

мкм/мин, в свежеприготовленном растворе без стабилизатора – около 2.3 мкм/мин, через сутки скорость травления в отсутствие стабилизатора падает в 5 раз;

- при комнатной температуре концентрация H_2O_2 заметно не убывает при хранении стабилизированного травителя в течение года и более, в отсутствие стабилизатора за 30 суток она убывает на 60-80 %;

- при температуре 60 °С в присутствии стабилизатора через 12 часов концентрация H_2O_2 убывает на 10%, в его отсутствие – на 90 %. В первом случае скорость травления практически не изменяется, во втором – падает в 10-12 раз;

- в процессе эксплуатации раствора в нем происходит накопление ионов меди и снижение концентрации пероксида водорода: при возрастании обработанной площади с 1 до 5 $дм^2$ /л концентрация пероксида водорода падает примерно в два раза, скорость травления при этом снижается в 2-3 раза. Однако, откорректированный по пероксиду водорода раствор работает почти с той же скоростью, что и свежеприготовленный раствор.

Электронно-микроскопическое исследование морфологии поверхности медной фольги до травления и после травления в течение 1 мин показало, что в отсутствие ускорителей процесса в стабилизированном растворе при низкой скорости реакции морфология поверхности медной фольги близка к морфологии поверхности образцов до травления. В присутствии в растворе органического амина, когда наряду со стабилизацией наблюдается ускорение процесса травления, протравленная поверхность характеризуется незначительным микрорельефом и сложенностью. Шероховатость поверхности заметно повышается, если травитель наряду с органическим амином содержит модификатор поверхности, например, молибдат натрия: в этом случае в результате травления формируется поверхность с ярко выраженной микроструктурой и равномерной шероховатостью при сохранении кинетических параметров процесса и стабильности раствора. Т.о., используя различный набор допирующих веществ, один и тот же раствор можно использовать для микро- и макротравления поверхности меди.

Стабилизированный органическим амином раствор использовался в струйной установке микротравления участка печатных плат ОАО «Горизонт» при подготовке поверхности медной фольги в процессе нанесения лаемых защитных органических покрытий. Испытания показали, что по скорости травления (6-8 мкм/мин), стабильности, формируемой в результате травления морфологии поверхности меди и возможности утилизации после эксплуатации раствор аналогичен закупаемому за рубежом травителю фирмы Lantronik.

УДК 621.357.7

**ЗАЩИТНЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ИЗНОСОСТОЙКИЕ
ПОКРЫТИЯ ИЗ НИКЕЛЯ С ВКЛЮЧЕННЫМИ
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ОКСИДАМИ ВОЛЬФРАМА
И/ИЛИ МОЛИБДЕНА**

***Л.И. Степанова, Т.И. Бодрых,
Т.В. Свиридова, Г.А. Браницкий***

*НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета,
г. Минск, Беларусь*

Основной проблемой в области эксплуатации изделий из металлов является улучшение их функциональных свойств, особенно в отношении коррозионного и трибологического износа. Увеличение нагрузок и рабочих температур приводит к тому, что традиционные материалы уже не обеспечивают необходимую износостойкость,

жаро- и коррозионную прочность и другие требования. В то же время, если ресурс изделий лимитируется свойствами поверхности, а объемные характеристики материала удовлетворяют предъявляемым к изделию требованиям, полная замена материала не является целесообразной. В этих случаях эффективно применение поверхностных защитных покрытий с заданным набором функциональных характеристик. Поиск путей управления составом, структурой и, соответственно, свойствами таких покрытий - важное направление современного материаловедения. Наиболее привлекательными являются такие покрытия, способы формирования которых просты и не требуют больших энергозатрат, дорогостоящих оборудования или прекурсоров. Сказанное в полной мере относится к гальваническим композиционным покрытиям, представляющим собой металлическую матрицу с вкраплением мелкодисперсных частиц твердой фазы неорганического или органического происхождения, и, как правило, характеризующимся заметно более высокими физико-механическими параметрами в сравнении с металлом-матрицей. В предшествующих работах авторов доклада было показано, что присутствие в составе никелевых пленок высокодисперсных оксидов вольфрама или молибдена может существенно улучшить их важные для последующего практического применения эксплуатационные характеристики, в частности износостойкость. Несмотря на значительный объем экспериментального материала, накопленного при разработке новых типов композиционных систем, процессы, сопровождающие их синтез, до сих пор остаются малоизученной областью электрохимии, и имеющие большие потенциальные возможности композиционные покрытия находят довольно ограниченное применение. Данное обстоятельство связано как со сложностью использования растворов-суспензий, применяемых для осаждения композитов, так и с трудностью разработки экономичного и нетрудоемкого синтеза дисперсных фаз с заданными размерными и морфологическими характеристиками, способных обеспечить эффективное модифицирование свойств электрохимически осажденного металла.

В докладе приводятся результаты исследования закономерностей формирования и свойств характеризующихся повышенной износостойкостью композиционных покрытий «никель-дисперсная фаза», где в качестве дисперсной фазы используются ультрадисперсные частицы оксида вольфрама (ОВ), оксида молибдена (ОМ) или смешанного оксида вольфрама и молибдена (ОМ/ОВ), а также данные о специальных способах синтеза вышеназванных оксидов.

Ультрадисперсные частицы индивидуальных ОМ, ОВ и смешанных ОМ/ОВ оксидов синтезировали с использованием различных вариантов золь-гель технологии из растворов соответствующих кислот при термических, механических или ультразвуковых воздействиях на эти растворы. Концентрации солей вольфрама и молибдена, скорость пропускания их растворов через катионит, скорость перемешивания, pH растворов подбирали таким образом, чтобы растворы вольфрамовой и молибденовой кислот содержали как можно меньше примесей ионов натрия. Для синтеза индивидуальных и смешанных оксидов обоих металлов использовали также приемы гидротермального воздействия на растворы соответствующих кислот или их смеси при давлении 2-20 атм. В качестве металл-матрицы композитных пленок применялся никель, формируемый при электрохимическом восстановлении ионов этого металла из стандартного никелевого электролита, содержащего сульфат и хлорид этого металла, а также борную кислоту (pH=4.6-5.0). Высокодисперсные ОВ, ОМ или ОМ/ОВ вводили в электролит в виде порошка или суспензии в количестве 0.1-10 г/л.

В зависимости от условий синтеза (концентрации прекурсоров, соотношения исходных компонентов, температуры и длительности протекания отдельных стадий процесса, pH реакционной среды, перемешивания) частицы синтезируемых оксидов характеризуются разнообразной формой: они могут быть в форме ограниченных кубиков, параллелепипедов, игл, снежинок или частиц, не имеющих четкой огранки. Изменение условий синтеза позволяет варьировать размеры частиц от 10-50 нм до 7-10 мкм.

Рентгенографически установлено, что частицы ОВ и ОМ представляют собой микрокристаллы, содержащие разное количество воды, смешанные оксиды в зависимости от способа синтеза и соотношения оксидов вольфрама и молибдена в конечном продукте могут быть кристаллическими или рентгеноаморфными и также содержат разное количество воды.

Установлено, что при электролизе синтезированные высокодисперсные оксиды внедряются в никелевую матрицу. В зависимости от их концентрации в растворе и условий перемешивания содержание оксида в покрытии может достигать 9-12 масс.%. Невысокая концентрация (до 1 г/л) оксида практически не влияет на скорость формирования покрытия. При концентрации оксида ≥ 3 г/л процесс осаждения композита замедляется. Исследование профиля распределения элементов методом Оже-спектроскопии свидетельствует о достаточно равномерном распределении дисперсной фазы по толщине пленки композита. Внедрение оксидов в никелевую матрицу мало изменяет размеры областей когерентного рассеяния ($\sim 40\text{-}50$ нм), определяемый же электронномикроскопически размер зерна несколько снижается.

Изучение трибологических свойств композитных пленок "Ni-оксид" показало, что инкорпорирование ОВ в никелевую матрицу в оптимальной концентрации (1-4 масс.%) приводит к увеличению износостойкости в 3-7 раз, снижению коэффициента трения в условиях ограниченной смазки в 2-2.5 раза, повышению несущей способности в 2-2.3 раза, увеличению нагрузочно-скоростного параметра с 14.6 до 37.0 МПа·м/с. При электрохимическом соосаждении высокодисперсного ОМ с никелем наибольшее влияние на коррозионные и трибологические свойства композитных пленок оказывает инкорпорирование ультрадисперсного MoO_3 (сферических частиц размером 100-250 нм): коррозионная устойчивость увеличивается в ~ 2 раза, а износостойкость (в зависимости от содержания оксидной фазы и условий испытаний) - в 5-10 раз. Предполагается, что увеличение износостойкости в этом случае связано с повышением микротвердости с 3090 МПа до 4950 МПа. Увеличение же износостойкости, наблюдающееся в случае инкорпорирования в пленки более крупных слоистых микрокристаллов MoO_3 , является в значительной мере следствием снижения коэффициента трения (с 0,30 до 0,05). Включение в никелевую матрицу высокодисперсных смешанных оксидов ОМ/ОВ также приводит к ее упрочнению: микротвердость таких композитов практически в два раза превосходит микротвердость покрытий индивидуальным никелем и может достигать 6 ГПа.

Экспериментально установлено, что частицы ОВ устойчивы в электролите никелирования не менее полугода, а износостойкость композитных пленок, формируемых из хранившегося электролита-суспензии, сопоставима с износостойкостью композитов, осажденных из свежеприготовленного раствора. Устойчивость частиц ОМ в электролите в большинстве случаев невысока и не превышает 2-4 недель. Смешанные оксиды в зависимости от предистории их получения и соотношения WO_3 и MoO_3 по устойчивости в электролите могут приближаться к тому или другому оксиду.

Важной спецификой композитов "Ni-ОМ, ОВ или ОМ/ОВ" является высокая эффективность встраивания оксидных частиц в металлическую матрицу, не характерная для других, не обладающих собственной редокс-активностью оксидов, что приводит к более существенному упрочнению композитных пленок в сравнении с композитами, содержащими другие оксиды, полученными сходными способами. Особенностью исследуемых композитов является также сохранение прочностных свойств при повышенных температурах и устойчивость в условиях окислительного изнашивания.

В результате проведенных исследований удалось экспериментально реализовать технологическую схему получения композиционных гальванических покрытий никель-оксид вольфрама, молибдена или смешанный оксид, характеризующихся достаточно высокой износостойкостью. Предложены также простые и недорогие методы синтеза