

## Изменение гальванического покрытия меди при воздействии холодной плазмы воздуха

\* А.Г. Анисович<sup>а</sup>, \*\* И.И. Филатова<sup>б</sup>, С.В. Гончарик<sup>б</sup>, \*\*\* В.Ф. Гологан<sup>с</sup>, Ж.И. Бобанова<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Государственное научное учреждение «Физико-технический институт НАН Беларуси»,  
г. Минск, 220141, Беларусь, \*e-mail: [anna-anisovich@yandex.ru](mailto:anna-anisovich@yandex.ru)

<sup>б</sup>Государственное научное учреждение «Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси»,  
г. Минск, 220072, Беларусь, \*\*e-mail: [filatova@presidium.bas-net.by](mailto:filatova@presidium.bas-net.by)

<sup>с</sup>Институт прикладной физики, г. Кишинев, MD-2028, Молдова, \*\*\*e-mail: [vgologan@mail.ru](mailto:vgologan@mail.ru)

Поступила 02.07.2019

После доработки 18.09.2019

Принята к публикации 10.10.2019

Методами металлографического анализа, сканирующей зондовой микроскопии и рентгено-структурного анализа изучены изменения поверхности гальванического покрытия меди под воздействием холодной плазмы воздуха. При исследовании в оптическом микроскопе не установлены изменения структуры поверхности. Изменение рельефа поверхности заметно на поперечном шлифе при исследовании методом прицельной металлографии. Сканирующей зондовой микроскопией установлено изменение морфологии поверхности – снижение шероховатости и сглаживание фрагментов рельефа. Выявленные особенности могут быть существенными для разработки методов повышения износостойкости гальванических покрытий. В качестве структурного механизма наблюдаемых изменений можно принять изменение уровня напряжений 3-го рода.

*Ключевые слова:* гальванические покрытия, холодная плазма, сканирующая зондовая микроскопия, шероховатость поверхности

УДК 669.2.017:620.18

DOI: 10.5281/zenodo.3640444

Традиционные подходы к изменению структуры и свойств покрытий, сформированных гальваническим осаждением, сводятся к варьированию токового режима и состава покрытия на стадии его нанесения. Улучшение его структуры и свойств по окончании процесса осаждения представляется весьма проблематичным. Поэтому для упрочнения покрытий применяют в основном способы изменения шероховатости поверхности [1]. Перспективными для изменения структуры и свойств гальванических покрытий после окончания процесса их формирования являются технологии, в основу которых положены высокоэнергетические воздействия на материалы, в частности холодная плазма воздуха. Подавляющее большинство исследований по воздействию плазмы на различные материалы связано с разработкой методов обработки поверхностей [2, 3], а также трансформации свойств сплавов. Воздействию холодной плазмы на металлы и сплавы посвящены работы [4–7], в которых рассмотрены проблемы изменения свойств, подготовки поверхности как металлических, так и неметаллических материалов для дальнейшей обработки. Отмечен положительный эффект при использовании плазменных воздействий в качестве способа изменения структуры и свойств металлов и сплавов, а также полимерных композиционных материалов. Имеется небольшое количество работ, посвященных вопросам изменения структуры металлов и сплавов под воздей-

ствием холодной плазмы воздуха. При этом интерпретация получаемых результатов неоднозначна, а наблюдаемые микроструктурные эффекты воздействия незначительны или находятся на грани чувствительности метода.

В данной статье исследованы изменения структуры поверхности гальванического медного покрытия при воздействии холодной плазмы воздуха.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследовали образцы гальванических покрытий меди на медной подложке, полученные электролизом в электролите состава  $\text{CuSO}_4$  (200 г/л) +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (50 г/л); температура электролиза составляла 20°C. В качестве подложки использовались образцы цилиндрической формы диаметром 15 мм и высотой 7 мм, вырезанные из прессованного прутка меди М1. Покрытие наносилось на торцевую сторону цилиндрического медного образца.

Обработку проводили в плазме высокочастотного емкостного разряда, возбуждаемого на частоте  $f = 5,28$  МГц, в атмосфере воздуха при давлении 200 Па. Подводимая к разрядной камере электрическая мощность варьировалась в диапазоне 100–120 Вт, вкладываемая в разряд удельная электрическая мощность составляла 0,02–0,03 Вт/см<sup>3</sup>. Схема экспериментальной установки с комплексом измерительной аппаратуры (6, 8, 9, 10), обеспечивающей надежный контроль режимов обработки,

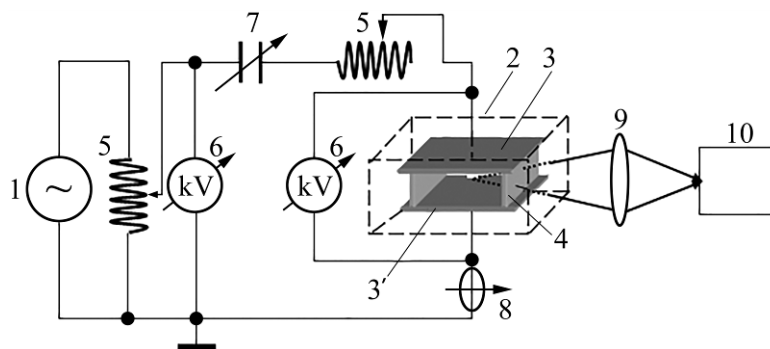


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки: 1 – высокочастотный генератор; 2 – разрядная камера (РК); 3 и 3' – высоковольтный и заземленный электроды РК; 4 – кварцевое окно РК; 5 – индукционная катушка; 6 – киловольтметр; 7 – конденсатор; 8 – пояс Роговского; 9 – объектив; 10 – спектрометр.

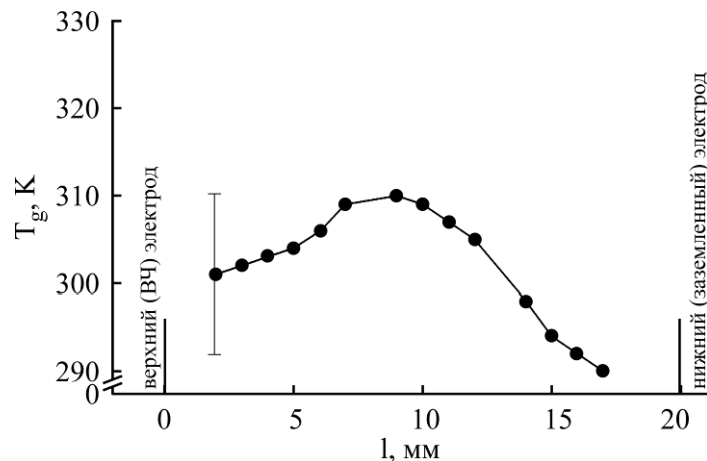


Рис. 2. Распределение газокинетической температуры воздушной плазмы  $T_g$  вдоль межэлектродного промежутка при давлении  $\sim 200$  Па.

представлена на рис. 1. Образцы помещали в разрядную камеру на охлаждаемый проточной водой заземленный электрод 3'. Расстояние между электродами составляло 20 мм. Образцы обрабатывали в течение 5, 10 и 20 минут.

Газокинетическую температуру плазмы  $T_g$ , определяющую тепловые потоки на помещаемый в разряд обрабатываемый образец, и эффективность его бомбардировки заряженными частицами определяли методом эмиссионной спектроскопии. Значения  $T_g$  определяли по распределению интенсивности излучения  $I(\lambda)$  в спектрах неразрешенных по вращательной структуре электронно-колебательных полос 2+ системы  $N_2$ . Типичное для используемых режимов обработки распределение  $T_g(0 < l < L)$  в межэлектродном промежутке  $L$  приведено на рис. 2.

Видно, что значение температуры  $T_g$  в пределах погрешности измерений находилось практически вдоль межэлектродного промежутка и составляло  $\approx 300$  К. Таким образом, можно считать, что располагавшиеся на нижнем электроде образцы дополнительному термическому нагреву в плазме не подвергались.

Исследования профиля поверхности гальванического покрытия проводили на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 PRO. Металло-

графический анализ осуществлен на металлографическом комплексе на основе микроскопа МИКРО-200. Металлографические шлифы были изготовлены по стандартной методике. Изображения микроструктуры поверхности гальванического покрытия получены с использованием освещения по методу светлого поля; при исследовании шлифов применяли метод прицельной металлографии. Фиксирование изображения проведено с использованием программы IMAGE SP, откалиброванной по аттестованному объект-микрометру. Рентгеноструктурный анализ осуществляли в излучении  $Cu_{K\alpha}$  на установке ДРОН 3, оснащенной аппаратно-программным комплексом для управления дифрактометром и обработки результатов измерений. Рентгеновскую съемку проводили с поверхности гальванического слоя. Макронапряжения определяли по соотношению [8]:

$$\sigma = -\frac{E}{\mu} \operatorname{ctg} \theta \Delta \theta, \quad (1)$$

где  $E$  и  $\mu$  – модуль Юнга и коэффициент Пуассона соответственно;  $\theta$  – положение максимума линии эталона;  $\Delta \theta$  – смещение максимума интерференционной линии образца относительно эталона ( $\theta_{\text{эталона}} - \theta_{\text{образца}}$ ).

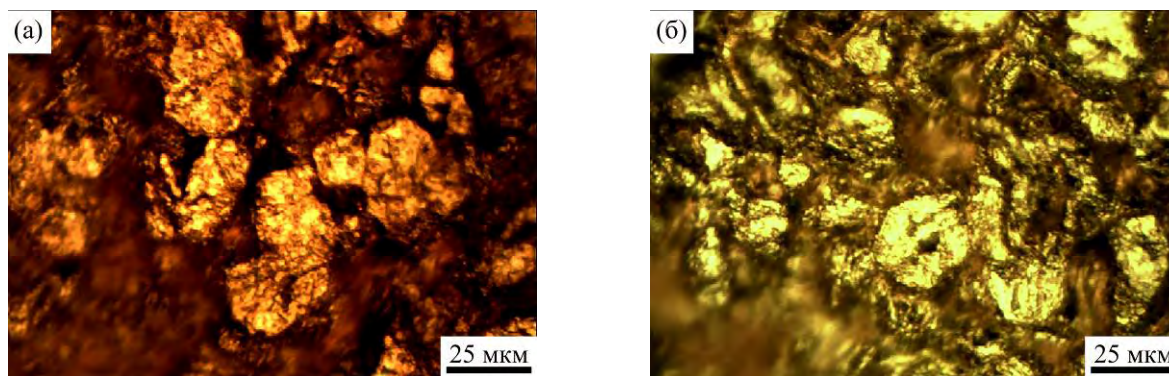


Рис. 3. Поверхность кристаллитов меди, полученных электролитическим осаждением и обработанных холодной плазмой воздуха: (а) – исходная; (б) – обработанная в течение 10 мин.

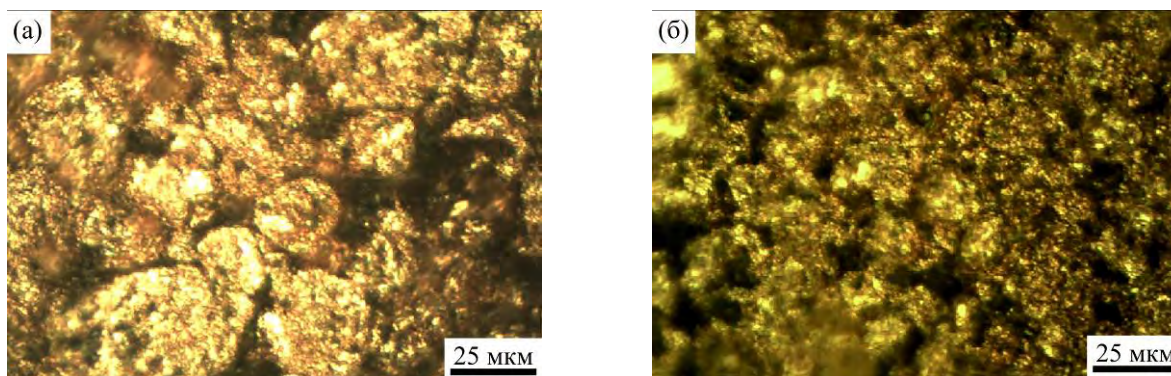


Рис. 4. Поверхность кристаллитов меди, полученных электролитическим осаждением и обработанных холодной плазмой воздуха: (а) – исходная; (б) – обработанная в течение 20 мин.

Статические смещения атомов из положения равновесия определяли по соотношению [8]:

$$\bar{u}_{cm}^2 = \frac{3a^2 \ln \left[ \frac{(I)_{\text{эталона}}}{(I)_{\text{образца}}} \right]}{4\pi^2 \left[ (h^2 + l^2 + k^2) \right]}, \quad (2)$$

где  $I$  – интегральная интенсивность линий образца и эталона;  $h$ ,  $k$ ,  $l$  – индексы Миллера;  $a$  – параметр кристаллической решетки образца.

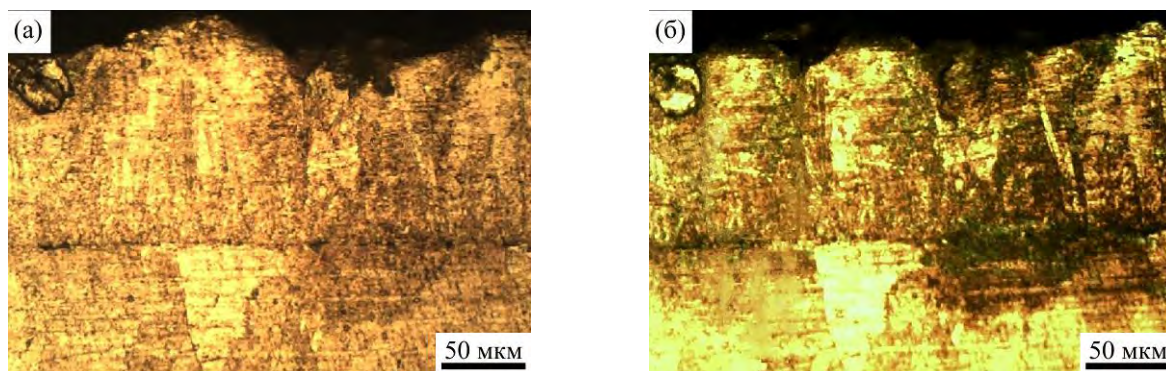
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология поверхности медных гальванических покрытий представлена на рис. 3 и 4. Съемка произведена на металлографическом микроскопе с увеличением  $800\times$ , что является оптимальным для получения четкого изображения. При меньшем увеличении нет возможности рассмотреть мелкие детали структуры; при  $1000\times$  глубина резкости объектива не позволяет получить резкое изображение всех деталей структуры в пределах одного кадра. При используемом увеличении нет возможности достоверно установить изменения структуры поверхности при плазменном воздействии. Можно отметить только некоторое изменение цвета поверхности, характерное для всех образцов при воздействии плазмы.

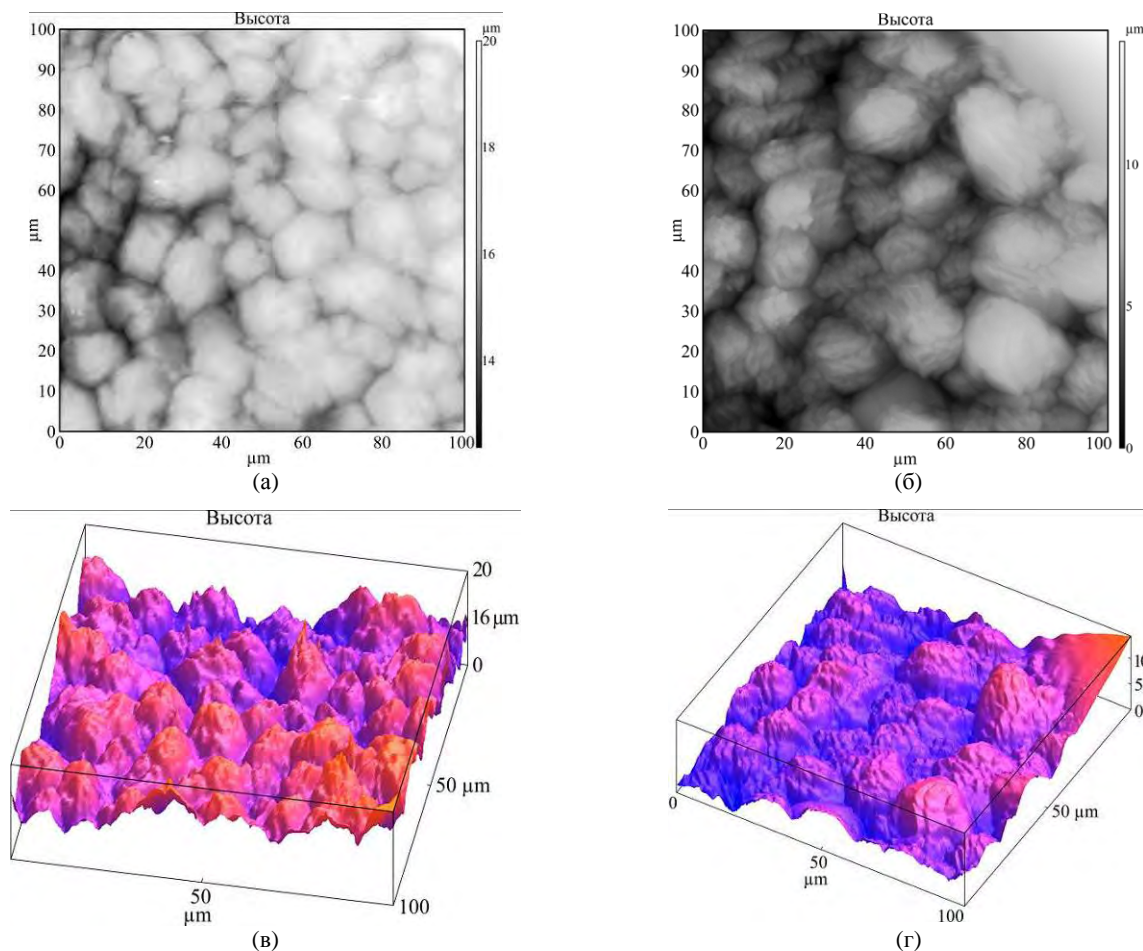
При микроструктурном исследовании был использован метод прицельной металлографии (рис. 5). На образце изготавливался металлографический шлиф в плоскости, перпендикулярной поверхности покрытия. Производилось травление на микроструктуру, фотографирование, обработка плазмой и повторное фотографирование структуры того же участка. В исходном состоянии поверхность имеет неровный профиль (рис. 5а), что характерно для гальванического покрытия. После плазменного воздействия в течение 10 мин шероховатость поверхности несколько снижается (рис. 5б). Существенных изменений в микроструктуре не наблюдается. Также обработка плазмой не устраняет слоистость покрытий и несплошности в них.

Методом сканирующей зондовой микроскопии было произведено фотографирование поверхности, а также получены изображения в 3D-формате. Исследованы участки в центре образца, а также по краям образцов в диаметрально противоположных точках. Изменения масштабного фактора структуры поверхности не обнаружено (рис. 6а,б). При анализе поверхности гальванического покрытия методом 3D заметны следующие изменения: снижение шероховатости поверхности и сглаживание фрагментов рельефа (рис. 6в,г), что согласуется с





**Рис. 5.** Изменение рельефа поверхности покрытия в исходном состоянии (а) и после обработки холодной плазмой воздуха в течение 10 мин (б); прицельная металлография.



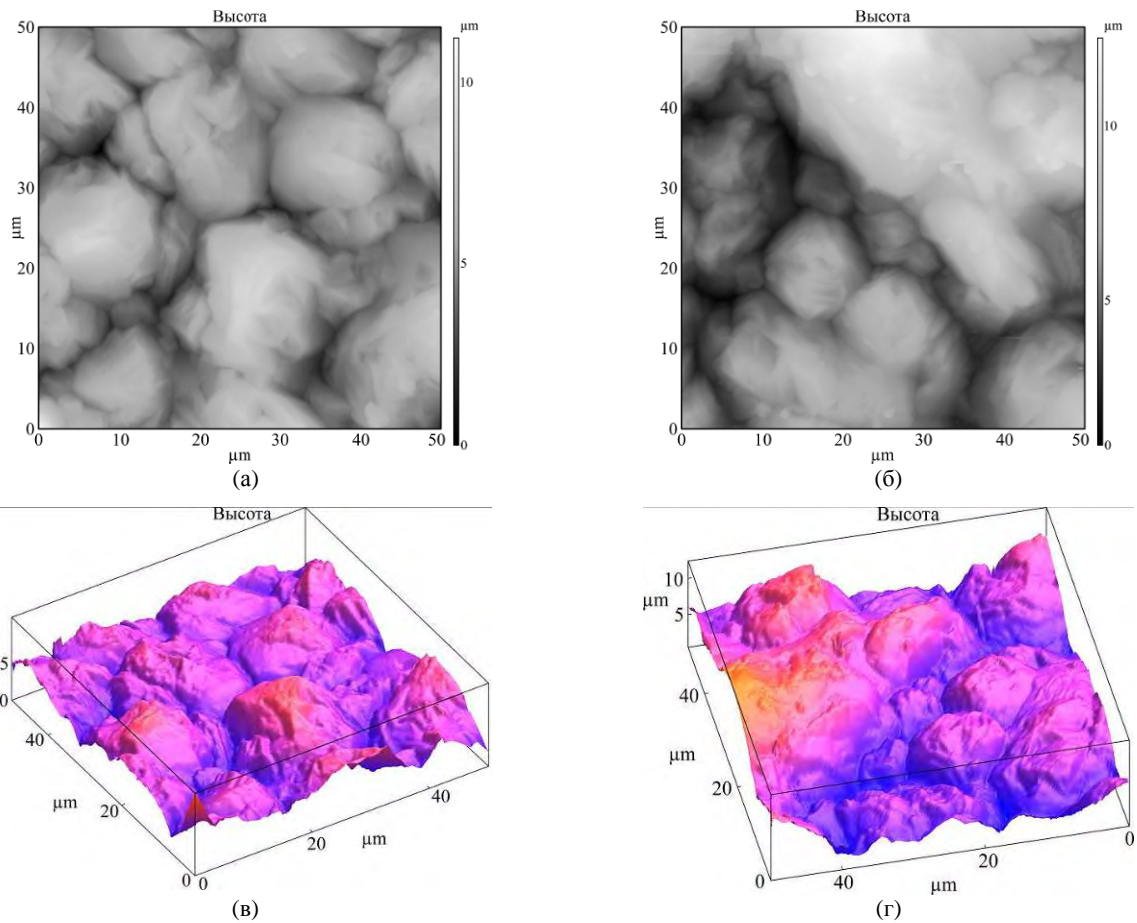
**Рис. 6.** Морфология поверхности (а, б) и 3D-изображения (в, г) медного покрытия в исходном состоянии (а, в) и после обработки плазмой в течение 10 мин (б, г); центр образца.

результатами металлографических исследований. Высота профиля в исходном состоянии в центре образца составляет 18–19 мкм, после плазменного воздействия – 5–7 мкм. Разница в высоте профиля по краям образца менее существенна (рис. 7, 8). Снижение шероховатости поверхности создает перспективы для повышения износостойкости покрытия. В [7] изменение свойств связывали с изменением вида поверхности гальванического покрытия.

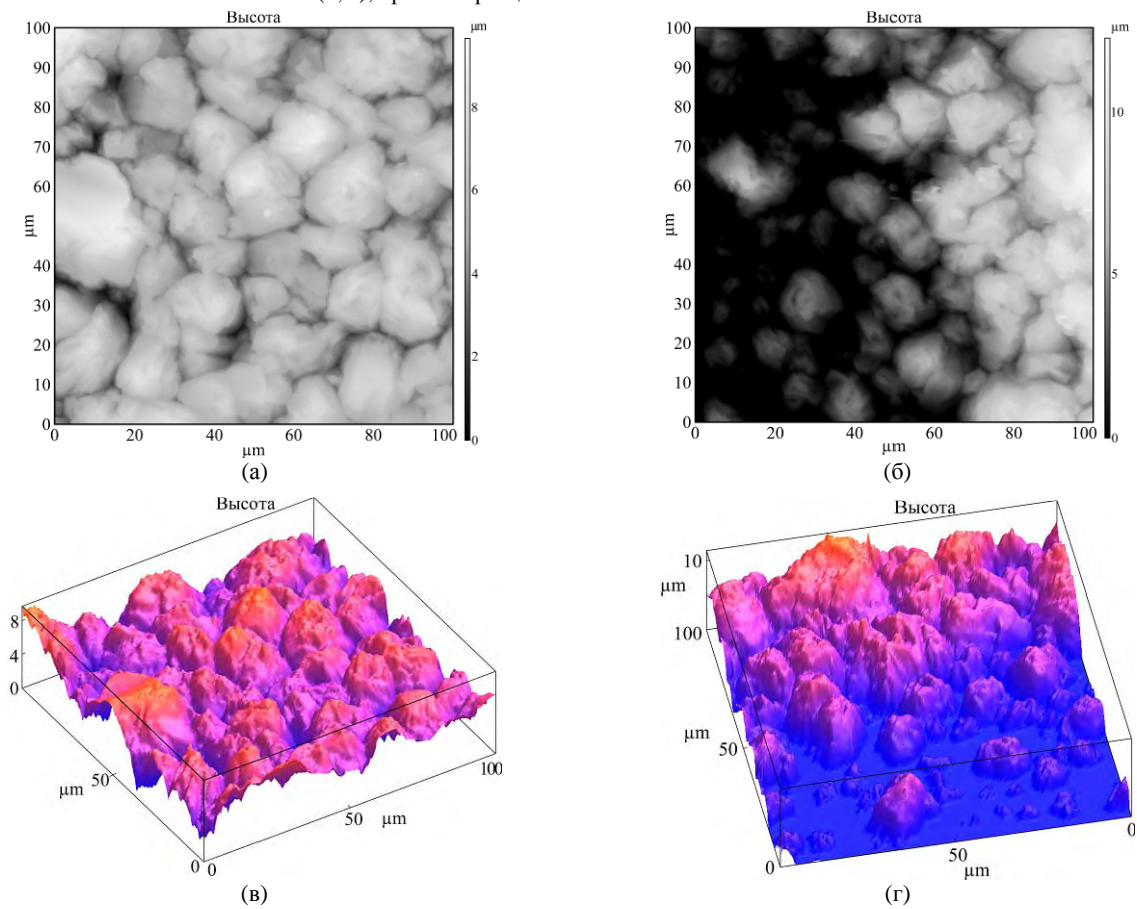
Для выявления возможных причин изменения поверхности использовали данные рентгеноструктурного анализа (см. таблицу). Ширина

интерференционной линии и параметр кристаллической решетки не изменяются при воздействии плазмы. Как правило, эти величины изменяются существенно в том случае, когда наблюдается изменение структуры на микро- и субуровне, например при пластической деформации, термической обработке. В исследуемом случае изменения на микроскопическом уровне отсутствуют.

Величиной, изменяющейся существенно при воздействии холодной плазмы, являются статическое смещение атомов из положений равновесия, а также знак макронапряжений.



**Рис. 7.** Морфология поверхности (а, б) и 3D-изображения (в, г) медного покрытия в исходном состоянии (а, в) и после обработки плазмой в течение 10 мин (б, г); край 1 образца.



**Рис. 8.** Морфология поверхности (а, б) и 3D-изображения (в, г) медного покрытия в исходном состоянии (а, в) и после обработки плазмой в течение 10 мин (б, г); край 2 образца.

## Результаты рентгеноструктурного анализа

Исследуемый параметр	Исходное состояние	Обработка плазмой 20 мин
Ширина линии, рад	0,011	0,012
Параметр решетки, Å	3,615 ( $a_{\text{табл.}} = 3,6150$ )	3,615
Статическое смещение, Å	0,060	0,023
Макронапряжение, Гпа	-0,15	0,11
Положение линии (311), град.	89,88 (89,926 – эталон)	89,96

При плазменном воздействии статические смещения снижаются, то есть наблюдается релаксация структуры, при которой кристаллическая решетка стремится к идеальному состоянию. Статические смещения являются в данном случае усредненными по определенному объему. Вероятно, с изменением величины статических смещений можно связывать изменение профиля поверхности, выявленное методом 3D (рис. 6).

Также изменяется знак макронапряжений в покрытии. В исходном состоянии в гальваническом слое наблюдались напряжения сжатия. После воздействия плазмы в течение 20 мин изменился знак макронапряжений, которые после обработки являются напряжениями растяжения. Величина макронапряжений практически не изменяется. Изменение знака макронапряжений можно связать со снижением величины статических смещений. Статические смещения называются также напряжениями 3-го рода; их снижение можно рассматривать в качестве процесса релаксации структуры.

## ВЫВОДЫ

Показано, что металлографический анализ гальванических покрытий не дает возможности определить изменения морфологии их поверхности, а также структуры слоя под воздействием холодной плазмы воздуха. Методом сканирующей зондовой микроскопии обнаружено сглаживание рельефа и снижение шероховатости поверхности гальванического покрытия. Это может быть перспективно для повышения износостойкости материалов, особенно в случаях, когда изменение морфологии поверхности другими способами невозможно. Полученный результат согласуется с результатами исследований, в которых обнаружено изменение свойств поверхности под воздействием холодной плазмы. Рентгеноструктурным анализом обнаружено изменение величины статических смещений атомов из положений

равновесия, а также знака макронапряжений, что можно рассматривать в качестве процесса релаксации структуры под воздействием холодной плазмы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Хворостухин Л.А., Машков В.Д., Горбачев В.А., Ильин Н.Н. *Обработка металлопокрытий выглаживанием*. М.: Машиностроение, 1980. 64 с.
2. Zendeenam A., Ghasemi J., Zendeenam A. *Int Nano Lett.* 2018, (8), 157–164.
3. Лапицкая В.А., Кузнецова Т.А., Рогачев А.А., Мельникова Г.Б. и др. *Инженерно-физический журнал.* 2019, (5), 2389–2394.
4. Vivet L., Joudrier A.-L., Bouttemy M., Vigneron J. et al. *Appl Surf Sci.* 2013, **274**, 71–78.
5. Brackmann V., Hoffmann V., Kauffmann A., Helth A. et al. *Mater Charact.* 2014, **91**, 76–88.
6. Prysiaznyi V., Stupavská M., Ráhe J., Kleber C. et al. *Surf Coat Technol.* 2014, **258**, 1082–1089.
7. Anisovich A.G., Azharonok V.V., Gologan V.F., Bobanova Zh.I. et al. *IJSET.* 2016, (2), 42–49.
8. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. *Рентгенографический и электронно-оптический анализ*. 2-е издание. М.: Металлургия, 1970. 366 с.

## Summary

Methods of metallographic analysis, scanning probe microscopy and X-ray analysis were used to study changes in the surface of copper electroplating under the influence of cold air plasma. Under optical microscopy, changes in the structure of the surface were not established. A change in the surface relief was noticeable in the transverse section when examined by the sighting metallography. Scanning probe microscopy revealed a change in the surface morphology – a reduction in roughness and smoothing of relief fragments. The established features can be essential for the development of methods for improving the wear resistance of electroplated coatings. The variations in the level of stresses of the 3rd kind can be assumed to be the structural mechanism of the observed changes.

*Keywords:* galvanic coating, cold plasma, scanning probe microscopy, rough surface