

УДК 621.357.77

## ВЛИЯНИЕ ПОРОШКОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МЕДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

© 2023 г. И. Р. Волкова<sup>а, \*</sup>, Л. Е. Тырышкина<sup>а, b</sup>, М. Н. Волочаев<sup>а</sup>,  
А. Н. Залогов<sup>б</sup>, К. А. Шабанова<sup>а, c</sup>, А. В. Овчинников<sup>c</sup>, А. И. Лямкин<sup>а, b</sup>

<sup>а</sup>ФИЦ Красноярский научный центр СО РАН, Академгородок, 50, Красноярск, 660036 Россия

<sup>б</sup>Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

<sup>с</sup>Сибирский государственный университет им. М.Ф. Решетнева,  
пр-т. им. газеты “Красноярский рабочий”, 31, Красноярск, 660037 Россия

\*e-mail: Iriny\_24@mail.ru

Поступила в редакцию 25.05.2022 г.

После доработки 01.06.2022 г.

Принята к публикации 08.06.2022 г.

В ходе работы были получены композиционные медные гальванические покрытия, содержащие два вида порошков оксида алюминия различной дисперсности (глинозем –  $Al_2O_3-1$  и электровзрывной нанопорошок оксида алюминия –  $Al_2O_3-2$ ). Исследования показали, что введение порошков привело к изменению микроструктуры композитов и изменению принципов роста зерен при формировании покрытий. Произошло измельчение и упорядочение зерновой структуры покрытий, образовались двойниковые дефекты и текстура. Изменение в формировании микроструктуры композитов привело к изменению некоторых эксплуатационных характеристик: увеличению микротвердости (на 10% у композитов с добавкой глинозема и более чем на 30% у покрытий с электровзрывным оксидом алюминия) и предела прочности на разрыв (на 20% у композитов с  $Al_2O_3-1$  и почти в 1.5 раза у образцов с  $Al_2O_3-2$ ).

**Ключевые слова:** медные гальванические композиционные покрытия, нанопорошок оксида алюминия, глинозем, микроструктура, микротвердость, предел прочности

**DOI:** 10.31857/S0044185622700024, **EDN:** PUGQJC

### ВВЕДЕНИЕ

Несомненные достоинства меди: высокая электро- и теплопроводность, пластичность, стойкость к коррозии, нашли широкое применение в промышленности. Большое внимание уделяется возможности улучшения эксплуатационных характеристик медных композиционных гальванических покрытий (КГП), в том числе и прочностных. Чаще всего для этого используют высокодисперсные добавки, которые вводят в покрытие в процессе его получения, что позволяет значительно влиять на его микроструктуру, размер зерен и, соответственно, на свойства покрытия. В [1] введение мультислойных нанотрубок уменьшило размеры кристаллитов и изменило принцип формирования медных композиционных покрытий, что привело к возрастанию их коррозионной стойкости и увеличению микротвердости на 30%. В [2] введение 0.2 г/л графена в ванну сульфатного электролита привело к увеличению микротвердости композиционных медных

покрытий примерно на 21%. По мнению авторов, это связано с заметным изменением размеров кристаллитов и с уменьшением размеров зерен композиционных покрытий. Отмечено также увеличение шероховатости поверхности с увеличением содержания графена в электролитической ванне. В [3] также отмечено влияние высокодисперсных добавок на микроструктуру получаемых медных композиционных покрытий и, как следствие, возрастание твердости композитов на основе меди и нитрида кремния. Анализ литературы показал, что количество работ, посвященных композитам на основе гальванической меди достаточно велико. Однако, очень мало исследований, посвященных медным КГП, содержащим в качестве дисперсной фазы порошки оксида алюминия. Целью данной работы было получение и исследование структуры и некоторых характеристик медных композиционных покрытий с добавкой порошков оксида алюминия различной дисперсности.

## ПРИБОРЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения покрытий использовался сульфатный электролит меднения следующего состава:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 220 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 60 г/л, pH 1. Согласно [4], электролит подобного состава служит для нанесения медных покрытий на сталь с подслоем меди или никеля, медные сплавы. Покрытия наносились на латунные и стальные пластины, плотность тока составила 3.2–3.4 А/дм<sup>2</sup>, время нанесения  $t = 20$  мин при температуре  $T = 293$ – $297$  К. При этих же условиях были получены композиционные покрытия. В качестве дисперсной добавки в электролит вводились порошки двух видов:

1.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -1 – порошок глинозема, представляет собой аморфную высокодефектную фазу  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  со средним медианным диаметром частиц 5.2 мкм;
2.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -2 – электровзрывной нанопорошок оксида алюминия (производство ООО “Томские нанопорошки”) с фазовым составом  $\gamma$ - и  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , среднечисловой размер частиц нанометрового диапазона 40–60 нм.

Порошки вводились в виде водной суспензии в количестве, достаточном для достижения концентрации их в электролите 13 г/л.

Определение пористости, толщины и адгезии покрытий проводилось согласно ГОСТ 9.302-88 “ЕСЗКС”. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля”. Толщину покрытий определяли гравиметрическим методом, пористость покрытий – методом наложения фильтровальной бумаги, адгезию – нанесением сетки царапин.

Содержание дисперсной фазы в композиционных покрытиях определяли гравиметрически после избирательного травления матрицы покрытия в разбавленной азотной кислоте.

Исследование микроструктуры поверхности покрытий проводилось на растровом электронном микроскопе Hitachi TM4000 с приставкой для энергодисперсионного анализа фирмы Bruker. Структуру торцевого среза исследовали при помощи системы фокусируемого ионного пучка (Hitachi FB-2100) при ускоряющем напряжении 40 кВ. Исследование внутреннего строения кристаллитов покрытий проводилось на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) HT7700 (Hitachi).

Микротвердость определяли по методу Викерса на микротвердомере ПМТ-3М при нагрузке 0.02 кг. Предел прочности образцов определялся с использованием испытательной машины РЭМ.1-5-У-А-1-2 путем растяжения до разрыва, скорость растяжения 1 мм/мин.

Рентгеноструктурный анализ проводился в стандартных условиях:  $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $U = 40$  кВ,  $I = 40$  мА. Обработка результатов проводилась по методу Ритвельда с использованием программы TOPAS 4.2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

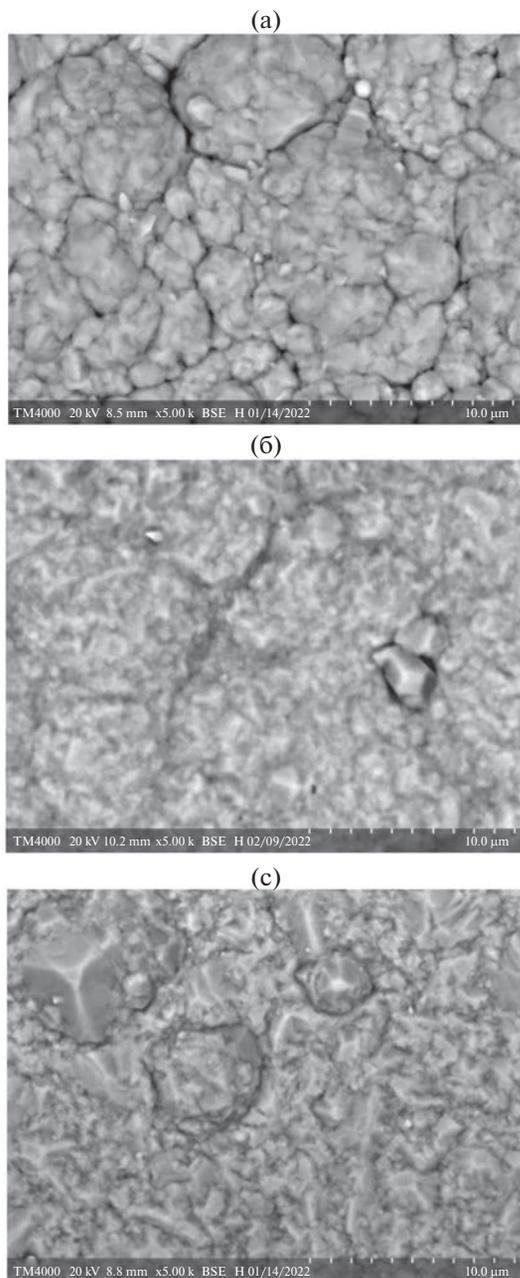
В ходе работы были получены гальванические медные покрытия светло-розового цвета, матовые. Средняя толщина всех покрытий составила 20 мкм. При определении пористости образцов выяснилось, что все полученные покрытия практически не имеют сквозных пор. Все образцы продемонстрировали хорошую адгезию на латунных подложках.

В среднем содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -1 в медных композициях составило 0.4 мас. %, а содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -2 – 0.1 мас. %.

На микрофотографиях поверхности полученных покрытий (рис. 1) видна значительная разница их морфологии. Покрытия без добавок (рис. 1а) имеют выраженную глобулоподобную структуру зерен и их агрегатов, четкие границы между ними. Композиционные же покрытия отличаются сглаженностью межзеренных границ и границ между агрегатами. Форма зерен изменилась, потеряла округлость, но все же у композитов с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -2 в качестве добавки (рис. 1в) зерновая структура более оформленная, чем у композитов с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -1 (рис. 1б).

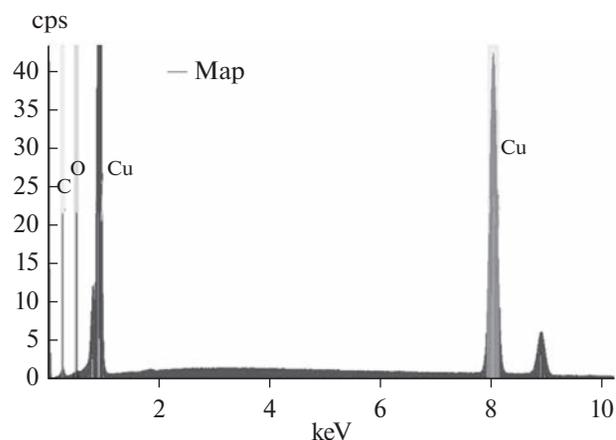
Анализ энергодисперсионных спектров (рис. 2) показал, что все образцы представляют собой чистую медь, что естественно с учетом количества содержания дисперсной фазы в композиционных образцах. Незначительное присутствие углерода и кислорода на поверхности образцов связано с открытой системой прибора.

На микрофотографиях торцевого среза образцов (рис. 3) видно изменение принципа роста композиционных покрытий в процессе их формирования. При получении медных покрытий без добавок (рис. 3а) образуется неориентированная зерновая структура [5]. В композициях, содержащих  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -1 (рис. 3б), можно отметить полиориентированный кустисто-волоконистый вертикальный рост и измельчение размеров зерен. По мере роста покрытия также наблюдается как разрастание имеющихся зерен, так и образования новых зародышей. В композиционных покрытиях с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -2 (рис. 3в) видна направленная по нормали к подложке более упорядоченная измельченная узко-столбчатая структура, размер зерен композиционных образцов увеличивается с расстоянием от подложки. Также стоит отметить, что



**Рис. 1.** Микрофотографии поверхности покрытий: (а) медное покрытие без добавок; (б) композиционное покрытие с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -1; (в) композиционное покрытие с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -2.

в процессе формирования зерен покрытия происходит образование кристаллических двойников, причем, их количество значительно больше в композиционных покрытиях. Такой же эффект от внедрения в гальваническое покрытие дисперсной фазы был отмечен в [6], где рассматривалось влияние порошков оксида алюминия на свойства и структуру никелевых электрохимических покрытий.

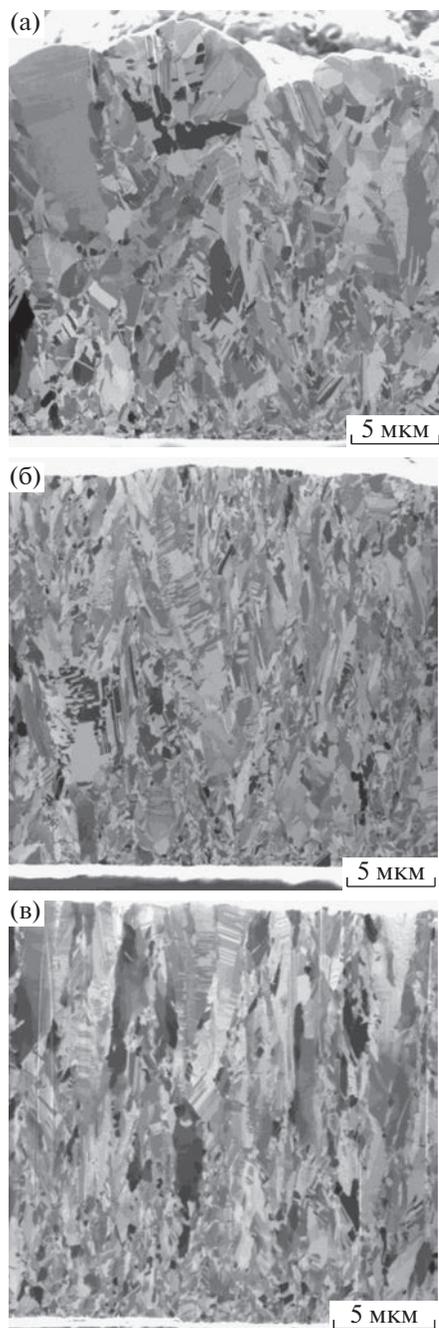


**Рис. 2.** Энергодисперсионный спектр медных гальванических покрытий.

Микрофотографии, выполненные на ПЭМ (рис. 4), подтверждают, что в процессе формирования покрытий образуются двойниковые дефекты. Кристаллы формируются по механизму слоистого роста. Двойникование проходит, по всей вероятности, по механизму Вогана, при котором двойники возникают путем некогерентного зародышеобразования на фронте слоев роста [5]. Образование двойников происходит по плоскости {111}, что характерно для кристаллов с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой.

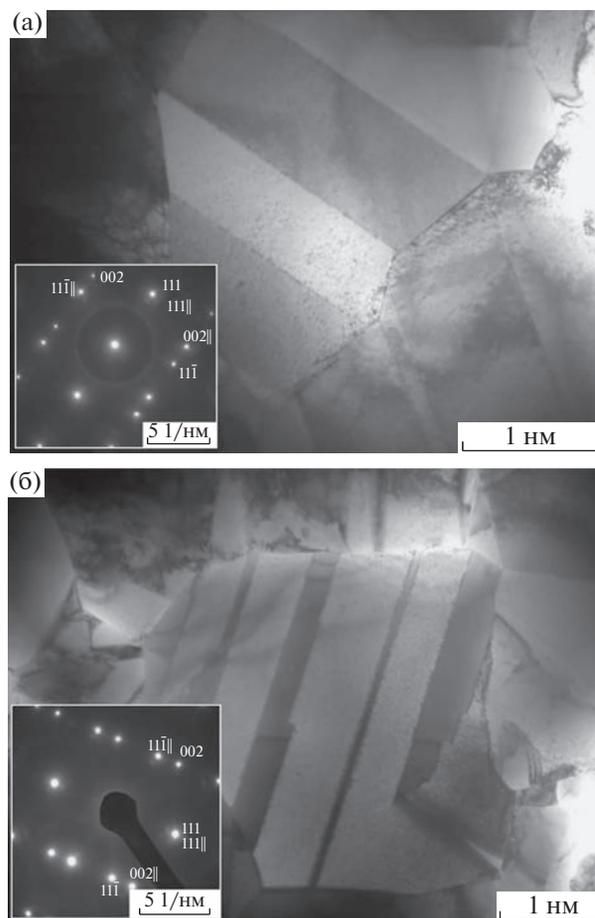
Рентгеноструктурный анализ образцов (рис. 5) показал наличие характерных для меди с гранецентрированной кубической решеткой плоскостей отражения (111), (200), (220), (311). Однако, заметна разница: дифрактограмма покрытий без добавок (рис. 5а) имеет типичный для меди вид и сопоставима с дифрактограммой полностью разупорядоченной порошковой меди; дифрактограмма композита с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -1 (рис. 5б) также содержит пики, соответствующие меди, однако произошло перераспределение интенсивностей пиков, значительно снизилась интенсивность пиков (111) и (200), внедрение частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -1 привело к появлению смешанной преимущественной ориентации кристаллитов меди по осям (111) и (220); на дифрактограмме композита с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -2 видно значительное увеличение относительной интенсивности пика (111), по сравнению с двумя другими образцами, т.е. присутствует ярко выраженный преимущественный рост кристаллитов вдоль плоскости (111). У всех образцов отмечается формирование крупных кристаллитов.

Параметры решетки у всех образцов одинаковы и составили  $3.615 \text{ \AA}$ , что говорит о практическом отсутствии точечных дефектов, связанных с искажениями кристаллической решетки меди.



**Рис. 3.** Микрофотографии торцевого среза: (а) медное покрытие без добавок; (б) композиционное покрытие с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -1; (в) композиционное покрытие с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -2.

Таким образом, введение дисперсных добавок способствуют появлению преимущественного роста покрытий вдоль основных кристаллографических плоскостей, что приводит к появлению анизотропии свойств покрытий. Известно, что та или иная текстура влияет на эксплуатационные характеристики электроосажденной меди [7]. Результаты РФА, микрофотографии поверхности



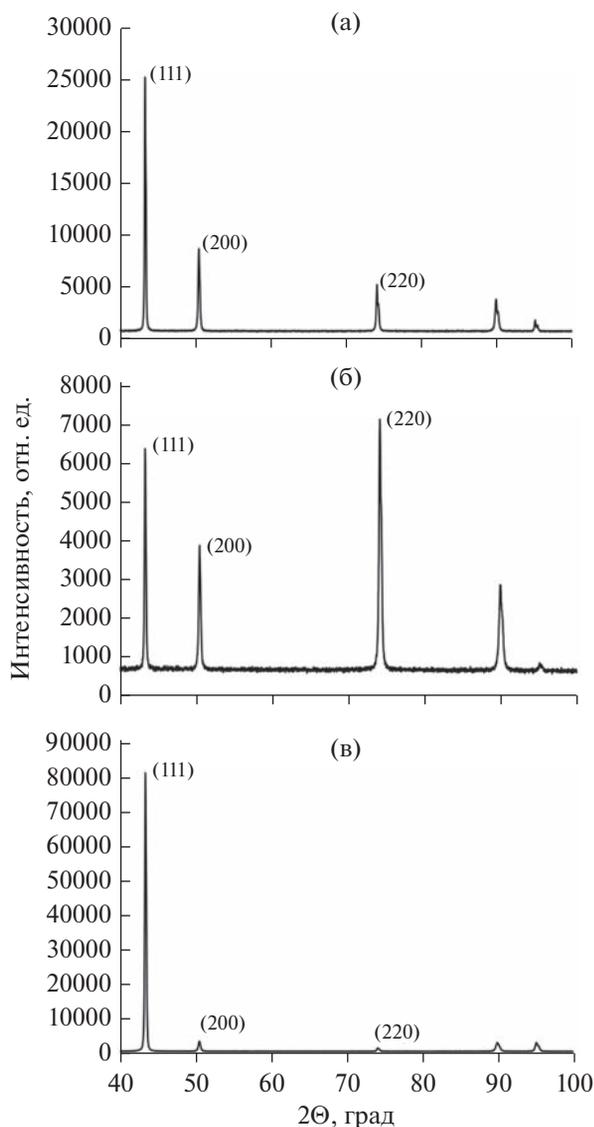
**Рис. 4.** Двойниковые дефекты в зернах и микроэлектроннограммы: (а) композиционных покрытий с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -1; (б) композиционных покрытий с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -2.

образцов и снимки, полученные с помощью системы ФИП, вполне согласуются: форма зерен композитных покрытий и образование столбчатой полиориентированной (композиты с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -1) и ориентированной структуры, направленной перпендикулярно подложке (композиты с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -2), сопровождается наличием преимущественного роста кристаллитов (текстурированием) [8].

На рис. 6 показана характерная диаграмма растяжения образца медного покрытия.

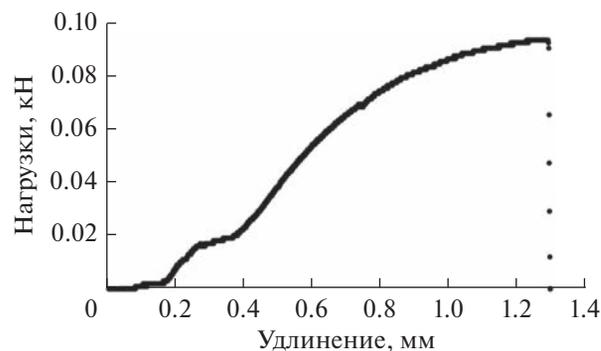
Результаты определения микротвердости и предела прочности на разрыв покрытий представлены в табл. 1.

Несмотря на то, что содержание частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -2 в покрытиях составило 0.1 масс. %, микротвердость таких образцов увеличилась более чем на 30%, а предел прочности — почти в 1.5 раза, в то же время микротвердость и предел прочности композитов с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -1 изменились не так значительно, на 10 и 20% соответственно (табл. 1). Это связано с различным влиянием добавок на микроструктуру



**Рис. 5.** Рентгенограммы покрытий: (а) медное покрытие без добавок; (б) композиционное покрытие с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1; (в) композиционное покрытие с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.

полученных композитов: более совершенная текстура в композитах с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2, более упорядоченный рост зерен в них. Так как, скорее всего, внедрение частиц порошков в процессе формирова-



**Рис. 6.** Диаграмма растяжения образца медного покрытия.

ния покрытий происходит по границам зерен, то незначительное увеличение микротвердости в композитах с добавкой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 можно связать также с тем, что внедряясь в межзеренные границы, частицы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 делают их более “рыхлыми”, по сравнению с композитами с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2. Согласно [9] осадки меди с текстурой {111} обладают высокой прочностью на разрыв. Так же наличие двойниковых дефектов в покрытии способствует повышению прочностных характеристик покрытий [6].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение порошковых добавок оксида алюминия различной дисперсности в гальванические медные покрытия по-разному влияет на их микроструктуру, принцип формирования и на некоторые характеристики. Внедрение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 в медную матрицу привело к полиориентированному росту зерен, появлению смешанной преимущественной ориентации роста кристаллитов по осям (111) и (220). Однако, это незначительно повлияло на микротвердость и предел прочности на разрыв образцов данного вида покрытий. В то же время, введение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2 в медные покрытия привело к формированию ориентированной упорядоченной узко-столбчатой зерновой структуры, проявился сильнейший преимущественный рост

**Таблица 1.** Микротвердость и предел прочности покрытий

Вид покрытия	Предел прочности, МПа	Микротвердость, МПа
Cu	362.1 ± 45.3	487.6 ± 27.3
Cu + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1	439.7 ± 27.6	539.8 ± 15.8
Cu + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2	533.3 ± 59.7	645.3 ± 31.9

кристаллитов меди вдоль оси (111), что привело к изменению прочностных характеристик этих покрытий: так, микротвердость возросла более чем на 30% по сравнению с покрытиями без добавок, предел прочности на разрыв – в 1.5 раза. В обоих случаях при формировании покрытий проявились двойниковые дефекты, которые также оказывают влияние на свойства покрытий.

Электронно-микроскопические исследования выполнены на оборудовании Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ramalingam S., Balakrishnan K., Shanmugasamy S. et al.* // *Surface Engineering*. 2017. V. 33. № 5. P. 369–374.
2. *Akanksha R. Shelke, J. Balwada, S. Sharma et al.* // *Materials Today: Proceedings*. 2020. № 28. P. 2090–2095.
3. *Eslami M., Saghafiana H., Golestani-fard F.* // *Applied Surface Science*. 2014. V. 300. P. 129–140.
4. ГОСТ 9.305-84. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. Введ. 1986-01-01.
5. *Ковенский И.М.* *Металловедение покрытий. Учебник для ВУЗов / Ковенский В.В., Поветкин В.В. М.: СП “Интермет Инжиниринг”. 1999 г. 296 с.*
6. *Goral A.* // *Surface & Coatings Technology*. 2017. V. 319. P. 23–32.
7. *Imaz N., Garcí'a-Lecina E., Sua' rez C. et al.* // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 2009. V. 87. № 2. P. 64–71.
8. *Гамбург Ю.Д.* *Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Гамбург Ю.Д. М.: Янус-К. 1997 г. 384 с. с илл.*
9. *Брусницына Л.А., Степановских Е.И., Алексеева Т.А.* // *Бутлеровские сообщения*. 2021. Т. 67. № 7. С. 39–46.