

## ДОСЛІДЖЕННЯ МІКРОСТРУКТУРИ ТА ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ МІДІ, ВИДІЛЕНОЇ З ВІДНОВЛЕНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

*Розглянуто процеси виділення міді в установках регенерації розчинів, використовуваних у лініях травлення друкованих плат. Досліджено та отримано залежність роботи відриву міді від шорсткості поверхні електрода і числа циклів осадження.*

### Умовні позначення

- $a_0, a_1$  - сталі величини;  
 $Ra$  - шорсткість поверхні, мкм;  
 $A$  - робота відриву міді, Дж/м<sup>2</sup>;  
 $\delta$  - відносне відхилення від апроксимованого середнього значення зусилля відриву та чистоти поверхні, %;  
 $n$  - число циклів осадження  
 $P$  - зусилля.

В процесі виготовлення друкованих плат і гальванічного виробництва втрачається значна частина коштовних кольорових металів. В той же час росте собівартість міді й інших металів, що добуваються з руд. Тому економія матеріалів, повторне їхнє використання є одним з головних напрямків заощадження корисних копалин і скорочення виробничих витрат. Так, за деякими оцінками, загальні витрати виробництва міді з вторинної сировини на 35...40% нижчі, ніж з первинної [1].

Не менш важливе значення мають і ті обставини, що сполуки міді, які виділяються при травленні друкованих плат, забруднюють навколишнє середовище і створюють несприятливу екологічну ситуацію, що обумовлює необхідність створення такої системи захисту навколишнього середовища, при якій виключалася б можливість попадання мідних сполук за межі підприємства. Іншими словами, організація виробництва повинна будуватися таким чином, щоб усі розчини використовувалися тривалий час, а вода була б оборотною.

Одним із способів одержання коштовної мідної сировини для промисловості і збереження навколишнього середовища може служити відновлення розчинів травлення друкованих плат, у результаті якої мідь виділяється у вигляді порошку або осаджується щільним шаром на електродах. Безперервне відновлення забезпечує одержання друкованих плат більш високої якості за рахунок сталості характеристик травильного розчину. Подібні умови можуть бути досягнуті в локальних системах

відновлення травильних розчинів і електролізу промивних вод, оскільки при цьому зберігається практично постійний склад розчину (що не може бути реалізоване при централізованому способі відновлення).

Останні дослідження, які проводяться в різних країнах, свідчать про те, що більшість з них, якщо і займаються виділенням міді, то в порошковому вигляді [2]. Але порошкові виділення не створюють нормальних умов для відновлення розчинів та потребують додаткової обробки після видалення з розчину. Щільні виділення міді міняють характер процесу, дозволяючи забезпечити автоматичну роботу лінії, однак потрібно провести відповідні дослідження, направлені на пошук

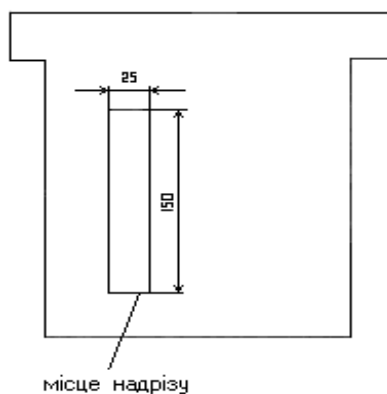


Рис. 1. Електрод зі схемою відриву смуги міді

матеріалів для електродів, їх обробки, впливу роботи на відрив осаду від електроду, структуру металу. На вирішення окремих з цих проблем і направлені дослідження, що приводяться в даній статті.

Виділений у ході регенерації метал може служити сировиною для металургійних заводів або використовуватися безпосередньо на заводах – виготовлювачах друкованих плат для забезпечення процесів металізації в гальванічних ваннах, литва тощо.

Використання виділеної міді як вторинної сировини накладає свої особливості на роботу з електродами. Тут важливі як склад матеріалу катода, так і чистота обробки його поверхні [3]. З цією метою були проведені дослідження впливу шорсткості поверхні на зусилля відриву міді від електрода (катода). Відрив виділеної міді здійснювався при товщині осаду 1,5 мм динамометром ДШ-3м. Ширина смуги, що відривається, складала 25, довжина 150 мм (рис. 1). Для збереження кута відриву постійним під час знімання здійснювалося пересування динамометра по похилій площині. Зчеплення осадженої міді з електродом оцінювалося зусиллям відриву [4,5].

На рис.2 приведені дані вимірів, отримані при осадженні міді на електроди з нержавіючої сталі марки 08X17TM по ГОСТ5582-75. Осадження проводилося за методикою, галузевого нормативного документа (деякі відхилення параметрів розчину в роботі не приводяться, так як не мають прямого відношення до мети даної статті). Щільність струму на електродах складала 15...25 А/дм<sup>2</sup>. Одержання необхідної шорсткості поверхні досягалося механічною обробкою. Вимір середнього арифметичного значення шорсткості  $R_a$  електродів проводився контактним способом профілометром моделі 283 за ГОСТ19300-86 [6]. За результатами вимірів була побудована залежність роботи відриву міді від шорсткості поверхні електрода та залежність відносного відхилення  $\delta$ , % від апроксимованого середнього значення зусилля відриву та чистоти поверхні, а також залежність зусилля відриву  $P$  від чистоти поверхні в порівнянні між апроксимованим і експериментальним значеннями (рис.2, рис.3). З даних рис. 2 видно, що відрив металу здійснюється з тим меншими зусиллями, чим нижча шорсткість поверхні електрода. При цьому середнє значення зусилля відриву  $P_s$ , визначене за виразом:

$$P_s = \frac{\sum P_i}{n} \quad (1)$$

За спеціально розробленою програмою, в якій було використано метод найменших квадратів, визначено сталі функції

$$P_x = a_0 + a_1 \cdot x \quad (2)$$

відповідно величинами  $a_0=1244$ ;  $a_1=5431$ . В формулі (2)  $x$ -параметр  $R_a$ .

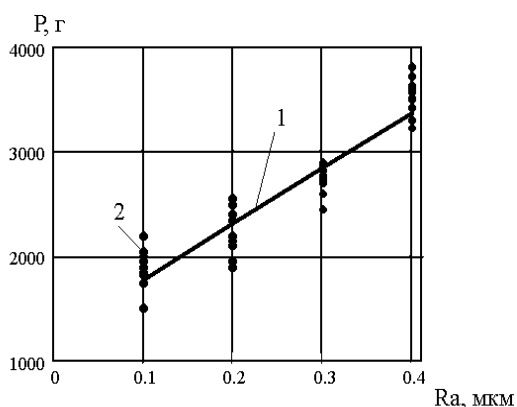


Рис.2. Залежність зусилля відриву  $P$  від чистоти поверхні:  
1 - апроксимоване значення;  
2 - експериментальне значення

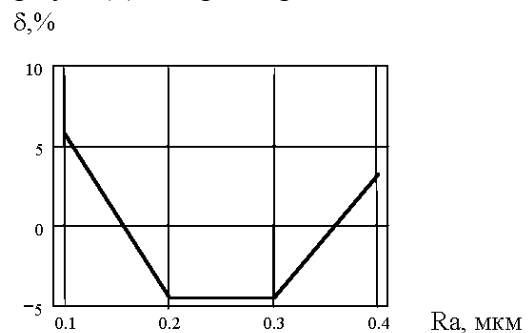


Рис.3. Залежність відносного відхилення  $\delta$ ,% від середнього значення зусилля відриву та чистоти поверхні

У процесі постійної роботи регенераторів реакційна поверхня електродів збільшується, що знижує дійсну щільність струму і викликає зрощування металу електрода з міддю, що осаджується. Це, у свою чергу, призводить до погіршення відриву міді від електрода, обумовлюючи необхідність повторної механічної обробки електродів. На рис.4 показана залежність роботи відриву міді з електрода від числа циклів осадження.

Іншою не менш важливою обставиною є той факт, що через шорсткість вихідної поверхні відповідно щільність катодного осаду постійно знижується. Як наслідок, на поверхні електрода з'являються зерна мідного порошку, які збільшують катодну поверхню і знижують щільність струму. Цей же процес сприяє збільшенню мікросціальностей в окремих точках поверхні, що призводить до подальшого збільшення шорсткості і, як наслідок, утворенню порошків.

На (рис.5) показана залежність виходу по струму металу від тривалості електролізу на полірованих електродах до і після очищення від осаду металу. Проведення робіт з очищення або електрополірування електродів дає можливість покращити параметри процесів (збільшити вихід по струму), що добре видно на рис.6 - після очищення електродів відновлюється первинне значення виходу по струму та продуктивність.

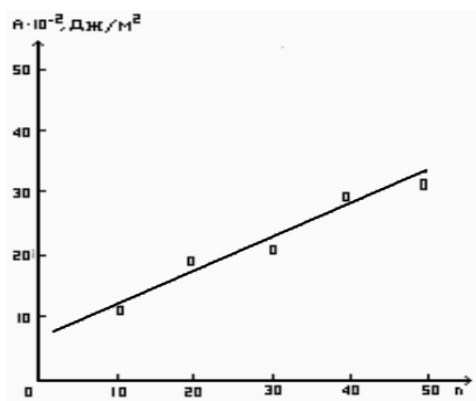


Рис.4. Залежність роботи відриву міді від числа циклів осадження

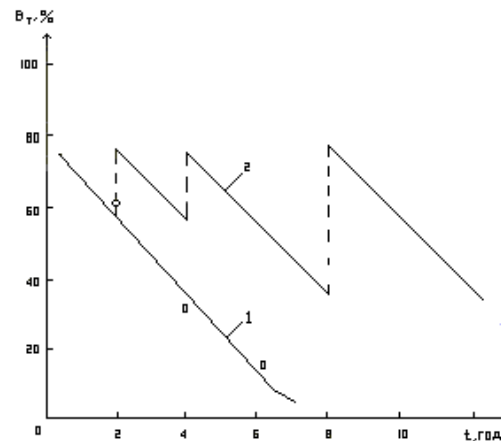


Рис. 5. Залежність виходу металу по струму від тривалості електролізу: 1- до видалення осаду; 2 - після видалення осаду

Оцінка якості осаду міді визначалась проведенням мікроструктурних досліджень. Від осаду пластини відрізували дві пластинки розміром 10×10 мм і заливали епоксидною смолою.

Мікроструктуру досліджували на двох шліфах – поздовжньому та поперечному, що вирізані з різних, найбільш характерних частин досліджуваної пластини. Зразки одержані у вигляді паралелепіпедів розміром 10×10×20, є зручними для наступної обробки та досліджень. Поверхню мікро шліфів піддавали ручному шліфуванню на шліфувальній шкурці з поступовим переходом від паперу з зернистістю від 125 до 20 мкм до мікронної зернистості (від 28 до 3,5 мкм) для повного видалення рисок. Полірування проводили механічним способом з використанням алмазних паст на полірувальному металевому диску, обтягнутому фетром. Фетр змочували з тонким полірувальним порошком оксиду хрому. Дослідження поверхні мікро шліфів безпосередньо після полірування дозволило виявити на світлому полі темні ділянки пор. Для виявлення повної картини мікроструктури зразки піддавали травленню. Перед травленням поверхню зразків знежирювали спиртом, а потім занурювали в реактив, що мав такий склад: перекис водню (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) та водний розчин аміаку (NH<sub>3</sub>) на декілька хвилин.

Мікроструктура осадженої міді досліджена на мікроскопі марки МІМ-7 і сфотографована. На рис.6 подана мікроструктура осадженої міді (поздовжній переріз). При огляді зразків була виявлена мікроструктура, яка дозволяє охарактеризувати зразки наступним чином. Зовнішня поверхня чиста, добре відмита від залишків електроліту та шлаків, не має нальоту сульфатів міді. Не виявлено дендритних наростів грибовидної форми, а також великих наростів пористої міді. На рис.7 показана мікроструктура поверхні пластини (мікрошліф вирізано поперек пластини), яка дозволяє виявити пори, переважна більшість яких має краплеподібну форму. Окремі з них мають вигляд наскрізних каналів. Пори рівномірно розміщені на поверхні зразка, їх діаметр не перевищує 10-20 мкм. Дослідження мікро шліфа, вирізаного в поперечному напрямку мідної пластини, дозволило виявити наявність щільних шарів, які відрізняються своєю будовою.

Перший шар утворився на початку зародження зони нарощування при високій початковій щільності струму. Він має дрібнозернисту структуру. Ширина цієї зони 12-14 мкм, розмір зерен не перевищує 1-2 мкм.



Рис.6. Мікроструктура осадженої міді (поздовжній переріз),  $\times 120$



Рис.7. Мікроструктура осадженої (поперечний переріз) міді,  $\times 120$

Другий шар складається зі стовпчастих дендритів. Гілки дендритів мають довжину 7-8 мкм, а висота самих дендритів сягає 40-50 мкм. При великій товщині осаду відбувається повне зрощення дендритів. Шар стовпчастих дендритів зберігає компактність до досягнення дендритами довжини 30-35 мкм, після чого з ростом дендритів втрачається щільність шару і він набуває дірчатості. Однак цей факт не є визначальним і не перешкоджає використанню осадженої міді в якості електродів, чи переплавку її з подальшим використанням в якості провідникового та конструкційного матеріалу.

### Висновки

1. Для кращого відокремлення міді з електродів при її виділенні з відновлених водних розчинів необхідно забезпечити шорсткість поверхні електродів в межах 0,1 мкм.

2. Рекомендовано проводити періодичну механічну обробку електродів для зняття мідного осаду та досягнення вихідної шорсткості поверхні. Періодичність такої обробки має бути економічно вигідною.

3. Дослідження, проведені нами та іншими авторами, дозволяють стверджувати, що з метою зменшення забруднення навколишнього середовища установками травлення друкованих плат необхідне створення локальних систем відновлення травильних розчинів.

Подальші дослідження в даному напрямку, в нашому розумінні, повинні бути направлені на створення математичного апарату забезпечення технологічного процесу та його регулювання в залежності від параметрів водного розчину з метою отримання щільних осадів і повторного використання водного розчину.

*The paper surveys processes of copper extraction in solution recycling systems, which are applied in etching printed circuit boards lines. Dependence between copper detachment from coarse surface of electrode and number of precipitation cycles is researched.*

### **Література**

1. Арбатов А.И. Проблемы обеспечения экономики СССР минеральным сырьем // Вопросы экономики. - 1987. №1.-С. 33-37.
2. Кузнецов Б.С., Печатные платы: Технология производства // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. - 1992. - №1. –С.9.
3. Нестер А.А., Красільников С.Р. Очистка і повторне використання води в процесі травлення плат // Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. – 1999. - №4. - С.150-153.
4. Александрова А.Н., Ниточкина Э.Н., Лукомский Ю.А. Метод количественного определения сцепления гальванических покрытий с основой // Работы Ивановского химико-технологического института. -1992. -Вып. 13. - С. 93-95.
5. Нестер А.А., Романішина О.В. Аналіз процесів металізації плат та шляхів її прискорення // Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. – 2000. - №2. - С.45-47.
6. ГОСТ 19300-86. Профилографы-профилометры контактные. Типы и основные размеры. - Введ. 01.07.87.

*Одержано 03.03.2004 р.*