

08. Авторска справка на научните приноси във всички трудове на доц. д-р Мария Христова Петрова – Николова представена за участие в конкурс за професор

Научните трудове (общо 70 бр., от които 48 са в Scopus) включени в авторската справка се отнасят до един от основните тематични приоритети на ИФХ, свързани с авангардни материали и технологии на базата на електрохимично получени метални, сплавни и модифицирани полимерни покрития със защитни, декоративни и електрокаталитични свойства. Тези статии са публикувани предимно в чуждестранни списания, като 8 от тях са в списания в група Q1, 27 – в Q2, 5 – в Q3, 4 - в Q4, 2 - с SJR без IF, 2 – без SJR и IF, а останалите 22 са публикувани в нереферирани списания и в пълен текст в сборници с доклади на симпозиуми, конгреси и конференции с българско и международно участие. Хирш индексът ми по Scopus е 10. До момента са открити 693 цитата на всички мои публикации (без самоцитиране на съавторите), от които 489 в Scopus, като 437 цитата са излезли след заемане на академична длъжност „доцент“.

Научните трудове могат да бъдат групирани в следните области:

Област 1: Изследване на процеса на електроекстракция на цинк от сулфатни електролити

По тази тематика са излязали от печат 17 статии, изнесени 10 доклада на конференции и 407 цитирания в научната литература

1.1. Влияние на неорганични примеси и органични добавки в електролитите за електроекстракция на цинк

1.2. Оловни сплави в ролята им на аноди при електроекстракцията на цинк

Област 2: Химично отлагане на метални покрития върху различни видове подложки

По тази тематика са излязали от печат 49 статии и три патента, изнесени 75 доклада на конференции и 81 цитирания в научната литература

2.1. Химично отлагане на никел/фосфорни и медни дисперсни покрития върху твърди (неметални и метални) подложки

2.1.1. Предварителна обработка на неметални подложки

2.1.2. Химично отлагане на дисперсни покрития с различни микро- и наночастици

2.1.3. Химично отлагане на покрития от екологосъобразни медни електролити, несъдържащи формалдеhid и такива с ниско рН

2.1.4. Химично отлагане на покрития върху 3D-принтирани подложки

2.2. Химично отлагане на никел/фосфорни и медни дисперсни покрития върху гъвкави подложки

2.2.1. Химично отлагане на никел/фосфорни дисперсни покрития

2.2.2. Химично отлагане на медни дисперсни покрития

Област 3: Проблеми при производството на печатни платки

По тази тематика са излязали от печат 4 статии, изнесени 2 доклада на конференции и един цитат в научната литература

*Номерацията на цитираните в текста публикации съвпада с номерацията от списъка на всички публикации (т. 7) на доц. М. Петрова

Основните приноси съгласно изброените области могат да бъдат резюмирани по групи, както следва:

Област 1: Изследване на процеса на електроекстракция на цинк от сулфатни електролити

Изследванията относно хидрометалургията (електроекстракция на цинк) са проведени основно в рамките на дисертацията за придобиване на ОНС „доктор“ и са включени в списъка с публикации за заемане на академична длъжност „доцент“.

1.1. Влияние на неорганични примеси и органични добавки в електролитите за електроекстракция на цинк [1-7]

Интензивното развитие на добиването на цинка в нашата страна по хидрометалургичния метод се натъкна на проблеми, някои от които не са решени и в световен мащаб. Два от тях са свързани с електроекстракцията на цинка, а именно: намаляване на специфичния разход на електрична енергия и подобряване структурата на цинковото покритие. И двата проблема възникват преди всичко от наличните в електролита примесни йони на елементи с по-електроположителен спрямо цинка потенциал. В тази връзка в дисертацията е изследван и изяснен механизма на процесите в началния стадий на електроотлагането на цинка от кисели сулфатни електролити, както и влиянието на никеловите и кобалтовите йони, а така също и на някои органични добавки върху тези процеси.

Основните резултати от проведените системни изследвания са публикувани в 7 научни труда [1-7]. Тези резултати могат да бъдат систематизирани както следва:

- ❖ За пръв път е изяснен механизмът на началното електроотлагане на цинка от сулфатни електролити, съдържащи примес от Ni^{2+} , върху спектрално чист алуминиев катод. В началния стадий на електрохимичния процес, при по-положителни потенциали, започва локално електроотлагане на никела върху алуминиевия катод, който катализира разряда на водородните йони и се създават условия за зараждане и развитие на газова фаза. Тя предизвиква появата на структурни дефекти в цинковото покритие. При понататъшното съотлагане на никела с цинка се създават условия за действието на корозионни микрогалванични елементи с водородна деполяризация, които обуславят наблюдаваното саморазтваряне на цинка.

- ❖ Электрохимичното поведение на алуминиевия катод извънредно много зависи от онечистванията и преди всичко от наличното в него желязо, равномерно разпределено под формата на агрегати с различни размери. Доказано е, че в началния стадий на електрохимичния процес желязната фаза локално катализира разряда на водородните йони, определящ питингови дефекти в цинковото покритие. Ефектът допълнително се усилва от отлагания се преимуществено върху желязните агрегати никел.

- ❖ За пръв път експериментално е установен ефект на "синергизъм" при съвместното действие на метални йони като примеси в сулфатните електролити, обуславящи появата на "индукционен период" в началния стадий на електроотлагането на цинка. Той се изразява в усилване на негативното действие на Ni^{2+} в присъствие на Co^{2+} в електролита, водещо до съкращаване на времето до началото на саморазтваряне на отложилите се цинк. Констатираният ефект се дължи на специфична адсорбция върху

катода на кобалтови комплексни йони, които облекчават разряда на Ni^{2+} и довежда до повишаване на съотложения с цинка никел.

❖ От изследванията с четири органични добавки към сулфатните електролити в присъствие на Ni^{2+} е установено, че композицията от ЕАА (хидроксиетилиран бутиндиол), ТЕБА (триетилбензиламониев хлорид), АЕС (алкилетер сулфат) и желатин най-силно повишава катодното свръхнапрежение, което се отразява положително върху структурата на цинковото покритие и добива по ток (достига до 90 % ÷ 98 %). Положителното влияние на тази композиция се изразява също така и в премахване на опасността от образуване на сярно кисела мъгла над електролитите в експлоатационни условия.

1.2. Оловни сплави в ролята им на аноди при електроекстракцията на цинк [8 ÷ 17]

Един от най-съществените проблеми при електроекстракцията на цинк от сулфатни електролити са неразтворимите аноди. Потребностите и изискванията към чистотата и качеството на катодния продукт са тясно свързани със създаването на нови анодни материали, притежаващи повишена устойчивост в комплекс с други технологични и електрохимични свойства.

Изследвано е влиянието на начина на получаване и пластичната обработка на бинарни Pb-Ag и Pb-Ca и тройни Pb-Ag-Ca сплави (използвани като аноди при електроекстракцията на цинк) върху тяхното електрохимично поведение и корозионна устойчивост [8]. Установено е, че валцуваните Pb-Ag сплави притежават по-висока корозионна устойчивост и по-ниска анодна поляризация в сравнение с летите Pb-Ag такива, вследствие на по-фината структура и хомогенност на пластично деформираните аноди. Пластичната деформация на тройните сплави със съдържание на калций 0,06% предизвиква утаяване на Pb_3Ca в твърдия разтвор. Горещо валцуваните сплави образуват α -твърд разтвор на Pb_3Ca с фино зърнеста структура, деформирана по направление на посоката на валцуване. Студено валцуваните сплави притежават ясно изразени ориентирани структури също по посока на валцуването.

Лятите и пластично деформирани Pb-Ca аноди притежават по-добри електрохимични и корозионни характеристики от чистото олово, но значително по-висока анодна поляризация и по-ниска корозионна устойчивост от Pb-Ag-сплави. И двете Pb-Ca системи със съдържание на Ca 0,8% и 0,11% са много подходящи за получаването на тройни Pb-Ag-Ca сплави. Последните (Pb-0,5%Ag-0,11%Ca) притежават по-добри електрохимични и корозионни характеристики от двойните Pb-Ca такива. Само тройните валцувани сплави имат еднакви корозионни и електрохимични свойства като тези на сплавта Pb-1%Ag използвани в практиката.

Електрохимичното поведение на Pb и неговите сплави (Pb-Ag, Pb-Ca, Pb-Ag-Ca) е изследвано посредством циклична волтаперометрия [9]. Използвани са рентгенови и SEM - методи за анализи на фазовия състав и на повърхностната структура. Установено е, че само тройните пластични сплави (Pb-0,5%Ag-0,11%Ca) са подобни на индустриално използваните Pb-Ag аноди. Може да се предположи, че в случая с тройните сплави каталитичният слой е съставен от плътен непроводим MnO_2 слой от кристали, служейки като основни центрове за отделяне на кислород.

По принципно различен начин е получен нов аноден материал от Pb-Co (0,5% – 6%) [11,17], който може да се използва за електроекстракция на цинк от сярно кисели електролити. Неговите свойства са изследвани посредством електрохимични методи. Получените резултати са сравнени с тези отнасящи се за Pb-1%Ag аноди, които се използват в индустрията. Установено е, че аноди с повече от 0,5%Co имат по-добра

корозионна устойчивост, а при Со със съдържание 3% - анодното свръхнапрежение е около 0,08 V-1 V по-ниско от това на Pb-1%Ag сплав. Анодният слой на Pb-Co аноди, който е плътен и здраво прилепен към повърхността, се състои от β -PbO₂, MnO₂ и PbSO₄. Наличните в електролита Mn²⁺ се окисляват анодно до Mn⁴⁺ и се включват в образуващия се аноден слой.

Област 2: Химично отлагане на метални покрития върху различни видове подложки

Химичното метализиране на диелектрици е един много ефективен, икономически изгоден и перспективен метод за получаване на нови функционални материали, които биха намерили приложение в съвременните технологии при производството на: нови материали за електрониката, енергетиката, фината механика, оптиката; устойчиви на износване и корозия материали; печатни платки с метализирани отвори и др. То не е свързано с разпределението на електрически ток, което позволява да се нанесе покритие с равномерна дебелина върху детайли със сложна конфигурация при условие, че разтворът има достъп до покриваната повърхност.

В машиностроенето и електротехниката и особено в микротехниката с оглед намаляване на теглото много метални детайли се заменят с полимерни такива.

Метализираните диелектрици по правило са по-устойчиви към корозия, в сравнение с детайлите изработени от съответния метал, при същите условия на експлоатация. През последните години се наблюдава масово навлизане на нанотехнологиите в науката и техниката, както и в областта на галванотехниката. За тази цел интерес представляват металните дисперсни покрития, които се получават чрез вграждането на твърд дисперсоид в покритието върху метална или полимерна повърхност. Чрез неговото вграждане се подобряват редица физико-механични, антикорозионни и други свойства на основния метал, като максимално се избягва влошаването на някои други желани негови свойства.

Изследванията в тази област са свързани с получаването на никел/фосфорни и медни дисперсни покрития върху два вида подложки: твърди (неметални и метални) и гъвкави.

2.1. Химично отлагане на никел/фосфорни и медни дисперсни покрития върху *твърди (неметални и метални) подложки*

2.1.1. Предварителна обработка на неметални подложки [60, 70]

Диелектриците са вещества, слабо провеждащи или съвсем не провеждащи електричен ток и по принцип могат да бъдат метализирани посредством химични методи. Те не разполагат със собствено каталитично действие и е наложително да преминат през предварителна обработка, която се изразява в няколко последователни операции: обезмасляване, байцване (микроограпяване на повърхността), пред-активиране, активиране (адсорбиране на каталитично активни метални центрове от разтвор на паладиево-калаен колоиден активатор), акселериране (отстраняване на хидролизните продукти на калая и стабилизиращата обвивка на повечето адсорбирани Pd-Sn ядра) и химично метализиране. Свойствата на метализираните диелектрици се определят до голяма степен от операциите за предварителна обработка.

Един от най-използваните полимери в практиката е акрилонитрил бутадиен стирен (ABS), който лесно се металализира и осигурява добра адхезия към металното покритие. ABS е термопластичен съполимер на основата на акрилонитрил, бутадиен и

стирол и е трикомпонентна двуфазна пластмаса в аморфно състояние. Едната фаза е съполимер на стирола с акрилнитрила и образува твърдата (SAN)-матрица, т.е. скелета на пластмасата. В нея е разпределена втората фаза от присадени огромен брой полибутадиен (PB) – глобули. Акрилнитрилът придава химичната устойчивост и повишава топлоустойчивостта, бутадиенът подобрява якостта на удар, а стиролът регулира твърдостта и добрата преработваемост на ABS. Той намира приложение в масовото производство като заместител на твърдите метални подложки.

Поради специфичността на производството, диелектриците обикновено се омасляват с минерални масла и пластмасови смазочни материали, използвани за консервиране на шприцованите форми. Поради тази причина процесът на обезмасляване или предварителното почистване на повърхността от органични и неорганични замърсители е важна част от предварителната обработка. Следващата стъпка в предварителната обработка е процесът на байцване, който представлява повърхностна обработка на диелектриците с различни разтвори, довеждаща до промени в повърхностните слоеве поради тяхното разтваряне. В резултат на байцването каучуковите глобули се окисляват и разтварят и на тяхно място се образуват каверни и каналчета с различна големина и сложна форма. Отложеното химично покритие запълва получените каверни и по този начин се закотвя механично в полимерната повърхност. Кинетиката на химично отлагане се контролира посредством гравиметрично определяне на дебелината на отлаганото дисперсно покритие, за което трябва да се вземат под внимание някои особености: посредством гравиметричния метод се определя всъщност една средна дебелина на металното покритие, която е различна на полимерната повърхност и в дълбочина на каверните. Дори като се използва информацията от количествения анализ с рентгенова микросонда за вграждането на дисперсоид в металната матрица, не могат да се получат точни резултати относно истинската дебелина на покритието. Този метод дава приблизителна информация за дебелината на металното покритие върху силно награвената полимерна повърхност.

С цел химичното метализиране на ABS са проведени системни изследвания на различни състави и режими на работа на разтворите за обезмасляване и байцване на ABS с оглед на тяхното въздействие върху получаването на химично никел-фосфорно покритие [60]. Критериите за ефективността на предварителната обработка са свойствата на последващите никел-фосфорни покрития, нанесени чрез процес на химично никелиране, включен като завършващ етап в предварителната обработка на диелектрика. Промените в грапавостта и повърхностната морфология на диелектричния материал в резултат на двете предварителни операции се оценяват с профилометър-профилограф и сканираща електронна микроскопия (SEM). Установено е, че обезмасляването в разтвор на повърхностно активното вещество (натриев лаурил сулфат - NaLS), осигурява по-равномерно последващо байцване на повърхността на диелектрика. От друга страна добавянето на NaLS и Pd(II) в разтвора за байцване води до увеличаване на степента на грапавост на ABS в сравнение с пробите, третирани в разтвор без тези добавки, до по-добра адхезия между отложеното метално покритие и субстрата, както и увеличаване на дебелината на Ni-P покритие.

Поради факта, че повърхността на полимерните образци е твърде гладка се наложи преди извършване на операцията байцване да бъде изследвана една допълнителна операция наречена набъбване. Тя има за цел да увеличи огравяването на повърхността, с което да улесни последващите операции [70].

Експерименталните изследвания са проведени с три вида органични разтворители (толуол, ксилол и ацетон), при различни температури и времена на обработка. Установено е, че времето на набъбване не оказва съществено влияние върху степента на набъбване, но оказва влияние върху дебелината и адхезията на отложените химични медни и никелови покрития. Температурата влияе по различен начин при използване на различните разтворители. При толуола се наблюдава увеличаване на степента на набъбване с повишаване на температурата на разтвора, докато при ксилола се наблюдава обратната зависимост, а при ацетона температурата не оказва влияние. Високите стойности на степента на набъбване на полимерната повърхност намаляват дебелината и влошават адхезията на отлаганото метално покритие. Това вероятно се дължи на ефекта на пребайцване на повърхността поради нейното прекомерно развитие. Проведените тестове за адхезията и анализите с AFM и SEM на необработените и набъбнатите образци показват, че при процеса набъбване се извършва частично разтваряне и ограпавяване на образците, вероятно и релаксация на вътрешните напрежения.

В заключение може да се направи извода, че при използването на ацетон отложените химични медни и никел-фосфорни покрития са равномерни по цялата повърхност на полимерните образци без напуквания и с най-добра адхезия.

2.1.2. Химично отлагане на дисперсни покрития с различни микро- и наночастици

Заменянето на класическите с макро- и нанодисперсни покрития дават възможност за още по-голямо подобряване на редица ценни физико-механични свойства. Ето защо от научна и технологична гледна точка е интересен въпросът за електролитите и условията, при които могат да се отложат дисперсни покрития върху неметални и метални подложки.

Проведени са системни изследвания относно влиянието на основните компоненти на електролитите за химично никелиране и помедяване, на редица добавки към тях като стабилизатори, повърхностно-активни вещества и др., както и на природата и концентрацията на дисперсоида върху структурата, свойствата и скоростта на отлагане на дисперсните покрития.

А. Химично отлагане на никел/фосфорни дисперсни покрития върху неметални (ABS) и метални подложки [18, 19, 21, 22, 23, 31 - 37, 41, 42, 57]

ABS подложка

Химичното отлагане на дисперсни никел/фосфорно покрития е извършвано по следната стандартна технологична схема: обезмасляване, байцване, активиране с колоиден паладий, акселериране в алкален разтвор и химично метализиране. Последното е проведено в присъствие на два типа дисперсоиди:

- микрочастици - SiC [18, 31] и диамант [57]
- наночастици с големина между 30 nm и 60 nm - SiO₂ [22, 31] и TiO₂ [19, 31 - 33].

На получените дисперсни покрития е изследвана морфологията (SEM), съдържанието на дисперсни частици, включени в покритието (EDS) и специфично електрично съпротивление с помощта на конструирана и изработена в ТУ-София апаратура.

За първи път безтоково са отложени от алкални електролити NiP - дисперсни покрития върху ABS - полимер с дисперсоид SiC [18,31]. Интерес представлява експерименталният факт, че дебелината на тези покрития са по-малки от тези на NiP-покрития, получени от базовия електролит без добавка на дисперсна фаза. Тази разлика

става все по-голяма при дългите времена на отлагане. Вероятна причина за това са враждащите се в NiP-матрица микрочастици от SiC, които частично блокират активните центрове за растеж на металното покритие, но увеличаването на дебелината на дисперсното покритие води до непрекъснато нарастване на специфичното електрично съпротивление.

Все по-често в практиката и особено за нуждите на микротехниката се налага получаването на тънки NiP-дисперсни покрития. На това изискване не могат да отговорят дисперсни слоеве с вградени микрочастици с размери около и над 1 μ m. Затова е изучено влиянието на нанодисперсоиди от TiO₂ и SiO₂ с размери между 30nm и 60nm върху измененията на дебелината на NiP-дисперсни покрития, върху съдържанието на титан, респ. силиций в тези покрития и на тяхното специфично електрично съпротивление [19, 22, 32, 33]. Различният ход на кривите, отразяващи измененията на дебелината на покритията, може да се търси в разликата на относителната плътност на двата вида дисперсоиди.

Установеният вече при NiP-SiC покрития факт, че дебелина е значително по-малка в сравнение с дебелината на Ni-P покрития се наблюдава и при получените нанодисперсни покрития. Установено е, че продължителността на отлагане на дисперсното покритие не оказва влияние, както върху съдържанието на силиций в него, така и върху специфичното електрично съпротивление.

Получените резултати потвърждават верността на едно наше предположение, че върху кинетиката на химичното отлагане на NiP-дисперсни покрития върху ABS не оказва влияние природата на враждащите се в покритието твърди наночастици стига да са с близки размери, повърхностна микрогеометрия и електричен товар.

В [57] е изследвана корозионната устойчивост и микротвърдостта на химични Ni-P и Ni-P/D покрития с диамантени частици (14-20 μ m) при две стойности на рН 3.8 и 4.8. Установено е, че с увеличаване на рН на електролита се увеличава дебелината и микротвърдостта на Ni-P покрития, а намалява съдържанието на P в тях. Проведените корозионни изпитания показват, че с увеличаване на престоя в камерата за неутрална солена мъгла, покритието губи от теглото си, като при покритията с частици загубата е по-голяма. При снемане на анодни поляризационни криви в сулфатна среда до потенциал на отделяне на кислород покритията не се разтварят напълно. Ni-P/D покрития се разтварят по-равномерно от Ni-P покрития, запазват аморфната си структура и показват по-ниска скорост на корозия.

Метална подложка

Като се вземе предвид научният интерес към получаването на нанодисперсни покрития върху микроструктури в микроелектрониката, са проведени изследвания за получаването на NiP- и дисперсно NiP-покритие с нанодисперсоиди от Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ върху различни метални подложки (Al, Fe, Ti, Ni, Cu), както и върху микроструктури [37, 41] (предоставени от колегите от ТУ - Илменау, Германия, с които работихме по съвместен проект).

Направено е сравнение на резултатите получени от безтоково [32, 34, 35, 36, 42] и галванично [21] отложени дисперсни нанопокрития. Установено е, че качествено дисперсно покритие може да се получи без специално предварително активиране с паладиева сол, което е необходимо само при медните субстрати. При това като катализатор на отлагането действа основния метал в чисто състояние. Определени са оптималните условия на предварителна подготовка на различните метални подложки (Al, Fe, Ti, Ni) и са използвани оригинални методи за тяхното химично метализиране.

Изследванията са проведени с два вида никелови електролити (кисел и алкален). Добавянето на наночастици в електролита влияе много силно върху кинетиката на процеса, но изборът на подложка - има слабо влияние. Al_2O_3 - и SiO_2 - наночастици, поради инхибиращото действие, много намаляват скоростта на Redox-процеса, докато при TiO_2 - частици е обратното [33, 35]. При титановата подложка само при добавка на TiO_2 - частици се наблюдава отлагане на метален слой, докато при останалите подложки получените метални слоеве са напълно равномерни при всички видове дисперсоиди. Алкалните електролити са по-слабо чувствителни по отношение на добавяните наночастици. Вграждането на дисперсоида в покритието е качествено определяно посредством микросондов анализ. Количествени данни не са получени поради тяхното незначително вграждане, но посредством напречен шлиф оптически са определяни вградените частици на дисперсоида.

С повишаване на концентрацията на наночастиците в електролита при галванично отлагане [21] се отчита нарастване на тяхното включване в покритието, както и на неговата твърдост. При 50g/l наночастици в електролита нараства тяхното вграждане с 2-3%, докато при химичните електролити при използваната максимална концентрация от 5g/l включването не може качествено да се определи. Съществува проблем относно неравномерното вграждане на наночастиците в галванично отложените метални слоеве.

Тъй, като само при медните подложки [32, 34] е необходимо специално предварително активиране с паладиева сол са проведени изследвания с цел създаването на подходящ активиращ разтвор и на ефективна и икономически целесъобразна технология за безтоково отлагане на NiP- и нанодисперсни NiP- покрития с оглед нейното внедряване в производството на печатни платки и получаването на микроструктури за нуждите на микротехниката [37]. Предложена е нова генерация активиращ разтвор на базата на паладиев сулфат и комплексообразувател. Установено е, че концентрацията на паладия в тези разтвори може да варира в широки граници (20mg/l ÷ 50mg/l Pd) с оглед получаването на равномерни и с достатъчна дебелина NiP- дисперсни покрития. След активирането, без допълнителни операции, веднага се извършва химичното никелиране в слабо кисели електролити. Получените покрития са с добра морфология, а микротвърдостта им е с над 30% по-голяма от тази на обикновените NiP-покрития.

Разработената технология е с приложение при производството на печатни платки и по-специално при отлагането на финалното двуслойно Ni/Au покритие върху откритите медни повърхности. Същевременно тази технология се характеризира със селективно активиране, респ. химично никелиране на медната част в системата мед/полимер, което е от значение за микротехниката.

Получени са NiP дисперсни покрития (от кисел електролит) с диамантени частици върху субстрат от стомана. Установено е, че най-висок процент включване на частици има при малките размери (4÷8µm и 10÷20µm), като тези покрития показват по-добра устойчивост на износване в сравнение с дисперсни покрития с по-големите размери частици.

По време на моята специализация в IMM Майнц, Германия също са изследвани галванично получени никелови дисперсни покрития от сулфаматен електролит върху медна подложка, както и техните свойства като кристалната структура, твърдост и вграждане на наночастиците в никеловата матрица [21]. Като дисперсоиди са използвани в прахообразно състояние SiC, диамант, ZrO_2 и TiO_2 (между 20nm и 50nm). Вграждането им в покритието е индиректно определяно, като за целта покритията са

разтваряни в 35% HNO_3 и посредством помътняването на разтвора спрямо вода е намирана концентрацията на наночастиците (UV/VIS-Spektrophotometer Hitachi U 3000). Установено е, че тяхното вграждане в никеловата матрица нараства в реда диамант – SiC – ZrO_2 , докато микротвърдостта нараства в реда TiO_2 – SiC – диамант. При 10g/l диамант микротвърдостта на отложеното никелово покритие има максимална стойност, която е приблизително два пъти по-голяма в сравнение с никеловата матрица без дисперсоид.

Б. Химично отлагане на медни дисперсни покрития върху ABS подложка [25, 26, 27, 30, 31, 40, 54, патент 1]

С цел установяване на оптималния състав на медния електролит последователно е изследвано влиянието на: концентрацията на NaOH и Trilon B, както и на два стабилизатора: стабилизатор 1 - от групата на органичните азотосъдържащи съединения и стабилизатор 2 - от групата на сяросъдържащи съединения.

Предимство на предложението от нас състав на медния електролит [патент 1, 40] е, че има постоянна скорост на отлагане с времето и позволява значително по-бързо нарастване на скоростта на отлагане с повишаване на концентрацията на HCHO и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, в сравнение с изследвани от други автори аналогични електролити.

Проведени са електронно микроскопски и рентгенови изследвания на структурата и текстурата на получените медни покрития [54]. Установено е, че химично отложените медни покрития имат много фина кристална структура, с области на кохерентно разсейване, които са с порядъци по-малки от матовите медни покрития електрохимично отложени от прост (некомплексен) сярно кисел електролит.

За първи път по химичен начин са получени медни микродисперсни (с SiC и полиамид) и нанодисперсни покрития (с SiO_2) от алкални електролити върху ABS подложки [25, 26, 27, 30, 31]. Установено е, че с увеличаване на дебелината на дисперсните покрития се затруднява вграждането на микрочастици (SiC и PA) в медната матрица [26], а това предизвиква и слабо намаляване на специфичното електрично съпротивление, което е функция от диелектричните свойства на SiC и PA. Получените дисперсни покрития се характеризират с четири до пет пъти по-висок коефициент на износване и на тази база са разработени технологии с приложението им в микротехниката.

При заменянето на SiC със SiO_2 [27] с наноразмери (30nm ÷ 60nm) се наблюдава същата зависимост на дебелината на покритието/концентрация на SiO_2 , а именно с увеличаване на концентрацията на SiO_2 в електролита намалява дебелината на Cu- SiO_2 -дисперсно покритие. По принцип това отрицателно влияние на вградените наночастици върху кинетиката на процеса се обяснява с частично блокиране на активните центрове, на които протича автокаталитичната редукция на мед (II) йоните. Затова тази дебелина е по-малка в сравнение с дебелината на медните покрития без дисперсоиди. Отложените Cu- SiO_2 -дисперсни покрития са със значително по-голяма дебелина в сравнение с Cu-SiC-покрития при еднакви условия на получаването им. Причината за това най-вероятно е по-малката степен на вграждане на наночастиците на SiO_2 в медната матрица, което се констатира от по-ниското съдържание на силиций в него.

Извършените системни изследвания ни дадоха основание да направим важния извод, че природата и големината на частиците на дисперсоида не оказват съществено влияние върху кинетиката на автокаталитичната редукция на мед (II) йоните върху ABS-повърхността.

2.1.3. Химично отлагане на покрития от екологосъобразни медни електролити, несъдържащи формалдехид и такива с ниско рН [58, 59, 61, 62, 65, 66, 67, патент 3]

Химичното отлагане на метали върху диелектрици се основава на автокаталитична редуция на метални йони до метал върху каталитично активна повърхност, под въздействието на редуциращ агент, добавен в работния разтвор. Най-често използваните редутори са водородсъдържащи съединения (НСНО, N₂H₄ и др.), които са силно токсични за околната среда и в съответствие с директивите на Европейския съюз тяхното използване не е препоръчително.

Поради тази причина са проведени изследвания с нови (наречени от нас) екологосъобразни разтвори за химично отлагане на медни слоеве, несъдържащи традиционния токсичен редутор (НСНО). В този случай ролята на редутора се изпълнява от Sn²⁺ йони, които предварително се адсорбират върху повърхността на диелектрика в процеса на активиране. Тяхното присъствие би позволило технологичното опростяване на предварителната обработка (премахване на междинния етап акселерация), предпазване на разтворите от разпадни процеси и дългосрочна експлоатация на електролита за химично метализиране. При предлагания от нас метод директно след активиране детайлите се потапят в разтвор съдържащ: съответните метални йони (Cu²⁺), комплексообразователи, рН-коректори, буферизиращи вещества и др.

Разработването на тези нови иновативни екологосъобразни електролити е важна стъпка към намирането на един комбиниран подход от химично и последващо електрохимично отлагане, с което се цели израстване с висока скорост на метални слоеве върху диелектрици, но само след провеждане на тяхното предварително химично метализиране с тънки филми.

При използването на тези нови подходи се налага изследване на нови разтвори /състави и режими на работа/ за предварителна обработка на образците, тъй като тя оказва съществено влияние върху процеса на метализация и качеството на отложеното метално покритие. С проведените изследвания [61] са определени оптималните концентрации на разтворите за: обезмасляване, байцване, редуциране, пред-активиране, активиране в колоиден разтвор. Така обработените образци са химично метализирани в екологосъобразен електролит, несъдържащ редутор (формалдехид) (рН 12 - 13), чийто състав е публикуван в патент 3 от 2021г.

В [65] е направено сравнение между медни слоеве получени по две различни схеми на отлагане: при първата е използван екологосъобразен електролит за химично помедяване, който не съдържа редутор, а при втората - трилонатен меден електролит с редутор формалдехид. Резултатите показват, че получените слоеве от екологосъобразния електролит са формирани от соррег (I) oxide и са равномерно разпределени по повърхността на диелектрика. Тяхната дебелина е твърде малка (~ 0,3 μm), но достатъчна за опроводяване на една диелектрична основа с цел последващо удебеляване по електрохимичен метод.

Към днешна дата търговските електролити за химично отлагане на мед съдържат формалдехид или негови производни като редуциращ агент и работят при стойности на рН над 11. Това ги прави потенциално нестабилни, поради спонтанното настъпване на зародишообразуване, дължащо се на локални промени в рН или вследствие на протичащите реакции между продуктите и металните йони, при което се образуват неразтворими соли в обема им. От друга страна високото рН не е съвместимо с някои диелектрични или фоторезистентни материали, а формалдехидът е силно токсичен.

Това наложи да разработим и един друг състав на слабоалкален меден електролит (pH 9), несъдържащ формалдехид [62, 66]. При този електролит, като редуциращ агент е използван натриев хипофосфит, при който процесът на отлагане е автокаталитичен, което позволява формиране на слоеве от няколко μm .

Изследвано е влиянието на концентрацията на Cu^{2+} йони и редуциращ агент ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), както и pH, температура и време на отлагане върху дебелината на медните покрития. Химичният състав на покритията е определен чрез EDS анализ, дебелината на медните покрития чрез XRF анализ, а морфологията на покритията – със сканираща електронна (SEM) и оптична микроскопия. Получените медни покрития са тънки, но изследванията показват, че тази дебелина е достатъчна за по-нататъшно електрохимично удебеляване на покритията.

Специфична особеност на електрохимичното отлагане е, че подаването на тока, т.е. на електроните необходими за реакцията на отлагане на мед, се осъществява в определени контактни точки. В тези случаи за равномерно електрохимично отлагане се разчита на ниско листово съпротивление на химичната мед [66]. За провеждане на тези изследвания бяха използвани два електролита – единият несъдържащ редуктор, а вторият съдържащ натриев хипофосфит като редуктор. Получените резултати за дебелината на покритието и листовото съпротивление са сравнени с тези от конвенционален електролит за химична мед с редуктор формалдехид. Установено е, че химично отложените слоеве имат по-голяма дебелина в долната част на образците, докато при последващото електрохимично удебеляване, се наблюдава намаляване на дебелината с отдалечаване от свързващата точка, а листовото съпротивление се повишава.

От същия състав на медния електролит (pH 9) при два температурни режима (75°C и 80°C) е отложена мед върху частици от ZrW_2O_8 . [67]. Интересът за провеждането на този вид изследване е предизвикан от факта, че такъв материал може да бъде използван в предварителния етап на създаване на метало-керамични композити с нисък или нулев КТР (коефициент на термично разширение) от типа $\text{Cu}/\text{ZrW}_2\text{O}_8$. Някои свойства на композитния материал се сравняват с тези на проби, получени от разтвор, съдържащ формалдехид с висока алкалност (pH 13) при 45°C. Изследвано е влиянието на три различни метода за хомогенизиране на разтвора (чрез барботиране с въздух, чрез ултразвук и комбинирано с двата метода) върху свойствата на медните покрития.

С два медни електролита с ниско pH 9 [58] и pH 5 - 8 (с редуциращ агент фосфориста киселина) [63] са изследвани процесите на отлагане на химична мед върху матрица от нанопорест аноден алуминиев оксид (AAO) върху алуминиева подложка. Тази подложка, намира широко приложение като диелектричен слой, върху който могат да бъдат вграждани различни елементи за микроелектрониката, производството на печатни платки, оптиката и др. Контактното отложение на меден слой на границата Al/AAO се използва за катализиране на химичното отлагане на медно покритие. Установени са оптималните състави и режими на работа на медния електролит [63] и е установено, че отлагането се извършва по протежение на цялата нанопориста матрица, като при pH по-голямо от 5 химичната мед се намира основно под формата на Cu_2O . Охарактеризирането на получените медни слоеве е извършено чрез оптична и сканираща електронна микроскопия, EDX и XRD анализи.

Във връзка със съвместен проект с колеги от ХТМУ и финансиран от ФНИ са проведени систематични изследвания върху свойствата и показателите на комбинирани Al-O-Ag покрития получени върху технически чист AA1050 алуминий [59]. При анализ на данните,

получени от разнообразни аналитични инструментални методи (SEM, AFM, EDX, XPS и Nanoindentation) беше предложен цялостен модел описващ кинетиката на образуване на комплексни Al-O-Ag покрития и на взаимовръзката между приложените условия на нарастване и получените характеристики, свойства и морфологитя на покритията.

2.1.4. Химично отлагане на покрития върху 3D-принтирани подложки [64,68]

През последните години настъпи нова индустриална революция при която триизмерния печат намери приложение както при изработката на прототипи, така и в редовното производство в секторите: архитектура, строителство, автомобилна индустрия, самолетостроене, биотехнологии, мода и др. Съществуват различни технологии за 3D-принтиране като с най-голямо приложение в индустрията, поради ниската цена и опростени операции е FDM технологията. Тя е подходяща при 3D-принтиране на различни полимери (полиетилен терефталат (PET), акрил нитрил бутадиеен стирен (ABS), полилактат (PLA), полиетилен терефталат модифициран с гликол (PETG) и др.), които могат да се металлизират по химичен начин с цел получаването на равномерно метално покритие с добра адхезия към основния полимер.

Изследвани са свойствата на метализирани по химичен метод 3D принтирани ABS-образци получени по FDM технология с различна плътност на запълване на вътрешните слоеве (5, 10 и 100%) и сравнени с такива ABS получени чрез леене под налягане [64]. Морфологията и структурата на отложеното метално покритие са определени чрез сканираща електронна микроскопия (SEM), елементния състав чрез EDS, повърхностното ограпавяване чрез AFM, а адхезията на покритията е измервана със стандартен тест с адхезионна лента (тип Tact-Method ASTM 3359-83). Образците са байцвани в хромсярнокисел байц и активирани в колоиден Pd/Sn активатор при различна температура (20⁰C ÷ 50⁰C). Установено е, че с повишаване на температурата на активиране, нараства ограпавяването на образеца и количеството на сорбирания паладий, както и скоростта на метализиране. Покритията са получени от четири различни електролита: медни и никелови електролити, съдържащи редуктор и такива, несъдържащи редуктори (съответно CH₂O и NaH₂PO₂). Получените метални покрития върху образци с по-малка плътност на вътрешните слоеве са с по-голяма дебелина, което се дължи на по-голямото количество полимер с по-малка плътност и повече порьозност. Резултатите от изследването показваха, че стандартната технология за метализиране на ляти под налягане образци от ABS - полимер може да бъде приложена и при 3D-принтираните ABS образци.

Проведено е химично метализиране на друг вид 3D принтирани образци от PLA и PLA flex [68]. PLA е полимер получен от възобновими източници като царевица, картофи и др., с високо съдържание на скорбяла, която бива превърната в полилактидна киселина. Тя не може да се рециклира, но се разлага в торище за около 12 дни, докато за останалите е необходимо от 100 до 400 години. PLA е здрав и твърд материал, който издържа до 60⁰C и свойствата му се влошават, ако бъде оставен дълго време на слънце. При образците от PLA се установи, че е подходящо едновременно извършване на операциите обезмасляване и байцване в алкална среда (NaOH). Изследванията показват, че високата температура и концентрацията на байцващия разтвор не подобряват свойствата на покритието. Байцването ускорява отлагането на метал и леко намалява съдържанието на фосфор в Ni-P покритие. По отношение на омекрящите и адхезионните свойства на Ni-P покритие, най-добри резултати са получени при

концентрации на байцващия разтвор от 100 g/l до 200 g/l NaOH и при температура 20°C ÷ 40°C.

Резултатите от изследванията ни позволяват да направим извода, че образците от 3D PET могат да се байцват, както с хром-сярно кисел байц, така и с разтвор на NaOH. Тъй като съединенията на Cr⁶⁺ са опасни (вредни) за околната среда, за предпочитане е използването на алкална основа като байцващ разтвор.

2.2. Химично отлагане на никел/фосфорни и медни дисперсни покрития върху гъвкави подложки

Получаването на дисперсни материали, които обединяват свойствата на металите (специфични структурни особености, якост, пластичност, еластичност, електропроводност, топлопроводност и др.) и неметалите (висока твърдост, химическа устойчивост, термоустойчивост и др.) са обект на широки и интензивни изследвания през последните години. Включването на дисперсни частици в металната матрица върху гъвкави подложки, постигнато чрез процеса на химично съотлагане, доведе до получаването на ново поколение дисперсни материали, характеризиращи се с определени химични и физични свойства. Все по-широко развитие и приложение намират дисперсни материали с включени в тях високотвърди дисперсни частици.

Най-добри резултати са получени при отлагането на покрития върху подложка от полиетилентерефталат (гъвкав пресован текстил – PET), който е линеен хомополимер с доминираща композиция от полиестерни влакна. Той може да бъде нагрят и да бъде преработен в различни форми, като влакна, листове и др.

Разработена е технология за предварителна обработка на подложката преди отлагането на металните покрития, а също така са установени съставите и условията за химичното отлагане на медни и никелови метални покрития. На база на тези метални матрици са получени и изследвани композитни покрития с включени различни видове и размери дисперсоиди: диамант, ZrO₂, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, αBN и cBN. Получените покрития имат по-голяма износоустойчивост и микротвърдост.

2.2.1. Химично отлагане на никел/фосфорни дисперсни покрития [50, 52, 53, 55, 56, 69]

Получени са NiP дисперсни покрития върху гъвкава подложка от PET с оптимизирани по състав и режим на работа електролити с различни видове дисперсоиди: диамант [55], SiC [53], ZrO₂ [50], BN (алфа и кубичен) [56]. Показано е, че повишението на температурата може да бъде използвана като ефективен “инструмент” за повишаване скоростта на отлагане на никеловата матрица. Изследвана и установена е стабилността на разтвора за химично никелиране при използването на различни стабилизатори, както и влиянието на определени повърхностно-активни вещества.

Разработена и експериментирана е лабораторна технология, както за химично, така и електрохимично отлагане на дисперсни покрития на базата на никелова матрица с дисперсоид диамантени частички (с размери от 3/7µm до 225/300µm) [55]. Изследвано е влиянието на температурата, времето на никелиране, pH и хидродинамиката на разтвора, както и количеството на включените диамантени частици в отложеното покритие върху дебелината и свойствата на покритието.

Установена е горната граница на едрината на диамантените частички, позволяваща получаването на никел-диамантени композити с желан брой частички в

тях. При определените оптимални условия на работа са изработени образци на абразивни инструменти, с размери близки до промишлено използваните.

Аналогични изследвания са проведени и с други два вида дисперсни частици: SiC [53], ZrO₂ [55], които показват добри механични характеристики в зависимост от количеството включен дисперсоид.

При избора на дисперсни материали се спряхме на алфа и кубичен борен нитрид (BN), който има практическо приложение за получаването на свръх твърди материали, за повишаване износоустойчивостта на машинни елементи, както и за възстановяване на износени работни повърхности на триещи се детайли [52, 56]. Определени са масата и условната дебелина на полученото дисперсно покритие в зависимост от едрината на дисперсоида, неговата концентрация в работения разтвор и съдържанието на редуктор в електролита. Въз основа на получените резултати е установено, че включването на hBN и cBN в никелова матрица е много добро и в резултат на това се получават качествени дебели покрития. Проведени са изследвания и с предварително метализиран cBN. Титановият слой отложен предварително върху зърна от cBN не оказва влияние върху скоростта и структурата на последващото никелиране и кобалтиране. Процесите на нарастване на тези два вида слоя се различават съществено един от друг. Докато при кобалтирането не се наблюдава винтообразно нарастване на слоя, то при никелирането – нарастването е винтообразно. Метализираният свръх твърд материал от cBN се използва за вграждането му в дисперсни покрития с оглед тяхното приложение при получаването на абразивни материали.

От проведените изследвания е направен изводът, че разработените никелови и кобалтови дисперсни покрития могат да се използват като алтернатива на твърдото хромиране и по този начин да се избегне използването на силнотоксичния шествалентен хром. От тях могат да се изработват абразивно действащи, режещи и полиращи инструменти.

Със специално разработена в ИФХ-БАН апаратура са проведени трибологични изпитания на получените Ni-P покрития с три вида дисперсни частици (диамантени, BN, SiC) отложени върху PET [69]. Те показват, че дисперсните покрития са перспективни по отношение на възможността за използването им като абразивни инструменти за повърхностна обработка на скални материали. Следваща стъпка би била оптимизиране на трибологичните условия - натоварване на абразивния диск и продължителност на обработката.

2.2.2. Химично отлагане на медни дисперсни покрития [43 - 49, 51, 53, патент 2]

Едно от най-разпространените метални покрития получени по химичен начин е медното. Тъй като медта е на второ място по електропроводност след среброто, то се използва за получаването на редица изделия. Дисперсните медни покрития въпреки, че са малко използвани намират практическо приложение поради високата им топлопроводимост, висока устойчивост на електромиграция и ниско специфично съпротивление.

С цел приложението им в различни области са получени и изследвани дисперсни покрития отложени върху гъвкави подложки с различни видове дисперсоиди:

- с наноразмери - SiO₂, Al₂O₃ и TiO₂ [47]
- с микроразмери - графит [47], SiC [48, 53], диамант [45, 46] и hBN, cBN. [49, 51]

Първоначално са изследвани различни по състав разтвори за химично помедяване с цел максимална скорост на отлагане. Проведените рентгеноструктурни и електронно-

микроскопски изследвания показват, че както в морфологично, така и в структурно отношение химично отложените медни покрития се отличават съществено от електрохимично получените (матови или блестящи) [43, 44, патент 2].

За първи път са получени химични композитни Cu/D, Cu/BN и Cu/SiC покрития с широк диапазон на размери на дисперсоидите (от 3/7 μ m до 100/125 μ m) от трилонатен електролит върху гъвкава подложка от полиетилен терефталат [45, 46, 48, 49, 51, 53]. Определени са най-подходящият хидродинамичен режим и обработка на дисперсните частици с подходящо повърхностно активно вещество (NaLS) позволяващи включване в медна матрица на дисперсни частици с размери до 20/28 μ m. Показано е, че за по-едрите частици (над 60/70 μ m) е по-целесъобразно тяхното предварително метализиране, преди добавянето им към разтворите за химично метализиране, докато за най-едрите частици (до 195 μ m) е удачно електрохимичното съотлагане. Тези дисперсни покрития са изследвани подробно, поради факта, че могат да бъдат използвани за окончателна обработка на твърди материали (корунд, твърди сплави и др.), тъй като в меката медна матрица, в процеса на работа на инструмента, дребните частици от обработвания материал се включват и по този начин не нараняват неговата повърхност.

Проведени са изследвания, потвърждаващи възможността неметализирани и предварително метализирани зърна от cBN да се инкорпорират в медна матрица, отлагана върху PET [49, 51]. Получените резултати дават основание да се планират експерименти, чрез които метализираният cBN успешно да се инкорпорира в други метални, керамични или пластмасови матрици, т.ч. с оглед прилагането им при получаване на абразивни инструменти чрез високотемпературно спичане. Установено е, че е целесъобразно да се работи с по-дребни фракции на зърна от BN, с цел избягването на икономически неизгодното дълго време на помедняване.

С цел създаване на абразивен материал за шлифване са получени дисперсни покрития с дисперсоид SiC (от 10/7 μ m до 75/63 μ m) [48, 53]. Добавянето на ПАВ към разтвора за метализиране увеличава силно инкорпориранията на частиците SiC в медната матрица, а най-добри резултати се получават при по-дребнозърнестите фракции на дисперсоидите.

Получени са медни покрития върху тъкани и нетъкани гъвкави материали, с включени в тях наночастици (SiO₂, Al₂O₃ и TiO₂) [47], които са равномерни по дебелина, полублестящи, предаващи на платовете красив външен вид и могат да се използват като радиозащитни екрани срещу електромагнитни смущения, както и да намерят приложения в промишлеността, селското стопанство и бита.

Изпитанията за полиращия ефект на получените дисперсни слоеве в лабораторни условия (химично отлагане PET/Cu-D, PET/Cu-cBN, PET/Cu-SiC и електрохимично отлагане PET/Cu-D върху образци от варовик и два вида мрамор, показаха постигането на стойности за коефициентите R_z и R_a (коефициенти, характеризиращи изменението на повърхностната грапавост, получени от измерване с профилограф - профиломер), които напълно отговарят на данните получени от търговските продукти за финална повърхностна обработка на подобни скални материали. Тези изпитания бяха проведени с конструирана в ИФХ апаратура.

Област 3: Проблеми при производството на печатни платки

Ранните публикации [20, 28, 29, 38] са посветени на различни аспекти на проблеми при производството на печатни платки.

Заклучителен етап от предварителната обработка при метализиране на печатните платки [20]

Един от методите за почистване на печатни платки на епоксидна основа от остатъците на смолата е обработката с разтвор на KMnO_4 . Процесът се състои от три етапа: обработка с алкален воден разтвор на органичен разтворител (I етап), третиране на платките във воден разтвор на KMnO_4 (II етап) и отстраняване на остатъците от обработката с KMnO_4 (III етап). Описаните изследвания се отнасят към третия етап, за който се използва разтвор с два компонента, които имат различни функции.

а) неутрализиращ компонент - превръща остатъците от KMnO_4 и получения MnO_2 чрез редукция в разтворимо съединение на Mn^{2+}

б) байцващ компонент - води до отстраняване на всяко свободно стъклено влакно в отворите и подготвя стъклената повърхност за адсорбция на активирания метал.

За отстраняване на остатъците от KMnO_4 и MnO_2 са изследвани следните три системи: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HBF}_4$. От получените експериментални данни е установено, че най-голямо е намалението на масата на образците при употреба на разтвор на сярна и оксалова киселини, а най-дебело медно покритие се получава при използването на разтвор на H_2O_2 и H_2SO_4 . Последният е и икономически по-целесъобразен, поради което е внедрен от колегите от ТУ - София при производството на печатни платки.

Пасивиращ разтвор за мед при производството на печатни платки [38]

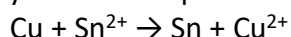
С цел предотвратяване на корозията на медта под влияние на атмосферните условия, както и за съхраняване на запояемостта на медната повърхност на печатните платки в технологичния процес се използват пасивиращи разтвори, които водят до съществени материални и финансови икономии. Един такъв изследван от нас инхибитор е органичното защитно покритие OSP (Organic Solder Preservative), което е нанесено върху образци от медно фолио с дебелина около 0,1mm и двустранни печатни платки на базата на епоксиден стъклотекстолит /FR-4 / с метализирани отвори.

Спектрофотометрично е определяна дебелината на покритията в зависимост от времето на обработка, температурата и рН на разтвора. Чрез SEM-снимки е показан видът на отложеното инхибиторно покритие. Определена е корозионната му устойчивост чрез действие на 50% HNO_3 и е установено, че при 30s време на обработка тя е достатъчно добра. Опитните данни от измерване с корозионен тестер показват, че този тест може да послужи за качествено определяне на дебелината на инхибиторния слой. Запояемостта на медната повърхност се съхранява дълго време и обработката с инхибитор подобрява омокрянето на медната повърхност от припоя.

Химично отлагане на калай от кисели електролити [28, 29]

Интересът към химичното покаляване нарасна извънредно много с оглед приложението му в електрониката и по-специално при производството на печатни платки. Това доведе до оптимизиране съставът на кисел електролит за химично покаляване на медни повърхности, установяване влиянието на компонентите и изясняване на механизма на процеса.

Опитите са проведени с образци от медно фолио (99,7% Cu) с дебелина около 0,1mm. Директното гравиметрично определяне на дебелината на химично отложеното калаено покритие е неточно поради частично разтваряне на медната повърхност в резултат на имерсионна реакция:



Получените експериментални данни при изследване влиянието на продължителността на отлагане върху дебелината на калаеното покритие, както и върху разтварянето на медната повърхност в базовия електролит без и с $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ показват, че получаването на покритието е резултат на протичането на две паралелни реакции:

- Редукция на калай (II) йоните от медта особено при кратките времена в резултат на имерсионната реакция
- Протичане на Redox-процес под действието на внасяния в електролита редуктор– $\text{Sn}^{2+} + \text{Red} \rightarrow \text{Sn} + \text{Ox}$. Докато при кратките времена влиянието на редуктора е много слабо, то при по-дългите времена (над 30min) започва все по-активно да участва в процеса. Особено при 120min дебелината на покритието се увеличава при наличието на редуктора с 2,3 пъти докато разтварянето на медта с 1,15 пъти, т.е. налице е два пъти по-голяма скорост на отлагане в резултат на редукционното действие на $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.