

Zbigniew Ratajewicz, Czesław Saneluta, Marian Wnuk

Zakład Elektrochemii Politechniki Lubelskiej

WPLYW POLA ULTRADŹWIĘKOWEGO NA PARAMETRY PROCESU  
GALWANICZNEGO MIEDZIOWANIA I WŁASNOŚCI OTRZYMYWANYCH POWŁOK

Powszechne zastosowanie powłok galwanicznych jest przyczyną prowadzenia intensywne poszukiwań nowych rozwiązań pozwalających na szybsze i ekonomiczniejsze prowadzenie procesów galwanicznych jak również na uzyskanie powłok o lepszych właściwościach. Jednym z czynników mających bardzo istotny wpływ zarówno na szybkość procesu galwanicznego jak i na jakość otrzymanej powłoki jest pole ultradźwiękowe (UD).

Badania wpływu pola UD na procesy elektrochemiczne rozpoczęte w okresie przedwojennym dopiero w latach pięćdziesiątych rozwinęto w szerszym zakresie. Pomimo, że myjki UD znalazły już szerokie zastosowanie, przemysł nie był dotychczas zainteresowany wprowadzeniem na większą skalę pola UD do kąpielii galwanicznych. Do ważniejszych przyczyn powodujących taki stan rzeczy można zaliczyć:

- brak dostatecznie szerokich badań, które pozwoliłyby na prowadzenie procesu w optymalnych warunkach,
- brak ogólnie dostępnej aparatury UD o dużej mocy,

- trudności techniczne związane z ustaleniem odpowiednich parametrów pola w bezpośrednim sąsiedztwie pokrywanych powierzchni.

W miarę rozwoju prac badawczych i techniki UD przyczyny te stopniowo mają coraz mniejszą wagę. W związku z tym można przewidywać wzrost przyszłego zastosowania pola UD, w tym również w procesach galwanicznych. W Polsce brak dotychczas szerszych opracowań na ten temat. Jedyną monografią „Ultra-dźwięki w chemii” [1] poświęca zagadnieniom elektrochemicznym bardzo mało miejsca. Wydaje się zatem celowe szczegółowe opracowanie zagadnień wpływu pola UD na przebieg procesów galwanicznych. W Zakładzie Chemii Wyższej Szkoły Inżynierskiej w Lublinie podjęto prace doświadczalne w tym zakresie oraz zaplanowano cykl artykułów przeglądowych dotyczących otrzymywania różnych rodzajów powłok galwanicznych przy użyciu pola UD. Wpływ pola UD na miedziowanie galwaniczne jest pierwszym z nich.

Poniżej omówiono najpierw wyniki badań dotyczących wpływu pola UD na podstawowe parametry pracy kąpielii do miedziowania (gęstość prądu, głębokość kąpielii, wydajność prądowa), a następnie zmiany własności powłok miedzianych otrzymanych w polu UD w porównaniu z własnościami powłok otrzymanych w elektrolizie nienadźwiękowanej.

#### Gęstość prądu

Użycie fal UD w procesie elektrolitycznego miedziowania powoduje znaczne rozszerzenie granicy dopuszczalnych gęstości prądu, przy których otrzymuje się jeszcze dobrej jakości powłoki miedziane. Przyczyną tego jest depolaryzujące działanie UD [2, 3, 4].

Luk'janov i Pavlov [5] w kąpielach o składzie 250 g/l siarczanu miedzi + 75 g/l kwasu siarkowego badali efektywność oddziaływania pola UD na gęstość prądu na tle innych rodzajów mieszania kąpeli. Stwierdzili oni, że o ile dla elektrolitu niemieszanego dopuszczalna gęstość prądu wynosiła 15 A/dm<sup>2</sup>, dla elektrolitu mieszanego mechanicznie 50 A/dm<sup>2</sup>, a przy mieszaniu falami o częstotliwości 100 Hz - 75 A/dm<sup>2</sup>, to w polu UD o częstotliwości 21 kHz wynosiła ona 125 A/dm<sup>2</sup>. Ta ostatnia forma mieszania umożliwiła zatem autorom 8-krotne skrócenie czasu procesu galwanicznego w porównaniu z czasem potrzebną do otrzymania powłoki o zbliżonej grubości w elektrolicie niemieszanym.

Porównanie efektywności oddziaływania intensywnego mieszania mechanicznego i pola UD na dopuszczalną gęstość prądu dokonali również Gurylew i wsp. [6]. Badając kąpiele pirofosforanowe wykazali, że efektywność oddziaływania pola UD jest 4 - 4,5-krotnie wyższa.

Stopień oddziaływania pola UD na dopuszczalną gęstość prądu jest różny dla różnych elektrolitów. Znalezione 2- i 3-krotne [7] powiększenie gęstości dla roztworów azotkowych, 8-krotne [8] i 10-25-krotne [9] dla kąpeli cyjankowych, 3-krotne [8] i 8-krotne [5] dla kąpeli siarczanowych oraz 30-krotne [10] dla kąpeli pirofosforanowych. Dane te dotyczą wzrostu maksymalnej dopuszczalnej gęstości prądu w porównaniu z kąpielami niemieszanymi.

Oprócz składu jakościowego również skład ilościowy ma istotne znaczenie dla zmian dopuszczalnej gęstości prądu pod wpływem pola UD. Uspenski i Šluger [9] wykazali, że o ile

w roztworze zawierającym 7,5 g/l wolnego NaCN ultradźwięki rozszerzają granicę dopuszczalnej gęstości prądu od 1 do 25 A/dm<sup>2</sup>, to w roztworze z 24 g/l wolnego NaCN graniczną gęstością prądu jest 10 A/dm<sup>2</sup> przy podobnej, jak poprzednio, dopuszczalnej gęstości prądu bez pola UD. Dane te zgadzają się z wcześniej dostrzeżonym zaniejszaniem się stopnia oddziaływania pola UD na polaryzację w elektrolicie cyjankowym, w miarę zwiększania się zawartości wolnego cyjanku w roztworze [11].

Wyniki otrzymane dla roztworów kwaśnych (siarczanowych) wskazują raczej na zależność odwrotną (wzrost wpływu pola UD na dopuszczalną gęstość prądu ze wzrostem stężenia) aczkolwiek wniosek ten nie potwierdził się we wszystkich publikacjach. Na przykład Michailov [8] używając kwaśnych kąpielii (200 g/l siarczanu miedzi + 60 g/l kwasu siarkowego) otrzymał wzrost gęstości prądu z 5 A/dm<sup>2</sup> do 16 A/dm<sup>2</sup>, a Kaleničenko [12] w kąpielii o składzie 210 g/l siarczanu miedzi + 70 g/l kwasu siarkowego wykazał, że ultradźwięki umożliwiają podwyższenie dopuszczalnej gęstości prądu do 15 A/dm<sup>2</sup>. Największy wzrost gęstości prądu - z 15 do 125 A/dm<sup>2</sup> - stwierdzili Luk'janov i Pavlov [5] w nieco bardziej stężonej kąpielii kwaśnej (250 g/l siarczanu miedzi + 75 g/l kwasu siarkowego).

Uspenskiij i Šluger [10] wykazali, że zmiany pH kąpielii pirofosforanowej także zmieniają wpływ pola UD na dopuszczalną gęstość prądu. Jak widać z tabeli 1 największy wpływ ultradźwięków obserwuje się w zakresie pH 7-8.

Bardzo istotnym czynnikiem wpływającym na wielkość gęstości prądu jest intensywność pola UD. Bystrov i Evdokimov [13] podają, że ze wzrostem intensywności pola UD od 0,05

Tabela 1.

Wpływ pH elektrolitu na dopuszczalną gęstość prądu przy elektrolitycznym nanoszeniu miedzi z kąpielii pirofosforanowych wg Uspenskiego i Šlugera [10]

pH elektrolitu	Dopuszczalna gęstość prądu	
	bez ultradźwięków	z ultradźwiękami
6,2	1,5	30
7,0	1,0	30
8,0	0,75	25
9,2	0,5	10

do  $1,0 \text{ W/cm}^2$  przy  $20^\circ\text{C}$  szybkość procesu galwanicznego w porównaniu ze zwykłymi warunkami wzrasta odpowiednio od 1,85 do 4,12 raza. Wzrosty te zależą od temperatury jak widać z tabeli 2.

Tabela 2.

Wpływ intensywności pola ultradźwiękowego w różnych temp. na dopuszczalne gęstości prądu przy nanoszeniu miedzi z kąpielii siarczanowej wg Bystrova i Svodkimova [13]

Intensywność pola UD $\text{W/m}^2 \cdot 10^{-4}$	Stosunek dopuszczalnych gęstości prądu w polu ultradźwiękowym i bez pola w temp.:			
	$10^\circ\text{C}$	$20^\circ\text{C}$	$35^\circ\text{C}$	$50^\circ\text{C}$
0,05	2,8	1,85	2,61	3,72
1,0	5,92	4,12	6,28	7,36

Wzrost dopuszczalnej gęstości prądu przy wzroście intensywności pola UD stwierdzili również Roll [2], Kowalska i wsp. [14], oraz Bystrov [15]. Z danych przedstawionych przez ostatniego z autorów wynika, że dla przyspieszenia procesu

elektrolizy najbardziej odpowiednie są fale UD o mocy od 0,6 do 1,0 W/cm<sup>2</sup>. Ultradźwięki o mocy powyżej 1,0 W/cm<sup>2</sup> mogą zmniejszyć ilość osadzonego metalu z powodu mechanicznego niszczenia powstającej powłoki. Zmniejszanie się grubości powłoki ze wzrostem intensywności pola UD stwierdzili również Sokov [16] oraz Yeager i Hovorka [17]. Według Yeagera i Hovorki [17] przy bardzo dużych natężeniach pola UD (100 W/cm<sup>2</sup>) można nie tylko nie zaobserwować osadzania miedzi na katodzie ale nawet stwierdzić ubytki katody.

#### W g ł ę b n o ść k ą p i e l i

W literaturze znajduje się szereg sprzecznych danych o wpływie ultradźwięków na głębokość kąpieli [18, 19, 20, 21, 22].

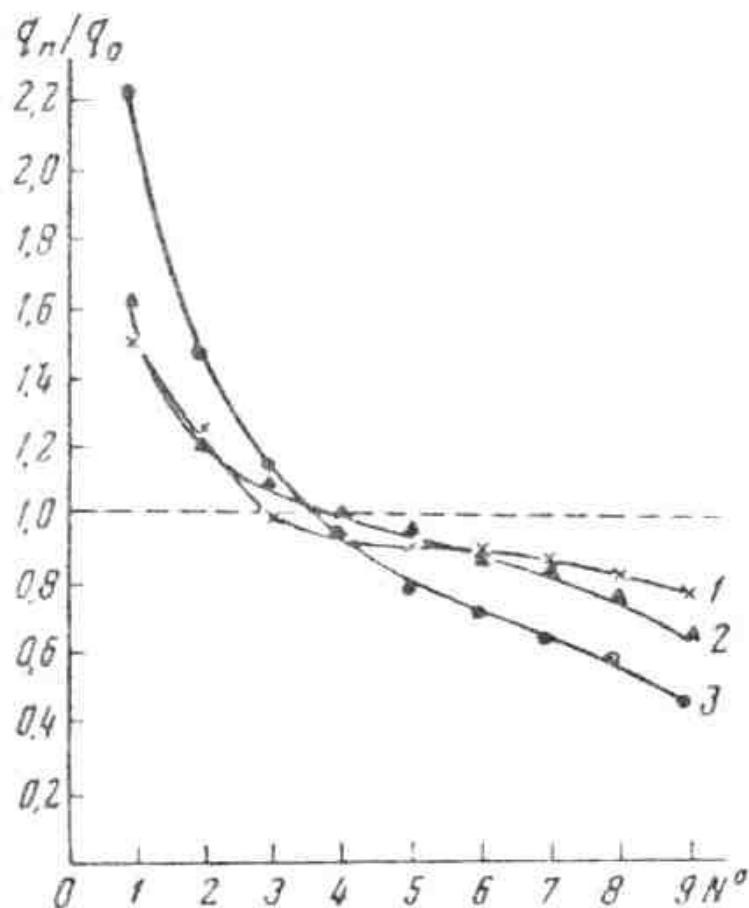
Kočergin i Terpilovskij [18], badając elektrolity siarczanowe (200 g/l siarczanu miedzi + 50 g/l kwasu siarkowego + + 10 cm<sup>3</sup> alkoholu etylowego), stwierdzili zwiększanie się głębokości kąpieli pod wpływem pola UD. Taki sam wynik otrzymał Demčuk [22].

Do przeciwnych wniosków doszli Trofimov i Šacova. Trofimov [20] badał rozkład metalu na powierzchni katody przy miedziowaniu w polu UD w elektrolicie pirofosforanowym o składzie: Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·10 H<sub>2</sub>O - 140 g/l, CuSO<sub>4</sub>·5 H<sub>2</sub>O - 35 g/l, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12 H<sub>2</sub>O - 95 g/l, pH = 8,55, J<sub>k</sub> = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 A/dm<sup>2</sup>, t = 20; 40°C oraz w elektrolitach siarczanowych o składach:

1. CuSO<sub>4</sub>·5 H<sub>2</sub>O - 120 g/l, J<sub>k</sub> = 1,0; 2,0 A/dm<sup>2</sup>, t = 20; 40; 60°C.
2. CuSO<sub>4</sub>·5 H<sub>2</sub>O - 120 g/l, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 50 g/l, J<sub>k</sub> = 1,0; 2,0 A/dm<sup>2</sup>, t = 20; 40°C,

przy natężeniu ultradźwięków 0,15 i 0,3 W/cm<sup>2</sup>.

wykazał on, że równomierność rozkładu metalu na katodzie w polu UD pogarsza się. Znaczne pogorszenie zaobserwował w kąpielach pirofosforanowych, przy podwyższeniu średnich gęstości prądu i natężenia ultradźwięków, jak widać na rysunku 1.



Rys. 1.

Rozkład metalu na katodzie przy elektrolitycznym nanoszeniu miedzi w kąpielach pirofosforanowej wg Trofimova [20]: 1 - bez pola ultradźwiękowego; 2 - w polu ultradźwiękowym przy intensywności  $0,15 \text{ W/cm}^2$ ; 3 - w polu ultradźwiękowym przy intensywności  $0,3 \text{ W/cm}^2$ ;  $t = 20^\circ\text{C}$ ;  $j_k = 1 \text{ A/dm}^2$ . Na osi odciętych zaznaczono numery pierścieni cylindrycznej katody, a na osi rzędnych stosunek przyrostu ciężaru danego pierścienia do średniej arytmetycznej przyrostów ciężaru

Šacova [19] badając elektrolity cyjenkowe (stęż. miedzi  $40\text{--}120 \text{ g/l}$ , temp.  $20\text{--}60^\circ\text{C}$ , katodowa gęstość prądu  $10\text{--}40 \text{ A/dm}^2$ )



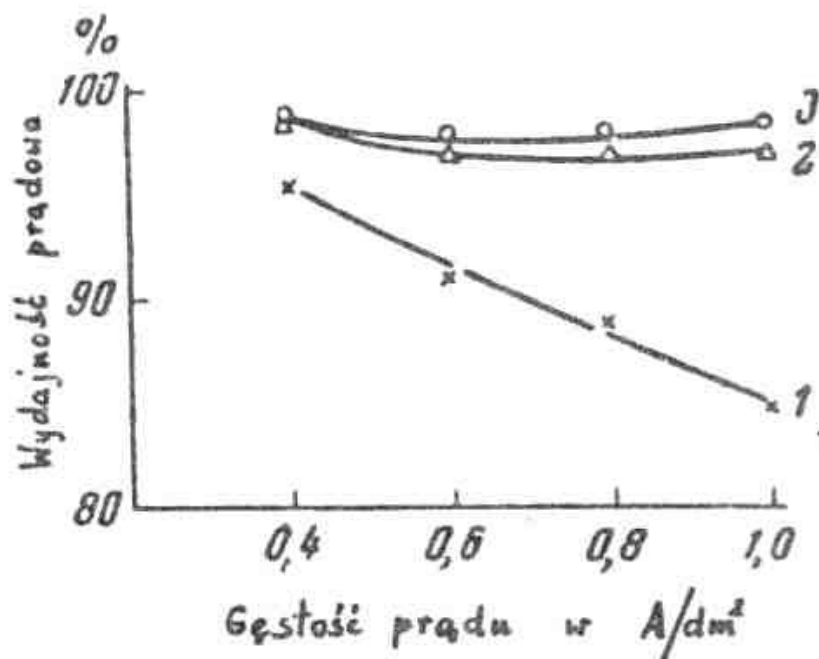
również zaobserwowała nieznaczne zmniejszenie się głębokości kąpielii pod wpływem pola UD.

Natomiast Walker i Clements [23] badając głębokość kąpielii niemieszanych, mieszanych mechanicznie oraz mieszanych ultradźwiękami przy zakresie gęstości prądu od 1,3 do 2,6 A/dm<sup>2</sup> stwierdzili, że dla całego zakresu gęstości prądu wystąpiły bardzo małe różnice we głębokości tych kąpielii.

#### Wydajność prądowa

Przeprowadzono szereg badań wpływu pola UD na katodową wydajność prądową w procesie miedziowania galwanicznego [24, 25, 26, 27].

Wykazano, że pole UD znacznie zwiększa wydajność prądową, przy czym wpływ intensywności pola UD zaznacza się coraz bar-



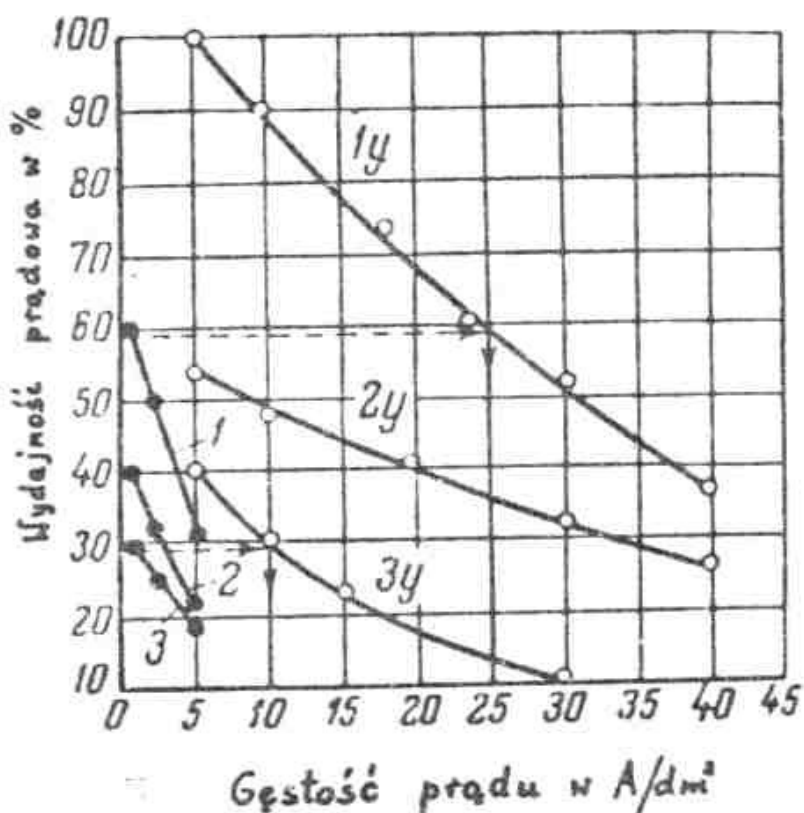
Rys. 2.

Zależność wydajności prądowej od gęstości prądu przy elektrolitycznym nanoszeniu miedzi z kąpielii pirofosforanowej wg Trofimowa [20]: 1 - bez pola ultradźwiękowego; 2 - w polu ultradźwiękowym przy intensywności 0,15 W/cm<sup>2</sup>; 3 - w polu ultradźwiękowym przy intensywności 0,3 W/cm<sup>2</sup>



dziej w miarę wzrostu gęstości prądu [20]. Zależność tę przykładowo przedstawiają krzywe na rysunku 2 dla elektrolitów pirofosforanowych.

W przypadku elektrolitów cyjankowych wzrost wolnego cyjanku obniża wpływ pola UD na wydajność prądową [9] (rys. 3).



Rys. 3.

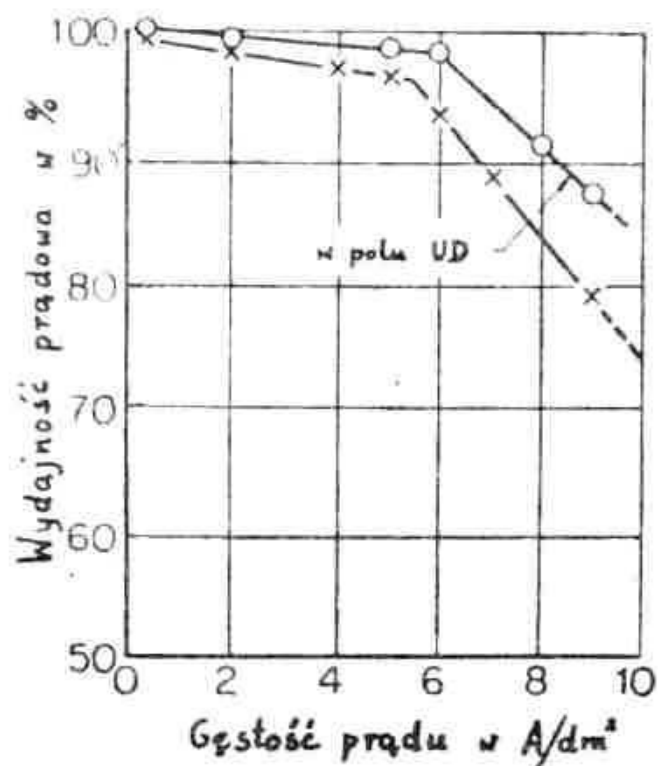
Wpływ katodowej gęstości prądu na wydajność prądową przy elektrolitycznym nanoszeniu miedzi z kąpeli cyjankowych o różnych zawartościach NaCN wg/l wg Uspenskiego i Slugera [9]: 1 - 7; 2 - 10; 3 - 24. Krzywe 1y, 2y i 3y uzyskano podczas nanoszenia miedzi w polu ultradźwiękowym

Gurylev i wsp. [6] badając roztwory pirofosforanowe wykazali, że o ile przy mechanicznym mieszaniu wzrost gęstości prądu znacznie zmniejsza wydajność prądową, to przy mieszaniu ultradźwiękami zmiany wydajności prądowej ze zmianą gęstości prądowej są niewielkie (tabela 3).

Tabela 3.

Zależność wydajności prądowej i jakości powłok miedzianych od gęstości prądu w elektrolicie pirofosforanowym wg Guryleva i wsp. [6]

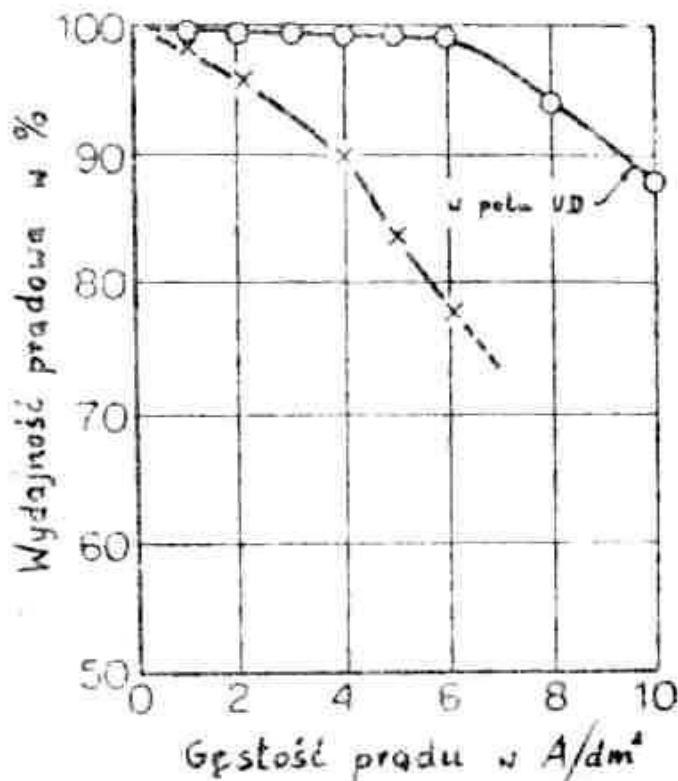
Miedziowanie przy mieszaniu mechanicznym			Miedziowanie w polu ultradźwiękowym		
Gęstość prądu $A/dm^2$	Wydajność prądowa %	Charakterystyka powłoki	Gęstość prądu $A/dm^2$	Wydajność prądowa %	Charakterystyka powłoki
2	99,5	błyszcząca, gładka	12	97	błyszcząca, gładka
4	97,5		16	95	
6	90	matowa, chropowata	20	95,5	
7	80		22	95	
9	68	brunatna z osłotem sproszk. Cu	24	90	matowa, chropowata



Do podobnych wniosków dla kąpeli siarczanowej oraz cyjankowej doszedł Ono [26], jak widać na rysunku 4 i 5.

Rys. 4.

Porównanie zależności wydajności prądowej od gęstości prądu w polu ultradźwiękowym i bez pola dla procesu osadzania miedzi z kąpeli siarczanowej wg Ono [26]



Rys. 5.

Porównanie zależności wydajności prądowej od gęstości prądu w polu ultradźwiękowym i bez pola dla procesu osadzania miedzi z kąpielii cyjankowej wg Ono [26]

#### Własności elektrolitycznych powłok miedzianych

Dotychczas opublikowano niewiele prac dotyczących badań własności elektrolitycznych powłok miedzianych otrzymywanych w polu UD. Badano głównie takie własności jak wielkość ziarn powłoki, twardość, naprężenia wewnętrzne, przyczepność powłoki do podłoża oraz połysk.

#### Wielkość ziarn

Większość prac uwzględniających badania wielkości ziarn dotyczy powłok otrzymywanych z kwaśnych kąpielii siarczanowych.

Rumael i Schmitt [24] stosując pole UD o  $f = 330$  kHz do otrzymywania powłok miedzianych z kwaśnego elektrolitu siarczanowego zaobserwowali wzrost wielkości ziarn powłoki, natomiast Levi [28] stosując także wysoką częstotliwość UD (około

370 kHz) oraz kwaśną kąpiel siarczanową nie stwierdził zmian wielkości ziarn powłoki miedzianej.

Wpływ intensywności UD badali Schiele i Weiner [29]. Stwierdzili oni niewielki wpływ pola UD o  $f = 20$  kHz na strukturę powłok miedzianych, z elektrolitów cyjankowych. Przy intensywnościach wyższych od  $1,2 \cdot 10^4$  W/m<sup>2</sup> powłoka miedziana stawała się nieco bardziej chropowata. Pole UD o  $f = 1$  MHz powodowało znaczne zmiany w strukturze powłok. Przy intensywności  $2,5 \cdot 10^2$  W/m<sup>2</sup> otrzymali powłoki bardziej gruboziarniste, przy  $6,5 \cdot 10^3$  W/m<sup>2</sup> bardziej homogeniczne z małymi wyspami podczas gdy intensywność  $1,65 \cdot 10^4$  W/m<sup>2</sup> powodowała nałożenie obu struktur.

Nowsze prace dotyczą głównie oddziaływań UD o niskich częstotliwościach.

Kenahan i Schlein [25] przy  $f = 38$  kHz i intensywności  $0,25$  W/cm<sup>2</sup> otrzymali powłoki drobnoziarniste. Również Walker i Clements [23] stwierdzili, że wielkość ziarn powłok otrzymanych w polu UD jest mniejsza niż powłok z kąpeli mieszanej mechanicznie lub z roztworu niemieszanego (30 kHz, kwaśna kąpiel siarczanowa). Zmienia się również kształt tych ziaren. W przypadku kąpeli niemieszanej powstawały ziarna kolumnowe, z kąpeli mieszanej mechanicznie powstawała powłoka o mniej wyraźnie zaznaczonej strukturze kolumnowej, natomiast mieszanie UD powodowało powstanie ziarn równoosiowych.

Badania prowadzone przez Walkera i Benna [30] w kąpielach kwaśnych z różnymi dodatkami wykazały, że obecność  $0,119$  g/l benzotriazolu umożliwia otrzymanie w polu UD powłoki miedzianej o ziarnach mniejszych niż  $0,1$   $\mu$ m.

Zaniejszoną wielkość ziarn elektrolitycznych powłok miedzianych otrzymanych z kąpeli siarczanowych i cyjankowych w polu UD o  $f = 30$  kHz stwierdził także Ono [26].

### Mikrotwardość

Ogólnie przyjmuje się, że mieszanie UD zwiększa mikrotwardość osadzanych elektrolitycznie metali. W przypadku miedzi zanotowano zerówno wzrost jak i zaniejszenie mikrotwardości, a także brak wpływu ultradźwięków.

Trofimov [21] stwierdził, że pole UD (30 kHz,  $0,3 \text{ W/cm}^2$ ) w kąpeli siarczanowej i pirofosforenowej powodowało zaniejszenie mikrotwardości powłok miedzianych. Natomiast Kowalska i wsp. [7] w kąpielach amoniakalnych nie stwierdzili aby pole UD ( $60 \text{ kHz}$ ,  $0,2 \text{ W/cm}^2$ ) miało wyraźny wpływ na mikrotwardość powłoki miedzianej. Inni autorzy otrzymali twardsze powłoki niż powłoki otrzymane konwencjonalnie. I tak Müller i Kuss [31] otrzymali powłoki twardsze o 15 do 20%, zaś Lanyi i wsp. [32] o 48% twardsze. Również badania Walkera i wsp. [23, 33,

Tabela 4.

Wpływ mieszanie na mikrotwardość powłok miedzianych nanoszonych z kąpeli siarczanowej przy gęstości prądu  $2,16 \text{ A/dm}^2$  wg Walkera i Clementsa [23]

Kąpiel	Zakres twardości VPN	Średnia twardość z 11 pomiarów
Niemieszane	63 - 91	75
Mieszane mechanicznie	82 - 111	95
Mieszane ultradźwiękami	97 - 119	111

[4, 35] wykazywały wzrost twardości powłok miedzianych jak widać z tabeli 4.

Naprężenia wewnętrzne, porowatość, przyczepność do podłoża, połysk

Panuje zgodne przekonanie, że pole UD powoduje zaniejszenie naprężeń wewnętrznych [23, 33]. Tak np. Walker i Clements [23] stwierdzili we wszystkich powłokach miedzianych otrzymanych przy różnych gęstościach prądowych, że naprężenia wewnętrzne w powłokach wytworzonych w kąpeli z UD były niższe niż w roztworze mieszanym mechanicznie, przy czym w pewnych przypadkach redukcja naprężeń dochodziła aż do ok. 50%. Stwierdzili także, że zarówno w kąpielach mieszanych mechanicznie, jak i w kąpielach z UD naprężenia przy danej grubości powłoki wzrastały ze wzrostem gęstości prądu. Typowe wartości naprężeń dla powłok o grubości ok.  $1,0 \cdot 10^{-5}$  cm podaje tabela 5.

Tabela 5.

Wpływ pola ultradźwiękowego na naprężenia wewnętrzne powłok miedzianych o grubości ok.  $1 \cdot 10^{-5}$  cm nanoszonych z kąpeli siarczanowej wg Walkera i Clementsa [23]

Gęstość prądu $A/cm^2$		3,13	6,26	7,78	9,28
Naprężenia wewnętrzne $kg/cm^2$	Mieszanie mechaniczne	49,93	79,48	81,57	101,26
	Mieszanie ultradźwiękami	37,97	44,30	56,96	72,43

-Elektrolityczne powłoki miedziane wytwarzane w polu UD są na ogół jaśniejsze niż powłoki uzyskane przy tych samych warunkach ale bez pola UD [18, 30, 33, 36]. Ponadto pole UD po-

woduje zmniejszenie porowatości elektrolitycznych powłok miedzianych [21, 37, 38, 39] przy równoczesnym zwiększeniu przepuszczalności powłok do podłoża [7, 38, 39].

### Dyskusja

Przedstawiony przegląd prac dotyczących oddziaływań pola UD na parametry procesu elektrolitycznego miedziowania oraz własności otrzymanych powłok pozwala na stwierdzenie poważnych luk, niejasności a nawet sprzeczności w publikowanych wynikach badań. Przede wszystkim brak danych, w jaki sposób w poszczególnych pracach mierzono moc pola UD. Ponieważ bezpośredni pomiar całkowitej mocy przenoszonej przez roztwór, szczególnie w zakresie kawitacji jest trudny, można przypuszczać że co najmniej w części prac wielkość ta była określana na podstawie mocy pobieranej przez przetworniki. Z uwagi na to, że wydajność poszczególnych przetworników zależy od konstrukcji przetwornika oraz od warunków doświadczenia, porównanie wyników prac różnych autorów jest trudne i może być przyczyną znacznych rozbieżności publikowanych wartości.

Brak dostępnej aparatury ultradźwiękowej, która mogłaby pracować przy wielu różnych częstotliwościach i odpowiednio dużych mocach, jest zapewne podstawową przyczyną anikomej literatury prac uwzględniających kilka częstotliwości. Dane te nie wystarczają do określenia zależności zarówno parametrów pracy kąpielii jak i własności powłok miedzianych od częstotliwości.

Tylko w niektórych pracach zwrócono uwagę na różnice w działaniu pola UD w zależności od prostopadłego bądź równoległego ustawienia katody względem powierzchni falowej przy czym obserwacje mają charakter jakościowy.



Nie spotykano prac, w których ustawiano by katodę pod kątami innymi od  $0^{\circ}$  bądź  $90^{\circ}$ .

W większości prac nie podano jaki charakter miało stosowane pole UD, tj. czy była to fala stojąca czy bieżąca.

Istnieje zgodność poglądów, że ultradźwięki dodatnio wpływają na dopuszczalną gęstość prądu oraz na wydajność prądową procesów elektrodowych. Natomiast wyniki badań wgłębności są rozbieżne. Również wpływ pola UD na takie własności powłok miedzianych jak mikrotwardość i wielkość ziarn nie został jednoznacznie ustalony.

Badano zmiany wpływu pola UD w zależności od składu kąpieli cyjankowych. Nie spotyka się jednak publikacji, w których rozpatrywano by analogiczne zmiany w innych kąpielach.

Kilka uwag podanych powyżej wskazuje na potrzebę prowadzenia dalszych prac dla jednoznacznego ustalenia ilościowych zależności między parametrami pola UD a wielkościami charakterystycznymi dla procesu elektrolitycznego miedzianowania oraz dla otrzymanej powłoki w celu optymalizacji procesu i oceny warunków, w których wprowadzenie pola UD będzie celowe.

## S t r e s z c z e n i e

Publikacja stanowi przegląd prac doświadczalnych dotyczących elektrochemicznego miedziowania w polu ultradźwiękowym. Omówiono w niej wpływ ultradźwięków na takie wielkości charakteryzujące proces miedziowania jak dopuszczalna gęstość prądu, wydajność prądowa oraz głębokość kąpieli, a także wpływ na zmiany własności otrzymywanej w tych warunkach powłoki.

THE EFFECT OF ULTRASONIC FIELD ON PARAMETERS OF THE COPPER PLATING PROCESS AND ON PROPERTIES OF THE OBTAINED COATING

## A b s t r a c t

The paper provides a literature review on ultrasonic copper plating. The effect of ultrasonic agitation of the plating solution on such quantities typical for copper plating as the limited current density, current efficiency and the throwing power of the bath, as well as the effect on characteristics variations of the coating obtained in these conditions, are discussed.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ПОЛЯ НА ПАРАМЕТРЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО  
ПОКРЫВАНИЯ МЕДЬЮ И СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ ПОКРЫТИЙ

Р е з ю м е

Настоящий труд является обзором экспериментальных исследований в процессе электроосаждения меди в ультразвуковом поле. Описано влияние ультразвука на следующие параметры, свойственные процессу электроосаждения меди: допустимая плотность тока, выход по току, рассеивающая способность электролита. Описано также влияние ультразвука на изменения свойств и качества, получаемого в этих условиях осадка.

B i b l i o g r a f i a

- [1] Praca zbiorowa: Ultradźwięki w chemii, PWN, Warszawa 1968.
- [2] Roll A.: Z. Metallkunde, 1950, 41, 339, 413.
- [3] Rjazanov A.I., Kudrjavcev B.B.: Primenenie Ul'traskustiki k Issledovaniju Veščestva, 1960, nr 12, 189.
- [4] Bondarenko A.V., Popov S.Ja.: Primenenie Ul'traskustiki k Issledovaniju Veščestva, 1961, nr 14, 87.
- [5] Luk'janov V.I., Pavlov A.M.: Konferencija po ul'trazvuku (Moskva, 1960), sb. dokladov „Primenenije ul'trazvuka v tehnologiji mašinostroenija“, izd. CINTI èlektrotehničeskoj promyšlennosti i priborostroenija, Moskva, 1960, str. 80.

- [6] Gurylev V.V., Levin A.I., Nasakina M.B.: *Ž. Prikl.Chim.* 1964, 37, 1053.
- [7] Kowalska E., Miśszczyszyn M., Mizera J.: *Przem. Chem.*, 1967, 46, 284.
- [8] Michailov V.A.: New results in electrolytic and ultrasonic treatment of metals, Lenizdat, 1959, str.174.
- [9] Uspenskij S.I., Šluger M.A.: *Ėlektrochimija*, 1966, 2, nr 3, 355.
- [10] Uspenskij S.I., Šluger M.A.: *Ėlektrochimija*, 1966, 2, nr 2, 243.
- [11] Uspenskij A.I., Matveeva N.A.: GOSINTI nr 18-63-680/5, M., 1963.
- [12] Kaleničenko V.G.: *Issled. i Proizv. Rekomendacji v Obl. Ėlektroosažd. Met.*, Sb., 1964, 90.
- [13] Bystrov Ju.M., Evdokimov N.A.: *Akustika*, 1959, 5, 241.
- [14] Kowalska E., Miśzczyszyn M., Mizera J.: *Zesz.Nauk.Polit. Śląskiej, Chem.*, 1967, 39, 173.
- [15] Bystrov Ju.M.: *Primenenie Ul'treakustiki k Issledovaniju Veščestva*, 1960, nr 12, 105.
- [16] Sockov B.K.: *Vestnik Sovet.Narod.Choz.*, Voronež, 1959, nr 1, 29.
- [17] Yeager E., Hovorka F.: *J. Acoust. Soc.Am.*, 1953, 25, 443.
- [18] Kočergin S.M., Terpilovskij N.N.: *Ž.Fiz.Chim.*, 1953, 27, nr 3, 394.
- [19] Šacova S.A., Fel'dman Ja.A., Borodavko I.S., Rjabinova A.E.: *Ž.Prikl.Chim.*, 1961, 34, nr 1, 331.
- [20] Trofimov A.N.: *Ž.Fiz.Chim.*, 1958, 32, 1172.
- [21] Trofimov A.N.: *Primenenie Ul'treakustiki k Issled. Veščestva*, 1960, nr 12, 113.
- [22] Demčuk I.S.: *Ul'trazvukovaja intenzifikacija tehnologičeskich processov*, Mašgiz, M.-L., 1960.

- [23] Walker R., Clements J.F.: *Metal Finishing J.* (London) 1970, 16, 100.
- [24] Rummel T., Schmitt K.: *Korrosion und Metallschutz*, 1943, 19, 101.
- [25] Kenahan C.B., Schlain D.: *Plating*, 1961, 48, 37.
- [26] Ono I.: *J. Met. Finish. Soc. Japan*, 1973, 24, 512.
- [27] Trofimov A.N.: *Primenenie Ul'trazvukustiki k Issled. Vesčestva*, 1960, nr 10, 103.
- [28] Levi P.A.: *Nuovo Cimento*, 1959, 12, 493.
- [29] Schiele C., Weiner R.: *Metalloberfläche*, 1961, 15, 130.
- [30] Walker R., Benn R.C.: *Plating*, 1971, 58, 476.
- [31] Müller P., Kuss H.: *Helv. Chim. Acta*, 1950, 33, 217.
- [32] Lenyi R.J., Lane D.H., Forbes C.A., Ricks H.E.: *S.A.E. Trans.*, 1963, 71, 520.
- [33] Walker R., Benn R.C.: *Elektrochim. Acta*, 1971, 16, 1081.
- [34] Walker R.: *Proc. 12th Seminar on Electrochemistry, Karakudi, India, March 1972*, str. 385.
- [35] Walker C.T., Walker R.: *Nature (London), Phys. Sci.*, 1973, 244, nr 139, 141.
- [36] Radziuniene B., Latvys V., Zitkoviciute I., Stepanavicius A., Visomirskis R.: *Liet. TSR Mokslu Akad. Darb., Ser. B*, 1972, nr 6, 51.
- [37] Safranek W.H., Miller H.R., Paust C.L.: *Plating*, 1967, 59, 947.
- [38] Sobolev A.I.: *Konferencija po ul'trazvuku (Moskva 1960)*, sb. dokl. „Primenenie ul'trazvuka v technologii mašinostroenija“, izd. GINTI elektrotehničeskoj promyšlennosti i priborostroenija, M., 1960, str. 85.
- [39] *Fiz. ZSSR*, 121002, 1959.