

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

## МАКРОРАСПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ АНОДНОГО ТРАВЛЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МАРКИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ САМОКЛЕЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАСОК В КАЧЕСТВЕ ТРАФАРЕТА

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

*\*\*Институт прикладной физики АН Молдовы,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

В [1] представлены результаты исследования локализации анодного травления алюминиевых сплавов в условиях электрохимического маркирования при использовании самоклеющихся полимерных масок в качестве трафарета. Такие маски значительно упрощают технологию маркирования, а использование в качестве электролита простого раствора поваренной соли (150 г/л NaCl) вместо обычно применяемых при химическом травлении концентрированных растворов кислот или FeCl<sub>3</sub> позволяет существенно снизить нагрузку на окружающую среду. Кроме того, состав образующихся покрывающих поверхностных слоев, формирующих информацию на поверхности металла, зависит от условий электрохимического травления [1, 2], что позволяет с помощью данной технологии защищать изделия при нанесении на них информации.

В [1–4] показано, что локализация травления зависит не только от вида обработки (постоянный или импульсный ток, анодно-катодная обработка), величин средних плотностей тока, но и от гидродинамических условий, поскольку последние определяют достижение критических условий ионного массопереноса в полости травления. Это подтверждается также результатами, полученными ранее для другого типа масок (тонкие фоторезистивные) и других материалов (сталь, сплавы Fe – Ni) [5, 6]. Именно условия ионного массопереноса в полости травления определяют достижение максимальной локализации при достижении анодных предельных токов растворения металла [5, 6]. Однако результаты, представленные в [1–4], получены на изолированных (одиночных) полостях травления, и их непосредственный перенос на большие макроскопически неоднородные поверхности, создаваемые маской и полостями травления, вряд ли возможен. Это потребовало постановки описываемого ниже экспериментального исследования, преследующего цель определения закономерностей макрораспределения скорости электрохимического травления макроскопически неоднородной поверхности, создаваемой из алюминиевого сплава (Al–Cu–Mn–Mg) в хлоридном растворе. Существенной особенностью данного исследования в сравнении, например, с [5–7] является использование толстых полимерных масок. Кажется очевидным, что толщина маски должна влиять не только на микро- и макрораспределение скорости травления, но и на условия ионного массопереноса в полости.

### **Методика эксперимента**

Макрораспределение скоростей травления определялось методом макроскопически неоднородного вращающегося дискового электрода (ВДЭ) из алюминиевого сплава Д1 (3,8–4,8% Cu, 0,4–0,8% Mn, 0,4–0,8% Mg, остальное – Al). Схема раскроя маски представлена на рис. 1. Используются ВДЭ (в варианте «утопленного» ВДЭ, см. рис. 2) различных размеров. В первом случае ( $R = 12$  мм) исследуемая поверхность состояла из 52 дисковых микроэлектродов ( $d \sim 2$  мм), а во втором ( $R = 25$  мм) – из 148 микроэлектродов тех же размеров. Остальная часть поверхности изолирована самоклеющейся маской толщиной  $\sim 90$  мкм. Расстояния между центрами микроэлектродов составили  $k = n = 2$  мм (см. рис. 1).

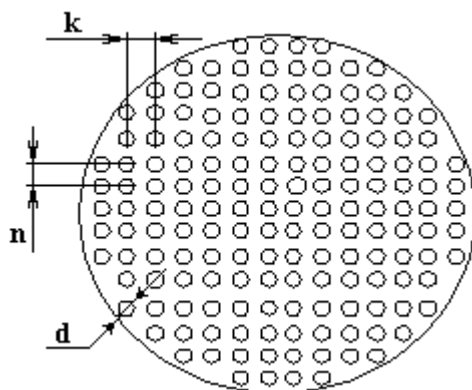


Рис. 1. Раскрой маски ВДЭ

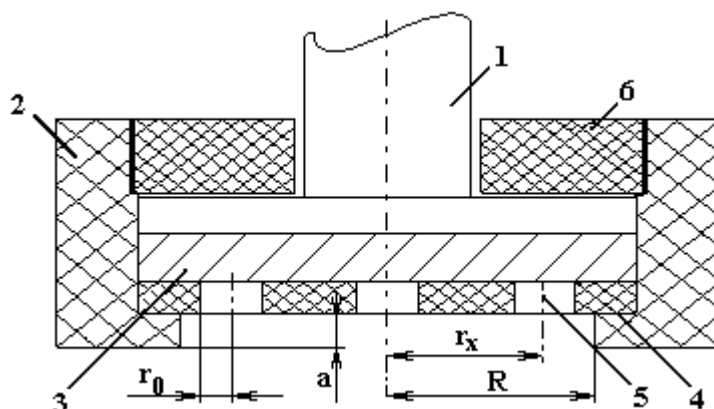


Рис. 2. Схема электродного узла: 1 – токоподвод; 2 – тефлоновая накидная гайка; 3 – дисковый электрод из сплава Д1; 4 – поливинилхлоридная маска; 5 – отверстия активной поверхности; 6 – тефлоновая втулка

Поскольку электродная система имела (по техническим соображениям крепления обрабатываемой поверхности в электродном узле) изолирующий буртик высотой  $a$  (см. рис. 2), ее можно рассматривать как «утопленный» ВДЭ [8, 9]. Высота буртика  $a$  составляла 1,3 мм для системы с 52 электродами и 1,7 мм для системы с 148 электродами. Как известно [7–9], первичное распределение тока на ВДЭ зависит от безразмерного симплекса  $a/R$ . Эта величина  $a/R = 0,07$  для 148-электродной системы и  $a/R = 0,10$  для 52-электродной. Значение  $l/r_0$  (отношение толщины маски к начальному радиусу полости травления) равнялось 0,09 для обоих типов электродов. В экспериментах использована постоянная скорость вращения ВДЭ ( $500 \text{ мин}^{-1}$ ,  $\omega = 52 \text{ с}^{-1}$ ,  $\omega$  – угловая частота вращения диска).

Использованы три вида обработки: постоянным током ( $i_{\text{cp}} = 0,21\text{--}3,9 \text{ А/см}^2$ ,  $i_{\text{cp}}$  – средняя плотность тока на общую площадь обрабатываемой поверхности), импульсным униполярным (рис. 3,а) со средними плотностями токов (рассчитываемыми на общую площадь обрабатываемой поверхности –  $0,21\text{--}3,9 \text{ А/см}^2$ ) и анодно-катодным ( $i_{\text{cp}} = 0,6 \text{ А/см}^2$ ) (см. рис. 3,б). Импульсную униполярную и анодно-катодную обработки осуществляли при  $\tau_p = \tau_n = \tau_p^c = 0,1 \text{ с}$ . Следовательно, скважность прохождения импульсов  $q$  постоянна и равна двум в двух исследованных импульсных режимах. Средняя анодная плотность тока при импульсной униполярной обработке рассчитывалась как  $i_{\text{cp}} = i_p/q$ , где  $i_p$  – плотность тока в импульсе, а при импульсной биполярной обработке как  $i_{\text{cp}} = (i_p^a \tau_p^a - i_p^c \tau_p^c) / (\tau_p^a + \tau_p^c)$ , где  $i_p^a, i_p^c, \tau_p^a, \tau_p^c$  – плотность анодного и катодного тока, длительности анодного и катодного импульсов соответственно. Соотношение зарядов в анодном и катодном импульсах при анодно-катодной обработке равно десяти. Травление проводилось в растворе NaCl (150 г/л) при постоянной плотности пропущенного заряда (средней плотности заряда), равной  $400 \text{ Кл/см}^2$ .

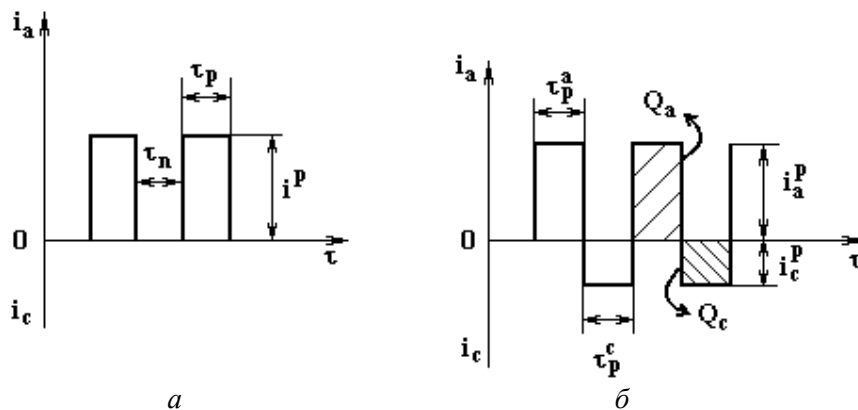


Рис. 3. Виды импульсного тока, использованного в работе

Макрораспределение скоростей обработки исследовалось в двух направлениях: травление в нормальном направлении  $h$  и подтравливание под изоляцию  $\Delta$  (см. рис. 4). При определении макро-

распределения важными являются средние величины. В настоящем исследовании (так же, как и в [6, 7]) в качестве средней глубины травления  $h_{\text{ср}}$  использовали глубину травления, достигаемую при  $r_x/R \sim 0,8$ , так как именно в этой точке достигается средняя плотность тока в условиях его первичного распределения [7–9]. Величина  $h_{\text{ср}}$  представляла собой среднюю величину глубины травления при  $r_x/R = 0,8$ , полученную при серии измерений в различных точках поверхности диска. Аналогичным образом определялась величина  $\Delta_{\text{ср}}$  (средняя величина подтравливания под изоляцией). Значения локальных величин также представляли собой средние значения измеренных величин в различных точках поверхности при конкретном значении  $r_x$  и обозначались как  $\bar{h}$  и  $\bar{\Delta}$  соответственно.

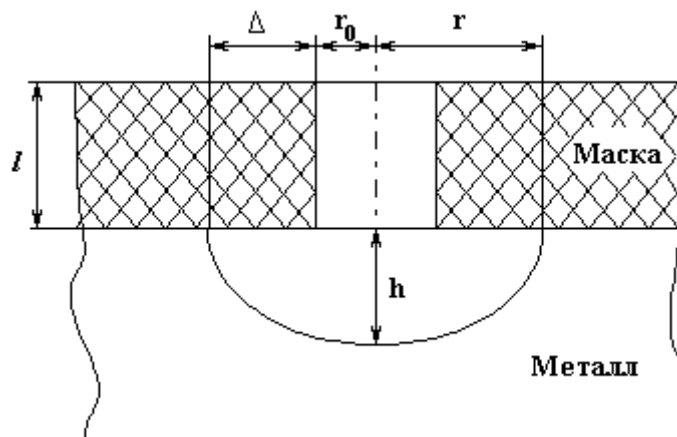


Рис. 4. Схема формирования полости травления и условные обозначения

Показателем локализации служил фактор травления EF – отношение глубины травления к подтравливанию под изоляцией  $\Delta$  (см. рис. 4).

#### Результаты и их осуждение

*Влияние плотности тока на среднюю глубину и подтравливание под изоляцией.* При заданной скорости вращения диска ( $500 \text{ мин}^{-1}$ ) и постоянной величине плотности пропущенного заряда ( $400 \text{ Кл/см}^2$ ) глубина травления и подтравливание под изоляцией существенно зависят от плотности тока (см. рис. 5, 6). В определенной области плотности тока наблюдается резкий рост этих величин. Существенным является тот факт, что скачок скорости травления имеет место не только для травления в нормальном направлении, но и для подтравливания. Это отличает данные настоящей работы от полученных в случае других электрохимических систем [6], но качественно согласуется с результатами, полученными в [4] для системы алюминиевый сплав–раствор NaCl при наличии изолирующей маски исследуемого типа.

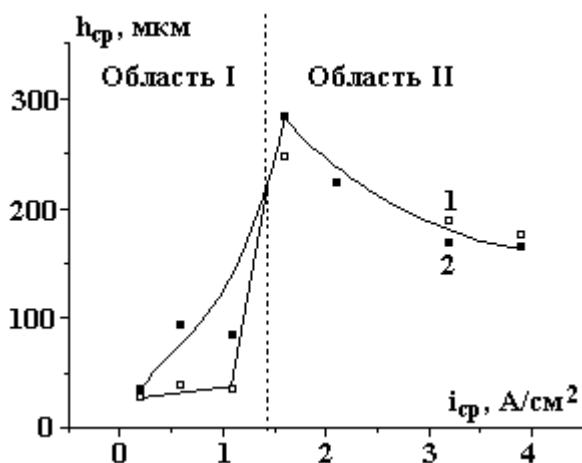


Рис. 5. Зависимость средней глубины травления от средней плотности тока при  $Q = 400 \text{ Кл/см}^2$ : 1 – постоянный; 2 – импульсный ток

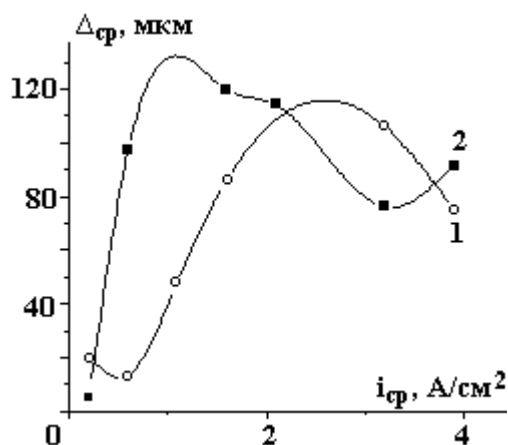


Рис. 6. Зависимость средней величины подтравливания под изоляцию от средней плотности тока: 1 – постоянный; 2 – импульсный ток

Необходимо отметить, что вид обработки (постоянный ток, импульсные режимы) при  $Q = \text{const}$  существенно влияет на скорость растворения и те критические значения плотностей тока,

при которых наблюдается описанный скачок скорости растворения. Так, для скорости травления в нормальном направлении наблюдается увеличение глубины травления в области низких плотностей тока при переходе от постоянного тока к импульсным режимам (см. табл. 1 и рис. 5), но подобное влияние отсутствует в области высоких плотностей тока (см. рис. 5). Скачок скорости подтравливания происходит при более низких плотностях тока в импульсных условиях (рис. 6).

В [4] показано, что резкий скачок скорости растворения определяется условиями ионного массопереноса травления в полости, а именно наличием анодных предельных диффузионных токов, при которых достигается концентрация насыщения продуктов растворения на границе металл–электролит. Однако сравнение критических значений плотностей тока перехода к контролю электрохимического процесса скоростью ионного транспорта показало, что они ниже рассчитанных для гладкого ВДЭ [4] (в варианте, использованном в [4] для гладкого ВДЭ с эксцентриситетом).

Таблица 1. Зависимость средней глубины травления от вида обработки при  $Q = 400 \text{ Кл/см}^2$  и средней плотности тока  $0,6 \text{ А/см}^2$

№ п/п	Вид обработки	$h_{\text{ср}}$ , мкм
1	Постоянный ток	39
2	Импульсный униполярный ток	93
3	Анодно–катодная обработка	158

Обсуждение результатов настоящего эксперимента целесообразно проводить, обозначив области использованных плотностей тока как I и II: при  $i < i_{\text{кр}}$  ( $i_{\text{кр}}$  – критическая плотность тока резкого увеличения скорости растворения в нормальном направлении, далее будем обозначать ее как область I) и при  $i > i_{\text{кр}}$  (область II) (см. рис. 5). Ниже приводится количественная оценка наблюдаемых значений  $i_{\text{кр}}$  в зависимости от гидродинамических условий и толщины маски.

*Влияние условий ионного массопереноса на критическую плотность тока изменения скорости растворения в нормальном направлении.* Согласно [10], предельный диффузионный ток достижения концентрации насыщения при анодном растворении Al и его сплавов на гладком ВДЭ в хлоридных растворах должен наблюдаться при плотности тока  $3 \text{ А/см}^2$ , при использованной в работе скорости вращения ВДЭ ( $500 \text{ мин}^{-1}$ ) и концентрации NaCl ( $150 \text{ г/л}$ ). Критическая плотность тока  $i_{\text{кр}}$  перехода из области травления I в область II имеет место при  $i = 1,6 \text{ А/см}^2$  (см. рис. 5), что существенно ниже. Одной из причин подобного снижения может быть тот факт, что толщина пленки  $l$  существенно превышает толщину диффузионного пограничного слоя для гладкого ВДЭ.

Согласно [11], толщина гидродинамического пограничного слоя  $\delta_0$  для ВДЭ определяется следующим выражением:

$$\delta_0 = 3,6 \sqrt{\frac{\nu}{\omega}}, \quad (1)$$

где  $\nu$  – кинематическая вязкость раствора, а толщина диффузионного пограничного слоя  $\delta_d$  может быть оценена по уравнению

$$\delta_d / \delta_0 \approx 0,45 (D/\nu)^{\frac{1}{3}}, \quad (2)$$

$D$  – коэффициент диффузии продукта растворения.

Используя стандартные значения для  $\nu$  ( $10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ ) и  $D$  ( $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ), получаем оценки для величин  $\delta_d$  в настоящем эксперименте и в [4] (для ВДЭ с эксцентриситетом, соотношение соответствующих значений толщины диффузионных слоев определяется выражением [12]  $\delta_d = 1,42 \delta_d^{\text{эксц}}$ , где  $\delta_d^{\text{эксц}}$  – толщина диффузионного слоя для ВДЭ с эксцентриситетом, использованного в [4]). Рассчитанные значения  $\delta_d$  и толщины использованных масок приведены в табл. 2. Там же даны значения  $\delta_d$  для ВДЭ в экспериментах с более тонкими масками ( $\sim 5 \text{ мкм}$ ), в которых не наблюдалось снижения критической плотности тока перехода к контролю скорости процесса скоростью ионного массопереноса по сравнению с рассчитанной для гладкого ВДЭ [5].

Как следует из полученных данных, в условиях эксперимента и [4] наблюдается существенное превышение толщины маски в сравнении с  $\delta_d$  (см. табл. 2) в отличие от результатов [5], при которых маска «утоплена» внутри диффузионного пограничного слоя. Зависимость  $i_{\text{кр}}/i_{\text{пр}}^0$  от  $l/\delta_d$  ( $i_{\text{пр}}^0$  – плотность предельного диффузионного тока анодного растворения Al для «гладкого» дискового электрода) представлена на рис. 7. Видно, что скорость ионного транспорта существенно снижается с

увеличением  $l/\delta_d$ , а следовательно, можно считать установленным, что наблюдаемые переходы из области I в область II определяются скоростью ионного транспорта, который уменьшается в той степени, в которой толщина изолирующей пленки превышает толщину диффузионного пограничного слоя, рассчитанную для «гладкого» дискового электрода.

Таблица 2. Влияние толщины пленки на скорость ионного массопереноса на ВДЭ

№ п/п	$n$ , мин <sup>-1</sup>	$\delta_0$ , мкм	$\delta_d$ , мкм	$l/\delta_0$	$l/\delta_d$	$i_{кр}/i_{пр}^0$
1	ВДЭ $l = 5$ мкм [5]					
	1000	360	16	0,014	0,3	1,0
2	ВДЭ с эксцентриситетом $l = 50$ мкм [4]					
	500	500	23	0,10	2,2	0,76
	1000	360	16	0,14	3,1	0,70
	1500	290	13	0,17	3,8	0,66
3	ВДЭ $l = 90$ мкм					
	500	500	23	0,18	3,9	0,53

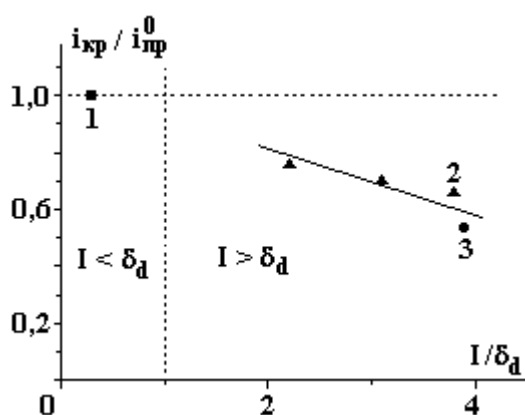


Рис. 7. Влияние толщины маски на скорость ионного массопереноса, определяющего переход из области I в область II.  $i_{кр}/i_{пр}^0$  – отношение критической плотности тока перехода (максимальной скорости травления при  $Q = const$ ) к предельному диффузионному току анодного растворения в NaCl: для Fe и тонкой маски [5] (1), Al сплава и маски толщиной 50 мкм для ВДЭ с эксцентриситетом [4](2), Al сплава и маски толщиной 90 мкм для ВДЭ (3)

Макрораспределение скоростей травления. Макрораспределение скоростей травления сравнивали с рассчитанным первичным распределением тока для дискового электрода. Первичное распределение тока для «гладкого» ВДЭ примет вид [13]:

$$i/i_{cp} = 0,5 \left[ 1 - (r_x/R)^2 \right]^{-0,5} \quad (3)$$

В случае «утопленного» ВДЭ, то есть при наличии конечной величины  $a/R$ , оно отличается от рассчитанного по (3). На рис. 8, 9 и 12 приведены расчетные распределения как для гладкого ВДЭ, так и «утопленного» (кривые 2 и 1 соответственно) для значений  $a/R$ , использованных в работе.

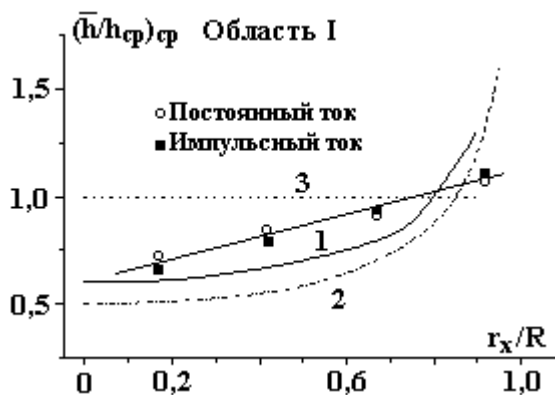


Рис. 8. Распределение средних глубин травления для области I ( $i_{cp} = 0,21-1,1$  А/см<sup>2</sup>). 1, 2 – первичное распределение тока для гладкого «утопленного» ВДЭ при  $a/R = 0,10$  (1) и гладкого «копланарного» ВДЭ (2); 3 – однородное распределение

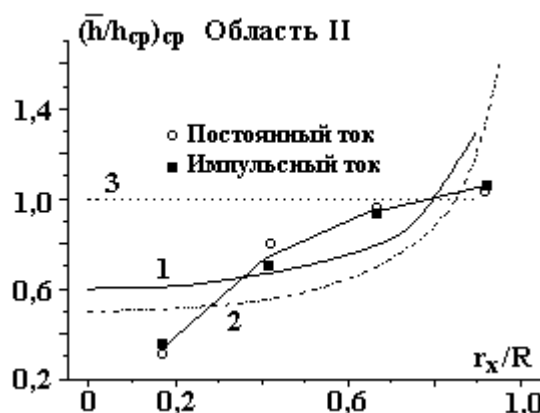


Рис. 9. Распределение средних глубин травления для области II ( $i_{cp} = 1,6-3,9$  А/см<sup>2</sup>). 1, 2 – первичное распределение тока для гладкого «утопленного» ВДЭ при  $a/R = 0,10$  (1) и гладкого «копланарного» ВДЭ (2); 3 – однородное распределение

Отмечено (см. рис. 8), что для области I наблюдаемое распределение существенно более однородно, чем рассчитанное для условий первичного тока. Причем использование импульсного униполярного тока практически не влияет на распределение по сравнению с постоянным током. (Данные, приведенные на рис. 8–11, представлены в виде зависимостей  $(\bar{h}/h_{cp})_{cp}$  и  $(\bar{\Delta}/\Delta_{cp})_{cp}$  от  $r_x/R$ , что соответствует усреднению полученных величин по различным плотностям тока). В [7] получены аналогичные зависимости для анодного травления стали в хлоридных растворах для тонких масок, которые показали точное соответствие распределения скоростей травления в нормальном направлении первичному распределению независимо от условий растворения в микрополости (контроль растворения скоростью ионного массопереноса или отсутствие такового). Более однородное распределение в условиях настоящего эксперимента свидетельствует о том, что толстая маска выравнивает распределение тока.

В отличие от этого растворение в области II приводит к существенной неоднородности, значительно превышающей неоднородность, наблюдаемую в условиях первичного распределения тока (см. рис. 9).

Распределение подтравливания под изоляцией для области I является практически однородным по всей поверхности диска (см. рис. 10), что в сочетании с данными, приведенными на рис. 8, является крайне важным для соблюдения однородности условий электрохимического травления на больших поверхностях.

Однако растворение в области II приводит не только к неоднородности травления в нормальном направлении (см. рис. 9), но и неоднородности скоростей подтравливания, причем в этом случае наблюдаемая неоднородность зависит от плотности тока (см. рис. 11).

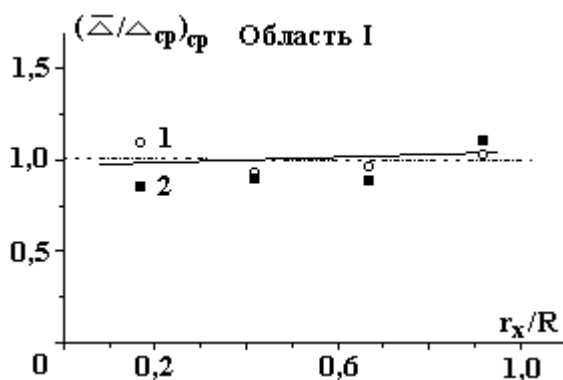


Рис. 10. Распределение подтравливания под изоляцией для области I ( $i_{cp} = 0,21-1,1 \text{ A/cm}^2$ ): 1 – постоянный; 2 – импульсный ток

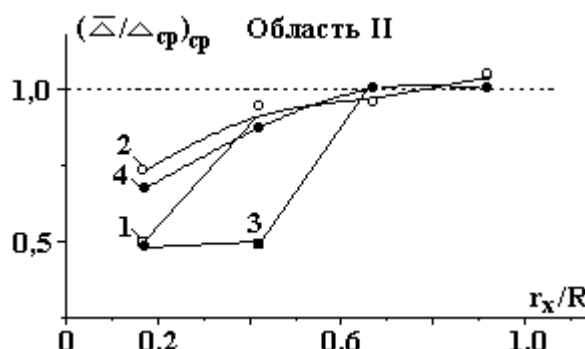


Рис. 11. Распределение подтравливания под изоляцией для области II ( $i_{cp} = 1,6-3,9 \text{ A/cm}^2$ ). Постоянный ток,  $\text{A/cm}^2$ : 1 – 1,6; 2 – 2,1–3,9; импульсный ток,  $\text{A/cm}^2$ : 3 – 1,6; 4 – 2,1–3,9

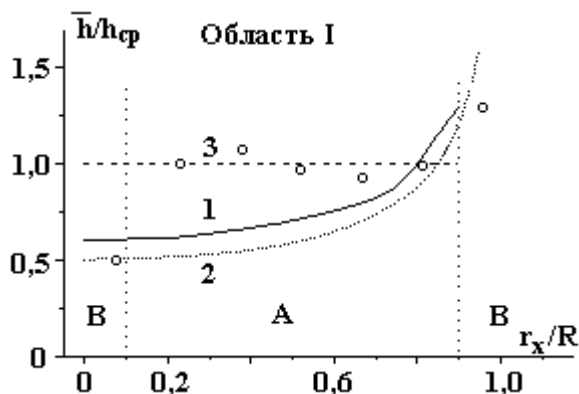


Рис. 12. Распределение средних глубин травления при анодно-катодной обработке (область I –  $0,6 \text{ A/cm}^2$ ): 1, 2 – первичное распределение тока для гладкого «утопленного» ВДЭ при  $a/R = 0,10$  (1) и гладкого «копланарного» ВДЭ (2); 3 – однородное распределение

Особый случай макрораспределения наблюдается в условиях импульсной анодно-катодной обработки при соотношении величин пропущенного заряда в анодном и катодном импульсах, равном 10 (см. рис. 12). В этом случае не только увеличивается скорость травления в нормальном направлении при одинаковых средних плотностях тока и величинах пропущенного заряда, но и практически на всей обрабатываемой поверхности наблюдается с погрешностью, не превышающей 8% от средней величины, абсолютно равномерное распределение скоростей травления в нормальном направлении (см. рис. 12, область А). Исключение составляет область «краевых эффектов» (область В, наблюдает-

ся при очень высоких и низких токах первичного распределения). Оценка площади поверхности, соответствующей области В, показывает, что последняя не превышает ~ 18% общей площади поверхности. Таким образом, использование импульсной анодно-катодной обработки при средних плотностях тока, соответствующих области I, то есть при  $i_{cp} < i_{кр}$ , позволяет на значительной части поверхности получить абсолютно равномерное распределение скоростей травления.

*Локализация травления.* Средние значения фактора травления EF, характеризующие локализацию обработки маской, представлены на рис. 13 и 14, а также в табл. 3.

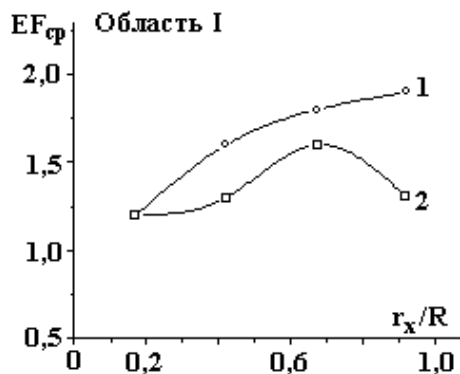


Рис. 13. Распределение средних значений EF для области I ( $i_{cp} = 0,21-1,1 \text{ A/cm}^2$ ): 1 – постоянный; 2 – импульсный ток

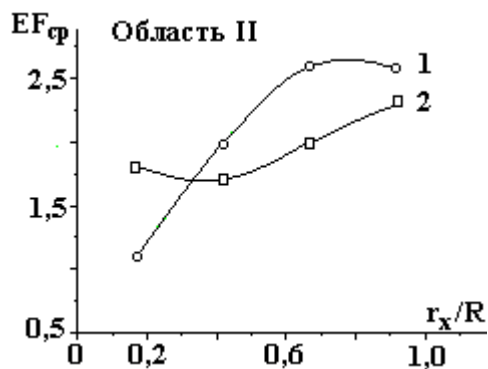


Рис. 14. Распределение средних значений EF для области II ( $i_{cp} = 1,6-3,9 \text{ A/cm}^2$ ): 1 – постоянный; 2 – импульсный ток

Таблица 3. Зависимость средних значений EF при  $Q = 400 \text{ Кл/см}^2$  от вида обработки

№ п/п	Вид обработки	Область обработки	EF
1	Постоянный ток	I	1,2 – 1,9
		II	1,1 – 2,6
2	Импульсный униполярный ток	I	1,2 – 1,6
		II	1,7 – 2,3
3	Анодно-катодная обработка	I	$3,8 \pm 0,5$

Следует отметить ряд особенностей полученных зависимостей.

1. При обработке постоянным током и в областях I и II имеет место рост локализации в направлении увеличения плотности тока (то есть при увеличении значений  $r_x/R$ , от центра к периферии диска), что кажется вполне закономерным, поскольку скорость травления в этом направлении для области I растет (см. рис. 8), а скорость подтравливания практически не изменяется (см. рис. 10). Что касается области II, то повышение локализации наблюдается и в этом случае, но существенная неоднородность макрораспределения не позволяет рассматривать соответствующие режимы в качестве приемлемых в реальном технологическом процессе.

2. Наблюдаемые значения EF несколько выше, чем для аналогичных гидродинамических условий при использовании тонких фоторезистивных масок [7] и существенно ниже, чем полученные в [1] для других гидродинамических условий. В связи с этим следует обратить внимание на результаты работы [4], в которой показано, что в одних и тех же гидродинамических условиях EF снижается при увеличении скорости перемешивания.

3. Локализация существенно возрастает при переходе к импульсной анодно-катодной обработке, что согласуется с выводами, полученными в [1, 3].

Из приведенного анализа следует, что толстые маски обеспечивают повышение локализации травления в сравнении с тонкими, а максимальная локализация наблюдается для условий импульсной анодно-катодной обработки, что подтверждает не только ранее полученные данные для рассматриваемой электрохимической системы (Al сплав-толстые маски), но и для других условий обработки (сталь, сплав инвар – тонкие маски) [6, 14].

#### Заключение

Представленные в работе результаты экспериментального моделирования макрораспределения скоростей электрохимической обработки в контролируемых гидродинамических условиях (макроскопически неоднородный вращающийся дисковый электрод из алюминиевого сплава Д1, частично изолированный толстой (~ 90 мкм) маской, аноднорастворяющийся в растворе NaCl (150 г/л))

показали, что переход при достаточно высоких плотностях тока, зависящих от гидродинамических режимов обработки (при  $i_{\text{ср}} > i_{\text{кр}} = f(\omega)$ ), к контролю скорости электрохимического процесса скоростью ионного транспорта кардинально меняет тип макрораспределения скоростей травления. Если при  $i_{\text{ср}} < i_{\text{кр}}$  толстая маска выравнивает распределение скоростей травления в сравнении с первичным распределением тока, то при  $i_{\text{ср}} > i_{\text{кр}}$  возникает макронеоднородность, существенно превышающая неоднородность при первичном распределении тока. Показано, что в тех случаях, когда толщина маски  $l$  превышает толщину диффузионного пограничного слоя  $\delta_d$ , наблюдается уменьшение скорости ионного массопереноса в полости растворения, увеличивающееся с ростом отношения  $l/\delta_d$ , что изменяет условия ионного транспорта по сравнению с гладкой поверхностью вращающегося диска, а следовательно, сдвигает область  $i_{\text{ср}} < i_{\text{кр}}$  в сторону меньших плотностей тока по сравнению с рассчитанным для растворения без маски.

Наблюдаемые особенности анодного растворения при наличии толстой маски существенно отличаются от описанных в работах [5–7] для макроскопически неоднородного ВДЭ с тонкой фоторезистивной маской при растворении стали и сплава инвар (Fe–Ni) в хлоридных растворах, в которых показано, что переход к контролю микрорастворения ионным транспортом практически не сказывался на макрораспределении скоростей травления, а макрораспределение в точности соответствовало условиям первичного распределения тока независимо от типа микрорастворения в полости травления. Кажется очевидным, что наблюдаемые различия обусловлены не только толщиной маски, но и особенностями анодного растворения при высоких плотностях тока (при  $i_{\text{ср}} > i_{\text{кр}}$ ).

Если при анодном растворении Fe и Ni в хлоридах достижение условий солевой пассивности (анодных предельных токов диффузионной природы) приводит к снижению выхода по току растворения вследствие образования поверхностных покрывающих слоев из оксидов высшей степени окисления [15], то в случае растворения алюминиевых сплавов происходит его увеличение, поскольку в процессе растворения наблюдаются разрушение покрывающих сплав оксидных слоев и характерное для алюминия и его сплавов аномальное анодное растворение с эффективной валентностью ( $n_{\text{эф}}$ ), меньшей трех [16]. Именно по этой причине средняя скорость травления в нормальном направлении увеличивается на порядок при переходе к  $i_{\text{кр}}$  в отличие от растворения стали (см. рис. б). В пользу этой гипотезы свидетельствует и тот факт, что использование импульсной анодно-катодной обработки, то есть периодическое восстановление оксидных слоев при  $i < i_{\text{кр}}$ , в несколько раз увеличивает скорость травления в нормальном направлении при одной и той же средней плотности тока и равных величинах пропущенного заряда по сравнению с постоянным током (см. табл. 1).

Для различных систем металл–электролит показано [17], что достижение анодных предельных токов растворения приводит к возникновению термокинетической неустойчивости (“теплового взрыва”) [18], что в свою очередь может создавать условия не только разрушения покрывающих оксидных слоев и применительно к растворению алюминиевых сплавов обеспечивать растворение с  $n_{\text{эф}} < 3$ , но и приводить к мощной локализации анодного процесса [17]. Кажется очевидным, что именно такие условия создаются в описанных экспериментах при  $i_{\text{ср}} > i_{\text{кр}}$ .

Что касается технических приложений наблюдаемых эффектов, то из представленных результатов следует необходимость использования для обеспечения равномерности макрораспределения скоростей обработки режимов при  $i_{\text{ср}} < i_{\text{кр}}$ . Это при заданном составе электролита, его концентрации определяет и гидродинамические условия, и соответствующие значения задаваемой плотности тока. Использование импульсной анодно-катодной обработки (при  $i_{\text{ср}} < i_{\text{кр}}$ ) обеспечивает не только наивысшую локализацию процесса при существенно более высокой (в несколько раз) скорости травления по сравнению с использованием постоянного тока той же плотности, но и максимальную однородность микрорастворения на значительной части обрабатываемой поверхности.

Авторы выражают признательность студенту V курса ПГУ им. Т.Г. Шевченко А.С. Рошкова-ну за помощь при выполнении экспериментальной части исследования.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Володина Г.Ф., Звонкий В.Г., Зувев А.А., Магурян И.И., Редкозубова О.О., Яхова Е.А., Дикусар А.И. Локализация анодного травления толстыми полимерными масками и состав поверхностных слоев при электрохимическом маркировании деталей из алюминиевых сплавов // Электронная обработка материалов. 2005. № 2. С. 4–10.
2. *Cerere de brevet de invenție*. MD. Nr. dep. a 2003 0290. Data depozit 2003 – 12–16. Cl. Int.7 1325H7/00H05K3/18. Metode de identificarea a produselor din aliaje de aluminiu // Dicusar A., Volodina G., Redcozubova O., Dudin T., Yahova E., Zvonkii V., Zuev A.



3. Звонкий В.Г., Дикусар А.И. Электрохимическое маркирование деталей из алюминиевых сплавов с использованием поливинилхлоридных масок в качестве трафарета // *Металлообработка*. 2005. № 1. С. 12–16.
4. Яковец И.В., Звонкий В.Г., Редкозубова О.О., Дикусар А.И. Определение степени локализации электрохимического процесса при анодном травлении частично изолированной поверхности в контролируемых гидродинамических условиях // *Электронная обработка материалов*. 2005. № 3. С. 4–10.
5. Дикусар А.И., Редкозубова О.О., Ющенко С.П., Криксунов Л.Б., Харрис Д. Роль гидродинамических условий в распределении скоростей анодного растворения на участках травления полости при электрохимической микрообработке частично изолированной поверхности // *Электрохимия*. 2003. Т. 39. № 10. С. 1201.
6. Редкозубова О.О. Импульсное анодное растворение макроскопически неоднородной поверхности с искусственной изоляцией: Автореф. дисс. докт. хим. наук. Кишинев, 2004.
7. Дикусар А.И., Редкозубова О.О., Ющенко С.П., Криксунов Л.Б., Харрис Д. Макрораспределение скорости анодного растворения на вращающемся дисковом электроде с частично изолированной поверхностью // *Электрохимия*. 2003. Т. 39. № 10. С. 1269.
8. West A.C., Newman J. Current Distributions on Recessed Electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 1991. Vol. 138. Nr. 6. P. 1620.
9. Dinan T.E., Matlosz M., Landolt D. Experimental Investigation of the Current Distribution on a Recessed Disk Electrode // *J. Electrochem. Soc.* 1991. Vol. 138. Nr. 10. P. 2947.
10. Нечаев А.В., Левин А.И. Анодное поведение алюминия в процессе электрохимической размерной обработки // *Электрохимическая размерная обработка металлов*. Кишинев, 1974.
11. Плесков Ю.В., Филиновский В. Ю. Вращающийся дисковый электрод М.-Л., 1972.
12. Mohr C.M. Jr., Newman J. Mass Transfer to an Eccentric Rotating Disk Electrode // *J. Electrochem. Soc.* 1975. Vol. 122. Nr. 7. P. 928.
13. Гамбург Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М., 1997.
14. Dikusar A.I., Yuschenko S.P., Redcozubova O.O., Kriksunov L.B., Harris D. Pulse Anodic Dissolution of Macroscopically Non-uniform Surface in Presence of Photoresist Mask // 53<sup>rd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE) "Electrochemistry in Molecular and Microscopic Dimensions". Düsseldorf. September 15–20, 2002. Book of Abstracts. P. 213.
15. Зайдман Г.Н., Петров Ю.Н. Формообразование при электрохимической размерной обработке металлов. Кишинев, 1990.
16. Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М. Аномальные явления при растворении металлов // *Итоги науки и техники. Электрохимия*. 7. М., 1971. С. 5–64.
17. Дикусар А.П., Энгельгардт Г.Р., Молин А.Н. Термокинетические явления при высокоскоростных анодных процессах. Кишинев, 1989.
18. Engelgardt G.R., Dikusar A.I. Thermokinetic Instability of Electrode Processes // *J. Electroanal. Chem.* 1986. V. 207. Nr. 1. P. 1–23.

*Поступила 22.06.05*

### Summary

The experimental modelling of macro-distribution of etching rates (in normal direction and in the area of undercutting) has been conducted by using anodic dissolution of macroscopically non-uniform rotating disk electrode from aluminium alloy D1 (Ag – Cu – Mn) partially insulated by thick self-sticky polyvinylchloride mask in NaCl solution (150 g/L) under direct current, pulse unipolar and bipolar (anodic-cathodic machining) current as an example. We demonstrate that under conditions, when ion-transfer rate controls dissolution rate (at high current densities  $i_{\text{avg}} > i_{\text{cr}}$ ), macro-distribution cardinally changes. In this case we observe significant non-uniformity of macro-dissolution, which exceeds non-uniformity of primary current distribution on a uniform disk electrode. On the contrary, under  $i_{\text{avg}} < i_{\text{cr}}$  conditions a thick mask provides more uniform macro-distribution (in comparison with primary distribution). We demonstrate that under conditions of  $i_{\text{avg}} < i_{\text{cr}}$  and using pulse anodic-cathodic machining ( $\tau_a = \tau_c = 0.1$  s,  $Q_a/Q_c = 10$ , where  $\tau_a$ ,  $\tau_c$ ,  $Q_a$ ,  $Q_c$  – duration of anodic and cathodic pulses, and charge densities in anodic and cathodic pulses, correspondingly) maximum localization of anodic etching in micro-cavity ( $EF = 3.8 \pm 0.5$ ;  $EF$  – etch factor: a ratio of etch depth to undercutting) is observed at maximum machining rate (which is several times higher than etching rate under direct current at the same average current density and the same value of passed charge) and maximum uniformity of macro-distribution of machining rates on considerable area ( $\sim 82\%$ ) of machining surface.