмыль А. А.

Научный консультант - к.т. н., доц. Василевич В. П.

Официальные оппоненты: д.т.н., проф. Лыньков Л. М.
к.т.н., доц. Станишевский В. К.

Оппонирующая организация – НПО “Интеграл”

Библиотека БГУИР

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Высокая степень развития микроэлектроники, приборо- и машиностроения в Республике Беларусь, значительное удорожание основных ресурсов и энергоносителей создает объективные предпосылки для разработки и внедрения в промышленность высокоэффективных, экономически выгодных и экологически безопасных методов финишной обработки металлических деталей электронной техники, а также их очистки и подготовки перед нанесением гальванических покрытий. Механическая обработка для обеспечения высокого качества проводится с применением сложного оборудования и требует значительных временных затрат. Химическая обработка осуществляется в очень агрессивных растворах и не всегда обеспечивает нужное качество. Характеристики поверхности после электрохимического полирования несколько лучше, чем после химического, однако, имеются трудности в корректировке агрессивных составов рабочих растворов.

Одним из способов, позволяющим улучшить качественные характеристики обрабатываемых изделий и сократить время технологического цикла, является электролитно-плазменная обработка (ЭПО). В настоящее время достаточно хорошо изучены возможности электролитной плазмы для нагрева, закалки, азотирования, науглероживания и нитроцементации металлов, очистки металлических поверхностей от загрязнений и удаления окалины. Последние 30 – 40 лет ведется активное изучение электрохимической размерной обработки металлов и электролитно-плазменного полирования. Однако, в публикациях по данной тематике отсутствуют результаты по исследованию механизма процесса и качественных характеристик обработанных поверхностей, не приводятся конкретные рекомендации по разработке составов электролитов и режимов обработки.

В радиоэлектронной промышленности наиболее распространенными конструкционными материалами являются стали типа 08кп, 10кп, Ст40, а в контактирующих системах наибольшее применение нашли медь и ее сплавы. Обработка их традиционными методами хорошо изучена, но не всегда пригодна для получения изделий электронной техники из-за наличия дефектного слоя и различных загрязнений технологического характера, ухудшающих их показатели. Поэтому исследования, направленные на установление основных закономерностей процесса ЭПО, построение моделей, включающих основные взаимозависимые параметры, и разработку новых технологий финишной обработки изделий электронной техники являются в настоящее время актуальными. Результаты исследований позволят повысить конкурентоспособность выпускаемой продукции, снизить энергопотребление.

Связь работы с крупными научными программами, темами. Диссертационная работа выполнялась в БГУИР в рамках НИОКР по теме “Изучение механизма электрокристаллизации гальваносадков при воздействии стимулирующих факторов” – задание 02.06. Республиканской научно-технической программы “Стимуляция” (1991...1995 гг, научный руководитель Достанко А. П., № госрегистрации 01910030942, приказ МНО БССР № 282 от 29.12.1990 г.), , а также в рамках отдельного научно-технического проекта МО РБ “Разработать физико-химические основы локального и сплошного формирования многослойных покрытий в легированной плазме жидких сред” (1992...1995 гг, научный руководитель Хмыль А. А., № госрегистрации 19943440, приказ МО РБ № 21 от 28.01.1992 г.). В настоящее время ведутся работы по теме “Разработка физико-химических основ организации нестационарных потоков частиц в химически активной электролитной плазме и их взаимодействие с твердотельными структурами” – задание 10.0 РНТП “Пучковые взаимодействия” (1995...2000 гг., научный руководитель Достанко А. П., № госрегистрации 19962432 , письмо МО и Н РБ № 05-9/31 от 26.02.1996 г. и по отдельному заданию МО РБ “Моделирование процессов массопереноса при обработке поверхностей в электролитной плазме” (1999...2000 гг, научный руководитель Хмыль А. А., № госрегистрации 1999803, письмо МО РБ № 05-8/361 от 15 декабря 1998 г.).

Цель работы – установление механизма взаимодействия электролита с обрабатываемой электролитной плазмой поверхностью металла, изучение закономерностей его обработки в различных электролитах с применением стационарных и импульсных режимов и разработка технологии полирования поверхности изделий электронной техники.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- провести анализ методов обработки металлических поверхностей, дать оценку их эффективности и определить пути развития;
- провести теоретическое и экспериментальное исследование процессов тепломассопереноса в электролитной плазме;
- изучить влияние составов электролитов и режимов электролитно-плазменной обработки на качественные характеристики обрабатываемых поверхностей изделий из углеродистой стали и латуни;
- исследовать основные физико-механические и эксплуатационные свойства поверхностей изделий электронной техники различного назначения после электролитно-плазменной обработки, включая ее импульсные режимы;
- изучить возможность применения электролитно-плазменной обработки для подготовки поверхностей деталей перед нанесением гальванических покрытий;

- разработать состав электролита и технологию полировки углеродистых сталей и латуни электролитно-плазменной обработкой.

Объект и предмет исследования: Объектом исследования является процесс электролитно-плазменной обработки применительно к коррозионно-стойким (X18H10T) и углеродистым сталям (08кп, Ст 40), латуни (Л63), электролитическим никелевым покрытиям. Предмет исследований – закономерности протекания электролитно-плазменной обработки в стационарном и импульсном режимах в различных технологических средах.

Методология и методы исследования.

При проведении исследований использовались методы Оже-спектроскопии, рентгеноструктурного и спектрального анализа, электронной и атомно-силовой микроскопии, метод Виккерса. Для измерения твердости поверхностей использовался микротвердомер ПМТ-3М. Блеск исследуемых поверхностей определялся с помощью фотоэлектрического блескомера ФБ-2 и фотометра ФОУ-УХЛ 4.2. Трибологические характеристики исследуемых поверхностей определялись по методике и на оборудовании, разработанным и изготовленным автором совместно со специалистами Института механики металлополимерных систем НАНБ (г. Гомель). Для измерения контактного сопротивления автором было разработано и изготовлено специальное устройство, соответствующее ГОСТ 9.302.88.

Научная новизна и значимость полученных результатов заключается в следующем.

Предложена модель теплового поля, образующегося в электролитной плазме, в которой с использованием методов термодинамики необратимых процессов и уравнения электромагнитного поля без явного выделения ионных потоков учтено взаимодействие катионов и анионов в системе с частично диссоциированным электролитом. На основании модели исследована динамика изменения температуры обрабатываемой металлической поверхности, прианодной области и электролита, установлен колебательный характер изменения температуры и ее значительное увеличение (до 700⁰С и выше) в прианодной области.

Установлен механизм воздействия электролитной плазмы на поверхность металла при обработке, определен ионный состав парогазовой оболочки и элементный состав технологических загрязнений и показано, что проникновение примесей в приповерхностный слой обработанных в электролитной плазме углеродистой стали (08кп) распространяется на глубину до 0,05 мкм, а латуни (Л63) до 0,01 мкм, из-за образования локальных высокотемпературных зон.

Разработан новый метод полирования металлов в жидких электролитах, использующий импульсное возбуждение плазмы в зоне

обработки, что позволило управлять качественными характеристиками обрабатываемых изделий за счет дозированной подачи энергии.

Практическая значимость полученных результатов

Разработаны неагрессивный состав электролита из доступных компонентов и технологический процесс полирования углеродистой стали в электролитной плазме.

Разработан процесс полирования латуни в электролитной плазме импульсными токами. Использование данной технологии позволяет за счет управления режимами и изменения микропрофиля снизить шероховатость поверхности до $Ra\ 0,1...0,3$, уменьшить величины контактного сопротивления до $3...4$ мОм и объемного износа в 2- 3 раза, сократить энергопотребление и время обработки.

Разработан способ нанесения функциональных электрохимических покрытий на изделия электронной техники, в котором для очистки изделий используется стационарный режим ЭПО, позволивший получить для никелевых покрытий значения шероховатости $R_a\ 0,26...0,29$, контактного сопротивления – $(2,4...3,3)$ мОм при сокращении количества технологических операций и вредного воздействия технологических сред на свойства металлов.

Результаты выполненных исследований использованы при чтении лекций по курсам “Технология радиоэлектронных устройств и автоматизация производства” и “Оборудование элионной обработки”, а также в лабораторных практикумах по данным курсам.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- процесс полирования металлических поверхностей в электролитной плазме определяется высокотемпературным полем в парогазовой оболочке, которое создано под действием высокого потенциала и определяется диффузионными и дрейфовыми явлениями в зоне электрического разряда;

- основным фактором снижения контактного сопротивления поверхности изделий электронной техники, обработанных в электролитной плазме, является снижение толщины дефектного слоя, количества и глубины проникновения технологических загрязнений в поверхностный слой (до $0,05$ мкм для стали 08кп и $0,01$ мкм для латуни Л63);

- импульсное возбуждение плазмы в электролите расширяет технологические возможности метода обработки металлических поверхностей деталей за счет дозированной подачи энергии и управления качественными характеристиками за счет варьирования параметров импульсного тока;

- разработанный электролит ($NaCl - 25$ г/л, $NH_4Cl - 2$ г/л, остальное – вода) для полирования углеродистых сталей в электролитной плазме готовится из доступных компонентов, обладает длительной

работоспособностью и обеспечивает уменьшение в 2 – 3 раза степени шероховатости и объемного износа поверхности.

Личный вклад соискателя. Основные научные и практические результаты диссертационной работы, а также положения, выносимые на защиту, разработаны и получены лично соискателем или при его непосредственном участии.

Апробация результатов диссертации

Основное содержание работы доложено и обсуждено на 3-х конференциях: Научная конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников, докторантов, аспирантов, студентов, посвященная 30-летию деятельности коллектива БГУИР. – Мн.: 1994; Отделочно-упрочняющая технология в машиностроении; Международная научно-техническая конференция. - Мн.: 1994; Современные проблемы радиотехники, электроники и связи. Научно-техническая конференция к 100-летию радио. - Мн.: 1995.

Опубликованность результатов

По материалам диссертации опубликовано 12 печатных работ, в том числе 5 статей, 4 тезиса докладов в сборниках конференций, 1 заявка на изобретение, 2 учебных издания. Опубликованные материалы составляют около 70 страниц.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав, общих выводов, списка используемых источников и приложений, содержит 98 страниц основного машинописного текста, 36 рисунков, 21 таблицу, 2 страницы приложений. Библиографический список состоит из 123 наименований литературных источников. Общий объем работы составляет 144 машинописных страницы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении в виде аннотации изложены состояние вопроса, актуальность темы диссертации и определены общие задачи исследований.

В первой главе диссертации дается анализ методов подготовки металлических поверхностей, применяемого оборудования и химического состава растворов. Отмечено, что известные способы подготовки поверхности: механическая, химическая и электрохимическая имеют ряд достоинств и недостатков и не всегда отвечают требованиям современного производства. Приводятся величины шероховатости поверхности после применения каждого из рассматриваемых способов обработки.

Проведенный анализ литературных данных показал, что перспективным методом обработки является электролитно-плазменная

обработка. В главе описаны особенности проведения ЭПО и природа проводимости парогазовой оболочки, образующейся в процессе обработки.

Основные преимущества ЭПО:

- широкая область применения: полирование, удаление заусенец, высокопроизводительная и эффективная очистка поверхности от любых загрязнений;

- использование в качестве обрабатывающей среды жидких электролитов, что позволяет применять одно и то же оборудование для самых разнообразных по форме и размерам изделий;

- последовательное совмещение в одном процессе предварительной очистки изделия и последующее создание на его поверхности антикоррозионного слоя;

- возможность автоматизации обработки;

- экологическая безопасность процесса (безвредные и низко токсичные технологические среды).

Важным преимуществом ЭПО является возможность достижения для нержавеющей стали шероховатости поверхности Ra 0,2...0,05 при шероховатости исходной поверхности Ra 6,3...0,8 мкм.

Во второй главе изложены основные методики и даны характеристики оборудования, применяемого в процессе исследований, а также проведен краткий анализ существующих методов. Приведено описание ряда приборов и устройств, с помощью которых можно оценить износостойкость металлических поверхностей и дано подробное описание опытного образца устройства, изготовленного сотрудниками кафедры электронной техники и технологии БГУИР совместно с сотрудниками Института металлополимерных систем им. В.А. Бєлого НАН Беларуси. Представлены методики исследований трибологических характеристик и их расчетов.

Для исследования микротвердости поверхностей применялся метод Виккерса. Измерения проводились с помощью микротвердомера ПМТ-3М. Приведены расчетные формулы и требования, которые необходимо соблюдать при испытаниях на микротвердость.

Оже-спектры регистрировались с помощью дисперсионных энергоанализаторов в режимах распределения вторичных электронов по энергиям и дифференцированных спектров. Распределения элементов по глубине были получены путем ионного распыления слоев исследуемого объекта с периодической регистрацией Оже-электронов. Для распыления применялись ионы аргона с энергией 3,5 кэВ.

Для определения микро и макронапряжений, значений постоянной решетки, размера блока мозаики использовался рентгеноструктурный анализ. Применение метода скользящего пучка позволило изучить изменение структуры и напряженного состояния по толщине образцов без нарушения сплошности поверхности.

Структура поверхностей, обработанных различными способами, исследовалась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Nanolab-7 (фирма "Opton", ФРГ) при увеличении $\times 250$, 500, 1000 и 2500. Для изучения тонкой структуры поверхности использовались методы атомно-силовой микроскопии (АСМ) со специальной компьютерной обработкой результатов.

Третья глава диссертации посвящена теоретическим аспектам электролитно-плазменной обработки. Приведена краткая характеристика существующих подходов по количественному описанию массопереноса в электрохимических системах. Для описания диффузионных и дрейфовых явлений в электролитической ячейке использован метод Л. Д. Ландау, основанный на известном определении независимых компонент Гиббса и уравнениях термодинамики необратимых процессов без явного выделения ионных потоков. Основываясь на данном подходе, разработана нестационарная модель тепломассопереноса в одномерной электрохимической ячейке без учета естественной и концентрационной конвекции. Система уравнений, описывающая процесс тепломассопереноса имеет следующий вид:

$$\frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} + \mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \left(\lambda(n, T) \left(E - \lambda_A^*(n, T) \frac{\partial n}{\partial x} \right) \right) = \frac{1}{\mu} \frac{\partial^2 E}{\partial x^2}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_A \frac{\partial n}{\partial x} - D_A^*(n, T) \lambda(n, T) E \right), \quad (2)$$

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k(n, T) \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \lambda(n, T) \left(E - \lambda_A^* \frac{\partial n}{\partial x} \right) E. \quad (3)$$

При одномерном моделировании система (1) - (3) рассматривается в некоторой ограниченной области $G = [0 \leq x \leq l] \times [0 \leq t \leq \bar{T}]$, где l - расстояние между электродами, \bar{T} - время протекания процесса. Начальные условия имеют вид:

$$n(x, 0) = n_0(x), \quad E(x, 0) = \varphi_1(x), \quad \partial E(x, 0) / \partial t = \varphi_2(x), \quad T(x, 0) = T_0(x), \quad (4)$$

а краевые условия в большинстве случаев определяются потоками q_j , j_x и j_r у границ.

Для численного решения системы уравнений (1) - (3) использовался метод конечных разностей. Аппроксимируя производные их разностными аналогами, для системы (1) - (3) получена следующая разностная схема:

$$\left(\varepsilon \mu / c^2 \right) y_{ii} + \mu \mu_0 \left(\lambda(v, w) \left(y - \lambda_A^*(v, w) v_{\frac{\cdot}{2x}} \right) \right)_i = y_{\bar{x}\bar{x}}^{(\sigma_1, \sigma_2)}, \quad (5)$$

$$v_i = (D_A v_{\bar{x}})_{\bar{x}}^{(\sigma_1, \sigma_2)} - (D_A^*(v, w) \lambda(v, w) y)_x^{(\sigma_1, \sigma_2)}, \quad (6)$$

$$c_p \rho w_i = (k(v, w) w_x)_{x'}^{(\sigma_1, \sigma_2)} + \lambda(v, w) \left(y - \lambda_A^*(v, w) v_x \right) y. \quad (7)$$

Численное решение данной системы позволило провести моделирование несимметричного разогрева электролита при малых плотностях тока.

Сформулирована модель теплового поля в электролитной плазме с учетом диффузионных и дрейфовых явлений, учитывающая естественную и концентрационную конвекцию. Система уравнений (8) – (15) позволяет достаточно полно описать данные явления. В результате ее решения можно установить нестационарные поля концентрации электролита, температуры и электрического поля:

$$\rho_0 \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \nabla) \vec{v} \right) = -\nabla p + \mu \nabla^2 \vec{v} + \rho_0 [\alpha(n - n_0) - \theta(T - T_0)] \vec{g}, \quad (8)$$

где p - давление, α и θ - коэффициенты расширения благодаря изменению концентрации и температуры соответственно, \vec{g} - гравитационное ускорение;

$$\nabla \vec{v} = 0 - \text{условие несжимаемости жидкого электролита.} \quad (9)$$

Граничные условия для поля скорости имеют вид на всех поверхностях, ограничивающих ячейку:

$$\vec{v} = 0. \quad (10)$$

Начальному условию соответствует покоящийся электролит:

$$\vec{v} = 0; t = 0, \quad (11)$$

$$\frac{\varepsilon}{c^2} \left(\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - 2(\vec{v}, \nabla) \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} - (\vec{v}, \nabla)(\vec{v}, \nabla) \vec{E} + \left(\frac{d\vec{v}}{dt}, \nabla \right) \vec{E} \right) + \mu_0 \left(\frac{\partial \vec{I}_q}{\partial t} + \vec{v} \nabla \vec{I}_q \right) = \frac{1}{\mu} (\Delta E - \text{graddiv} \vec{E}), \quad (12)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \vec{v} \nabla n = -\nabla \vec{q}_i, \quad (13)$$

$$C_p \rho \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v} \nabla T \right) = -\nabla \vec{I}_i + \vec{I}_q \vec{E}, \quad (14)$$

$$\text{где } q_i = -D_A \nabla n + D_A^* \lambda \vec{E}, \vec{I}_q = \lambda (\vec{E} - \lambda_A^* \nabla n), I_i = -k \nabla T. \quad (15)$$

При подаче напряжения на электроды происходит нагрев анода. В результате газовыделения и испарения электролита анод покрывается парогазовой оболочкой в результате чего в приэлектродной зоне возникают условия зажигания плазмы. В этом случае задача еще больше усложняется и решение системы уравнений крайне сложное, поэтому численное решение было проведено в упрощенном варианте.

Для удобства решения при постановке задачи рассмотрен тонкий цилиндрический стержень, имеющий диаметр $2r_{10}$, который помещен в электролит – водный раствор хлористого натрия. Раствор находится в

цилиндрическом сосуде диаметром $2r_{20}$. Система уравнений имеет следующий вид:

$$Cp_1\rho_1 \frac{\partial T_1}{\partial \tau_1} = \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} (\lambda_1 \sigma_1 \frac{\partial T_1}{\partial r_1}) - \text{сталь} \quad , \quad (16)$$

$$Cp_2\rho_2 \frac{\partial T_2}{\partial \tau_2} = \frac{1}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} (\lambda_2 r_2 \frac{\partial T_2}{\partial r_2}) + Q - \text{раствор}, \quad (17)$$

где Q – источник джоулева тепла.

Краевые условия.

Среда 1.

$$T(r_1, 0) = T_0; \text{ при } r = 0; \lambda_1 r_1 \frac{\partial T_1}{\partial r_1} = 0 - \text{условие симметрии} \quad , \quad (18)$$

Среда 2.

$$T(r_2, 0) = T_0; \text{ при } r = r_{20}; \lambda_2 r_2 \frac{\partial T_2}{\partial r_2} = \alpha(T - T_e) - \text{условие теплообмена}$$

Ньютона .

(19)

При $r = r_{10}$ выполняется равенство потоков тепла и температуры, поэтому условие сопряжения имеет вид:

$$\lambda_1 r_1 \frac{\partial T_1}{\partial r_1} = \lambda_2 r_2 \frac{\partial T_2}{\partial r_2}, T_1 = T_2, \quad (20)$$

$$Q = \frac{I^2}{\lambda} = I_0^2 \left(\frac{r_{20}}{r} \right)^2 \frac{1}{\lambda} = \frac{V_0^2 \lambda^2}{r_{20}^2 \left(\ln \frac{r_{20}}{r_{10}} \right)^2} \left(\frac{r_{20}}{r} \right)^2 \frac{1}{\lambda} = \frac{V_0^2 \lambda}{\left(\ln \frac{r_{20}}{r_{10}} \right)^2} \frac{1}{r} \quad (21)$$

Для численного решения задачи применялся конечно-разностный метод. Проведенные расчеты показали, что при рабочем напряжении 270 В за 30 с. стержень нагревается до температуры $\approx 118^\circ\text{C}$ (рис. 1), за 5 мин. - до 420°C , а прианодная область – до температуры более 700°C . В начальный момент обработки результаты численного моделирования находятся в качественном и количественном соответствии с полученными экспериментальными данными (рис. 2) с погрешностью 10...15%.

Проведенный анализ также показал, что процесс полирования металлических поверхностей в электролитной плазме определяется высокотемпературным полем в парогазовой оболочке. Для качественной и количественной оценки этого влияния на состав поверхностного слоя изделий и глубину дефектного слоя при ЭПО был проведен спектральный микроанализ поверхностных слоев углеродистой стали и латуни в сравнении с обработкой другими методами. Результаты проведенных исследований обобщены в виде табличных и графических материалов, приведенных в работе. Они показали, что после электролитно-плазменной обработки на поверхности остается меньшее количество различного рода

загрязнений и новообразований, глубина проникновения примесей в поверхностный слой меньше, фазовый состав поверхностного слоя изменяется незначительно и уже на глубине 0,05 мкм (сталь) и 0,01 мкм (латунь) становится стабильным. Эти данные позволяют предположить, что поверхности после ЭПО менее подвергнуты коррозии и имеют более низкие значения контактного сопротивления.

Результаты рентгеноструктурного анализа поверхностных слоев латунных образцов, обработанных различными способами, показали, что после электролитно-плазменной обработки макронапряжения имеют меньшую величину, укрупняются размеры блоков мозаики, что свидетельствует об увеличении удельной электропроводности и, следовательно, уменьшении контактного сопротивления

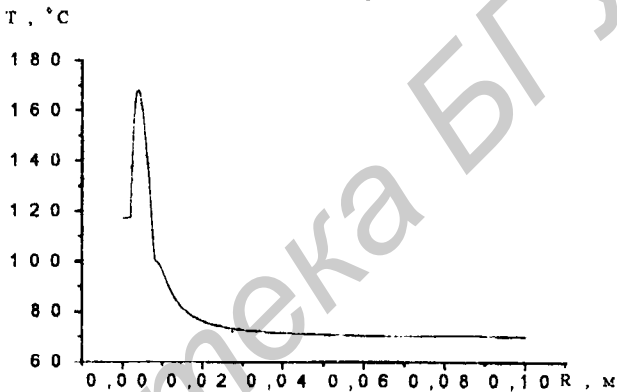


Рис. 1 Разогрев анода, приповерхностного слоя и всего объема электролита за 30 сек обработки в электролитной плазме

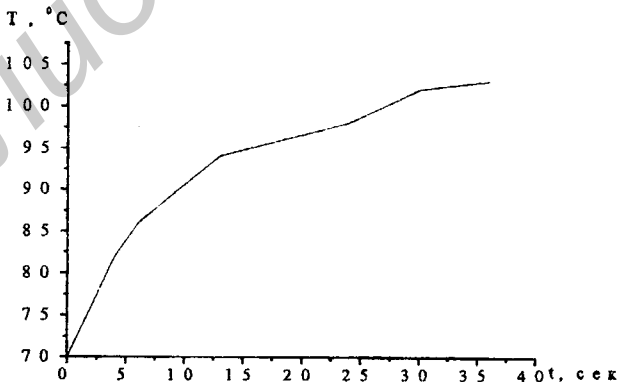


Рис. 2 Влияние времени обработки на температуру обрабатываемого изделия при ЭПО

Спектральный анализ парогазовой оболочки, образующейся при ЭПО, показал наличие ионов водорода при обработке коррозионно-стойких и углеродистых сталей и натрия - при обработке углеродистых сталей, что подтверждает ионную проводимость парогазовой оболочки.

На основании выполненных исследований установлен механизм воздействия электролитной плазмы на поверхность металла при обработке.

Четвертая глава диссертации посвящена экспериментальным исследованиям процесса ЭПО и свойств поверхности после ЭПО. Важнейшее место в процессе ЭПО отводится составу электролита, поэтому на основании анализа литературных данных в разделе 4.1. сформулированы основные требования к электролитам для электролитно-плазменной обработки. Исследовано влияние состава электролита на основе NaCl на микротвердость, шероховатость и отражательную способность поверхностей из углеродистой стали (08кп). Оптимальные значения исследуемых величин были получены при использовании электролита содержащего 25 г/л NaCl и (1...2) г/л NH_4Cl .

Во втором разделе четвертой главы диссертации приведены результаты исследования влияния импульсного режима ЭПО на эксплуатационные свойства латуни. Было исследовано влияние параметров импульсного тока (скважность, частота) на шероховатость, контактное сопротивление и коэффициент яркости обрабатываемых поверхностей. Результаты экспериментов позволили определить режимы обработки для получения оптимальных значений измеряемых параметров.

Полученные закономерности хорошо согласуются с результатами исследования топографии поверхности на атомно-силовом микроскопе. Улучшение качественных характеристик латунных поверхностей при импульсном режиме ЭПО объясняется тем, что удаление металла происходит очень малыми порциями, определяемыми энергией импульса, но разряды между электролитом и анодом происходят чаще, так как импульсная обработка проводится при более высоком потенциале и наблюдается ускоренное снятие слоя металла.

В третьем разделе представлены результаты исследования физико-механических и электрических свойств металлических поверхностей после ЭПО. Для исследований использовались плоско параллельные образцы из латуни Л63, углеродистой (Ст40) и коррозионно-стойкой (X18H10T) сталей, которые обрабатывались различными методами и затем проводился сравнительный анализ свойств обработанных поверхностей.

Из экспериментальных данных, приведенных в разделе, видно, что для углеродистой стали и латуни при электрохимическом полировании значения микротвердости поверхности ниже, чем при других методах полирования. Это можно объяснить более глубоким проникновением активных составляющих рабочего раствора в поверхностные слои под действием электрического тока, чем при химическом полировании,

большей агрессивностью растворов по сравнению с растворами для ЭПО и полирующими пастами при механическом полировании. Незначительное уменьшение микротвердости стальных поверхностей после ЭПО можно объяснить тем, что под воздействием высоких температур в начале процесса обработки происходит отжиг обрабатываемой поверхности, а затем, после прекращения подачи электрического тока, происходит закалка непосредственно в рабочем растворе, но так как температура рабочего раствора достаточно высокая ($80 \dots 90$)⁰С, то полной закалки поверхности не происходит.

О качестве поверхностей из углеродистой стали (08кп) после различных способов обработки можно также судить по представленным в работе снимкам, полученным на сканирующем электронном микроскопе. На поверхностях, прошедших этапы химического обезжиривания и травления, отчетливо видны следы проката и границы зерен материала не выявляются. Механическое полирование обеспечивает низкие значения высотных параметров, но оставляет на поверхности следы прохождения абразивного инструмента. При химическом полировании наблюдается некоторое сглаживание поверхности по сравнению с исходной. На поверхности можно заметить границы отдельных зерен. При электрохимическом полировании удаление металла происходит не только по границам зерен, но и по самим кристаллам. Поверхность становится более гладкой, чем при химическом полировании. Наиболее гладкая поверхность формируется при электролитно-плазменной обработке. На поверхности отсутствуют бороздки и валики, границы зерен четко выражены.

Более качественную картину пространственного расположения элементов обработанных поверхностей можно наблюдать на АСМ-изображениях, представленных в диссертации. Анализ топографии поверхности, полученной при ЭПО в пределах малых участков ($0,4 \times 0,4$ мкм) блоков материалов показал ее предельно высокую гладкость ($R_a = 0,7$ нм). Из АСМ изображений видно, что границы зерен (кристаллов) при ЭПО не представляют углублений типа "бороздок", как при других способах обработки, а наоборот, являются приподнятыми "валиками" с характерной высотой 20 нм. Данный факт можно объяснить, если предположить, что обработка (унос металла) при ЭПО происходит преимущественно по основному зерну, а границы за счет большей концентрации окислов и органических загрязнений обрабатываются с меньшей скоростью. Другим вариантом объяснения может быть известный механизм "вытеснения" примесей и загрязнений к границе кристаллитов при их росте в процессе рекристаллизации металла с последующим более медленным вытравливанием границ.

Трибологические характеристики (износостойкость, задиростойкость, коэффициент трения и т.д.) особенно важны для

трущихся деталей, постоянно находящихся в механическом и электромеханическом контакте. Актуальны эти исследования и для радиоэлектронной промышленности. Образцы из латуни испытывались по предложенной методике при осевой нагрузке 1,5Н со смазкой, а образцы из углеродистой стали - при осевой нагрузке 4Н без смазки. Скорость скольжения контр-тела по исследуемой поверхности в обоих случаях была равной 25 мм/с. Исследования показали, что поверхности после электролитно-плазменной обработки менее подвергнуты износу, чем после химического и электрохимического полирования и сравнимы с поверхностями после механического полирования. Коэффициент трения у поверхностей после ЭПО также ниже, особенно это заметно при обработке стали и, следовательно, такие поверхности будут лучше работать в режиме трущихся пар.

С помощью методов атомно-силовой микроскопии проведено компьютерное моделирование процесса износа поверхности, прошедшей обработку в электролитной плазме. Результаты моделирования процесса износа показали, что для уменьшения износа трущихся пар, находящихся в механическом и электромеханическом контакте, важно знать ориентацию неровностей рельефа поверхности относительно некоторого заданного направления. Выбор оптимального направления скольжения и состава электролита ЭПО обеспечивает уменьшение износа.

Измерения характеристик профиля поверхности с помощью профилометра показали, что только механическое полирование обеспечивает величину шероховатости ниже, чем ЭПО. Для определения стандартных высотных и шаговых параметров шероховатости с помощью АСМ выполнялись профильные сечения изображения вертикальной плоскостью в заданном направлении, и проводилась последующая компьютерная обработка профилограмм. Изучение параметров рельефа на микроуровне в целом подтверждает данные, полученные с помощью контактного профилометра. Вместе с тем показано, что величины среднеквадратичной и максимальной высоты микронеровностей, а также среднего угла наклона микропрофиля после ЭПО по своей абсолютной величине равны и даже ниже соответствующих значений, обеспечиваемых механическим полированием.

Для наиболее близких по гладкости стальных поверхностей, полученных с помощью механической обработки и ЭПО, было проведено сравнительное компьютерное моделирование контакта. Результаты моделирования показали, что после электролитно-плазменной обработки происходит более быстрый рост фактической площади контакта. Поскольку после ЭПО обеспечивается большая площадь контактирования, то происходит перераспределение контактного давления с уменьшением его среднего значения и, следовательно, можно прогнозировать более

высокую износостойкость деталей прошедших электролитно-плазменную обработку.

В пятой главе диссертации дается описание и принцип работы разработанного и изготовленного лабораторного макета, позволяющего реализовать импульсный режим обработки в электролитной плазме. Прибор предназначен для питания гальванической ванны постоянным или импульсным током силой (0...15) А, при этом рабочее напряжение может ступенчато изменяться в пределах (55...385) В, и быть использовано как для изучения процесса ЭПО импульсными токами, так и для опытно-промышленной проверки способа на изделиях, площадь обработки которых не более (5...6) см². Конструктивно источник выполнен в виде двух отдельных блоков. В одном из них собран блок управления, в другом - силовой блок. Источник может работать в двух режимах: в режиме постоянного тока и режиме импульсного тока. Длительность импульса и паузы при работе в режиме импульсного тока могут изменяться в пределах (10...100) мс с дискретностью 10 мс.

Во втором разделе главы приводятся рекомендации по практическому применению полученных результатов.

В современной радио- и микроэлектронике, приборостроении и ряде других отраслей промышленности большую роль играют функциональные электрохимические покрытия. Одним из способов улучшения их качества является качественная предварительная подготовка поверхности перед нанесением покрытий. На латунные поверхности, подготовленные различными способами, был нанесен гальванический никель и исследованы такие характеристики покрытия как микротвердость, шероховатость, контактное сопротивление, объемный износ. Эксперименты показали, что величина микротвердости никелевых покрытий фактически не зависит от способа подготовки поверхности. Для поверхностей, предварительная подготовка которых проводилась химическим травлением, химическим и электрохимическим полированием значения шероховатости в 2...3 раза, а контактного сопротивления в 1,5...2 раза выше, чем после ЭПО и только после механического полирования эти значения ниже (таб.).

Результаты исследований износостойкости также показали, что для покрытий, осажденных на поверхности после ЭПО и механического полирования средняя величина износа примерно одинакова и меньше чем для других способов подготовки.

Улучшение характеристик никелевого покрытия после предварительной подготовки основания в электролитной плазме можно объяснить следующим. Для других типов обработки границы зерен представляют собой углубления типа "бороздок". Эти углубления являются своеобразными "карманами", где скапливаются загрязнения органического и неорганического происхождения и которые трудно

удаляются при последующей промывке. После нанесения покрытия оставшиеся загрязнения через микротрещины и поры выступают на поверхность, что негативным образом сказывается на величине контактного сопротивления. Так как после ЭПО на поверхности остается меньшее количество органических включений, то величина контактного сопротивления и основания, и нанесенного покрытия ниже, чем после других способов подготовки. Ввиду того, что гальванические покрытия повторяют рельеф основания, а после электролитно-плазменной обработки шероховатость поверхности ниже, чем после других способов обработки, то и для никелевого покрытия после ЭПО были получены меньшие значения шероховатости.

Таблица
Влияние способа подготовки латунных поверхностей на трибологические характеристики, шероховатость и контактное сопротивление никелевых покрытий

Способ подготовки поверхности	Количество Циклов испытаний, n	Дорожка трения		Объемный износ за цикл, $W \times 10^{-6}$, мм ³	R _s , мкм	R _z , мОм
		ширина, d, мкм	глубина, h, мкм			
Химическое травление	2300	592	8,77	24,81	0,86	4,96
Механическое полирование	2000	396	3,92	8,13	0,18	2,52
Химическое полирование	2000	460	5,29	13,38	0,87	4,12
Электрохимическое полирование	2000	450	5,07	12,53	0,46	3,78
ЭПО, I _{плот}	2000	362	3,28	6,52	0,33	3,64
ЭПО, I _{пл. q} = 4	2000	421	4,43	10,26	0,29	2,72
ЭПО, I _{пл. q} = 5	2000	375	3,52	7,25	0,26	2,44

Этим можно объяснить и тот факт, что никелевые покрытия, нанесенные на поверхности, подготовленные в электролитной плазме, меньше подвергнуты износу. Электролитно-плазменная обработка обеспечивает существенное увеличение фактической площади контакта, вследствие чего происходит перераспределение контактного давления по площади и уменьшение его среднего значения, что в конечном итоге обеспечивает более высокую износостойкость поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлен механизм воздействия плазмы на поверхность металла при обработке, определены ионный состав парогазовой оболочки и

элементный состав органических и неорганических загрязнений после обработки в различных технологических средах. Установлено, что в процессе ЭПО снижается количество технологических загрязнений в поверхностных слоях металлов, а глубина их проникновения составляет для стали – до 0,05 мкм, для латуни – 0,01 мкм [1, 3, 4, 7, 8].

2. Разработана модель теплового поля в электролитной плазме с учетом диффузионных и дрейфовых явлений на основании которой исследована динамика изменения температуры металлической поверхности и прианодной области при ЭПО и ее колебательный характер. Установлено значительное увеличение температуры (до 700⁰С) прианодной области в начальный период обработки. Разработаны программные средства для расчета локальной и средней температуры обрабатываемого изделия при ЭПО [7].

3. Разработана методика импульсного возбуждения плазмы в жидких электролитах с использованием которой разработан процесс модификации латунных поверхностей в электролитной плазме импульсными токами. Использование данной технологии позволяет за счет управления режимами и изменения микропрофиля повысить степень шероховатости поверхности до R_a 0,1...0,3, уменьшить величины контактного сопротивления до 3...4 МОм, объемного износа в 2- 3 раза, сократить энергопотребление и время обработки. Определены оптимальные режимы процесса [2, 4].

4. Установлены закономерности изменения свойств и параметров микропрофиля поверхностей материалов в зависимости от условий проведения ЭПО. Показана возможность формирования поверхностей материалов с шероховатостью R_a 0,1...0,2 для углеродистой стали и 0,2...0,3 для латуни и при этом величины объемного износа исследованных материалов уменьшаются в 2 – 3 раза [1, 2, 3, 6, 7, 8, 9].

5. Определены закономерности влияния процесса ЭПО на формирование приповерхностных слоев твердых тел, адгезионные и физико-механические свойства осажденных на них электрохимическим способом слоев никеля. Показано, что ЭПО улучшает адгезионные свойства поверхности, а для нанесенных на нее никелевых покрытий получены значения шероховатости R_a 0,26...0,29, контактного сопротивления – 2,4...3,3 МОм при сокращении количества технологических операций и вредного воздействия технологических сред на свойства покрытий [5, 9, 10].

6. Разработаны состав электролита из доступных компонентов (NaCl – (25...30) г/л, NH₄Cl – 2 г/л, остальное – вода), обладающий длительной работоспособностью и технологический процесс модификации поверхностей из углеродистых сталей в стационарной электролитной плазме ($U_{\text{раб}} = (160...320)$ В, $T_{\text{эл.}} = (60...90)^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{обп}} = (3...7)$ мин.) [1, 5, 6, 9, 10].

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

Статьи.

1. Влияние метода полирования стали на шероховатость и эксплуатационные свойства контактных поверхностей / А. А. Хмыль, А. П. Достанко, В. Г. Анисимович, С. А. Чижик // Трение и износ. - 1996. - Т. 17, № 4. - С. 491 - 496.

2. Влияние импульсного режима возбуждения электролитной плазмы на свойства обработанных поверхностей из латуни / В. Г. Анисимович, А. П. Достанко, А. А. Хмыль // Доклады Академии наук Беларуси. - 1998. - Т. 42, № 1. - С. 119 - 122.

3. Физико-механические свойства поверхности твердых тел, полученных электролитно-плазменной обработкой / А. А. Хмыль, В. Г. Анисимович, А. П. Достанко и др. // Весці Акадэміі навук Беларусі. - 1998. - № 3. - С. 69 - 74.

4. Исследование влияния различных методов обработки на тонкую структуру поверхности деталей / В. Г. Анисимович, А. А. Хмыль, А. П. Достанко, А. Е. Гитлевич // Электронная обработка материалов. - 1998. - № 5-6 (194). - С. 11 - 19.

5. Анисимович В. Г., Достанко А. П., Хмыль А. А. Влияние способа предварительной подготовки поверхности на качество никелевых покрытий // Доклады Национальной академии наук Беларуси. - 2000. - Т. 44, № 1. - С. 108 - 110.

Тезисы докладов на научных конференциях

6. Анисимович В. Г., Хмыль А. А., Резникова Л. Г. Влияние состава электролита при плазменно-электролитической обработке на качество поверхности // Тезисы докладов научной конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников, докторантов, аспирантов, студентов, посвященная 30-летию деятельности коллектива БГУИР, 15 - 18 февраля 1994 г. - Минск. - Ч. 1, 1994. - С. 81.

7. Анисимович В. Г., Хмыль А. А. Отделка поверхностей из конструкционных сталей в электролитной плазме // Отделочно-упрочняющая технология в машиностроении: Сборник тезисов докладов международной научно-технической конференции. - Минск. - Ч. 1, 1994. - С. 96 - 98.

8. Анисимович В. Г., Хмыль А. А. Влияние электролитно-плазменной обработки на микроструктуру обрабатываемых поверхностей. // Современные проблемы радиотехники, электроники и связи. Тезисы докладов научно-технической конференции к 100-летию радио, 4 - 5 мая 1995. - Мн.: Ротапринт БГУИР, 1995. - С. 292 - 293.

9. Анисимович В. Г., Резникова Л. Г. Влияние электролитно-плазменной подготовки поверхностей на прочность сцепления наносимых

никелевых покрытий. // Современные проблемы радиотехники, электроники и связи: Тезисы докладов научно-технической конференции к 100-летию радио, 4 - 5 мая 1995 г. - Мн.: Ротапринт БГУИР, 1995. - С. 271 - 272.

Патенты

10. Заявка на изобретение, МКИ⁶ С 25 D 5/34, С 25 D 5/40. Способ нанесения никелевых покрытий/ Анисимович В. Г., Хмыль А. А., Достанко А. П., Резникова Л. Г. - №2539А; Заявлено 14.11.1994; Опубл. 30.09.96, Бюл. №4. - Ч.1. - 1996// Изобретения. - 1996. - №4. - С.69. (положительное решение патентной экспертизы № 2539 от 12.04.1999).

Учебные издания

11. Плазменно-электролитическая отделка поверхности. Методическая разработка / В. Г. Анисимович, В. А. Емельянов, А. П. Достанко, А. А. Хмыль. - Мн.: Ротапринт НПО "Интеграл", 1995. - 39 с.

12. Лабораторный практикум по курсу "Оборудование эллипной обработки" для студентов специальности "Электронно-оптическое аппаратостроение" в 2-х частях, ч. 2/ С. В. Бордусов, А. А. Хмыль, В. Г. Анисимович, В. А. Бурский. - Мн.: БГУИР, - 1999. - 40 с. .



Библиотека БГУИР

РЭЗІЮМЭ

Анісімовіч Васілій Рыгоравіч

Мадыфікацыя паверхні металаў у электралітнай плазме.

Ключавыя словы: электралітная плазма, электралітна-плазмавая апрацоўка, шурпатасць, мікрацвердасць, мікраструктура, зносастойкасць, нагрэў, тэхналагічны працэс.

Аб'ектам даследавання з'яўляецца працэс электралітна-плазмавай апрацоўкі ў прымяненні да каразійна-трывалых і вугляродзістых сталей, латуні, электралітычных нікелевых пакрыццяў. Прадмет даследавання заканамернасці працякання электралітна-плазмавай апрацоўкі ў стацыянарным і імпульсным рэжымах у розных тэхналагічных асяроддзях.

Распрацавана мадэль цеплавога поля, агрыманага ў электралітнай плазме, у якой з выкарыстаннем метадаў тэрмадынамікі неабарачальных працэсаў і ўраўнення электрахімічнага поля без яўнага выдзялення іонных патокаў улічана ўзаемадзеянне катыонаў і аніонаў у сістэме з часткова дысацыраваным электралітам, на аснове якой даследавана дынаміка змянення тэмпературы металічнай паверхні, якая апрацоўвалася, а таксама прыаноднай вобласці і электраліта, устапоўлены хістальны характар змянення тэмпературы і яе значнае павелічэнне ў прыаноднай вобласці. Устаноўлены механізм уздзеяння электралітнай плазмы на паверхню метала ў час апрацоўкі, вызначаны іоны састаў парагазавай абалонкі і элэментны састаў тэхналагічных забруджванняў, паказана, што пранікненне прымесьяў у прыпаверхневы слой істотна наніжасца пры апрацоўцы ў электралітнай плазме за кошт стварэння лакальных высокатэмпературных зон.

Распрацаваны новы метады паліравання металаў у вадкіх электралітах, які выкарыстоўвае імпульснае ўзбуджэнне плазмы ў зоне апрацоўкі, што дазволіла кіраваць якаснымі характарыстыкамі вырабаў, якія апрацоўваюцца, за кошт дазіраванай падачы энергіі. Вызначаны заканамернасці змянення ўласцівасцей і характарыстык мікрапрофіля паверхняў матэрыялаў у залежнасці ад умоў правядзення электралітна-плазмавай апрацоўкі, на аснове якіх аптымізаваны параметры працэса.

Распрацаваны эфектыўны спосаб атрымання функцыянальных электрахімічных пакрыццяў, у якім падрыхтоўка паверхні металаў праводзіцца ў электралітнай плазме, праведзены даследаванні ўплыву рэжымаў апрацоўкі на фізіка-механічныя ўласцівасці нанесеных пленак. Дадзены рэкамендацыі па практычнаму прымяненню атрыманых рэзультатаў.

РЕЗЮМЕ

Анисимович Василий Григорьевич

Модификация поверхности металлов в электролитной плазме

Ключевые слова: электролитная плазма, электролитно-плазменная обработка, шероховатость, микротвердость, микроструктура, износостойкость, нагрев, технологический процесс.

Объектом исследования является процесс электролитно-плазменной обработки применительно к коррозионно-стойким и углеродистым сталям, латуни, электролитическим никелевым покрытиям. Предмет исследований закономерности протекания электролитно-плазменной обработки в стационарном и импульсном режимах в различных технологических средах.

Разработана модель теплового поля, образующегося в электролитной плазме, в которой с использованием методов термодинамики необратимых процессов и уравнения электромагнитного поля без явного выделения ионных потоков учтено взаимодействие катионов и анионов в системе с частично диссоциированным электролитом, на основании которой исследована динамика изменения температуры обрабатываемой металлической поверхности, прианодной области и электролита, установлен колебательный характер изменения температуры и ее значительное увеличение в прианодной области. Установлен механизм воздействия электролитной плазмы на поверхность металла при обработке, определен ионный состав парогазовой оболочки и элементный состав технологических загрязнений, показано, что проникновение примесей в приповерхностный слой существенно снижается при обработке в электролитной плазме из-за образования локальных высокотемпературных зон.

Разработан новый метод полирования металлов в жидких электролитах, использующий импульсное возбуждение плазмы в зоне обработки, что позволило управлять качественными характеристиками обрабатываемых изделий за счет дозированной подачи энергии. Определены закономерности изменения свойств и характеристик микропрофиля поверхностей материалов в зависимости от условий проведения электролитно-плазменной обработки, на основании которых оптимизированы параметры процесса.

Разработан эффективный способ получения функциональных электрохимических покрытий, в котором подготовка поверхности металлов проводится в электролитной плазме, проведены исследования влияния режимов обработки на физико-механические свойства наносимых пленок. Даны рекомендации по практическому применению полученных результатов.

RESUME

Anisimovich Vasily Grygorievich

Metal surface modification in electrolyte plasma.

Key words: electrolyte plasma, electrolyte-plasma treatment, roughness, microhardness, microstructure, wearproofness, heating, technological process.

The research object is electrolyte-plasma treatment process of the non-corrosion and carbonaceous steels, brass, electrolyte nickel coatings. The subject of research is regularities of electrolyte-plasma treatment processing at the stationary and pulse regimes in various technological environments.

There is worked out the model of heat field generating in electrolyte plasma in which with the thermodynamic irreversible processes methods use and electromagnetic field equation without explicit separation of ion streams was taken into account cations and anions interaction in the system with partially dissociated electrolyte. On the basis of this the temperature changing dynamics of processing metal surface, in-anode area and electrolyte was researched, the oscillating nature of temperature changing was determined and its sizeable increasing at in-anode area. The mechanism of electrolyte plasma influence on metal surface during its treatment was established, an ion composition of stem-to-gas covering and technological soiling element composition was determined. It is showed that admixtures penetration in surface layer essentially reduces at electrolyte plasma treatment because of local high-temperature areas generation. The new method of metal polishing in liquid electrolytes, using plasma pulse stimulation in the processing area was created. This allowed to control qualitative characteristics of processed product at the expense of dosed energy feeding. The regularities of changing the material's surfaces features and microprofile characteristics in depending on electrolyte-plasma treatment procedure conditions were determined on the basis of which the parameters of the process were optimised.

An effective method of the obtaining functional electrochemical coatings was developed at which metal surface preparation is carrying out in electrolyte plasma. The researches of treatment procedure influence on physics-mechanical features of depositing films were conducted. There are made the recommendations for practical application of obtained results.

АНИСИМОВИЧ
Василий Григорьевич

**МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ В
ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ПЛАЗМЕ**

Специальность 05.27.06 – “Технология полупроводников и
материалов электронной техники”

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Подписано в печать	29.04.2000.	Формат 60×84 1/16
Бумага писчая	Печать ризографическая	Усл. печ. л. 1,63.
Уч.-изд. л. 1,0.	Тираж 90 экз	Заказ 220.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
Отпечатано в БГУИР. Лицензия ЛП № 156
220027, Минск, ул. П. Бровки, 6