

УДК 534.23:541.124

Г. Н. Фадеев, Е. Ф. Белобородова

ОСОБЕННОСТИ ТРАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ПОЛЕ НИЗКОЧАСТОТНЫХ КОЛЕБАНИЙ

Исследовано влияние низкочастотных акустических колебаний на процесс травления металлов. Установлено, что с использованием травильных растворов, взятых из повседневной практики, низкочастотные колебания способны ускорить процессы обработки поверхности металлов. В некоторых случаях использование низкочастотных вибровоздействий — возможный выход из трудностей практической технологии.

После того, как было установлено влияние низкочастотных колебаний на химическую активность низкомолекулярных соединений в водных растворах [1], в МГТУ им. Н.Э. Баумана проведены исследования [2–4], направленные на практическое использование обнаруженных эффектов. Наиболее перспективными представляются процессы обработки поверхности различных конструкционных материалов в водных растворах. Отметим, что до некоторого времени ни в России, ни за рубежом на этот эффект воздействия низкочастотных колебаний технологии не обращали внимания. Однако установлено [5], что колебания как дозвукового (17 Гц), так и начала звукового (30 Гц) диапазона, определенным образом влияют на ход процессов травления и поверхностной обработки металлов.

Постановка экспериментов. Для проведения экспериментов использованы два типа экспериментальных установок. На кафедре “Химия” МГТУ им. Н.Э. Баумана создана электромеханическая установка [3], работающая по принципу резонатора Гельмгольца. Как известно [6, 7], такой резонатор представляет колебательную систему, состоящую из колеблющейся массы, упругого и диссипативного элементов. Вторая установка — электромагнитный возбудитель низкочастотных колебаний — создана на кафедре “Электротехника и промышленная электроника” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Характеристики экспериментальных установок приведены в табл. 1.

Оптимальные условия проведения процессов в поле низкочастотных колебаний определялись для четырех практически важных систем: 1) $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}_2+\text{Cu}$; 2) FeCl_3+Cu ; 3) $\text{KI}-\text{I}_2+\text{Cu}$; 4) $\text{KI}-\text{I}_2+\text{Fe}$. Три из них относятся к процессу травления печатных медных плат. В этом направлении получены результаты, рекомендованные к внедрению на производстве. При выполнении экспериментов некоторые травильные

Параметры экспериментальных установок

| Параметры | Электромеханическая установка (типа резонатора Гельмгольца) | Электромагнитный возбудитель колебаний |
|---------------------------------------|---|--|
| Удельная мощность, Вт/см ² | 3–7 | 3–9 |
| Амплитуда, мм | 0,2–2,2 | 1–10 |
| Частота, Гц | 1–1000 | 6–14 |
| Резонансная частота, Гц | 42,8 | – |

составы были взяты непосредственно из технологических линий производства печатных плат. Каждая конкретная система исследовалась как в звуковом (17... 1000 Гц), так и в дозвуковом (1... 17 Гц) диапазонах. В звуковом диапазоне для каждой системы обнаружен (табл. 2) максимум скорости травления металла при определенной частоте колебаний и мощности воздействия (рис. 1). В инфразвуковом диапазоне максимум по частоте отсутствует. В этом случае решающее значение имеет интегральная мощность, получаемая сочетанием таких параметров, как частота и амплитуда.

Классификация веществ, приведенных в табл. 2, следующая: соляная кислота (плотность 1,19 г/см³) — возможна замена в случае необходимости; пероксид водорода (пергидроль техническая 30 %); хло-

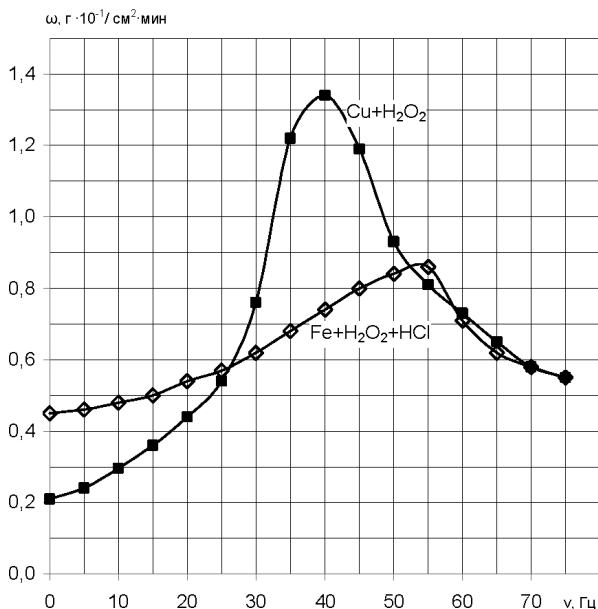


Рис. 1. Зависимость скорости травления меди и железа от частоты акустических колебаний

Оптимальные условия воздействия

| Система | Концентрация компонентов, г/л | Оптимальная частота, Гц | Удельная мощность, Вт/см ² | Область использования |
|------------------------------------|-------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|--|
| <i>Травление меди</i> | | | | |
| HCl:H ₂ O ₂ | 1:1 | 40–45 | 3–5 | Травление печатных плат |
| » | 1:2 | 55–60 | 3–5 | » |
| FeCl ₃ | 400–600 | 50 | 3–5 | » |
| KI | 150–250 | 30 | 5–7 | Фотохимическое фрезерование и полирование |
| I ₂ | 300–600 | | | |
| <i>Травление железа</i> | | | | |
| KI | 120–180 | 40 | 5–7 | Травление, испытание коррозионной стойкости покрытий |
| I ₂ | 350–500 | | | |
| H ₂ O ₂ :HCl | 1:2 | 55 | 3–5 | Травление и электрохимическое полирование |

рид железа (концентрация 400...600 г/л при минимальной плотности 1,3 г/см³); раствор KI–I₂ (готовился по традиционной методике с предварительным растворением в воде KI). В качестве объектов использовались печатные платы с различными носителями: в первой серии опытов (см. рис. 1, 2) — гетинакс ГФ-135, во-второй (рис. 3) — фольгированный стеклотекстолит СФ-1-35. Образцом железа служил металл марки “армко”. При применении предлагаемого метода низкочастотного травления и обработки поверхности металлов скорость процесса, как видно из данных рис. 3, может быть увеличена от 2 до 5 раз.

При анализе результатов экспериментов, приведенных на рис. 2, 3, обращают на себя внимание два обстоятельства. Во-первых, действие низкочастотных колебаний начинается лишь при удельной мощности более 3 Вт/см² (рис. 2, кривая 3), тогда как при более низкой мощности воздействие оказывается только на электролит KI–I₂ (рис. 2, кривая 2). Во-вторых, действие излучения одинаковой мощности на Cu и Fe (рис. 3, кривые 2 и 3) приводит к различному количественному результату.

Предположительно это связано с тем, что низкочастотные колебания действуют не столько на металлы, сколько на продукты травления на поверхности металлов. Поэтому рекомендуемая оптимальная мощность одинакова как для меди, так и для железа. На основе анализа результатов исследования всех четырех систем выработаны рекомен-

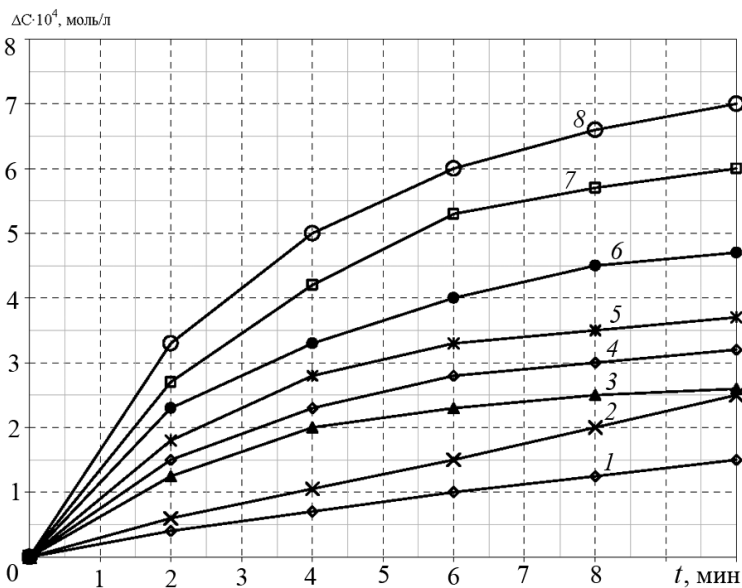


Рис. 2. Скорость травления меди в растворе $KI-I_2-H_2O$ в инфразвуковом диапазоне при различной мощности излучения:

1 – контрольный раствор без меди; 2 – контрольный раствор, содержащий медь, но не подвергавшийся действию колебаний; 3–8 – растворы при действии излучения (3 – 3,5 Вт/см², 4 – 4,4 Вт/см², 5 – 5,25 Вт/см², 6 – 6,125 Вт/см², 7 – 7 Вт/см², 8 – 7,9 Вт/см²)

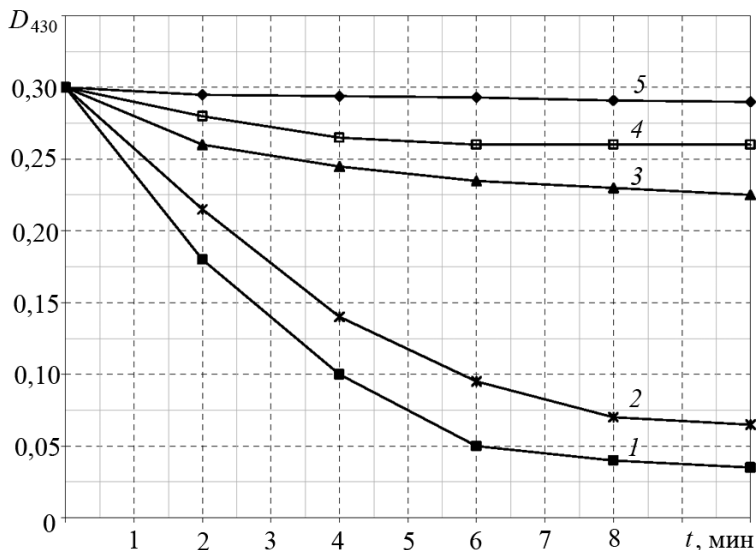


Рис. 3. Изменение оптической плотности растворов D_{430} на длине волны $\lambda = 430$ нм при травлении меди (кривые 2, 4) и железа (кривые 3, 5) раствором $KI-I_2$ в поле действия излучения удельной мощностью 7 Вт/см² (кривая 1 – контрольный раствор при действии колебаний, 4, 5 – растворы сравнения без воздействия колебаний)

дации по применению низкочастотного воздействия для оптимизации процессов обработки поверхности металлов.

Обсуждение результатов. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что частота колебаний является характерным параметром коррозионного разрушения. Это может быть использовано в двух аспектах. Во-первых, для создания установок, где низкочастотные колебания могут играть положительную роль. Например, при обработке поверхности в растворах электролитов или водно-органических составах. Во-вторых, при разработке конструкций и их эксплуатации следует избегать появления в них опасных частот, способствующих коррозионному разрушению конструкций, особенно в растворах электролитов.

Практическую пользу может принести использование эффекта инверсии действия травильных составов, обнаруженного в некоторых системах [4], когда травители с малой активностью при обычной технологии становятся весьма активными, если вести травление с использованием низкочастотных колебаний. Это может быть экономически и технологически приемлемо, если травильные растворы обладают достаточно большой емкостью по металлу. Работы, проведенные нами совместно с кафедрой “Электротехники и промышленной электроники” МГТУ им. Н.Э. Баумана, показывают, что ускорение процессов поверхностной обработки металлов имеет место и в области инфразвуковых колебаний. Созданные на кафедре установки — электромагнитные возбудители колебаний — обладают достаточно большой мощностью $\sim 10 \text{ Вт/см}^2$, которая позволяет вести процесс в режимах как развитой, так и неразвитой кавитаций. Положительный эффект во всех случаях достигается за счет применения низкочастотных (до 100 Гц) вибрационных, акустических или гидродинамических воздействий.

Теории, объясняющей с единой позиции все разнообразные виды травления и коррозии, на сегодняшний день не существует. Принципиальная научная новизна проведенных исследований заключается в создании нового метода изучения гетерогенных процессов. Использование низкочастотных колебаний создает благоприятные возможности для изучения целого ряда физико-химических взаимодействий [8–10], имеющих место при травлении: диффузии, сорбции, гидратации, образования и разрушения поверхностных соединений при топохимических реакциях. До проведения настоящих исследований не были ясны отличия воздействия низкочастотных колебаний на химические реакции травления металлов от действия волн более высоких энергий. Теоретический анализ полученных результатов позволяет определить основные особенности действия низкочастотных колебаний на процессы в жидких средах.

Было обнаружено существование неизвестных ранее зависимостей между параметрами воздействующих колебаний и характеристиками процессов. Оригинальный результат проведенной работы — это доказательство существования зависимости скорости разрушения поверхности металла от частоты воздействующего излучения.

Обнаруженный эффект увеличения скорости химических взаимодействий в поле низкочастотных колебаний имеет не только важное практическое, но и теоретическое значение. В каждом исследованном случае (как при наличии металлов, так и в модельных системах) скорость процессов в зависимости от частоты имеет экстремальный характер, т.е. для каждой системы существует частота, при которой процесс идет в оптимальных условиях. Это позволяет рассматривать низкочастотные колебания, вводимые в систему, как один из методов исследования растворов и происходящих в них изменений.

Результаты проведенных исследований важны для понимания процессов травления и проблемы коррозионной устойчивости металлов. Эти явления обладают сходным внутренним механизмом: в обоих случаях процессы взаимодействия материалов с растворами электролитов как в водных, так и в неводных растворителях описываются электрохимической теорией [8]. Она представляет травление и коррозию в виде гетерогенной топохимической многостадийной реакции. Поверхность, покрытая в одном случае раствором травителя, в другом — электролита, в теории рассматривается как многоэлектродный гальванический элемент. Это наиболее общий теоретический подход, так как другие теории описывают лишь какую-либо одну сторону процесса или в лучшем случае группу процессов.

Прикладное значение проделанной работы состоит в выработке рекомендаций по интенсификации технологических процессов. В первую очередь это касается использования вибрации и инфразвука при прессовании, транспортировке, процеживании, гомогенизации, возможности сдвига химического кинетического равновесия, а также при травлении, фрезеровании и полировании поверхности металлов, сплавов, полупроводников и других материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев Л. А., Фадеев Г. Н. // Докл. АН СССР. – 1984. – Т. 276, № 3. – С. 638–642.
2. Фадеев Г. Н., Фролова О. К., Елисеева Н. М. // Труды МВТУ им. Н.Э. Баумана. – 1984. – № 416. – С. 24–30.
3. Фадеев Г. Н., Фролова О. К., Елисеева Н. М. // Кинетика реакций в поле звуковых колебаний. – М.: Изд-во МВТУ им. Н.Э. Баумана, 1988. – 12 с.
4. Захваткин А. Д., Фадеев Г. Н., Фролова О. К. XXXII научно-техническая конференция ВУЗов. – Минск: БелПИ, 1989. – 91 с.

5. Белобородова Е. Ф. Особенности травления медных печатных плат в поле акустических колебаний // Актуальные проблемы фундаментальных наук. Сб. трудов. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. – С. 146–149.
6. Атабеков Г. И. Основы теории цепей. – М.: Энергия, 1969. – 424 с.
7. Лепендин А. Ф. Акустика. – М.: Высш. шк., 1979. – 64 с.
8. Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия: Кн. 2. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. – С. 1039–1042.
9. Моргулис М. А. Звукохимия – новая перспективная область химии высоких энергий // Химия высоких энергий. – 2004. – Т. 38, № 3. – С. 163–170.
10. Моргулис М. А., Моргулис И. М. Современное состояние теории локальной электризации // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81, № 1. – С. 136–148.

Статья поступила в редакцию 19.06.2008

Герман Николаевич Фадеев родился в 1940 г., окончил в 1962 г. МГУ им. М.В. Ломоносова. Д-р педагог. наук, профессор кафедры “Химия” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 120 научных работ, в том числе 21 монографии, в области кинетики химических процессов в поле акустических колебаний.



G.N. Fadeev (b. 1940) graduated from the Lomonosov Moscow State University in 1962. D. Sc. (Pedagog.), professor of “Chemistry” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more than 120 publications in the field of chemical kinetics processes under conditions of acoustic oscillations.

Елена Федоровна Белобородова родилась в 1985 г., окончила МГТУ им. Н.Э. Баумана. Аспирантка кафедры “Химия” МГТУ им. Н.Э. Баумана, специализируется в области влияния акустических колебаний на физико-химические системы. Автор двух научных работ в области промышленной технологии.



Ye.F. Beloborodova (b. 1985) graduated from the Bauman Moscow State Technical University. Post-graduate of “Chemistry” department of the Bauman Moscow State Technical University. Specializes in the field of study of influence of acoustic oscillations on physical and chemical systems. Author of 2 publications in the field of industrial technology.