



УДК 669.2.017:620.18
DOI: 10.21122/1683-6065-2019-2-85-91

Поступила 09.04.2019
Received 09.04.2019

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ХОЛОДНОЙ ПЛАЗМЫ ВОЗДУХА

*А. Г. АНИСОВИЧ, ГНУ «Физико-технический институт НАН Беларуси», г. Минск, Беларусь,
ул. Купревича, 10. E-mail: anna_anisovich@yandex.ru,*

*И. И. ФИЛАТОВА, С. В. ГОНЧАРИК, ГНУ «Институт физики НАН Беларуси», г. Минск, Беларусь,
В. Ф. ГОЛОГАН, Ж. И. БОБАНОВА, Институт прикладной физики АН Молдовы*

Методами металлографического анализа и сканирующей зондовой микроскопии 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 выявлено изменение морфологии поверхности – снижение шероховатости и сглаживание фрагментов рельефа. Установленные особенности могут быть существенными для разработки методов повышения износостойкости гальванических покрытий.

Ключевые слова. Гальванические покрытия, холодная плазма, сканирующая зондовая микроскопия, шероховатость поверхности.

Для цитирования. Анисович, А. Г. Изменение структуры поверхности гальванических покрытий при воздействии холодной плазмы воздуха / А. Г. Анисович, И. И. Филатова, С. В. Гончарик, В. Ф. Гологан, Ж. И. Бобанова // *Литье и металлургия*. 2019. № 2. С. 85–91. DOI: 10.21122/1683-6065-2019-2-85-91.

CHANGE OF THE STRUCTURE OF THE SURFACE OF GALVANIC COATINGS UNDER EXPOSURE TO COLD AIR PLASMA

*A. G. ANISOVICH, Physical-Technical Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus, 10, Kuprevich str.
E-mail: anna_anisovich@yandex.ru,*

*I. I. FILATOVA, S. V. GONCHARIK, Institute of Physics of NAS of Belarus,
V. F. GOLOGAN, Zh. I. BOBANOVA, Institute of applied Physics Academy of Sciences of Moldova*

Methods of metallographic analysis and scanning probe microscopy are used to study changes in the surface of copper electroplating under the influence of cold air plasma. At research in an optical microscope changes of structure of a surface are not established. The change in the surface relief is noticeable in the transverse section when examined by the method of 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 galvanic coatings.

Keywords. Galvanic coating, cold plasma, scanning probe microscopy, rough surface.

For citation. Anisovich A. G., Filatova I. I., Goncharik S. V., Gologan V. F., Bobanova Zh. I. Change of the structure of the surface of galvanic coatings under exposure to cold air plasma. *Foundry production and metallurgy*, 2019, no. 2, pp. 85–91. DOI: 10.21122/1683-6065-2019-2-85-91.

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 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 обработ-

ки поверхностей [2], а также трансформации свойств твердых сплавов. В мировой практике отмечен положительный эффект при использовании плазменных воздействий в качестве способа изменения структуры и свойств металлов и сплавов, а также полимерных композиционных материалов. Воздействию холодной плазмы на металлы и сплавы посвящены работы [3–7], в которых рассмотрены проблемы изменения свойств, подготовки поверхности как металлических, так и неметаллических материалов для дальнейшей обработки. Имеется небольшое количество работ, посвященных вопросам изменения структуры металлов и сплавов под воздействием 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 гальванического медного покрытия при воздействии холодной плазмы воздуха.

Исследовали образцы гальванических покрытий меди на подложке из меди М1, полученные электролизом в электролите состава CuSO_4 (200г/л) + H_2SO_4 (50 г/л); температура электролиза – 20 °С.

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/см³. Схема экспериментальной установки с комплексом измерительной аппаратуры (6, 8, 9, 10), обеспечивающей надежный контроль режимов обработки, приведена 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 мин.

Газокинетическую температуру плазмы T_g , определяющую тепловые потоки на помещаемый в разряд обрабатываемый образец и эффективность его бомбардировки заряженными частицами, контролировали методами 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.

Из рисунка видно, что значение температуры T_g в пределах погрешности измерений практически вдоль межэлектродного промежутка и составляло ≈ 300 К. Таким образом, можно считать, что распо-

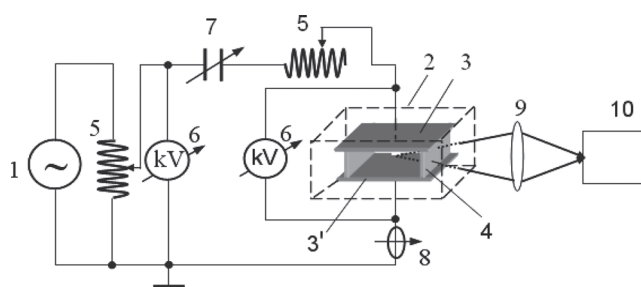


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки: 1 – высокочастотный генератор; 2 – разрядная камера (РК); 3 и 3' – высоковольтный и заземленный электроды РК; 4 – кварцевое окно РК; 5 – индукционная катушка; 6 – киловольтметр; 7 – конденсатор; 8 – пояс Роговского; 9 – объектив; 10 – спектрометр

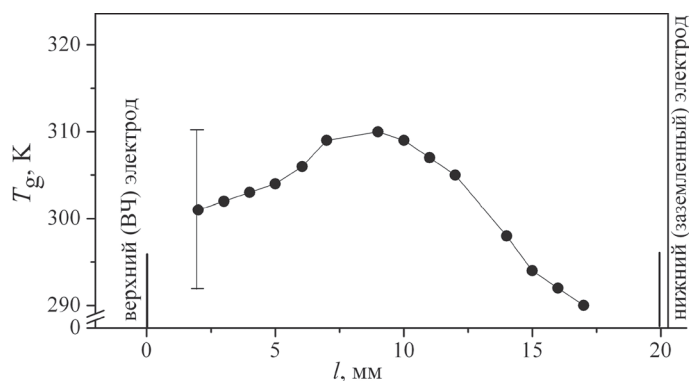


Рис. 2. Распределение газокинетической температуры воздушной плазмы T_g вдоль межэлектродного промежутка при давлении ~ 200 Па

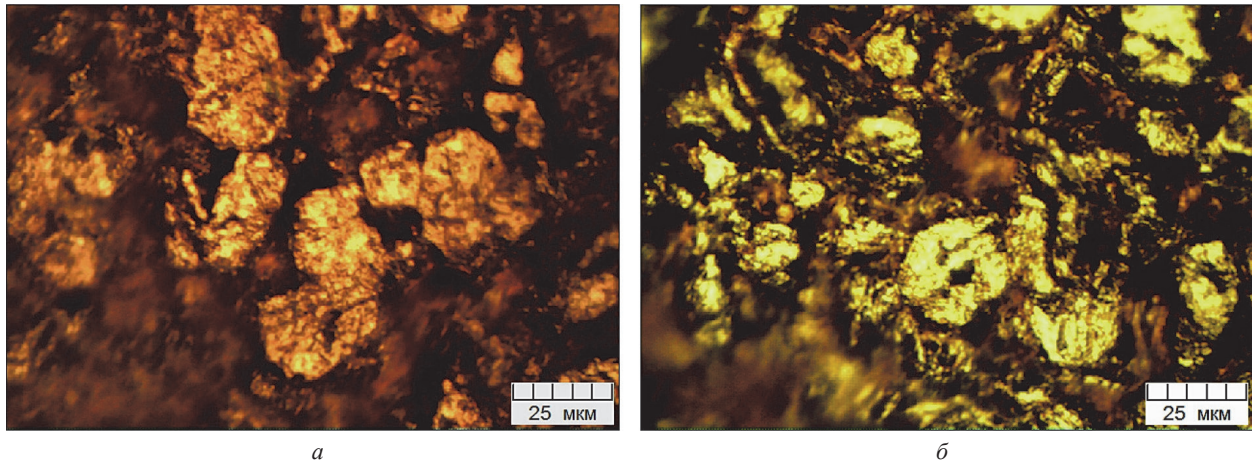


Рис. 3. Поверхность кристаллитов меди, полученных электролитическим осаждением и обработанных холодной плазмой воздуха: *a* – исходный; *б* – обработка 10 мин

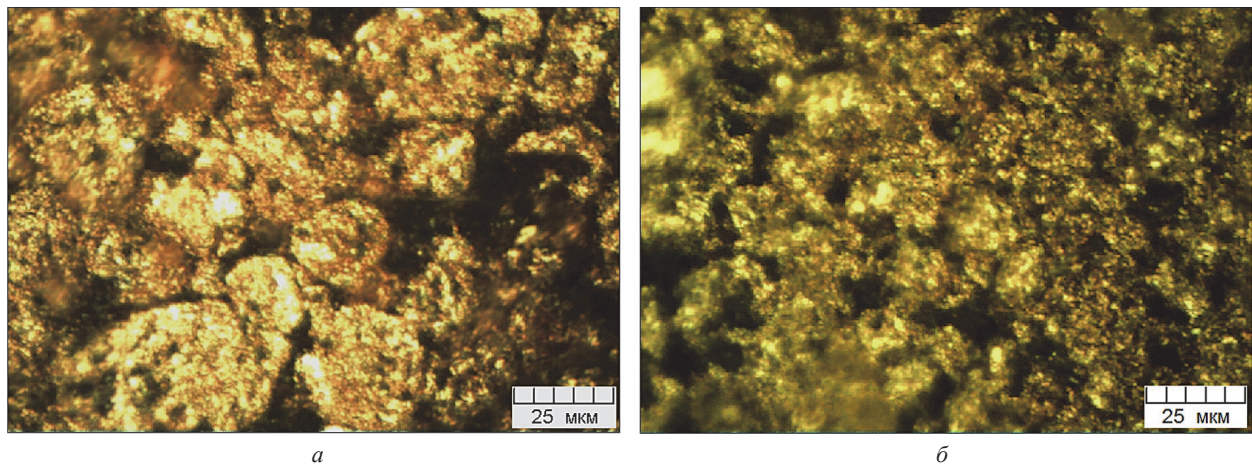


Рис. 4. Поверхность кристаллитов меди, полученных электролитическим осаждением и обработанных холодной плазмой воздуха: *a* – исходный; *б* – обработка 20 мин; прицельная металлография

лажавшиеся на нижнем электроде образцы дополнительному термическому нагреву в плазме не подвергали.

Исследования структуры проводили на металлографическом микроскопе МИКРО-200, а также сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 PRO.

Поверхность медных покрытий представлена на рис. 3, 4. Съемка произведена на металлографическом микроскопе с увеличением 800, что является оптимальным для получения четкого изображения. При меньшем увеличении нет возможности рассмотреть мелкие детали структуры; при увеличении 1000 глубина резкости объектива не позволяет получить резкое изображение всех деталей структуры в пределах одного кадра. После воздействия плазмы в течение 10 мин увеличивается доля площади кадра, на которой структура находится в резкости (рис. 3). Это может служить косвенным подтверждением сглаживания рельефа поверхности. После 20 мин воздействия фрагменты рельефа измельчаются (рис. 4). Тем не менее, поскольку в данном случае не использовали прицельную металлографию, отмеченные изменения в структуре можно отнести за счет неоднородности строения поверхности. Можно отметить некоторое изменение цвета поверхности, характерное для всех образцов при воздействии плазмы.

При микроструктурном исследовании был использован метод прицельной металлографии. На образце изготавливали металлографический шлиф в плоскости, перпендикулярной поверхности покрытия. Производили травление на микроструктуру, фотографирование, обработку плазмой и повторное фотографирование структуры того же участка.

В исходном состоянии профиль поверхности покрытия имеет рельеф (рис. 5, *a*), что характерно для гальванического покрытия. После плазменного воздействия в течение 10 мин неровность поверхности несколько снижается (рис. 5, *б*). Существенных изменений в микроструктуре не наблюдается. Также обработка плазмой не устраняет слоистость покрытий и несплошности в нем.

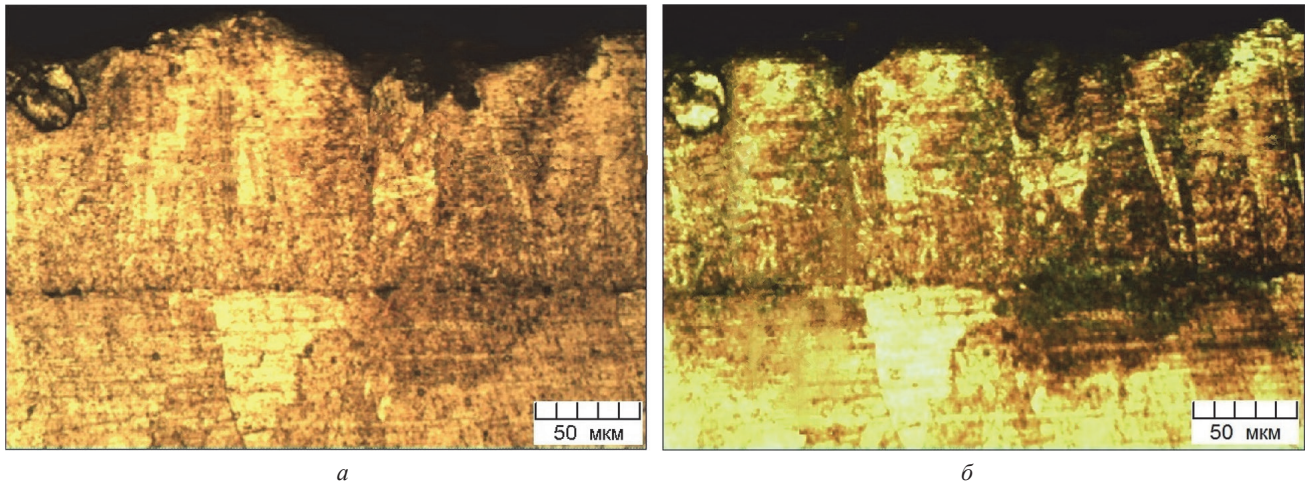


Рис. 5. Изменение рельефа поверхности покрытия в исходном состоянии (а) и после обработки холодной плазмой воздуха, 10 мин (б); прицельная металлография

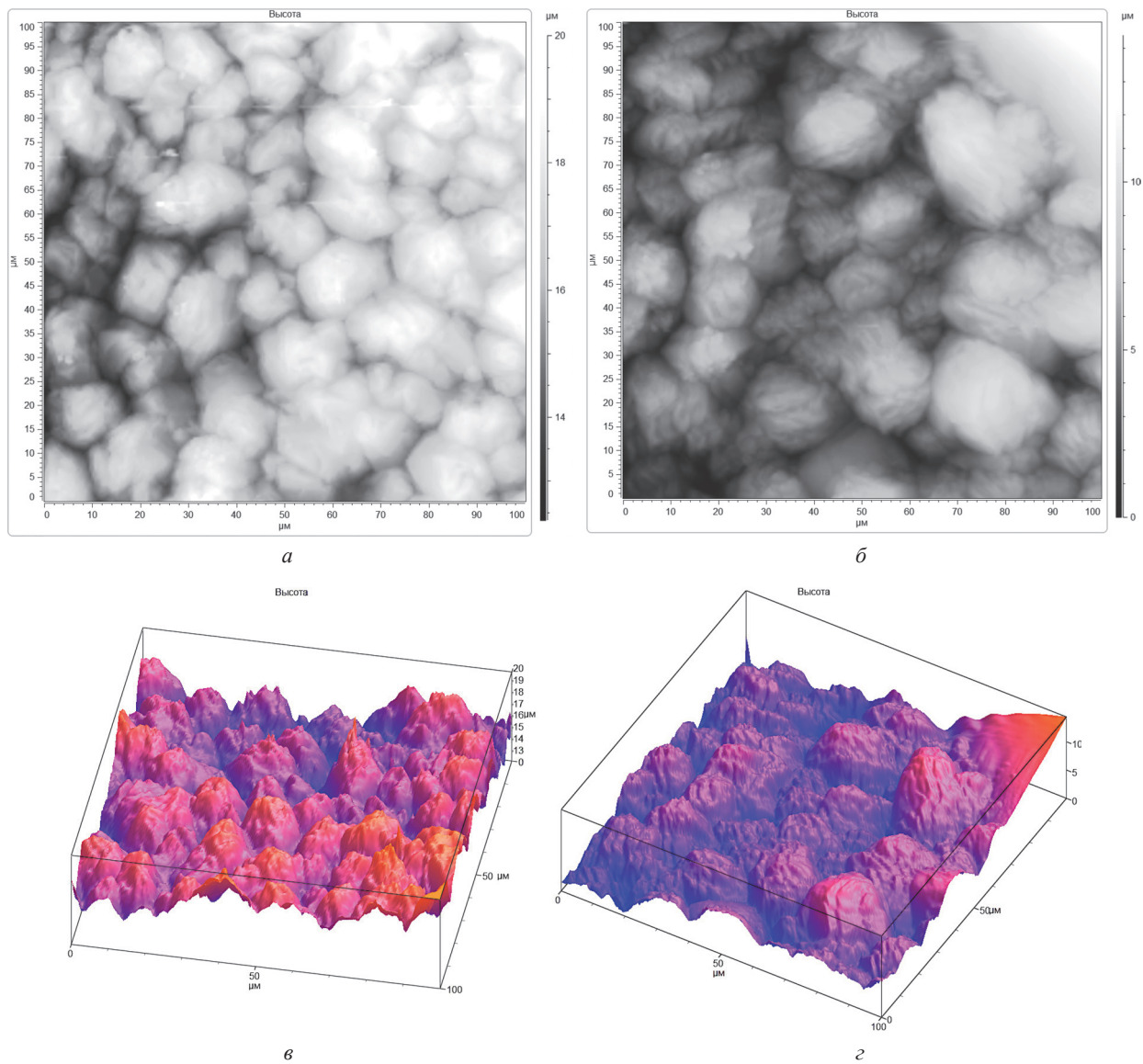


Рис. 6. Морфология поверхности (а, б) и 3D-изображения (в, г) медного покрытия в исходном состоянии (а, в) и после обработки плазмой, 10 мин (б, г); центр образца

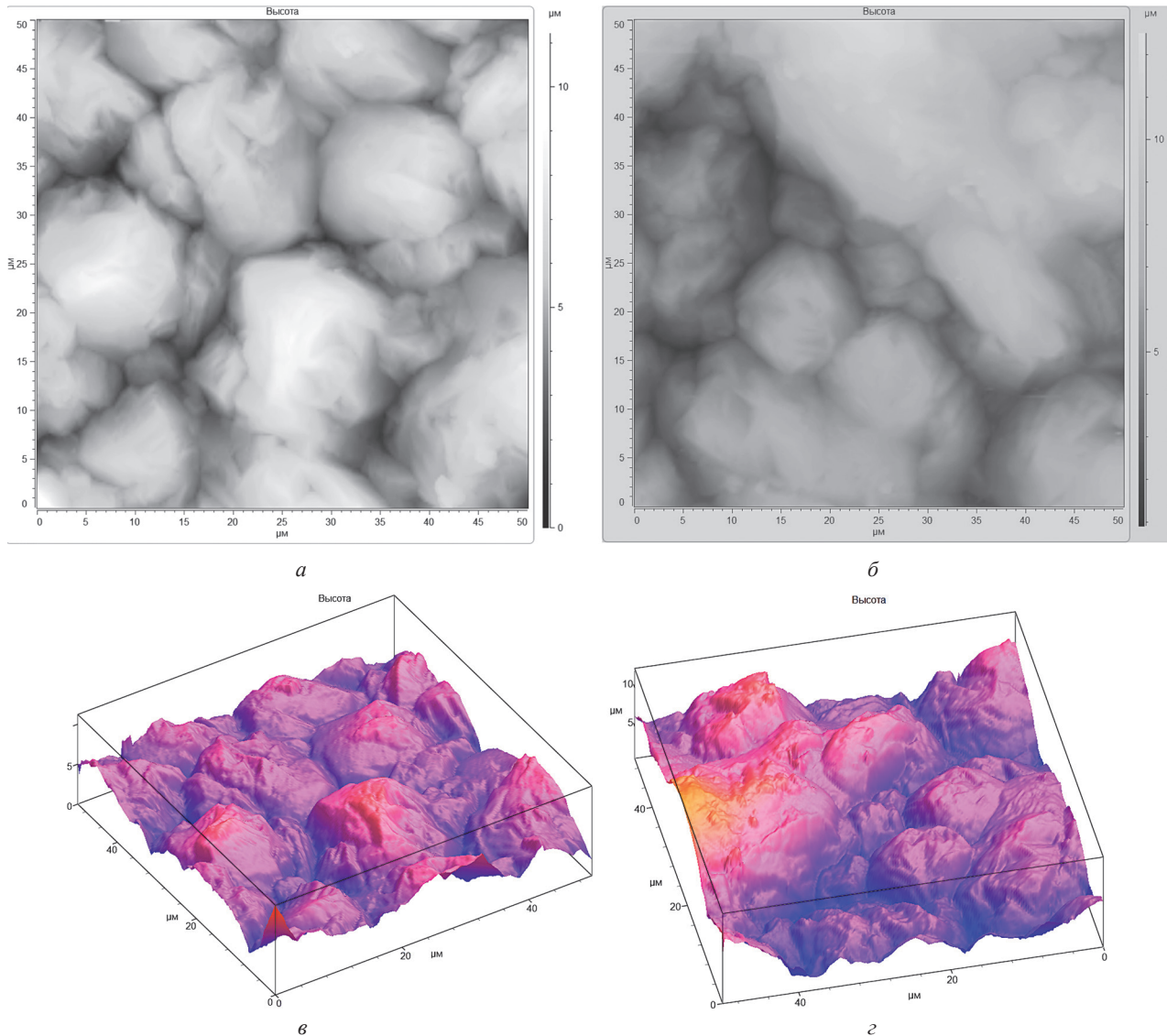


Рис. 7. Морфология поверхности (а, б) и 3D-изображения (в, г) медного покрытия в исходном состоянии (а, в) и после обработки плазмой, 10 мин (б, г); край 1-го образца

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

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, в особенности 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.

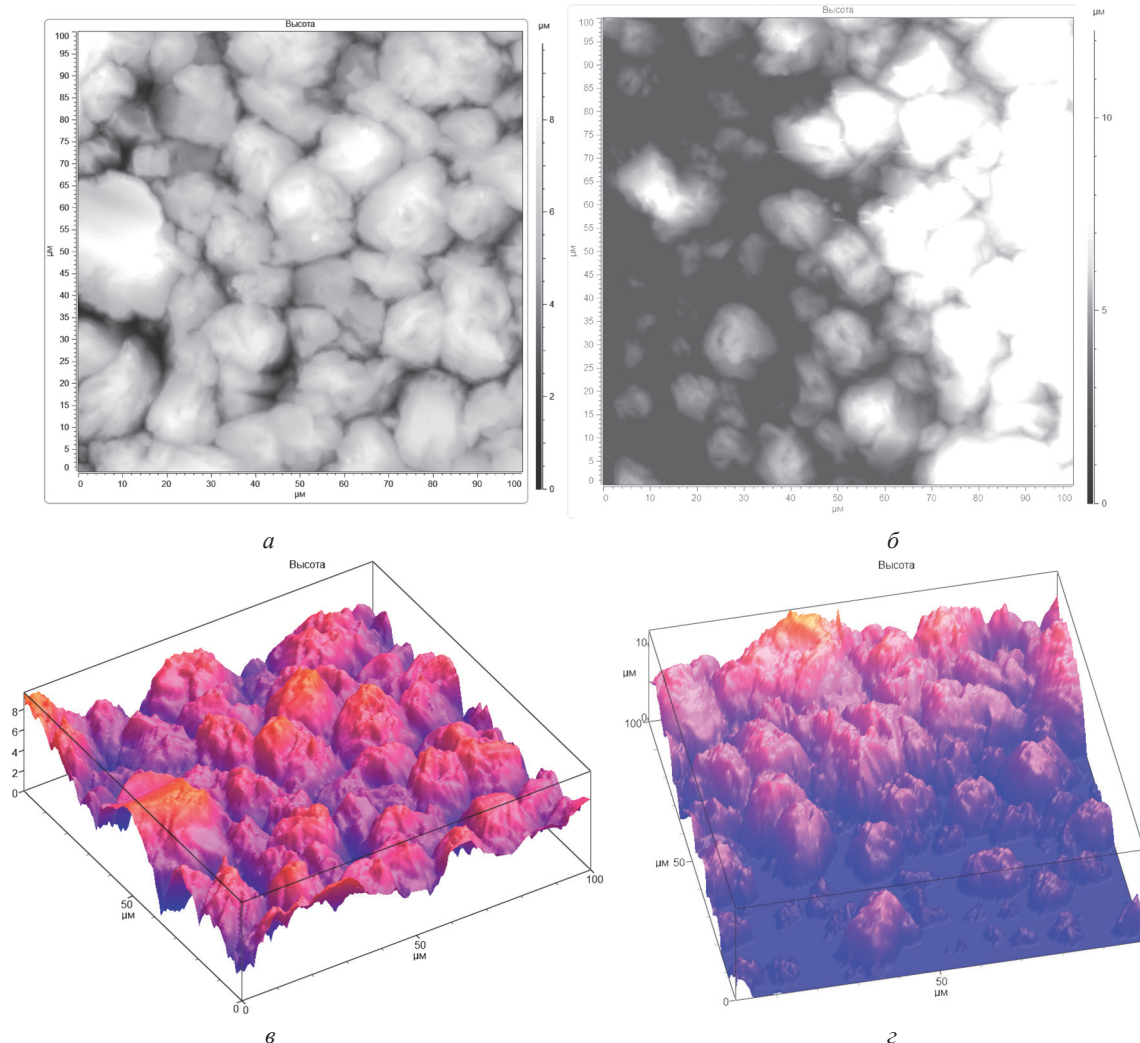


Рис. 8. Морфология поверхности (а, б) и 3D-изображения (в, з) медного покрытия в исходном состоянии (а, в) и после обработки плазмой, 10 мин (б, з); край 2-го образца

ЛИТЕРАТУРА

1. Хворостухин Л. А., Машков В. Д., Торбачев В. А., Ильин Н. Н. Обработка металлопокрытий выглаживанием. М.: Машиностроение, 1980. 64 с.
2. Zendeenam A., Ghasemi J., Zendeenam A. Employing cold atmospheric plasma (Ar, He) on Ag thin film and their influences on surface morphology and anti-bacterial activity of silver films for water treatment // *International Nano Letters*. 2018. № 8. P. 157–164.
3. Vivet L., Joudrier A. L., Bouttemy M., Vigneron J. and oth. Wettability and XPS-analyses of nickel–phosphorus surfaces after plasma treatment: an efficient approach for surface qualification in mechatronic processes. *Applied Surface Science*. 2013. Vol. 274. P. 71–78.
4. Brackmann V., Hoffmann V., Kauffmann A., Helth A. and oth. Glow discharge plasma as a surface preparation tool for microstructure investigations // *Materials Characterization*. 2014. Vol. 91. P. 76–88.
5. Prysiaznyi V., Stupavská M., Ráhe J., Kleber C. and oth. A comparison of chemical and atmospheric plasma assisted copper plating on carbon fiber reinforced epoxy polymer surfaces // *Surface & Coatings Technology*. 2014. Vol. 258. P. 1082–1089.
6. Anisovich A. G., Azharonok V. V., Gologan V. F., Bobanova Zh. I. and oth. The Effect of Low Temperature Nonequilibrium Air Plasma on the Structure and Properties of Copper and Chromium Electrodeposited Coatings // *International Journal of Research Studies in Science, Engineering and technology*. 2016. no. 2. P. 42–49.
7. Anisovich A. G., Azharonok V. V., Gologan V. F., Tereshko I. V. Surface transformation of electrodeposited coatings under exposure to cold plasma and magnetic field // 7th International Conference on «Materials science and Condensed Matter Physics», sept. 16–19, 2014. 281 p.

REFERENCES

1. Hvorostuhin L. A., Mashkov V. D., Torbachev V. A., Il'in N. N. *Obrabotka metallopokrytij vyglazhivaniem* [Treatment of metal coatings smoothing]. Moscow. Mashinostroenie Publ., 1980, 64 p.
2. Zendeenam Arman, Ghasemi Javad, Zendeenam Akbar. *Employing cold atmospheric plasma (Ar, He) on Ag thin film and their influences on surface morphology and anti-bacterial activity of silver films for water treatment. International Nano Letters*. 2018. no. 8. P. 157–164.

3. **Vivet L., Joudrier A. L., Bouttemy M., Vigneron J. and oth.** *Wettability and XPS-analyses of nickel–phosphorus surfaces after plasma treatment: an efficient approach for surface qualification in mechatronic processes.* *Applied Surface Science.* 2013. Vol. 274. P. 71–78.
4. **Brackmann V., Hoffmann V., Kauffmann A., Helth A., and oth.** *Glow discharge plasma as a surface preparation tool for microstructure investigations.* *Materials Characterization.* 2014. Vol. 91. P. 76–88.
5. **Prysiashnyi V., Stupavská M., Ráhe J., C. Kleber, and oth.** *A comparison of chemical and atmospheric plasma assisted copper plating on carbon fiber reinforced epoxy polymer surfaces.* *Surface & Coatings Technology.* 2014. Vol. 258. P. 1082–1089.
6. **Anisovich A. G., Azharonok V. V., Gologan V. F., Bobanova Zh. I. and oth.** *The Effect of Low Temperature Nonequilibrium Air Plasma on the Structure and Properties of Copper and Chromium Electrodeposited Coatings.* *International Journal of Research Studies in Science, Engineering and technology.* 2016. no. 2. P. 42–49.
7. **Anisovich A. G., Azharonok V. V., Gologan V. F., Tereshko I. V.** *Surface transformation of electrodeposited coatings under exposure to cold plasma and magnetic field.* *7th International Conference on «Materials science and Condensed Matter Physics», sept. 16–19, 2014.* Chisinau: Abstracts. P. 281.