

Раствор травления оптимального состава внедрен в производство на установке струйного травления отдела печатных плат ОАО «Минский часовой завод». За 10 мес. 2017 г. с использованием этого раствора выпущено продукции на ~1.3 млн. руб.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л.И. Степанова, С.С. Перевозников, Т.В. Богдашич, А.Л. Пархимович Новый процесс селективного удаления оловянного металлорезиста с поверхности медных проводников печатных плат/ Материалы междунар. научно-техн. конф. «Современные электрохимические технологии и оборудование» Минск. БГТУ. 24-25 ноября 2016 г. С. 17-20.

2. С.С. Перевозников, Л.И. Степанова Селективное удаление олова с поверхности медных проводников печатных плат /Тез. докл. Международной научно-технической конференции молодых ученых «Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности» Могилев. Беларусь 27-28 окт. 2016 г. С. 69.

3. N Shaigan, S.N. Ashrafizaden A highly stabilized–inhibited nitric acid/ferric nitrate –based solder stripping solution// J. Appl. Electrochem. 2006. Vol. 36. № 9. P. 1043-1049.

УДК 621.793

Л.К. Кушнер, ст. науч. сотр.; В.К. Василец, мл. науч. сотр.;  
И.И. Кузьмар, канд. техн. наук;  
А.А. Хмыль, проф., д-р техн. наук,  
БГУИР, Минск;  
И.И. Курило, доц, канд. хим. наук  
БГТУ, г. Минск

### **ВЛИЯНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ТОКА НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА МЕДНЕНИЯ**

Нестационарный электролиз, основанный на изменении электрического режима питания ванны во время электролиза, является одним из методов получения высококачественных гальванических покрытий вследствие возможности в широких пределах регулировать качество покрытий, изменяя ток по определённым программам [1,2].

Для обоснования использования нестационарного электролиза при нанесении медных покрытий с требуемыми эксплуатационными свойствами проведено исследование кинетики электродных процес-

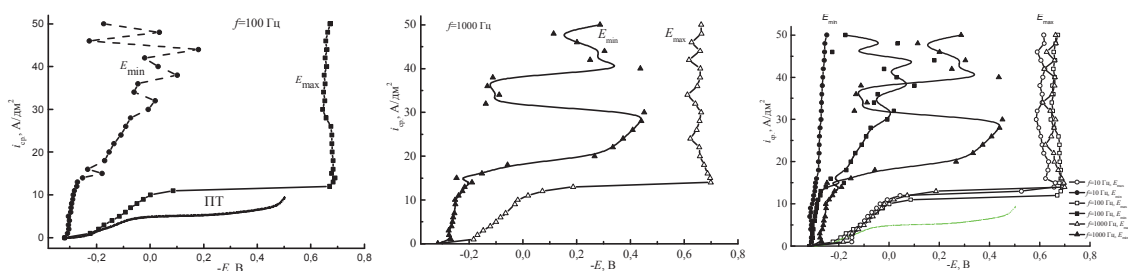
сов, изучение быстропротекающих электрохимических процессов на границе «электрод-электролит» методом вольтамперометрии при нестационарном электролизе позволит выяснить механизм и основные закономерности их протекания.

Осаждение металла при импульсном электролизе протекает при непрерывном изменении во времени электродного потенциала  $E(t)$ . Суммарное изменение поляризации катода во времени можно представить как некоторый средний уровень, относительно которого происходят колебания от  $E_{\min}$  до  $E_{\max}$ . Исследование кинетических закономерностей проводилось путем регистрации электродных потенциалов при различных параметрах поляризующего тока и условиях осаждения. Для снятия катодных поляризационных кривых (КПК) в нестационарных условиях одновременно регистрировались минимальное  $E_{\min}$  и максимальное  $E_{\max}$  значения катодного потенциала с помощью импульсного потенциостата-гальваностата «ElinsP-45X». Значения потенциалов измерялись относительно хлорсеребряного электрода сравнения и пересчитывались на нормальную водородную шкалу, а полученные значения силы тока - на плотность тока. Анод – нерастворимый платиновый. Электроосаждение медных покрытий проводили в сульфатном электролите, содержащем 100 г/л сульфата меди, 160 г/л серной кислоты, 0,04 г/л хлористого натрия.

Влияние импульсного тока (ИТ) на структуру и физико-механические свойства покрытий обусловлено процессами, происходящими в паузе, а также высокими мгновенными значениями амплитуды тока во время действия прямого импульса [2]. Изменение длительности импульса и паузы позволяет воздействовать на расстояние от электрода фронта диффузии разряжающихся ионов. Быстрое возрастание электродного потенциала до максимального значения при крутом переднем фронте импульсов приводит к обеднению слоя электролита возле стремительно растущего кристалла и осаждение начинается на тех участках поверхности катода, где концентрация ионов выше.

На рисунке 1 приведены катодные поляризационные кривые, полученные на постоянном токе и при различной частоте импульсного тока. Деполяризующее действие импульсного тока на катодную поляризацию при осаждении меди может быть связано с тем, что во время короткого импульса тока концентрация ионов металла в прикатодном слое не успевает снизиться до уровня, полученного на постоянном токе при равных энергетических условиях ( $i_{cp}=i$ ). Установленный характер изменения значений потенциала можно объяснить тем, что с ростом частоты поляризующего тока происходит уменьшение

длительности импульса и паузы (от миллисекунд до микросекунд). За меньшее время действия импульса при одном и том же значении амплитудной плотности тока концентрация ионов металла в диффузионном слое изменится на меньшую величину. К тому же меньшая длительность паузы и инерционность процесса не позволят компенсировать убыль ионов в прикатодном диффузионном слое так же быстро, как на низких частотах. В итоге это приводит к более медленному росту катодного потенциала при высоких частотах по отношению к низким при одних и тех же значениях амплитудной плотности тока. Таким образом, при более частом следовании импульсов наблюдается деполяризация процесса.



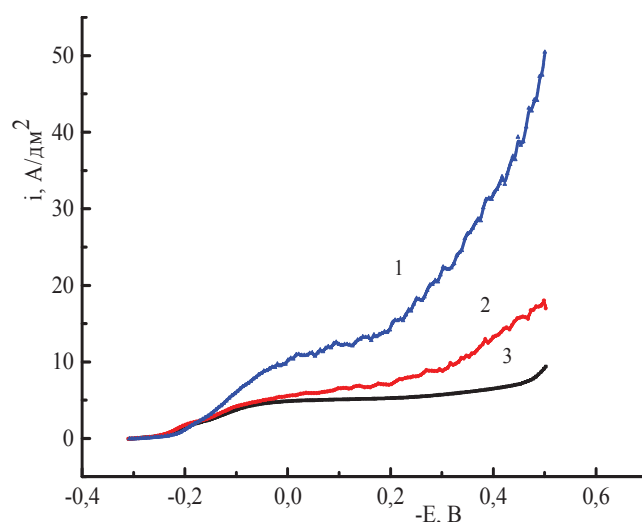
**Рисунок 1 – Влияние частоты импульсного тока на катодные поляризационные кривые при электроосаждении меди, скважность 2**

Как следует из рисунка 1, характер изменения электродных потенциалов при импульсном электролизе сохраняется таким, как и для стационарного режима. На поляризационных кривых в обоих случаях видны два участка предельных токов, но величина второго предельного тока возрастает вдвое. Как максимальное, так и среднее значение поляризации при импульсном токе значительно снижается по сравнению с соответствующим уровнем на постоянном токе. При повышении частоты наблюдается снижение катодной поляризации, величина второго предельного тока несколько повышается. Снижение частоты приводит к уменьшению реактивной проводимости электрода и емкостного тока, при этом фарадеевская составляющая возрастает. В результате растет размах ( $E_{\max} - E_{\min}$ ) колебаний. При частоте 1000 Гц во время паузы потенциал не возвращается к равновесному значению, за счет чего кривая минимума  $E_{\min}$  значительно смещается в более электроотрицательную сторону, т.е. происходит увеличение минимального значения электродного потенциала, что можно объяснить уменьшением длительности импульса и паузы (от миллисекунд до микросекунд) с ростом частоты поляризующего тока. За меньшее время действия импульса при одном и том же значении амплитудной плотности тока концентрация ионов металла в диффузионном слое изменится на

меньшую величину и поэтому  $E_{\max}$  снизится. Вместе с тем меньшая длительность паузы и инерционность процесса не позволят компенсировать убыль ионов в прикатодном диффузионном слое так же быстро, как на низких частотах. В итоге это приводит к более быстрому росту среднего уровня катодного потенциала при высоких частотах по отношению к низким при одних и тех же значениях амплитудной плотности тока, а размах колебаний потенциалов ( $E_{\max}-E_{\min}$ ) сужается [2]. Уменьшение скважности импульсов вызывает повышение катодной поляризации, а форма катодной поляризационной кривой приближается к форме кривой, снятой на постоянном токе.

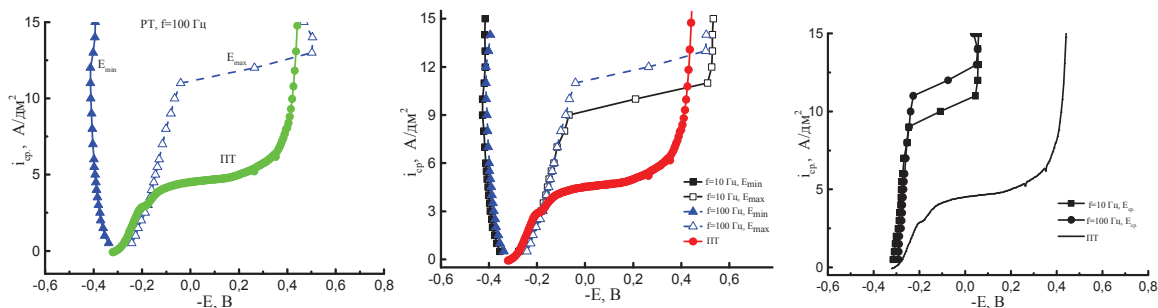
При перемешивании электролита величина первого предельного тока не изменяется (рисунок 2), т.е. появление первого предельного тока обуславливается химической поляризацией, связанной с разрядом ионов, а второго – ограничениями транспортировки частиц к поверхности катода (диффузионным перенапряжением), так как их величина изменяется при перемешивании. Аналогичные результаты получены и на импульсном токе.

Импульсный реверсированный ток также значительно повышает величину второго предельного тока и вызывает деполяризацию катодного процесса, смещая поляризационную кривую в электроположительную сторону (рисунок 3). При частоте реверсированного тока 10 и 100 Гц ход зависимостей  $E(i)$  для  $\tau_{\text{пр}}:\tau_{\text{обр}}=10:1$  практически совпадает. С увеличением частоты наблюдается повышение предельного тока.



**Рисунок 2 – Влияние механического перемешивания на катодную поляризацию осаждения меди:**

- 1 – без перемешивания, 2 – слабое перемешивание,  
3 – интенсивное перемешивание



**Рисунок 3 – Катодные поляризационные кривые, полученные на реверсированном токе, коэффициент заполнения 1,22**

Исследование кинетических закономерностей процесса меднения показало, что периодический ток не изменяет механизм разряда ионов меди. Как в стационарном, так и нестационарных режимах электролиза наблюдается наличие двух площадок предельных токов. При одинаковой средней плотности тока импульсное осаждение металла происходит при более высоких мгновенных значениях катодных потенциалов. Абсолютные значения скоростей электродных реакций при импульсном электролизе выше, периодические токи снижают катодную поляризацию и повышают величину предельного тока, позволяют интенсифицировать процесс электроосаждения и повысить эксплуатационные свойства покрытий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Jean-Claude Puipe, Frank Leaman. Theory and practice of pulse plating // American electroplaters and surface finishers society. – Florida: USA, 1986.
2. Костин, Н. А. Импульсный электролиз / Н. А. Костин, В. С. Кублановский, А. В. Заблудовский. Киев : Наук. думка, 1989. – 168 с.