

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт машиностроения

(наименование института полностью)

Кафедра «Нанотехнологии, материаловедение и механика»

(наименование)

22.03.01. «Материаловедение и технологии материалов»

(код и наименование направления подготовки / специальности)

«Современные материалы и технологии их производства»

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему «Влияние добавок в электролите на морфологию медных покрытий»

Обучающийся

П.А.Аношкин

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры
НМиМ, Н.Н. Грызунова

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2022

Аннотация

Объем бакалаврской работы 45 стр., 14 рисунков, 34 источника.

Бакалаврская работа посвящена исследованию формирования медных покрытий из сернокислого водного электролита с введением в электролит добавок в виде порошков каолина, углеродных нанотрубок и диоксида титана.

Целью работы является анализ влияния в электролите добавок в виде нано - и мелкодисперсных порошков на морфологию формирующихся медных покрытий.

Задачами работы являются:

1. Осуществить анализ, подбор и аттестацию нано- и мелко дисперсных инертных к электролиту порошков, используемых в качестве добавки в электролит.
2. Освоить методику электроосаждения меди.
3. Освоить методику подготовки подложек для электроосаждения.
4. Получить медные покрытия из электролитов с добавками различных порошков и провести анализ их морфологии.
5. Сделать выводы по результатам исследований

Работа отражает результаты исследований, связанных с влиянием добавок в электролит на морфологию формирующихся медных покрытий в процессе электроосаждения.

Областью применения результатов исследования является использование добавки каолина в электролит, с целью формирования во время электроосаждения медных покрытий у них развитой поверхности. Такие покрытия могут быть интересны как альтернатива некоторым гетерогенным катализаторам. А добавление в электролит порошков диоксида титана и углеродных нанотрубок целесообразно для уменьшения размеров кристаллов в покрытии и как возможный результат, уменьшение их шероховатости.

Abstract

The volume of bachelor's work is 47 pages, 14 drawings, 34 sources.

Bachelor's work is devoted to the study of the formation of copper coatings from an aqueous sulfate electrolyte with the introduction of additives into the electrolyte in the form of kaolin powders, carbon nanotubes, and titanium dioxide.

The aim of this work is to analyze the influence of additives in the electrolyte in the form of nano- and finely dispersed powders on the morphology of the formed copper coatings.

The tasks of the work are:

1. To carry out the analysis, selection and certification of nano - and finely dispersed powders inert to the electrolyte used as an additive to the electrolyte.
2. Master the technique of copper electrodeposition.
3. Master the technique of preparation of substrates for electrodeposition.
4. Obtain copper coatings from electrolytes with additives of various powders and analyze their morphology.
5. Draw conclusions from research results

The work reflects the results of studies related to the influence of additives to the electrolyte on the morphology of the formed copper coatings in the process of electrodeposition.

The area of application of the results of the study is the use of kaolin additives in the electrolyte, in order to form a developed surface during the electrodeposition of copper coatings. Such coatings may be of interest as an alternative to some heterogeneous catalysts. And the addition of titanium dioxide powders and carbon nanotubes to the electrolyte is advisable to reduce the size of the crystals in the coating and, as a possible result, to reduce their roughness.

Содержание

Введение	5
Раздел 1 Литературный обзор по теме работы	6
Раздел 2 Метод электроосаждения меди и методы исследования металлических покрытий	13
2.1 Метод электроосаждения как способ изменения качества и морфологии поверхности изделий	13
2.2 Дифференциальная сканирующая калориметрия	19
2.3 Электронная микроскопия	24
2.4 Методы аттестации порошков и состава покрытий	30
Раздел 3 Результаты электроосаждения медных покрытий из электролитов с добавками в виде порошков	32
3.1 Подготовка подложек к электроосаждению	32
3.2 Аттестация порошков	35
3.3 Морфология поверхности медных покрытий	37
Заключение	40
Список используемой литературы	41

Введение

Развитие современного материаловедения позволяет создавать новые материалы или улучшать свойства имеющихся.

Процесс электроосаждения связан с образованием под действием постоянного электрического тока на поверхности другого материала кристаллов, покрытий или слоев металла.

Метод электроосаждения дает возможность регулировать структуру и свойства покрытий.

Введение различных добавок способно изменить морфологию и структуру металлических покрытий и улучшить их свойства

Поэтому изучение влияния добавок в электролите на морфологию медных покрытий является актуальной проблемой на сегодняшний день.

Целью моей работы являлся анализ влияния в электролите добавок в виде nano - и мелкодисперсных порошков на морфологию формирующихся медных покрытий.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- осуществить анализ, подбор и аттестацию nano- и мелко дисперсных инертных к электролиту порошков, используемых в качестве добавки в электролит;
- освоить методику электроосаждения меди;
- освоить методику подготовки подложек для электроосаждения;
- получить медные покрытия из электролитов с добавками различных порошков и провести анализ их морфологии;
- сделать выводы по результатам исследований.

В данной работе объектом исследования являются электролитические медные покрытия, а предметом исследования является электроосаждение с добавлением порошков из углеродных нанотрубок, диоксида титана и каолина.

Раздел 1 Литературный обзор по теме работы

Анализ научных публикаций показал, что интерес к получению медных кристаллов, покрытий и порошков электрическим методом в настоящее время не ослабевает.

В работах [1-5] рассматривается влияние различных условий электроосаждения на морфологию, структуру медных кристаллов и покрытий. Изучается сам процесс электролиза, начальные стадии электрокристаллизации различными методами.

Так в работе [1] изучены начальные стадии электрокристаллизации меди на платине из сульфатных электролитов.

В работе "Влияние условий электролиза на формы роста кристаллов на начальном этапе электрокристаллизации меди" [2] описываются результаты исследований, направленных на выявление условий появления кристаллов с пентагональной симметрией при электрокристаллизации металлов. По мнению авторов именно с этими кристаллами связывают надежды на получение пленок и фольг с принципиально новыми свойствами. В работе подробным образом описана методика и условия образования таких кристаллов в медных покрытиях.

В работе [3] изучена кинетика формирования адатомного слоя меди с использованием потенциостатических транзиентов тока.

В работе [4] представлены результаты исследований результатов электроосаждения меди на стальную основу, не из цианистых электролитов, а из аммиачного и этилендиаминового электролитов. Показано, что цианистые электролиты обладают рядом недостатков:

- высокой рассеивающей способностью,
- значительная токсичность,
- сравнительно низкая устойчивость электролитов,
- низкие рабочие плотности тока.

Все это приводит к тому, что скорость осаждения меди на стальные детали снижается. Так же в работе изучена кинетика электроосаждения на различных катодных поверхностях.

Авторы работы [4] проводили электроосаждение меди из этилендиаминового электролита. Они показали, что электроосаждение меди из такого электролита протекает с большей поляризацией. Установили, что на поляризацию влияет материал подложки. Авторы определили диапазоны плотностей тока, позволяющие получать покрытия с наибольшим выходом по току и наименьшей пористостью.

В работе [5] описаны результаты исследования влияния отжига на морфологию медных кристаллов в виде икосаэдров. Определены температурные интервалы в которых на поверхности таких кристаллов образуются вис커ры. Сделана попытка описать механизм образования и роста при отжиге.

В работах [6-9] рассматривается электро-химический способ получения структуры медных кристаллов, проводится осаждение меди на сталь. Изучается сам процесс электролиза, начальные стадии электрокристаллизации различными методами.

В научных базах цитирования можно найти значительное число публикаций, в которых описываются результаты получения медных порошков методом электрохимического восстановления. Так в работе [6] показано, что на алюминиевой матрице получают наноразмерные частицы меди из водных растворов электролитов. Отмечено, что эти частицы имеют весьма однородный размер и представляют собой дендритный габитус.

В работе [7] сформулированы условия для одновременного количественного определения разнородных продуктов окисления меди при их электрохимическом восстановлении. Определены электрохимические характеристики толстых слоев закиси меди в щелочной среде.

В работе [8] изучено электроосаждение меди на стальную пластину, которая предварительно отполирована электрохимическим методом. Если на

такую сталь осаждать медь из пиррофосфатного электролита, то будет происходить одновременно два процесса. Они установили, что в процессе электроосаждения сначала будет происходить растворение оксидной пленки железа, а затем, вместе с медью, будет происходить восстановление двухвалентного железа.

В работе [8] способ получения нановискеров оксида меди позволяет в одну стадию получить их с большим отношением длины к толщине.

В работах [10; 11] рассматривается влияние тока на морфологию медных кристаллов и покрытий.

Так в работе "Разработка высокопродуктивных токовых режимов процесса электроэкстракции меди в виде компактного металла" [10] изучался процесс электроэкстракции меди. Проводились исследования как при этом процессе влияет изменение состава электролита на плотности тока при электроосаждении меди.

Были определены отношения рабочей плотности тока к предельной, при которых образуются качественные медные покрытия без дендритных образований. Ценность работы заключается в том, что авторы разработали режимы электроосаждения при которых получают плотные медные осадки с очень высоким выходом по току (примерно 100%).

В работе [11] рассмотрены не стационарные режимы электроосаждения медных покрытий. В частности рассмотрено влияние реверсных режимов электроосаждения на морфологию, шероховатость и пластичность медных покрытий. Авторы использовали реверсные режимы электроосаждения с прямоугольными импульсами тока. Осаждение велось из сернокислого электролита в присутствии комплексной добавки. В работе было показано, что реверсирование тока существенно меняет не только морфологию медных покрытий, но и их физико-химические свойства.

В работах [12-15] рассматриваются механизмы образования и способы создания медных покрытий с развитой поверхностью.

Так в работе [12] предлагается способ производства медной низкопрофильной фольги. Этот способ включает несколько стадий.

Сначала идет растворение меди и получение электролита на основе серной кислоты. Такой электролит содержит хлорид ионы. Вторая стадия заключается в электроосаждении медного слоя на наружную поверхность вращающегося барабана. На барабан подается отрицательный потенциал, на пластины, которые изогнуты вокруг барабана, играющие роль анода подается положительный потенциал.

В работе [13] способ характеризуется тем, что процесс электроосаждения ведут с применением механоактивации катода из сернокислого электролита с добавлением инертных к электролиту частиц активатора в виде порошка. Изобретение дает возможность создавать медные дефектные кристаллы, покрытия и слои из них, имеющие развитую поверхность.

В работе [14] методом потенциодинамической поляризации исследованы кинетические особенности электроосаждения меди при сонохимической обработке сернокислого электролита. Установлены зависимости рабочих плотностей тока, рассеивающей способности электролита, структуры, микротвердости и блеска формируемых покрытий от присутствия в электролите добавки тиомочевины и мощности ультразвукового поля.

В работе [15] Методом просвечивающей электронной микроскопии исследована двойниковая структура электролитической меди. Установлено, что осадки меди, полученные при исследованных плотностях тока, имели текстуру $\langle 110 \rangle$, а двойниковые границы были перпендикулярны поверхности медных покрытий. Создан новый механизм возникновения двойниковых границ в исследованных покрытиях.

В работах [16-19] рассматриваются механизмы образования медных покрытий с использованием растворов с различными добавками.

Так в работе [16] приведены характеристики нанодисперсного порошка меди, производимого на ЗАО НПП Высокодисперсные металлические порошки методом испарения-конденсации. Порошковое железо легировали порошками меди, а затем спеканием получали материалы. Изучались физико-механические свойства таких материалов, а также анализировалось влияние легирования на эти свойства.

Установлено увеличение значений пластических свойств и твердости материалов.

В работе [17] изучены электрические и электрохимические характеристики LSFC-катодов для топливных элементов с электролитами на основе CeO_2 .

В работе [18] проведены экспериментальные исследования по анодному оксидированию медицинских титановых имплантатов в растворах серной кислоты с целью получения покрытий, совместимых с биотканями. Установлено, что использование раствора серной кислоты с добавкой сульфата меди при анодной обработке титана VT100 обеспечивает формирование оксидных покрытий с комплексом функциональных свойств, необходимых для адаптации имплантатов в организме.

В работе [19] представлены результаты исследования морфологии и элементного состава медного порошка, полученного электроэрозионным диспергированием отходов электротехнической медной проволоки.

На современном этапе развития техники и технологий, важную роль играют покрытия наносимые на не проводящую основу.

В работе [20] медь наносилась на поверхность диэлектрика методом электроосаждения. Авторы исследовали прочность сцепления электроосажденной меди с поверхностью диэлектрика, а также особенности микрорельефа поверхности меди на диэлектрике.

Микрорельеф электролитической меди авторы исследовали с применением оптической, растровой электронной микроскопии и когерентной оптики. Так же они использовали статистический анализ

профилограмм. Исследования топографии медной электролитической фольги позволили установить при какой морфологии поверхности меди получают покрытия с наилучшей адгезией с диэлектриком.

В работе [21] рассматривается высокотемпературное окисление меди в рамках подхода окислительного конструирования.

Изучена кинетика окисления меди в температурном диапазоне 600-1000°C. Обнаружено, что при этом образуется оксидная керамика, которая имеет равномерную толщину. Показано, что в рамках подхода "окислительного конструирования" кинетика окисления описывается параболическим законом.

Если провести анализ публикаций на сайте Научной электронной библиотеки (elibrary.ru) по тематике выпускной квалификационной работы (ВКР), в частности проанализировать интерес научного сообщества к исследованиям морфологии формирующихся медных покрытий на примере формата Международной школы-конференции "Физическое материаловедение", то можно сделать следующие выводы.

За период с 2000 по 2021 год была опубликована 21 статья (тезисы). Из них: в 2000 году одна работа, в 2004 году две, в 2005 году - три публикации, в 2007 году одна, в 2010 году одна, в 2011 году одна, в 2012 году две, в 2013 году одна, в 2014 году одна, в 2015 году одна, в 2017 году три работы, в 2018 году две работы, в 2021 году две работы.

На рисунке 1 по этим результатам представлена гистограмма. Из анализа только одной конференции уже можно видеть, что нет ни одного года, когда бы медные материалы не докладывались на конференциях, в последние годы, даже возросло количество выступлений с данной тематикой.

Это связано с тем, что в современных реалиях быстро изменяющегося научно-технического потенциала стран, рынка предложений и спросов потребителей существует потребность не только в создании новых высококачественных изделий, но и потребность в изменении и улучшении функциональных свойств наносимых металлических покрытий,

производство которых занимало бы минимальные экономические и временные затраты и позволяла находить качественно новое им применение.

Содержание материалов публикаций показывает, что большой интерес ученых вызывают исследования, направленные на изучение влияния различных добавок на морфологию медных покрытий. В каждом из обозначенных периодов в публикациях акцент делается на различные способы изучения электрохимических свойств меди.

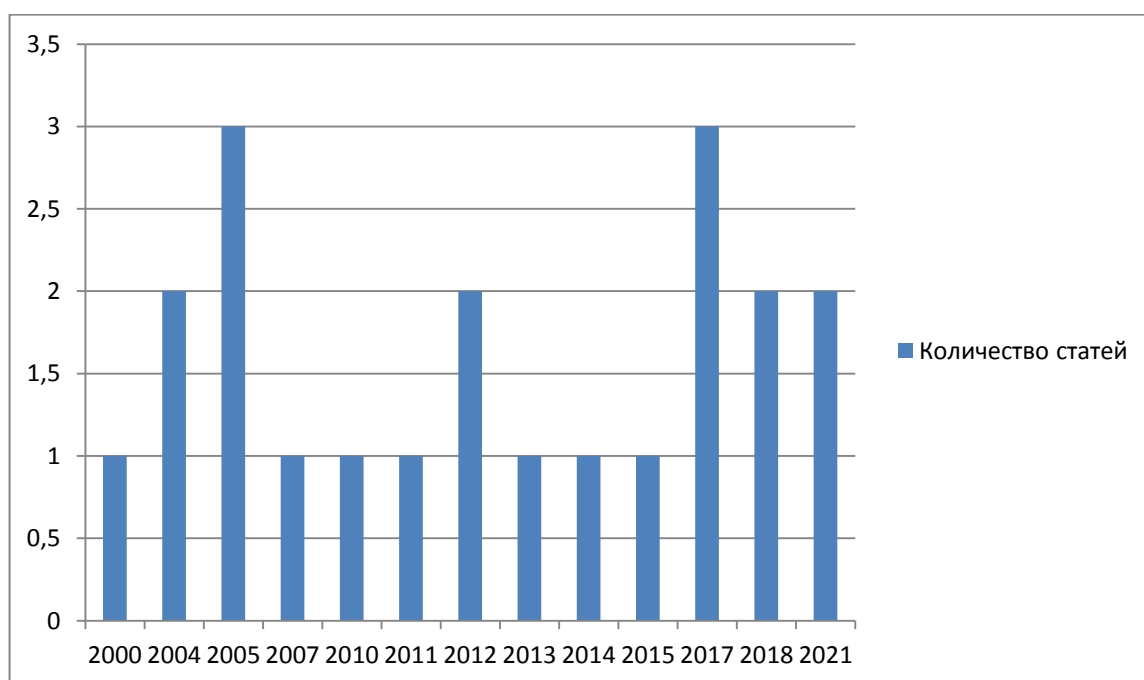


Рисунок 1 – Гистограмма количества публикаций содержащихся в сборниках Международной школы-конференции "Физическое материаловедение" по годам проведения конференции

В работах изучается также влияние азосоединения и реверса тока на структуру и механические свойства медных покрытий, а также исследование процессов окисления меди.

Проведенный анализ научных работ, показал не ослабевающий интерес к поиску условий, режимов и методик, позволяющих получать методом электроосаждения медные покрытия с новыми функциональными свойствами.

Раздел 2 Метод электроосаждения меди и методы исследования металлических покрытий

2.1 Метод электроосаждения как способ изменения качества и морфологии поверхности изделий

Электроосаждением называется процесс образования под действием постоянного электрического тока на поверхности другого материала кристаллов, покрытий или слоев металла.

Метод электроосаждения дает возможность регулировать структуру и свойства покрытий. За счет хорошей рассеивающей способности метод позволяет равномерно наносить металл на изделия сложной формы. Применение этого метода позволяет сократить потери наносимого металла, что с экономической точки зрения имеет высокую эффективность. Процесс электроосаждения автоматизирован, имеет высокую скорость и не влияет негативно на окружающую среду за счет использования водных систем. Метод электроосаждения очень популярен, благодаря простоте эксплуатации и стабильности процесса, однако имеет свои недостатки. Например, если подложку установить с электролитической ванне так, что часть подложки окажется ближе к аноду, а другая часть будет от него удалена, то осаждение будет происходить не равномерно. В местах более близких к аноду толщина электролитического осадка будет выше, а в удаленных от анода - ниже.

Этот недостаток можно исправить несколькими способами. Например, один из них изготавливать анод по форме катода. Если катод цилиндрический, то вокруг такого катода можно установить цилиндрический анод большего диаметра или регулировкой состава электролитической ванны, таким образом, чтобы ионы металлов находились в более равновесной форме.

Рассмотрим подробнее физико-химическую природу процесса электроосаждения.

Непосредственно сама электролитическая установка состоит из анода (положительный электрод) и катода (отрицательный электрод), которые помещены в электролитическую ванну, источника тока и приборов позволяющих устанавливать параметры электроосаждения. К ним могут быть отнесены ампер/вольтметры, электролизеры или потенциостаты-гальваностаты (рисунок 2).

Под действием электрического тока происходит электролитическая диссоциация молекул электролита на ионы металлов, электроном и ионов других соединений в зависимости от исходного состава электролита.

Из-за движения ионов металлов и электронов, которые пересекают границу раздела электрод-электролит на катоде и аноде происходят соответственно восстановление и окисление. Анод может быть растворимым или инертным. При этом катод выполняет роль подложки, на которую выполняется электроосаждение [22].

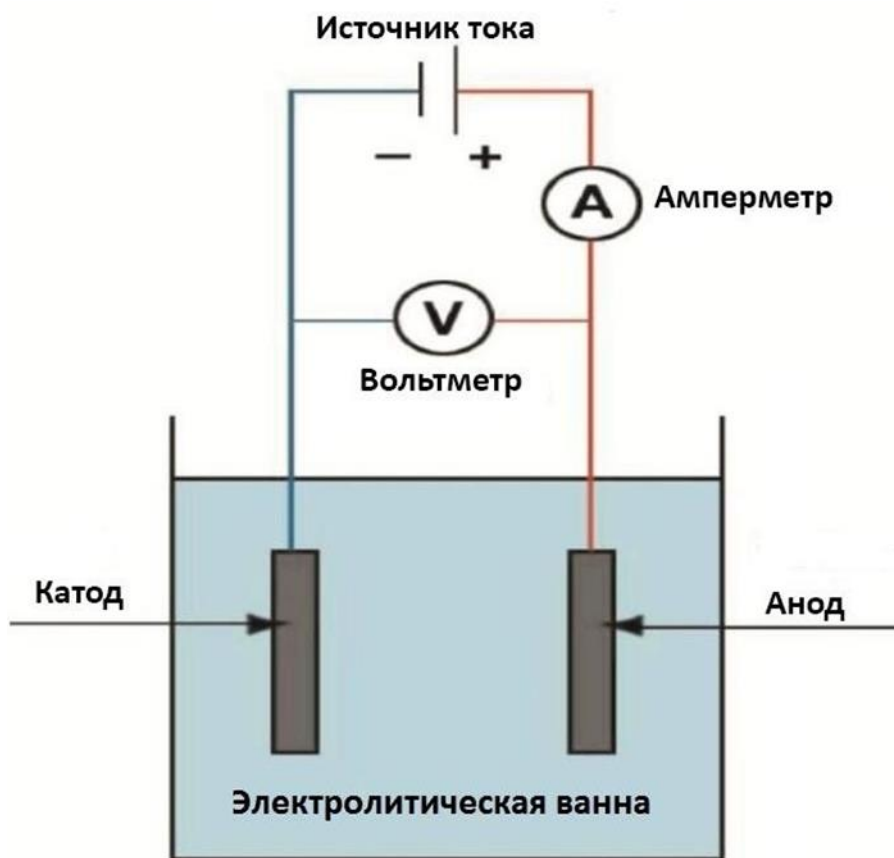


Рисунок 2 – Принципиальная схема электролитической цепи

В процессе электролиза происходят следующие реакции:

- на катоде: $M^{Z+}ne^{-} \rightarrow M$;
- на растворимом аноде: $M \rightarrow M^{Z+}ne^{-}$.

В простых солевых растворах ионы металлов присутствуют в объеме раствора в виде гидратированных ионов.

Ион металла при гидратации представлен как: $M(H_2O)_x^{Z+}$, где x – соответствует числу молекул воды в первичной гидратной оболочке.

Под действием электрического поля в процессе разряда ионов происходит перенос гидратированных ионов на поверхность катода, в диффузионном слое молекулы воды выравниваются, а в слое Гельмгольца удаляются. Далее происходит разряд с последующей адсорбцией ионов на поверхность катода в виде адатомов и их внедрение в кристаллическую решетку в точках роста.

«На нуклеацию на подложке электрода влияют кристаллическая структура подложки, удельная энергия свободной поверхности, энергия адгезии, ориентация решетки поверхности электрода и рассогласование кристаллической решетки на границе раздела ядро-подложка. Конечное распределение по размерам электролитических осадков сильно зависит от кинетики зарождения и роста зерна» [22].

«Различают мгновенную и прогрессирующую нуклеации. При мгновенном зародышеобразовании все ядра мгновенно образуются на подложке электрода и впоследствии растут в процессе электроосаждения. При прогрессирующем зародышеобразовании количество образующихся ядер является прямой функцией от времени электроосаждения. Эти ядра постепенно растут и перекрываются, и поэтому при прогрессирующем процессе нуклеации обнаруживаются зоны пониженной скорости вокруг растущих стабильных ядер» [23].

Электроосаждение меди

Медь – это электроположительный металл, обладающий хорошей пластичностью, мягкостью при механической обработке, высокой

однородностью структуры. Гальванически осажденная медь приобретает красивый розовый цвет. Этот металл хорошо растворим в хромовой и азотной кислотах. Медь легко окисляется на воздухе, при нагревании, теряя при этом свой цвет и блеск [24].

Прочность сцепления, структура и эластичность медных покрытий зависят от состава электролитов, из которых они были получены.

При проведении метода электроосаждения медь часто применяют в качестве подслоя под другие металлы. Это связано прежде всего с возможностью наносить медные покрытия на основу, не применяя сложных технологических схем, а также с невысокой стоимостью меди. Поэтому в двухслойных, трехслойных и полислойных покрытиях медь является основным компонентом. Медные покрытия легко исправляют дефекты поверхности — царапины, углубления, канавки. Экологически медь сравнительно безопасна. Она легко паяется после осаждения и пригодна для различных видов механической обработки. В химических соединениях медь может быть одновалентной и двухвалентной.

Электролиты для электроосаждения меди бывают двух типов: простые (кислые) и комплексные (щелочные).

К кислым электролитам относятся серноокислые, фторборатные, кремнефторидные и сульфаминовые. К щелочным электролитам относятся цианидные, пирофосфатные и железистосинеродистые электролиты.

Кислые электролиты достаточно стабильны, что позволяет применять высокие плотности тока. Наиболее простым электролитом считается раствор серноокислой меди с добавлением серной кислоты для улучшения электропроводности. К недостаткам кислых электролитов можно отнести их низкую рассеивающую способность и отсутствие возможности осаждения меди на чугун и сталь [25].

Процесс электроосаждения контролируется диффузией, поэтому, чем выше скопление солей меди, тем выше скорость осаждения покрытий. Также повышается рабочая плотность тока и толщина осажденного слоя.

Свободная кислота присутствует в электролите в большом количестве, и служит для повышения стабильности электролита. При увеличении интенсивности кислоты повышается катодная поляризация осаждения меди и повышается перенапряжение.

Выход по току меди снижается при повышении температуры электролита и интенсивности его перемешивания. Перемешивание электролита может осуществляться разными способами, например при помощи магнитной или механической мешалки или сжатым воздухом.

Причиной снижения выхода по току может быть неполное катодное восстановление меди. Иногда это процесс гидролиза раствора.

При повышении температуры происходит ускорение гидролиза ионов одновалентной меди и вывод их из зоны реакции. Для этого в электролите увеличивают содержание кислоты.

Избыток кислоты препятствует протеканию гидролиза ионов Cu^+ и приводит к стабилизации состава раствора. [26].

В кислых электролитах не происходит электроосаждения меди на электроотрицательных металлах (контактное вытеснение).

«Щелочные электролиты характеризуются повышенной рассеивающей способностью и равномерной микроструктурой осадка. К преимуществам щелочных электролитов можно отнести то, что в них отсутствуют дополнительные блескообразующие и выравнивающие компоненты. Благодаря этому можно получать пластичные осадки с низкой пористостью. Однако область применения щелочных электролитов ограничена. Электроосаждение меди применяется на электроотрицательных металлах (алюминии и его сплавах, цинка и его сплавов, стали и др)».

В состав щелочных электролитов входят соли меди, избыток соединения, обеспечивающее электролит лигандами, добавки, обеспечивающие улучшенное растворение анодов, необходимое рН(NaOH, KOH – для пиррофосфатов, NaOH – для этилендиаминов) и неорганические добавки для блеска.

Цианистые медные электролиты.

Цианистые медные электролиты обладают хорошей рассеивающей способностью, в них получают мелкокристаллические и плотные осадки меди [27].

Основным недостатком цианистых ванн является их вредность, из-за входящих в их состав цианистых натрия или калия, являющихся сильнейшими и очень опасными ядами.

Фосфорнокислый и аммиачный электролиты относятся к нецианистым медным электролитам. Они применяются для осаждения меди на сталь [27].

«При электроосаждении меди из раствора медного купороса в качестве анода выступает медная пластина. С приложением к электродам разности потенциалов происходит разложение электролита на ионы. Под действием электрического тока, протекающего через раствор, находящиеся в растворе ионы металла, двигаясь к аноду, захватывают на нем электроны и, осаждаясь, превращаются в нейтральные атомы. Под действием тока ионы меди, достигая катода, отбирают два электрона, образуя нейтральные атомы, а на аноде атом меди отдает два электрона и переходит в раствор в виде положительного иона.

Осаждение атомов металла начинается на дефектах структуры подложки, после этого они перемещаются вдоль поверхности к изломам, образуя пленку. Таким образом, пленка развивается островками, которые разрастаются во всех направлениях, пока не сольются. Если вблизи зародыша концентрация электролита понижена, то условия благоприятны для роста пленки по нормали к поверхности.

Свойства осажденных пленок зависят от состава электролита, плотности тока, температуры, интенсивности перемешивания электролита, скорости дрейфа ионов металла, формы и состояния поверхности подложки» [28].

2.2 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) предназначена для измерения разности тепловых потоков между образцом-эталон и исследуемым образцом.

Метод нашел широкое применение в различных отраслях промышленности и науки. Он полезен при исследовании не только химических соединений, полимерных и композитных материалов, но и при изучении свойств металлических сплавов в комплексе с другими методами [29].

Дифференциальная сканирующая калориметрия проводится с помощью сканирующих калориметров (рисунок 3). Они состоят из двух измерительных ячеек. В одну ячейку помещается исследуемый образец (sample, S), в другую - ячейку сравнения (reference, R), помещают пустой тигель, или тигель с образцом сравнения – эталоном.

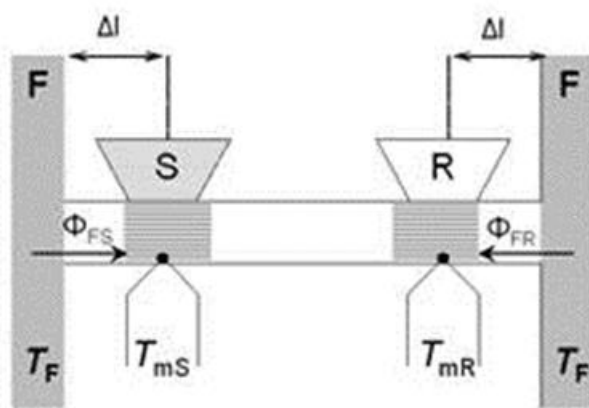


Рисунок 3 - Схема измерительной системы ДСК., S – исследуемый образец, R – образец - эталон, T_F, T_{mS}, T_{mR} - температуры спаев дифференциальной термопары образца и эталона

Ячейки калориметров сконструированы симметрично и имеют одинаковые тигли, идентичные сенсоры и равное расстояние от нагревателя до сенсора. Во время эксперимента производится измерение временной

зависимости разницы температур между ячейкой с образцом и ячейкой эталоном [29].

Ток в нагревателе регулируется так, чтобы температура была равна заданной температуре, изменяемой пропорционально времени. В современных калориметрах нагреватели и теплопроводники имеют очень маленькие размеры. В методе ДСК в один момент времени в двух точках измерительной системы по разнице температур измеряются тепловые потоки.

Калориметр дифференциальный сканирующий серии EXSTAR 7000 предназначен для измерения удельной теплоты, температуры фазовых переходов и физико-химических реакций твердых, жидких и порошкообразных веществ (рисунок 4).

«Принцип измерения выделенной или поглощенной образцом теплоты фазового перехода основан на интегрировании во времени сигнала датчика, измеряющего разность тепловых потоков между двумя чашками, одна из которых заполнена образцом, при их одновременном регулируемом по скорости нагревании в печи до заданной температуры, контролируемой датчиком PT100» [30].



Рисунок 4 - Дифференциальный сканирующий калориметр X DSC EXSTAR 7000 с возможностью проведения окислительных или восстановительных реакций

«Калориметры состоят из калориметрической ячейки, системы контроля температуры образца, системы контроля атмосферы образца, а также автоматической системы управления на базе персонального IBM совместимого компьютера. В калориметрах измерение теплового потока производится одновременно для исследуемого образца и образца сравнения. Калориметры оснащены специальной системой охлаждения ячейки, позволяющей проводить программное нагревание и охлаждение образцов с заданной скоростью» [30].

Проведение калориметрического опыта

«Калориметрический метод используют для веществ в твердом и жидком состояниях. Основное условие применения метода - это исследования веществ не агрессивных к материалу тигля. Для получения необходимых результатов масса исследуемого образца должна быть не менее 4 мг, максимальная масса навески ограничивается объемом тигля. Чем больше масса образца, тем интенсивнее сигнал, фиксируемый калориметром, тем выше отношение сигнал/шум и меньше погрешность, вносимая внешними факторами. Но следует учитывать, что чем больше количество исследуемого вещества, тем выше в его объеме градиент температур, тем более размыты на кривых ДСК наблюдаемые термические аномалии, и тем меньше точность измерения температуры и теплоты» [31].

Для эксперимента нужно приготовить два тигля с крышками. В один тигель помещается исследуемый образец, другой - пустой, используется как эталон. Материал тигля определяется максимальной температурой нагрева образца и исследуемым веществом. Наиболее часто используемыми материалами тиглей являются алюминий, золото, платина и корунд.

Например, алюминиевый тигель целесообразно использовать при температурах нагрева не выше 400°C. А для проведения эксперимента выше 400°C используются платиновые тигли.

Пустой тигель с крышкой для образца взвешивают, после чего в него помещают исследуемый образец, и производится взвешивание тигля уже с

образцом. Далее тигель-эталон и тигель с образцом помещают в измерительную камеру.

В программном обеспечении калориметра создается новый файл для внесения всей информации об измерениях и составляется температурная программа измерений. Также необходимо задать скорость подачи защитного и продувочного газов. Защитный газ защищает измерительную часть прибора от коррозии и загрязнения в процессе измерений, а продувочный газ создает атмосферу измерительной камеры и выводит из камеры продукты испарения и разложения. Созданный файл сохраняется. Далее запускается программа измерений. Все результаты исследования записываются в ранее сохраненный файл [32].

В современных калориметрах исследования проводятся в различных температурных режимах. При динамическом режиме происходит линейное нагревание и охлаждение в определенном интервале температур при постоянной скорости. При термомодулированном режиме на линейное изменение температур накладываются периодические колебания с определенной амплитудой и частотой. Также применяется комбинация различных температурных сегментов (изотермических, динамических, модулированных).

Образец из измерительной камеры извлекается только после ее охлаждения до температуры меньшей 100°C . После окончания измерений отключается подача газа, измерительная камера и кран редуктора закрываются.

Обработка результатов калориметрических исследований

Экспериментальной кривой для ДСК является разность между мощностями электрического тока, нагревающими две системы. Она рассчитывается по силе тока и напряжению на нагревателе. В результате регистрируется разность тепловых потоков между двумя калориметрическими системами [32].

Появление на кривых ДСК характерных аномалий и пик свидетельствует о наличии в исследуемом образце каких-либо процессов, или переходов первого рода, связанных с поглощением или выделением тепла, таких как плавление, структурный фазовый переход, испарение, химические реакции. Также, это может быть связано с резким изменением теплоемкости образца - стеклование, фазовые переходы второго рода. Аномалией считается любое отклонение от монотонного изменения зависимости сигнала от времени.

Различают два типа аномалий ДСК

- экзотермические - выделение тепла;
- эндотермические - поглощение тепла.

Аномалию (пик) ДСК можно описать тремя видами температур (рисунок 5). Начальная и конечная температуры соответствуют пересечению базовой линии, экстраполированной в область пика, а также касательных, проведенных через точку перегиба. Базовой линией является виртуальная линия, проведенная через интервал, в котором протекает реакция или фазовый переход в предположении, что теплота процесса равна нулю.

Время, необходимое для завершения фазового перехода в образце, зависит от свойств образца и тигля, от скорости, при которой изменяется температура в ячейке, от природы и скорости потока газа.

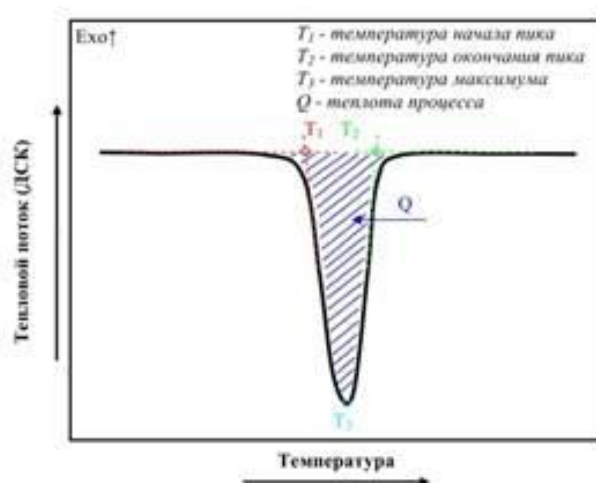


Рисунок 5 - Эндотермический и экзотермический пики на кривой ДСК

Метод ДСК является самым быстрым способом определения величины изобарной теплоемкости вещества в широком диапазоне температур. Однако существует ряд недостатков, таких как:

- возникновение погрешности при взвешивании образца, т.к. опыты проводятся с малой величиной навески;

- в объеме образца может возникнуть заметный вектор температур при высокой скорости сканирования;

- не учитываются потери тепла за счет конвекции и теплового излучения.

Поэтому для получения точных результатов рекомендуется проводить не менее трех независимых измерений теплоемкости.

2.3 Электронная микроскопия

Электронная микроскопия представляет собой совокупность методов исследования микроструктур твердых тел, локализованных на поверхностях или в микрообъемах тел электрических и магнитных полей и локального состава с помощью электронных микроскопов [33].

Первый в мире электронный микроскоп был создан Р. Руденбергом , который в 1931 году и запатентовал технологию электронной микроскопии. На начальном этапе электронная микроскопия применялась в основном для изучения биологических объектов с помощью адсорбционного контраста. Позднее появился метод реплик-отпечатков поверхности, который позволил исследовать неорганические материалы. В 1940-1950 годы реплики стали декорировать металлами для изучения изломов и сколов кристаллов. В это же время из-за повышения ускоряющего напряжения в микроскопах активно проводятся исследования тонкой фольги материала на просвет. С этого момента началось бурное развитие электронной микроскопической техники и ее применение в материаловедении. Электронная микроскопия позволяла наблюдать изображение объекта в реальном пространстве и его дифракционную картину при проведении одного эксперимента. Поэтому

данный метод стал наиболее подходящим при изучении структур сложных кристаллических объектов.

На сегодняшний день электронная микроскопия является наиболее эффективным и передовым методом исследования. Он широко используется в научных и учебных лабораториях, а также на предприятиях.

Метод электронной микроскопии

Электронный микроскоп, применяемый при методе электронной микроскопии, представляет собой прибор, в котором при построении изображения используется поток электронов вакуумной среде (рисунок 6).

Источником электронов является трехэлектродная пушка, которая состоит из анода, катода и управляющего электрода (рисунок 7). Подача высокого напряжения между анодом и катодом ускоряет электроны, которые, проходя через отверстие в центре катода, формируют пучок.

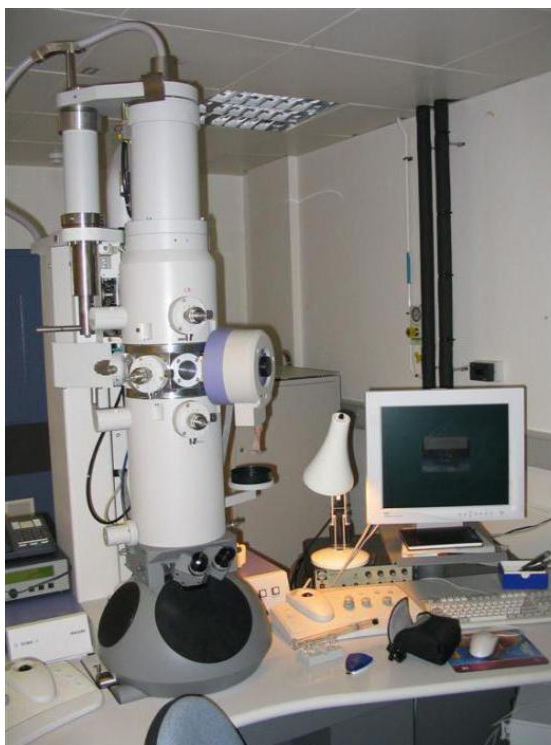


Рисунок 6 - Электронный микроскоп

Электромагниты, являющиеся линзами электронного микроскопа способны изменять путь электронов. Прошедшие через объект электроны фокусируются объективной линзой, и она формирует первичное увеличенное

изображение. Проекционная линза увеличивает изображение, которое проецируется на экран. Также можно поместить изображение на фотопластинку и получить снимок объекта.

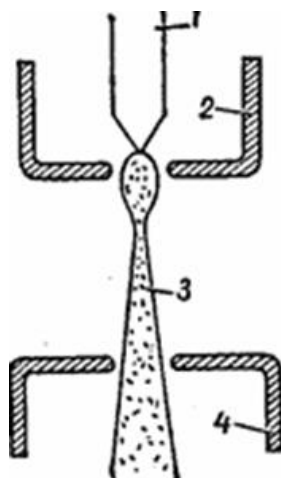


Рисунок 7 - Трехэлектродная пушка: 1 — катод; 2 — управляющий электрод; 3 — пучок электронов; 4 — анод

Так как различные участки исследуемого объекта по-разному задерживают электроны, на экране электронного микроскопа получается черно-белое изображение объекта, увеличенное в сотни тысяч раз. При исследовании металлов и кристаллических решеток возможно реализовать максимальное разрешение электронного микроскопа [33].

Развитие компьютерных технологий позволяет сегодня передавать электронно-микроскопическое изображение объекта непосредственно в компьютер и обрабатывать его на экране монитора, изменяя контрастность, увеличение, а также проводить морфометрию отдельных компонентов.

Требования, предъявляемые к изучаемым объектам:

-в процессе работы объекты находятся в глубоком вакууме, поэтому необходима предварительная фиксация и обработка;

-срезы, используемые в качестве объектов, должны иметь толщину от 20 до 50 нм. Для удобства работы они размещаются на тонкие прозрачные пленки;

-механическая обработка перед началом исследования должна обеспечить равномерную и постоянную толщину объекта.

Особенности метода.

Суть метода электронной микроскопии заключается в следующем. Электронный пучок разной энергии подается через исследуемый объект и фокусируется на его поверхности в виде пятна. Под воздействием электромагнитного поля электронный пучок частично проникает в поверхность, вытесняя электроны и фотоны, которые попадают на лучевую трубку, где из них формируется изображение.

Преимущества электронных микроскопов:

- очень большое увеличение при сохранении высокого разрешения
- возможность изучения по точкам химического образца
- получение прямой электронно - оптической информации об исследуемом образце
- возможность воздействовать на объект в ходе исследования.
- возможность фото- и видео фиксации исследования с высоким качеством изображения. Качество изображения будет достаточно высоким.
- возможность наблюдения за рельефом поверхности и анализ катодолюминесценции.

Виды электронной микроскопии

Выделяют два основных вида электронной микроскопии:

Просвечивающая или трансмиссионная электронная микроскопия (ПЭМ) - позволяет исследовать ультратонкие образцы толщиной меньше 0,1мкм.

Сканирующая или растровая электронная микроскопия (СЭМ) - позволяет работать с твердыми образцами, погружаемыми в вакуум.

При просвечивающей электронной микроскопии на объект в микроскопе воздействует пучок ускоренных электронов, которые попадают на магнитные линзы и формируют изображение внутренней структуры образца [34].

Природа контрастов при работе с ПЭМ:

- абсорбционный контраст, когда более плотные элементы выделяются темным на белом фоне, применяется для исследования микрочастиц на аморфной пленке;

- дифракционный контраст используется для определения кристаллической структуры и размеров решетки;

- амплитудный контраст формируется в результате выделения одного рефлекса из общей дифракционной картины. При этом прямой пучок на экране становится светлым, а отклоненный – темным. Метод используется для изучения несовершенства кристаллической решетки;

- фазовый контраст определяет дефекты и ориентацию кристаллических решеток и образуется при многопучковой электронной дифракции.

При сканирующей электронной микроскопии происходит сканирование образца сфокусированным электронным пучком средней энергии. Этот метод позволяет изучать свойства поверхности, а также структуру, расположенную ниже верхнего слоя на несколько микрон. Эффективность метода повышается при напылении слоя токопроводящего материала [34].

Области применения

Технология электронной микроскопии постоянно развивается, улучшается электронная оптика, автоматизируются методы исследования, совершенствуются способы подготовки образцов.

Метод электронной микроскопии широко используют в биологии и медицине для изучения поверхности объектов, ультратонких срезов тканей, микробов и вирусов, для получения трехмерных изображений тканей.

В научной и производственной отрасли этот метод позволяет анализировать дефекты, выполнять трехмерную метрологию, проводить динамические эксперименты с материалами. Он применяется в химической, нефтехимической и горнодобывающей отрасли, микробиологии, судебной медицине.

В научно- исследовательских лабораториях с помощью электронной микроскопии создаются нанопрототипы, исследуются микроструктуры материалов, тестируются различные образцы [34].

Для исследования морфологии поверхности осажденных медных покрытий на первоначальном этапе использовался оптический микроскоп (рисунок 8 а), затем для детального анализа морфологии поверхности электронный микроскоп (рисунок 8 б), позволяющий получать более детальное изображение с большим увеличением.



а



б

Рисунок 8 - Микроскопы для исследования морфологии медных покрытий: а) оптический микроскоп, б) электронный микроскоп JSM-6000

2.4 Методы аттестации порошков и состава покрытий

Для проведения аттестации порошков применялись как электронная микроскопия, так и гранулометрический метод, позволяющий определить распределение в порошке частиц по размерам. Гранулометрические исследования проводились на лазерном анализаторе размера частиц (рисунок 9 а).

В основу гранулометрического метода исследования на данном приборе положены два вида проведения замеров: динамический и

статистический анализ изображения. При исследовании на данном приборе лазерное излучение проходит через исследуемый дисперсный материал и по данным отражения, прохождения и преломления лазерного излучения программное обеспечение определяет нано- и микроскопические элементы вещества. Элементы вещества могут иметь любую форму. Например, микроскопические исследования порошков каолина показали, что частицы имеют пластинчатую форму, а углеродные нанотрубки в продольном направлении могут иметь размеры до нескольких сот микрометров. Поэтому, в данном методе измерений, под размером частиц понимается совокупность его пространственных характеристик: длина, высота, ширина.

Для анализа элементного состава полученных покрытий применялся энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр (рисунок 9 б). Прибор позволяет проводить как качественный так и количественный анализ содержания химических элементов в образцах.

В работе использовался количественный анализ, который производится на основании обработки полученного спектра от покрытия.



а



б

Рисунок 9 - Приборы для аттестации химического состава покрытий и гранулометрического анализа порошков: а) лазерный анализатор размера частиц SALD 2300, б) энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр EDX-8000

Раздел 3 Результаты электроосаждения медных покрытий из электролитов с добавками в виде порошков

3.1 Подготовка подложек к электроосаждению

Подготовка подложек состоит из нескольких этапов.

В качестве подложки для эксперимента используются микросетки из нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

Необходимо провести очистку поверхности с помощью ультразвуковой ванны в дистиллированной воде в течение 5 минут при температуре 20 °С. Следующим шагом является сушка на воздухе. Для получения осадка на необходимой площади подложки, используются изолирующие материалы, нанесенные на лишнюю поверхность, например изоленту.

Для проведения электроосаждения также понадобится анод прямоугольной формы, который должен быть больше поверхности катода. Затем проводится очистка материала. Медь промывается в дистиллированной воде около 3 минут. После очистки проводится сушка материала.

Далее собирается электролитическая ячейка (рисунок 10). Необходимо закрепить анод и катод на двух токопроводящих стержнях из меди и зафиксировать их в крышке сосуда, в котором проводится электроосаждение. В раствор электролита анод помещается так, чтобы он не соприкасался с дном и стенками сосуда. Катод должен быть помещен в раствор параллельно аноду стороной, на которую будет проводиться электроосаждение.

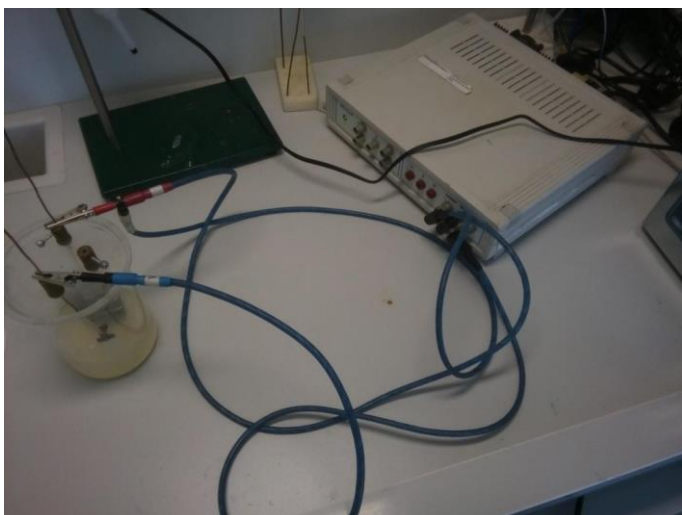
Электролитическая ячейка и гальвано-потенциостат соединяются с помощью 4 проводов с клеммами. Провода с клеммами из портов «Counter» и «Ref» подключаются к аноду, а порты «Comp» и «Work» к катоду.

В программе гальвано-потенциостата на персональном компьютере задаются технологические параметры электроосаждения:

- гальваностатический режим, плотность тока 160 мА, время осаждения 10...15 минут;

- стационарный режим, плотность тока 30 мА, время осаждения 10...15 минут.

По окончании эксперимента нужно разъединить электролитическую ячейку, достать из электролита анод и катод, подложку промыть в дистиллированной воде для того, чтобы смыть остатки электролита. После выдержки подложку просушивают на воздухе.



а



б

Рисунок 10 – Micro Compact PRO с подключенной электролитической ячейкой (а), образцы подложек – микросеток нержавеющей стали 12X18H10T (б)

Электроосаждение проходило в гальваностатическом и стационарном режимах. Серии экспериментов осаждения меди проводили одноэтапно при плотности тока в пределах 30...160 мА и времени электроосаждения 10...15 минут:

- при проведении электроосаждения в растворе электролита (раствор для осаждения меди) были получены эталонные образцы при плотности тока 160 мА и времени электроосаждения 10...15 минут;

- при проведении электроосаждения в раствор электролита был добавлен порошок каолин в объеме 3 г.

Каолин представляет собой порошок белого цвета с частицами в форме пластинок. Каолин является гидратизированным алюминиевым силикатом каолинита (глины). Основные свойства каолина — высокая огнеупорность, низкая пластичность и связующая способность. Обычно каолин обогащают, удаляя вредные примеси, а затем используют как сырьё в различных производствах.

Эталонные образцы, были получены, при плотности тока 30 мА и времени электроосаждения 10...15 минут.

- при проведении электроосаждения в раствор электролита был добавлен порошок графит в объёме 3 г.

Графит представляет собой минерал, который относится к классу самородных элементов и является одной из аллотропных модификаций углерода. Графит имеет слоистую, плоскую структуру. Отдельные его слои называются графеном.

Электрическая проводимость графита анизотропна (т.е. зависит от направления внутри самого графита). Графит обладает низкой твёрдостью, а после воздействия высоких температур становится более твёрдым и очень хрупким. Графит легко поддается механической обработке, он неплавкий, устойчив при нагревании в отсутствие воздуха. При трении графит расслаивается на отдельные чешуйки. Графит обладает достаточно большой теплопроводностью, он кислотоупорен, при высокой температуре реагирует с кислородом, сгорая до углекислого газа.

Графит химически инертен, он не растворяется в веществах, кроме расплавленных металлов. При разбавлении образуются карбиды.

Эталонные образцы, были получены, при плотности тока 30 мА и времени электроосаждения 10...15 минут:

- при проведении электроосаждения в раствор электролита был добавлен порошок из углеродных нанотрубок в объёме 1,5 г.

Углеродные нанотрубки представляют собой углеродный материал в виде цилиндрических структур диаметром порядка нескольких нанометров,

состоящий из свернутых в трубку графитовых плоскостей. Химическая стабильность, механическая прочность и меняющаяся (в зависимости от заданных параметров) электропроводность нанотрубок определяют широкий спектр их практического применения в материаловедении, электронике и прикладной химии.

Эталонные образцы, были получены, при плотности тока 30 мА и времени электроосаждения 10...15 минут.

3.2 Аттестация порошков

По результатам анализа научных публикаций, в качестве добавок в электролит были взяты три мелко - и нанодисперсных порошка. Каолин марки "технический» (рисунок 11 а), диоксид титана (TiO_2) (рисунок 11 б), порошок из УНТ (углеродные нанотрубки - порошок) (рисунок 11 в).

Одним из основных условий выбора порошков - их инертность по отношению к кислотному электролиту.

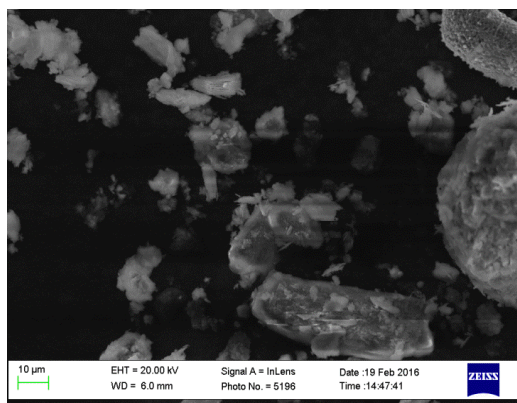
После того, как были выбраны порошки в качестве добавок в электролит, была произведена их аттестация. В частности были проведены микроскопические исследования и определен средний размер частиц порошков. На рисунках 11 (а, б, в) и 12 (а, б, в) представлены микрофотографии порошков и гистограммы распределения частиц по размерам.

Частицы каолина имеют вытянутую форму, размер которых меняется в зависимости от степени помола. В каолине содержится обломочный материал, который имеет более крупную фракцию. Средний размер частиц каолина (определенный на SALD-2300) составляет 10,36 - 11,81 мкм.

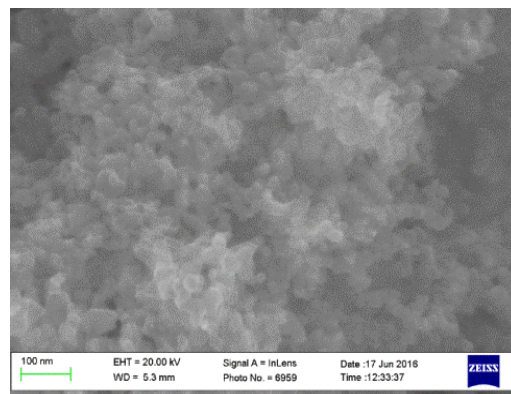
В качестве следующей добавки был взят порошок из наночастиц диоксида титана. Частицы имеют сферическую форму.

Производители порошка в сопроводительной документации указали, что средний размер наночастиц порядка 21 нм. В силу того, что при таких

размерах, достаточно активно проявляются различные размерные эффекты, и наночастицы имеют свойство взаимодействовать между собой создавая более крупные образования, был проведен гранулометрический анализ порошка, который показал, что средний размер таких образований составляет 0,33 мкм.



а



б



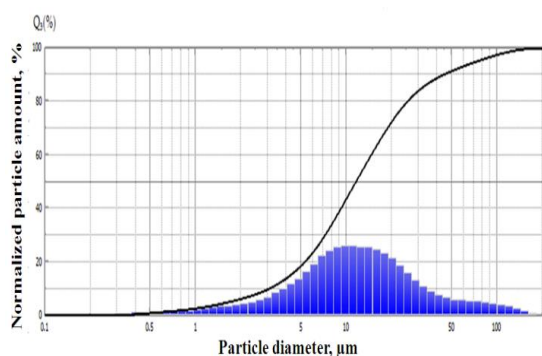
в

Рисунок 11 - Микрофотографии порошков: а) каолин марки "технический», б) диоксид титана, в) порошок из УНТ

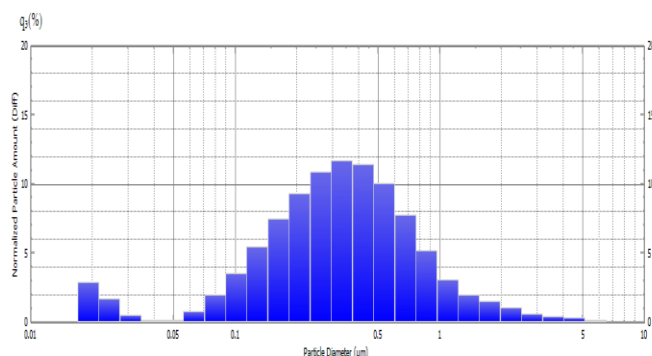
В данной работе использовался порошок из УНТ производства ООО «Передовые исследования и технологии» Беларусь, Минск

Применение добавок предполагает наличие дополнительной стадии обработки электролита для разрушения агломератов наночастиц и их равномерного распределения в объеме вещества. Поэтому электролит

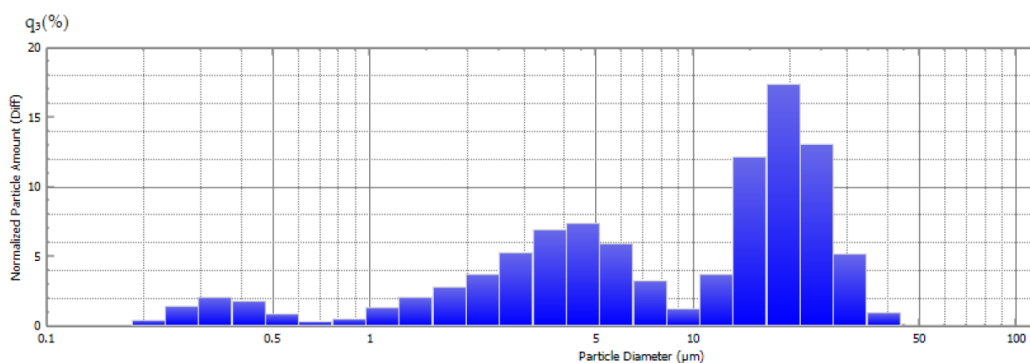
предварительно подвергался обработке ультразвуком с использованием ультразвуковой ванны.



а



б



в

Рисунок 12 - Гистограммы распределения частиц по размерам

3.3 Морфология поверхности медных покрытий

Как указывалось ранее, для получения медных покрытий использовался метод электроосаждения. На рисунке 10 (а) представлена автоматизированная лабораторная установка для получения объектов исследования. Она включает электролитическую ячейку, потенциостат-гальваностат подключенный к персональному компьютеру.

Электроосаждение осуществлялось на микросетки из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т (рисунок 10 б).

На рисунке 13 представлены данные о кислотности исходного электролита и кислотности электролитов с добавлением порошков в одинаковой концентрации. А так же микрофотографии полученных медных покрытий на микросетках при увеличении в 400 раз.

Электроосаждение осуществлялось при одинаковых режимах. В данном случае представлено сравнение морфологии медной поверхности полученной при плотности тока $30\text{mA}/\text{cm}^2$, времени осаждения 15 минут с перемешиванием электролита на начальной стадии электрокристаллизации меди.

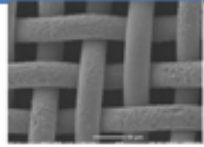
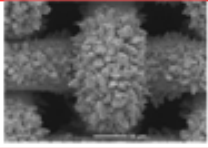
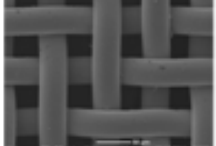
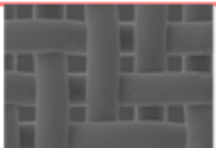
Маркировка образцов	pH электролита	Концентрация добавки	Морфология увеличение 400
Эталонное покрытие - Э-1	1,30	--	
<u>Cu-1к</u>	1,33	15г/л	
<u>Cu-1TiO₂</u>	1,33	15г/л	
<u>Cu-1УНТ</u>	1,33	15г/л	

Рисунок 13 - Сводные данные о кислотности электролитов и концентрации добавок для разных образцов покрытий

Детальные исследования морфологии поверхности показали, что введение в электролит частиц каолина микронных размеров позволяет получать развитую поверхность меди (рисунок 14 б), а введение нонадисперсных порошков позволяет наоборот получить мелкокристаллические поверхности покрытий (рисунок 14 в, г).

Было обнаружено, что УНТ в данной концентрации в электролите увеличивают выход по току на 3%. Покрытие при тех же режимах электроосаждения получается большей толщины.

С целью выявления присутствия в медном покрытии частиц порошков был проведен количественный химический анализ покрытий на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре. Результаты исследований не выявили содержания частиц порошков в электроосажденных медных покрытиях.

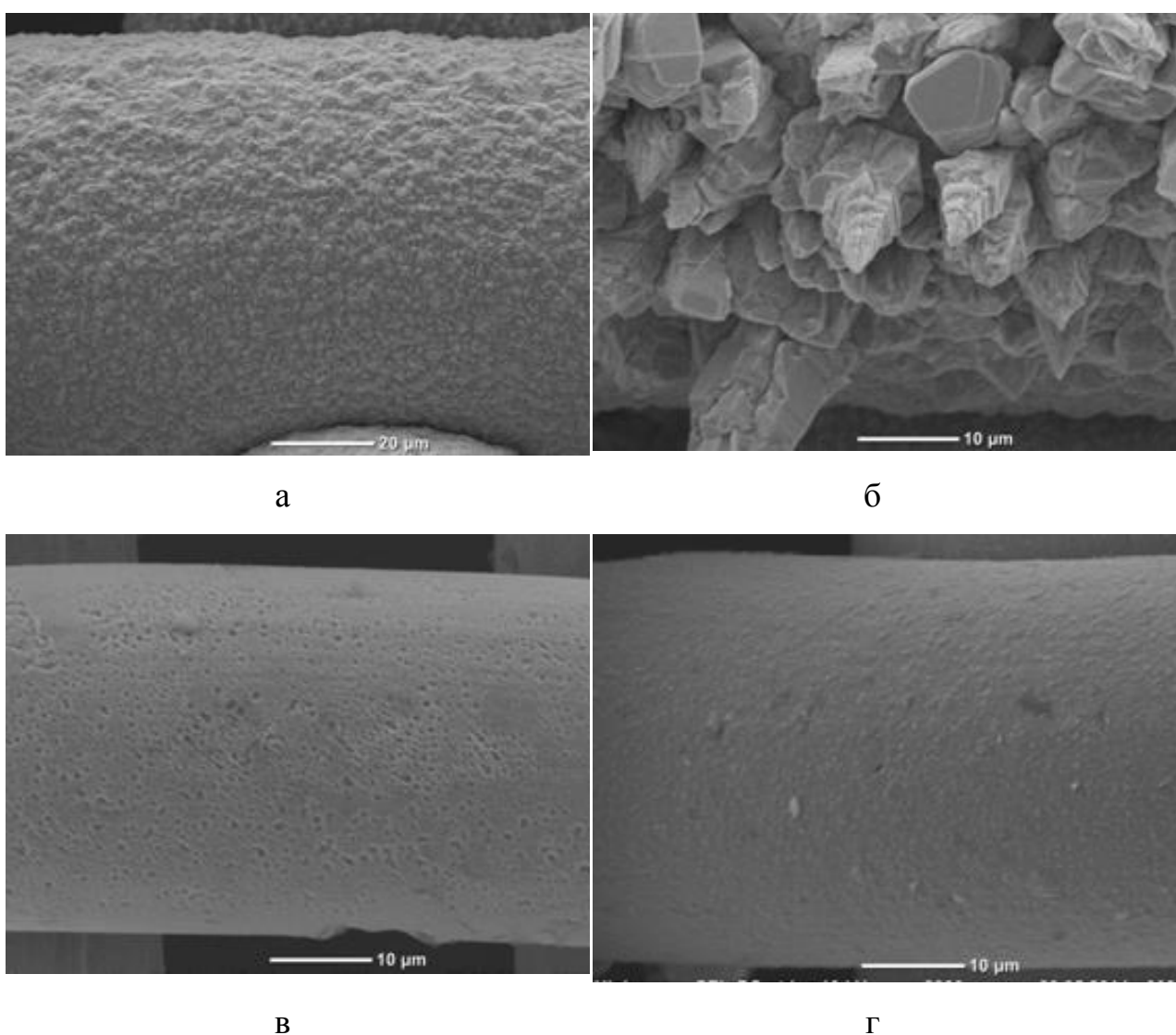


Рисунок 14 - Морфология поверхности медных покрытий (увеличение 2000):

а) Э-1 , б) Cu-1к ; в) Cu-1TiO₂ ; г) Cu-1УНТ

Заключение

В результате проведенных исследований по теме выпускной квалификационной работы был проведен анализ научной литературы и патентов, изучены методики проведения микроскопических исследований и измерения кислотности электролитов, изучена и освоена методика нанесения электролитических покрытий, подобраны и аттестованы порошки, которые в дальнейшем использовались в качестве добавок в электролит.

По результатам исследований были сделаны выводы:

- из чистого электролита при выбранном режиме электроосаждения получается крупнокристаллическое покрытие;
- введение в электролит каолина позволяет получать развитое покрытие, состоящее преимущественно из кристаллов конусообразной формы и имеющих многоатомные ступени роста;
- при введение в электролит нанодисперсных порошков в виде диоксида титана и УНТ, покрытия получаются мелкокристаллические;
- однако введение в электролит углеродных нанотрубок позволило повысить катодный выход по току, что повлияло на толщину медного покрытия;
- с целью изменения морфологии поверхности электроосажденной меди, в зависимости от требуемых производственных задач, можно использовать в качестве добавок выбранные порошки.

Таким образом, по результатам работы над темой ВКР можно сформулировать рекомендации для дальнейших исследований: для использования медных покрытий в каталитических процессах целесообразно вводить в виде добавки каолин, для уменьшения размеров кристаллитов в покрытии и уменьшения шероховатости покрытий целесообразно вводить в электролит нанодисперсные порошки. При этом концентрация и режимы электроосаждения подбираются индивидуально.

Список используемой литературы

1. Начальные стадии электрокристаллизации меди из сульфатных электролитов. Циклическая вольтамперометрия на платиновом дисковом электроде с кольцом [Электронный ресурс] / elibrary.ru - Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=47193263> - (Дата обращения: 11.01.2022).
2. Влияние условий электролиза на формы роста кристаллов на начальном этапе электрокристаллизации меди [Электронный ресурс] / elibrary.ru - Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=83650175> - (Дата обращения: 11.01.2022).
3. Кинетика формирования адатомного слоя и нуклеации меди на грани РТ (111) в присутствии ацетонитрила [Электронный ресурс] / elibrary.ru - Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=40214643> - (Дата обращения: 11.01.2022).
4. Электрохимическое осаждение меди на стальную основу [Электронный ресурс] / elibrary.ru - Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=47108724> - (Дата обращения: 11.01.2022).
5. Структура и механизмы роста вискеро́в на поверхности икосаэдрических малых частиц меди в процессе их отжига [Электронный ресурс] / elibrary.ru - Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=48540583> - (Дата обращения: 11.01.2022).
6. Электрохимический синтез наноразмерных порошков меди в водных растворах [Электронный ресурс] / elibrary.ru - Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=47178935> - (Дата обращения: 11.01.2022).
7. Исследование процессов окисления меди в щелочных средах. Ч. 3. К вопросу об электрохимической идентификации поверхностных оксидных фаз меди в щелочных средах [Электронный ресурс] / elibrary.ru - Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=47107562> - (Дата обращения: 11.01.2022).

8. Электрохимическое осаждение меди на сталь из электролита, содержащего ионы железа(II) и золь диоксида олова [Электронный ресурс] / elibrary.ru - Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=47947549> - (Дата обращения: 11.01.2022).
9. Электрохимический способ получения нановискеров оксида меди [Электронный ресурс] / elibrary.ru - Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=47569365> - (Дата обращения: 11.01.2022).
10. Разработка высокопродуктивных токовых режимов процесса электроэкстракции меди в виде компактного металла [Электронный ресурс] / elibrary.ru - Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=47157901> - (Дата обращения: 11.01.2022).
11. Влияние реверса тока на морфологию и физико-механические свойства гальванических медных покрытий из серноокислых электролитов [Электронный ресурс] / elibrary.ru - Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=46325793> - (Дата обращения: 11.01.2022).
12. Способ производства медной низкопрофильной фольги и низкопрофильная фольга, полученная с использованием данного способа [Электронный ресурс] / elibrary.ru - Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=73127263> - (Дата обращения: 11.01.2022).
13. Способ создания медных покрытий с развитой поверхностью [Электронный ресурс] / elibrary.ru - Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=47056728> - (Дата обращения: 11.01.2022).
14. Особенности структуры поверхности медных покрытий при введении в электролит меднения ультрадисперсных алмазов и алмазной шихты [Электронный ресурс] / elibrary.ru - Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=46284956> - (Дата обращения: 11.01.2022).
15. Сонохимическое электроосаждение медных покрытий [Электронный ресурс] / elibrary.ru - Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=47168295> - (Дата обращения: 11.01.2022).

16. Нанодисперсные порошки меди: получение, свойства, возможности использования [Электронный ресурс] / elibrary.ru - Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=47185629> - (Дата обращения: 11.01.2022).

17. Электрохимические свойства катодов из (LA, SR)(FE, CO)O₃ с добавками наночастиц оксида меди для топливных элементов с твердым электролитом на основе CEO₂ [Электронный ресурс] / elibrary.ru - Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=47134464> - (Дата обращения: 11.01.2022).

18. Функциональные свойства анодно - оксидных покрытий, формируемых на титановых имплантах в растворе серной кислоты с добавкой сульфата меди [Электронный ресурс] / elibrary.ru - Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=47172371> - (Дата обращения: 11.01.2022).

19. Морфология и элементный состав медного порошка, полученного методом электроэрозионного диспергирования [Электронный ресурс] / elibrary.ru - Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=48191462> - (Дата обращения: 11.01.2022).

20. Особенности микрорельефа поверхности электролитической медной фольги с высокой прочностью сцепления с диэлектриком [Электронный ресурс] / elibrary.ru - Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=57183263> - (Дата обращения: 11.01.2022).

21. Высокотемпературное окисление меди в рамках подхода окислительного конструирования [Электронный ресурс] / elibrary.ru - Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=47194736> - (Дата обращения: 11.01.2022).

22. Оборудование неразрушающего контроля [Электронный ресурс] / ARMADA - Режим доступа: http://armada-ndt.ru/catalog/elektromekhanicheskie_ispytatelnye_mashiny_do_300kn/9269/. - (Дата обращения: 25.01.2022).

23. Проведение калориметрического опыта [Электронный ресурс] /STUDWOOD - Режим доступа: https://studwood.net/1720057/matematika_himiya_fizika/provedenie_kalorimetriceskogo_opyta. - (Дата обращения: 18.02.2022).
24. Промышленное оборудование [Электронный ресурс] / MYUNIVERSITY - Режим доступа: <https://www.myuniversity.ru/html>. - (Дата обращения: 18.02.2022).
25. В. Хеммингер Калориметрия. Теория и практика./ В. Хеммингер, Г. Хёне, - Химия, 1990. - 176с.
26. Свойства и области применения медных покрытий [Электронный ресурс] / OZLIB - Режим доступа: https://ozlib.com/821709/tehnika/osazhdenie_medi_splavov. - (Дата обращения: 19.02.2022).
27. Основы дифференциальной сканирующей калориметрии/ методическое пособие - МГУ им. Ломоносова, Москва, 2010.
28. Комплексное оснащение производств и научно-исследовательских предприятий [Электронный ресурс] / ARTOOL - Режим доступа: <https://www.arttool.ru/catalog/equipment/probopodgotovka/elektroliticheskoe-polirovalnoe-ustroystvo-lectropol-5/>. - (Дата обращения: 23.02.2022).
29. Емелина А.Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия, обучающий курс/ А.Л. Емелина, - лаборатория химического факультета МГУ, 2009. - 42с.
30. Электроосаждение меди на малоуглеродистую сталь [Электронный ресурс] / CYBERLENINKA - Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/elektroosazhdenie-medi-na-malouglerodistuyu-stal-osobennosti-protssessa>. - (Дата обращения: 25.02.2022).
31. Лабораторное оборудование. Потенциостат-гальваностат [Электронный ресурс] / BIZORG - Режим доступа: <https://bizorg.ru/laboratornoe-oborudovanie-obshtee-r/p1434723-potentsiostatgalyvanostat-pi50pro3>. - (Дата обращения: 28.02.2022).

32. Блохин А.В. Экспериментальные методы физической химии, специальный курс/ А.В Блохин - химический факультет БГУ, Минск, -2007.
33. Медь-полимерные покрытия, получаемые методом катодного электроосаждения [Электронный ресурс] / DISSERCAT - Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/med-polimernye-pokrytiya-poluchaemye-metodom-katodnogo-elektroosazhdeniya>. - (Дата обращения: 28.02.2022).
34. Берштейн В.А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров/ В.А. Берштейн - Л. Химия, 1990. - 256с.