

и увеличения их поверхности увеличивается и скорость осаждения меди (см. рис. 2). В этот начальный период процесса осаждение меди происходит в основном за счет протекания реакции 1, вклад реакции 2 невелик, хотя и постоянно увеличивается в соответствии с ростом поверхности меди (см. рис. 4).

Постепенно (примерно через 1–1,5 мин после начала реакции) поверхность частиц меди достигает такой величины, когда катодный процесс перестает быть лимитирующим. В этот момент скорость процесса максимальна, ему соответствует максимум на кривых $v-t$ (см. рис. 3). Далее скорость процесса осаждения меди определяется скоростью окисления борогидрид-ионов.

По мере роста частиц меди они во все большей степени экранируют собой поверхность частиц серебра, затрудняя доступ к ней ионов борогидрида. Это приводит к постепенному снижению скорости реакции 1 и, следовательно, всего процесса осаждения в целом. Причиной снижения скорости окисления борогидрида на серебре может быть также постепенная дезактивация поверхности частиц этого металла вследствие взаимодействия со специфически адсорбирующимися соединениями, присутствующими в растворе. В то же время если бы выделяющаяся медь не обладала каталитической активностью по отношению к окислению борогидрида, скорость осаждения меди по мере все большего экранирования и/или дезактивации поверхности серебра постепенно упала бы до нуля. Однако поскольку окисление борогидрид-ионов происходит и на поверхности частиц меди, и эта поверхность постоянно увеличивается, то скорость осаждения меди не падает до нуля. Она проходит через минимум, где убыль скорости окисления борогидрида на серебре компенсируется увеличением скорости окисления борогидрида на меди, и продолжает медленно и с небольшим ускорением, обусловленным увеличением поверхности частиц меди, расти (см. рис. 3).

Авторы благодарят академика АН РБ В. В. Свиридова за помощь в обсуждении результатов данной работы и высказанные пожелания, которые были учтены при подготовке рукописи к опубликованию.

Список литературы

1. Свиридов В. В. // Несеребряные фотографические процессы / Под ред. А. Л. Каргужанского. Л., 1984. С. 242.
2. Пленка фототехническая ФТ-М. ТУ 6-17-761. П-84.
3. Бобровская В. П., Браницкий Г. А., Гаевская Г. А. и др. Медный борогидридный проявитель: А. с. 989523 СССР // БИ. 1983. № 2.
4. Новикова Н. Р., Рожков Е. С. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1977. Т. 22. № 1. С. 10.
5. Ивановская М. И., Свиридов В. В., Степанова Л. И. // Там же. 1985. Т. 30. № 1. С. 14.
6. Оно И., Вакабаяси О., Харуяма С. Денки кагаку. 1985. № 3. С. 196.

УДК 621.357.8

Г. Л. ШУКИН, И. Л. КУЛЕШОВА,
А. Л. БЕЛАНОВИЧ, В. П. САВЕНКО

АНОДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА НАТРИЯ

Особенности анодирования алюминия и его сплавов в щелочных растворах рассмотрены в литературе гораздо менее подробно по сравнению с кислыми электролитами. Наиболее полно изучено формирование анодных оксидных пленок (АОП) алюминия (толщина 1–5 мкм) в карбонатных растворах [1–6]. Установлена возможность получения тонких анодных пленок (до 4–5 мкм) и в электролитах, содержащих фосфаты щелочных металлов [7–11]. Отмечено, что эти пленки обладают высокой эластичностью и в их состав входит некоторое количество фосфат-ионов [12].

В данной статье представлены сведения о процессе формирования анодных пленок на алюминии в фосфатных электролитах. Кроме того,

рассматривается роль фторид-ионов, которые дополнительно вводятся в состав фосфатного электролита. Ранее было показано [11, 12], что введение фторидов в аммиачный и карбонатный электролиты анодирования приводит к увеличению коррозионной стойкости анодных пленок, что, по-видимому, обусловлено образованием в порах и на поверхности пленки оксифторида или фторида алюминия.

Для работы использовали пластины алюминия размером 10×30 мм, обезжиренные в растворе NaOH (60 г/л), а затем обработанные в растворе азотной кислоты (300 г/л). Анодирование проводили в растворе тринатрийфосфата без и с добавкой фторида натрия при различном соотношении их концентраций при температуре электролита от 10 до 30°C в течение 5–120 мин. Толщину анодных пленок определяли на поперечном микрошлифе с помощью микроинтерферометра МИИ-4, а микротвердость – на приборе ПМТ-3. Пористость полученных пленок определяли путем наполнения пор маслом по методике [13]. Термостойкость пленок оценивали визуально по наличию или отсутствию трещин после прогрева АОП в течение 30 мин в муфельной печи при температуре 350 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры. Коррозионные испытания образцов проводили в 5%-ном растворе NaCl с добавлением 0,3 г/л CuCl_2 и уксусной кислоты до pH 3,3–3,5 путем периодического погружения в раствор в течение 24 ч (4 раза по часу выдержки в растворе, 3 раза – по 2 ч, 2 раза по 3 ч и 2 раза по 4 ч). По окончании испытаний образцы промывали в воде, контактная медь удалялась в 20%-ном растворе азотной кислоты. Оценку коррозии проводили по изменению массы образцов.

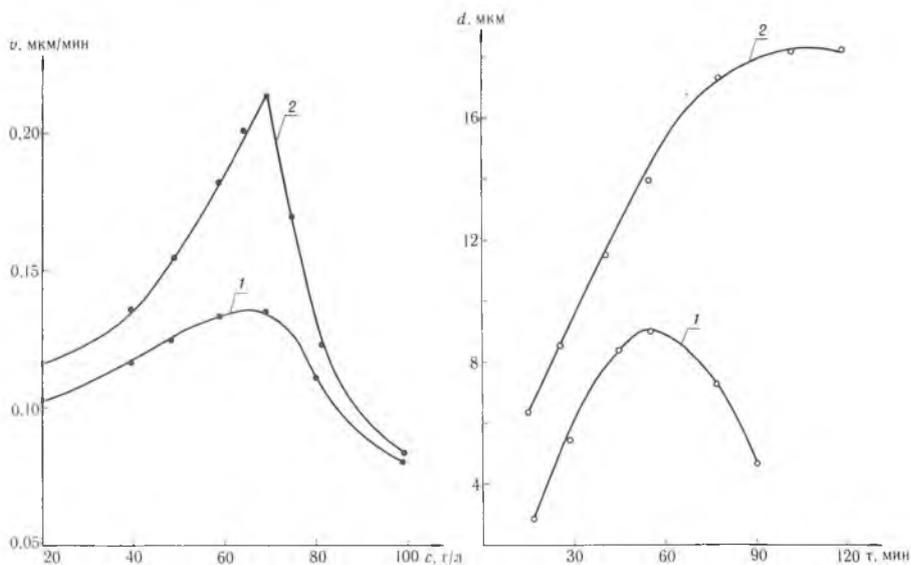


Рис. 1. Зависимость скорости роста пленок от концентрации $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в электролите: напряжение формирования 60 В (1) и 80 В (2), температура электролита 18 ± 3 °С

Рис. 2. Зависимость толщины АОП от времени анодирования в растворе $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (75 г/л) без (1) и с добавкой (2) NaF (5 г/л): напряжение формирования 60 В (1) и 80 В (2), температура электролита 18 ± 3 °С

Из рис. 1 видно, что при увеличении концентрации тринатрийфосфата скорость образования пленок возрастает и проходит через максимум, появление которого, по-видимому, можно связать с ростом травящего действия раствора на анодный оксид при возрастании концентрации фосфата. В электролите, содержащем $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в количестве 60–75 г/л, при клеммовом напряжении 60 В и температуре 18±3 °С в течение 30 мин формируется АОП толщиной 6–8 мкм. Изменяя условия анодирования, нам не удалось получить АОП толще 8 мкм.

Добавка в электролит фторида натрия позволила увеличить скорость роста пленок примерно в два раза. Максимальная скорость роста фор-

мируемых АОП достигается при концентрации фторида натрия в электролите 5 г/л. Дальнейшее увеличение концентрации NaF приводит к снижению скорости роста АОП. На рис. 2 представлена зависимость изменения толщины формируемой АОП от времени анодирования в растворе фосфата натрия без (кривая 1) и с добавкой (кривая 2) фторида натрия. Введение в электролит добавки NaF, которая, по-видимому, уменьшает травящее действие электролита, позволяет формировать примерно в два раза более толстые АОП, чем в тринатрийфосфатном электролите без добавки. Дальнейшее формирование АОП проводили в электролите, содержащем 75 г/л тринатрийфосфата с добавкой 5 г/л фторида натрия.

Скорость роста АОП возрастает с увеличением плотности тока и, достигнув максимального значения (0,27 мкм/мин) при 2,0 А/дм², далее уменьшается. Последнее, вероятно, обусловлено увеличением скорости травления АОП за счет усиления выделения тепла в зоне формирования оксида. Напряжение формирования оксида при плотности тока 2,0 А/дм² в течение 30 мин повышается до 170 В. При формировании АОП при постоянном напряжении максимальная скорость роста (0,30 мкм/мин) наблюдается при напряжении формирования 80 В. Плотность тока при этом уменьшается с 2,0 А/дм² до 1,1 А/дм². Толщина АОП, формируемых в течение 30 мин в гальваностатическом и потенциостатическом режимах, примерно одинакова. Поэтому формирование пленок целесообразно проводить при постоянном напряжении.

При увеличении температуры электролита от 10 до 25 °С скорость роста АОП увеличивается (с 0,2 мкм/мин до 0,4 мкм/мин), затем уменьшается, что следует приписать увеличению скорости процессов, обуславливающих растворение оксида, при росте температуры.

Некоторые физико-химические свойства оксидных пленок алюминия

Состав электролита, г/л	Условия анодирования			Толщина, мкм	Пористость, %	Микротвердость, кг/мм ²	Термостойкость	Δm, мг/дм ²
	U, В	τ, мин	t, °С					
H ₂ SO ₄ - 200	13	40	18±3	18	22	460	неуд.	136
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O - 75	60	60	18±3	8	32	370	уд.	96
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O - 75								
NaF - 5	80	60	18±3	18	35	230	уд.	79

Δm—изменение массы образца при коррозионных испытаниях

В таблице приведены свойства АОП, сформированных в щелочном электролите на основе тринатрийфосфата без и с добавкой фторида натрия, в сравнении с АОП, полученными в серной кислоте. Как видно, АОП, сформированные в щелочных электролитах, более пористы, термостойки и обладают большей коррозионной стойкостью, чем АОП, полученные в серной кислоте.

Таким образом, введение в фосфатный электролит фторида натрия позволяет формировать на алюминии термостойкие анодные пленки толщиной до 20 мкм, коррозионная стойкость которых больше, чем у пленок, полученных в сернокислотном электролите.

Список литературы

1. Богоявленский А. Ф.//ЖПХ. 1947. Т. 20. Вып. 6. С. 532.
2. Богоявленский А. Ф.//Там же. Вып. 7. С. 613.
3. Грызлов В. Н., Романенков А. А.//Изв. вузов: Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. Вып. 7. С. 72.
4. Голубев А. И., Рогожина С. П.//Защита металлов. 1982. Т. 18. № 5. С. 752.
5. Богоявленский А. Ф., Силецкая Н. В.//ЖПХ. 1956. Т. 29. Вып. 8. С. 1295.

6. Богоявленский А. Ф., Добротворский Г. Н.//Анодная защита металлов: Докл. I межвуз. конф. М., 1964. С. 233.
7. Белов В. Г., Богоявленский А. Ф., Ишмуратова А. С.//Изв. вузов: Химия и хим. технология. 1971. Т. 14. Вып. 1. С. 72.
8. Белов В. Г., Богоявленский А. Ф., Ишмуратова А. С.//Там же. Вып. 4. С. 639.
9. Кочергина В. А., Ишмуратова А. С., Тагирова С. П.//Анодное окисление металлов: Межвуз. сб. Казань, 1982. С. 17.
10. А. с. 452630 СССР//БИ. 1974. № 45.
11. Yoshimura С., Nogushi Н.//Journ. Metal Finish Soc. Jap. 1979. V. 30. N 1. P. 27.
12. Yoshimura С., Nogushi Н.//Ibid. V. 29. № 8. P. 414.
13. Аверьянов Е. Е. Справочник по анодированию. М., 1988.

УДК 621.793.3

В. П. БОБРОВСКАЯ, В. Г. СОКОЛОВ, В. В. ЮРКЕВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ Bi (III) НА ПРОЦЕСС ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

Известно [1], что никелевые покрытия, получаемые химическим осаждением из растворов, широко используются при изготовлении устройств радиотехники и микроэлектроники, в частности контактных систем, волноводов, токопроводящих покрытий и др. Одним из возможных путей улучшения эксплуатационных свойств таких покрытий является введение в состав растворов химического никелирования некоторых добавок, соосаждение которых с никелем приводит к образованию сплавов, отличающихся от исходных покрытий лучшей паяемостью, коррозионной стойкостью, микротвердостью и др. [2].

В настоящем сообщении представлены результаты исследования особенностей формирования и свойств никелевых покрытий при добавке в раствор соли висмута.

Сведения о возможности использования солей висмута в качестве добавок в растворы химического никелирования весьма ограничены [3]. Ранее нами было показано положительное воздействие висмута на адгезионную прочность и износостойкость тонких никелевых покрытий, получаемых химическим осаждением из растворов. Однако влияние висмута на другие весьма важные эксплуатационные характеристики никелевых покрытий (в частности, паяемость, пластичность) нами не изучалось.

В данной работе добавку соли висмута вводили в раствор, содержащий в качестве восстановителя гипофосфит натрия, состав которого обоснован нами ранее [4] и который хорошо зарекомендовал себя при использовании в технологии изготовления никелевых маскирующих покрытий для фотошаблонов и контактных систем в технологии изготовления силовых кремниевых диодов. В качестве соли висмута использовали нитрат, концентрацию которого в растворе никелирования варьировали в интервале $4 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В качестве подложек использовали кремниевые пластинки.

Содержание в сплавах соосаждаемых металлов анализировали атомно-эмиссионным методом с помощью кварцевого спектрометра ИСП-28. Контроль за изменением фазового состава покрытий, исходных и термообработанных до $400^\circ C$ в атмосфере аргона в течение 30 мин, осуществляли с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре «ДРОН-3». Исследование морфологии покрытий проводили методом трансмиссионной микроскопии с помощью микроскопа ЭМВ-100ЛМ. Паяемость оценивали по коэффициенту растекания (K_p) припоя ПОС-60 в спирто-канифольном флюсе при температуре $260^\circ C$. K_p определяли из соотношения площади растекания припоя к его исходной площади. Паяемость считалась удовлетворительной при $K_p \geq 1$ [6].

Зависимость скорости осаждения никеля от концентрации добавки соли висмута в растворе никелирования носит экстремальный характер с максимумом (повышение скорости осаждения составляет ~ 25%) при содержании добавки в интервале $0,5$ – $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л. При концентрации соли висмута выше $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л наблюдается снижение скорости осаждения никелевого покрытия до практически полного прекращения процесса при концентрации добавки свыше $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.