

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ НА ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЮ МЕДИ В ПОЛЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В.В.Война¹⁾, С.В.Злоцкий¹⁾, А.М.Колодинский¹⁾, Э.П.Колошкин²⁾

¹⁾Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, 230023 г.Гродно, ул. Э.Ожешко, 22. Тел.: +375-152-721508, факс: +375-152-448461.

²⁾НПО «Интеграл», г.Минск, Беларусь

Изучено влияние УДА на структуру, морфологию поверхности и микротвердость электролитического осадка меди, образовавшегося в поле рентгеновского излучения. Показано, что УДА оказывают ориентирующее действие на структуру кристаллизующихся пленок меди. Установлено, что УДА и влияние рентгеновского излучения приводит к изменению структуры и микротвердости катодных осадков.

Введение

В последнее время усилился интерес к фазовым переходам под действием ионизирующих излучений и в частности на процессы электрокристаллизации металлов. Известно, что ультрадисперсные алмазы (УДА) приводят к изменению структуры и физических свойств электролитических покрытий [1]. Поэтому механизм формирования электролитического покрытия из электролита, содержащего взвешенные частицы (УДА) в поле рентгеновского излучения представляет большой научный и практический интерес.

I. Экспериментальная часть

Для исследования влияния рентгеновского излучения на процессы электрокристаллизации меди была разработана методика проведения экспериментов. Медь осаждалась из серноокислого электролита меднения. Электролиз проводился в гальваностатическом режиме. Покрываемая поверхность составляла 300 мм². Одна из кювет подвергалась облучению, вторая оставалась контрольной, все прочие условия в кюветах были одинаковы. В качестве источника рентгеновского излучения использовалась установка УРС-1.0 с рентгеновской трубкой 0,8 БСВ2-Си. Использовалось нефльтрованное рентгеновское излучение. В качестве модификатора медной матрицы использовали УДА.

Были получены медные электролитические покрытия при следующих условиях:

1. Не модифицированные без облучения в процессе электролиза и в поле рентгеновского излучения при 39, 47, 55 кВ на рентгеновской трубке с медным анодом и токах трубки 5, 10 и 15 мА. Плотность тока при электролизе во всех случаях составляла 1 А/дм². Электроосаждение меди длилось в течение полутора часов для достижения определенной толщины.
2. С модификатором без излучения в процессе электролиза и в поле рентгеновского излучения при 39 и 55 кВ на рентгеновской трубке с медным анодом и током трубки 5 мА и 15 мА соответственно. Плотность тока составляла 3 А/дм². Процесс электролиза длился в течении полутора часов. Концентрация модификатора составляла 0,1 г/л.
3. С модификатором без излучения. Плотность тока составляла 1,5; 3 и 6 А/дм². Концентрация модификатора составляла 0,1; 0,05 г/л.

Морфологию поверхности катодных осадков изучали с помощью оптического микроскопа EPIGNST-2 (×500), микротвердость измерялась на приборе ПМТ-3. Исследования структуры покрытий, полученных с добавкой модификатора и без проводились на дифрактометре ДРОН-2.

II. Результаты и их обсуждение

Результаты рентгенографических исследований для модифицированных образцов приведены в табл. 1–3.

Результаты измерений микротвердости электролитических покрытий без модификатора и модифицированных покрытий в поле рентгеновского излучения приведены в табл. 4 и в табл. 5 соответственно, модифицированных покрытий без излучения в табл. 6.

Установлено, что микроструктура пленок меди выращенных при электролитическом осаждении, существенно зависит от состава электролита и плотности тока электролиза. Пленки меди, выращенные из исходного электролита без добавления УДА, имели мелкодисперсную структуру (рис. 1) с размером зерен до 0,3 мкм.

Анализ рентгенограмм, полученных с тех же образцов (табл. 1 – 3), образовавшихся при различных плотностях тока, показал, что пленка является поликристаллической медью без видимого присутствия значительного количества посторонних примесей или химических соединений.

Необходимо отметить следующие характерные особенности рентгенограмм. Соотношение между интенсивностями дифракционных линий соответствует чистой поликристаллической меди (см. табл. 1 – 3).

Из анализа микрофотографий (рис. 2) структуры осажденной меди следует, что в процессе роста пленки Си происходит захват частиц УДА, плотность которых зависит как от их содержания в электролите, так и от условий электролитического осаждения.

Захват частиц УДА приводит к существенному изменению структуры самой пленки Си. Статистический анализ размеров зерен поликристаллической меди показал, что их размер резко увеличился до 30 – 50 мкм (рис. 2). Такие структуры относятся к крупнозернистым (размер зерен 10–100 мкм) неоднородным структурам. Формированию неоднородных структур способствуют такие факторы как наличие взвешенных частиц в элек-

Таблица 1

Углы ϑ , межплоскостные расстояния d и относительные интенсивности I дифракционных линий от поликристаллических пленок меди и меди с включениями алмазных зерен при

плотности тока 1,5 А/дм²

HKL	Cu			0,05 г/л Cu + C			0,1 г/л Cu + C		
	ϑ, \circ	$d_{Cu}, \text{Å}$	I	ϑ, \circ	$d_{Cu+C}, \text{Å}$	I	ϑ, \circ	$d_{Cu+C}, \text{Å}$	I
111	21,66	2,086	100	21,66	2,087	100	21,63	2,089	100
200	25,22	1,807	43	25,24	1,806	58	25,20	1,808	39
220	37,07	1,278	82	37,07	1,277	22	37,04	1,278	42
311	44,98	1,089	24	44,96	1,090	27	44,98	1,089	31
331	68,25	0,829	29	68,26	0,829	15	68,25	0,829	22
420	72,37	0,808	16	72,37	0,808	13	72,35	0,808	19

Таблица 2

плотности тока 3 А/дм²

HKL	Cu			0,05 г/л Cu + C			0,1 г/л Cu + C		
	ϑ, \circ	$d_{Cu}, \text{Å}$	I	ϑ, \circ	$d_{Cu+C}, \text{Å}$	I	ϑ, \circ	$d_{Cu+C}, \text{Å}$	I
111	21,66	2,086	71	21,67	2,086	100	21,64	2,088	100
200	25,23	1,807	37	25,23	1,807	36	25,22	1,807	35
220	37,05	1,278	100	37,08	1,277	55	37,05	1,278	79
311	44,97	1,090	29	44,98	1,089	31	44,98	1,089	32
331	68,27	0,829	17	68,27	0,829	41	68,26	0,829	32
420	72,37	0,808	19	72,37	0,808	28	72,36	0,808	24

Таблица 3

плотности тока 6 А/дм²

HKL	Cu			0,05 г/л Cu + C			0,1 г/л Cu + C		
	ϑ, \circ	$d_{Cu}, \text{Å}$	I	ϑ, \circ	$d_{Cu+C}, \text{Å}$	I	ϑ, \circ	$d_{Cu+C}, \text{Å}$	I
111	21,66	2,086	100	21,64	2,088	100	21,66	2,087	100
200	25,22	1,806	11	25,22	1,807	39	25,23	1,806	44
220	37,06	1,278	7	37,05	1,278	88	37,06	1,278	65
311	44,96	1,090	6	44,97	1,090	32	44,97	1,090	27
331	68,27	0,829	4	68,26	0,829	36	68,27	0,829	20
420	72,35	0,808	3	72,37	0,808	25	72,36	0,808	14

тролите, низкие температуры электролитической ячейки. Из рис. 2 видно, что преобладающее большинство зерен имеет четкую правильную форму с выходом граней в виде четырехугольников с усеченными углами и правильных треугольников, расположенных параллельно поверхности подложки. Это свидетельствует о наличии в пленке текстуры с осью [001] и [111]. Из этого следует, что частицы УДА оказывают сильное ориентирующее влияние на зерна меди. Захват зерен алмаза в медную пленку приводит к перераспределению относительной интенсивности дифракционных линий (табл. 1–3).

Формирование сплошного гальванического покрытия на индифферентных подложках происходит в четыре последовательные стадии: возникновение отдельных зародышей на активных центрах подложки, которые, разрастаясь, превращаются в крупные кристаллиты; объединение кристаллитов в агрегаты, причем этот процесс может протекать по механизму срастания или коалесценции; срастание кристаллических агрегатов и образование осадка в виде сетки при дальнейшем электролизе и последняя стадия образования сплошного слоя – постепенное заполнение ячеек осаждаемым веществом.

Таблица 4

Микротвердость H медных электролитических покрытий образовавшихся в поле рентгеновского излучения ($j = 1 \text{ А/дм}^2$)

H, кг/мм ²	U, кВ	39	47	55
		I, мА	H, кг/мм ²	H, кг/мм ²
61,4	5	62,8	63,2	64,1
	10	64,7	65,8	67,8
	15	70,9	72,3	73,1

Таблица 5

Микротвердость H модифицированных медных электролитических покрытий образовавшихся в поле рентгеновского излучения ($j = 3 \text{ А/дм}^2, C = 0,1 \text{ г/л}$)

Cu, H, кг/мм ²	Cu+УДА, H, кг/мм ²	U, кВ	Cu		Cu + УДА	
			39	55	39	55
69,5	39,2	I, мА	5	15	5	15
		H, кг/мм ²	70,7	73,9	41,9	42,4

Таблица 6

Микротвердость H модифицированных медных электролитических покрытий

H, кг/мм ²	1,5 А/дм ²	3 А/дм ²	6 А/дм ²
Cu	64,2	69,5	98,1
Cu+УДА (0,05 г/л)	31,9	35,5	62,1
Cu+УДА (0,1 г/л)	36,8	39,2	76,9

Зародышеобразование при электрокристаллизации происходит на активных центрах кристаллизации [2]. Наряду с сильным ориентирующим действием на структуру кристаллизующихся пленок меди, частицы УДА возможно представляют собой дополнительные затравочные центры [1], на которых происходит ускоренное зарождение и кристаллический рост. Последнее, а также влияние рентгеновского излучения на электролит приводит к резкому возрастанию размеров зерен меди. Включение УДА, по-видимому, происходит на стадии срастания кристаллических агрегатов и образования осадка в виде сетки при дальнейшем электролизе и на последней стадии образования сплошного слоя – постепенном заполнении ячеек осаждаемым веществом, оказывая ориентирующее действие на расположение зерен в осадке.

Наблюдаемые изменения в структуре медных электролитических покрытий являются следствием сложного воздействия рентгеновского излучения на различные стороны процесса электрокристаллизации. Очевидно, необходимо учитывать действие излучения на раствор, принимая во внимание физическое и химическое действие рентгеновских лучей. Одним из основных параметров электролиза, чувствительных к различным воздействиям, является pH. Кислотность электролита возрастает как с увеличением частоты рентгеновского излучения, так и со временем облучения, что приводит к образованию более совершенных, мелкозернистых осадков.

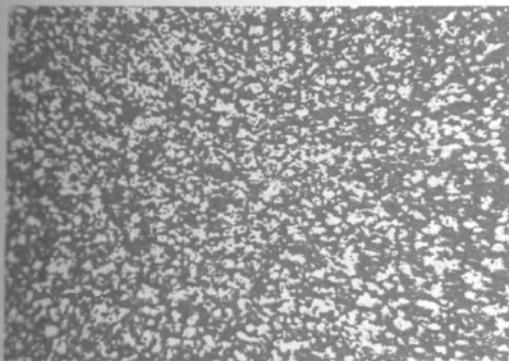


Рис. 1. Морфология поверхности электролитического осадка ($j = 1,5 \text{ A/dm}^2$)

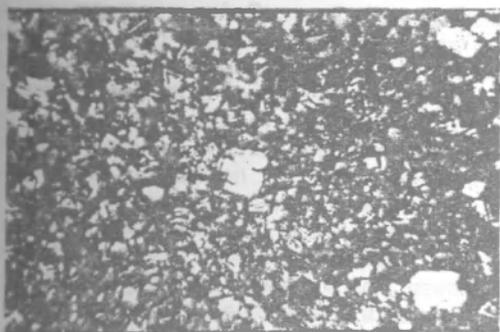


Рис. 2. Медная модифицированная пленка ($j = 1,5 \text{ A/dm}^2$, $C = 0,05 \text{ г/л}$)

Для установления связи между структурой и физико-механическими свойствами осадков измерялась микротвердость H контрольных медных покрытий, полученных в поле рентгеновского излучения, и осадков с модификатором (табл. 5-6).

Измерения микротвердости электролитических покрытий методом вдавливания алмазной пирамиды показали (табл. 4), что микротвердость контрольных покрытий меньше по сравнению с микротвердостью покрытий полученных в поле рентгеновского излучения. С увеличением напряжения на рентгеновской трубке и тока трубки микротвердость покрытий возрастает. Различия в микротвердости установлено также и для модифицированных покрытий при различной концентрации УДА в электролите, а также H зависит от

плотности тока при электролизе. С увеличением концентрации УДА и повышением плотности тока микротвердость осадков возрастает, однако меньше чем у контрольных образцов. Наложение рентгеновского поля в процессе электролиза приводит к аналогичным результатам для модифицированных УДА образцов (табл. 5). С повышением напряжения на трубке и тока трубки, микротвердость осадков с модификатором возрастает, хотя и ниже по сравнению с аналогичными не модифицированными образцами.

Однако различия в значениях микротвердости наблюдается и для контрольных образцов. Установлено, что H с увеличением плотности тока при электролизе увеличивается (табл. 6).

Рентгеновское излучение приводит к изменению числа зародышей на поверхности облучаемого катода. В связи с этим уменьшается число пор в электролитических покрытиях, полученных в процессе электролиза под действием рентгеновского излучения. Это должно оказывать влияние на микротвердость медных покрытий, т. е. микротвердость покрытий должна возрастать. Включение же УДА в структуру электролитических пленок приводит, по-видимому, к увеличению пористости покрытий, а значит микротвердость таких осадков должна быть меньше по сравнению с контрольными образцами, что подтверждается экспериментально.

Заключение

Под влиянием рентгеновского излучения и взвешенных частиц УДА изменяется микротвердость катодного осадка. Частицы УДА и рентгеновское излучение оказывают ориентирующее действие на зерна осадка и способствуют формированию текстуры. Предложен механизм воздействия рентгеновского излучения на формирование структуры медных электролитических покрытий, а также механизм включения УДА в структуру катодного осадка.

Список литературы

1. Гайдук П.И., Тишков В.С., Комаров Ф.Ф., Якубеня С.Н. // Вестник БГУ. - №2. - С.25.
2. Война В.В., Колодинский А.М., Сенько А.Ф. // Взаимод. излучений с твердым телом: Материалы III Междунар. конф. - Мн., 1999. - Ч.1. - С.98.

ULTRADISPERSIVE DIAMONDS IMPACT ON CUPRIC ELECTROCRYSTALLIZATION UNDER X-RAY RADIATION ACTION

V.V.Voyna¹, S.V.Zlotskiy¹, A.M.Kolodinskiy¹, E.P.Koloshkin²

¹Yanka Kupala State University of Grodno. 22, Ozheshko Street, Grodno, 230023, Belarus.

Tel.: +375-152-721508, fax.: +375-152-448461

²NPO «Integral», Minsk, Belarus

Ultradispersive diamonds (UDD) impact on a structure and surface morphology and microsolidness of electrolytic copper sediments, delivered under x-ray radiation action, was learned by radiographic and optic microscopy methods. Shown, that UDD have a directing effect upon a structure of crystallize copper films. Discovered that UDD and X-ray impact lead to structure and microsolidness changes of cathodic sediments.

Исследования финансируются МО РБ.