

УДК 621.357.7

Л.К. Кушнер, И.И. Кузьмар,
Д.Ю. Гульпа, А.М. Гиро
БГУИР, г. Минск, Республика Беларусь

ЗАКОНОМЕРНОСТИ МЕДНЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Импульсный 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. В этом случае по сравнению с электролизом на постоянном токе нарушается обычный ход образования и роста кристаллов, происходит периодическое перераспределение центров кристаллизации и растущих граней кристалла, что приводит к изменению структуры катодного осадка и его свойств.

Исследование влияния параметров и формы импульсного тока на закономерности процесса меднения проводили в разработанном сульфатном электролите меднения. Помимо наиболее распространенного униполярного импульсного тока с прямоугольной формой импульсов (ПРИТ) были использованы токи с треугольной (ТРИТ) и треугольной симметричной (ТР) формой волны. Осаждение проводили с использованием программно-аппаратного комплекса для формирования электрохимических покрытий с возможностью графического задания произвольной формы импульса тока.

Проведенные исследования позволили установить закономерности осаждения в зависимости от формы и параметров поляризующего тока. К общим закономерностям относится повышение скорости кристаллизации и уменьшение размеров зерна медных осадков с ростом плотности тока, повышение катодного выхода по току с увеличением частоты и снижением скважности импульсного тока. С ростом скважности импульсных токов наблюдается снижение выхода по току вследствие резкого возрастания амплитудной плотности тока и снижения концентрации ионов меди в прикатодном слое, причем, более заметна эта тенденция при крутом переднем фронте импульсов, т.е. на прямоугольном импульсном токе. Крутой спад прямоугольных импульсов приводит к более резкому снижению выхода по току по сравнению с треугольным симметричным и треугольным импульсным током.

Характерной закономерностью является более медленное снижение выхода по току на импульсном токе различной формы по сравнению с постоянным током (95,18-57,6 %) при повышении средней плотности тока (рис. 1). Это обусловлено выравниванием концентрации ионов меди в прикатодном слое во время паузы.

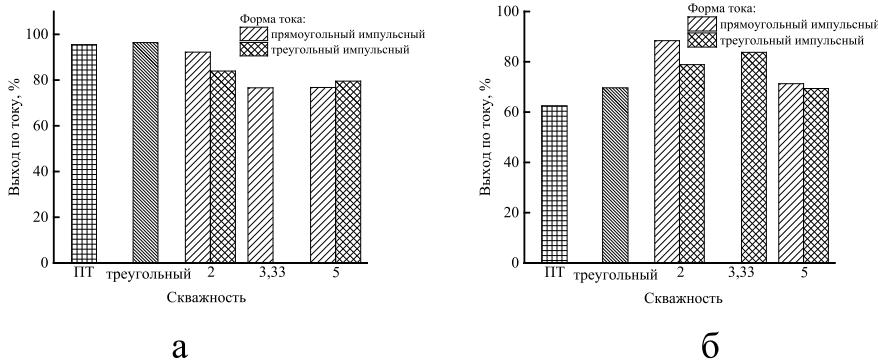


Рис. 1. Влияние плотности и скважности импульсного тока на выход по току меди, $f=10 \text{ Гц}$: а – $i=2 \text{ A/dm}^2$; б – $i=3 \text{ A/dm}^2$

С увеличением частоты наблюдается рост выхода по току (рис. 2), наиболее сильный для треугольного симметричного тока, а также более заметный и для других форм тока при высокой скважности и плотности тока.

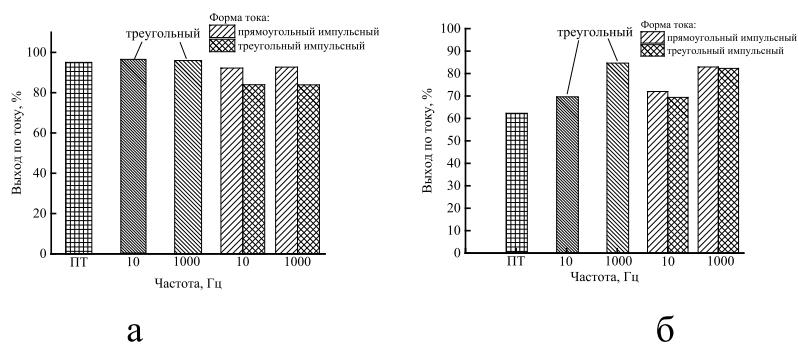


Рис.2. Влияние частоты импульсного тока на выход по току:
а – $i=2 \text{ A/dm}^2$, $q=2$; б – $i=3 \text{ A/dm}^2$, $q=5$

Более низкое значение выхода по току для треугольного импульсного тока по сравнению с прямоугольным можно объяснить более высокой амплитудой первого при одинаковой средней плотности тока. При высокой плотности тока и скважности наблюдается более резкое падение выхода по току для прямоугольного импульсного тока, что, по-видимому, можно объяснить крутым спадом прямого импульса. Наиболее высокий выход по току получен при осаждении на треугольном симметричном токе.

Введение в электролит выравнивающей добавки приводит к формированию блестящих осадков со сглаженной поверхностью. Покрытия настолько мелкокристаллические, что разрешающей способности электронного микроскопа недостаточно для выявления зеренной структуры. Наиболее блестящие покрытия со сглаженной поверхностью получены на постоянном и треугольном симметричном токе. Осаждение на импульсном токе приводит к формированию слоев с более развитым изотропным рельефом. Размер структурных образований зависит от частоты, скважности и плотности импульсного тока. Показано, что изменение условий электрокристаллизации при электролизе импульсным током различной формы и параметров (потенциал осаждения, мгновенные импульсные значения плотности тока, крутизна переднего и заднего фронта импульса, длительности импульса и паузы и др.) позволяет изменять соотношение скоростей зарождения и роста кристаллитов, управлять дисперсностью и преимущественной ориентацией зерен (кристаллитов) осадков.

Проведенные методом дифракции обратно отраженных электронов ДОЭ (EBSD) исследования показали, что форма и параметры импульсного тока оказывают существенное влияние на угол разориентировки зерен, практически все исследованные режимы импульсного тока позволяли (рис.3) получать покрытия с большим процентом малоугловых границ зерен по сравнению с постоянным током, т.е. с более совершенной структурой.

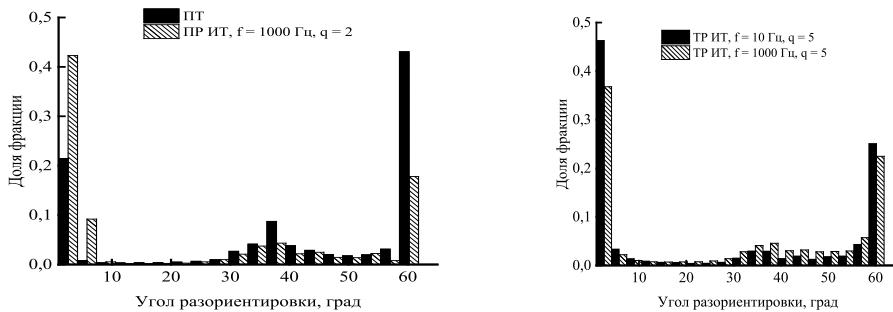


Рис. 3. Диаграммы распределения углов разориентировок границ зерен медного осадка

Исследование начальной стадии процесса электрокристаллизации на чужеродной подложке медных покрытий показало зависимость параметров процесса зародышеобразования от формы и параметров поляризующего тока.

На рис 4, 5 представлены зависимости величины энергии зародышеобразования и размера критических зародышей от режима электролиза. Установлено, что увеличением перенапряжения

выделения меди наблюдается снижение величины энергии зародышеобразования и эффективной межфазной поверхностной энергии, радиуса и объема зародыша, повышение скорости зародышеобразования.

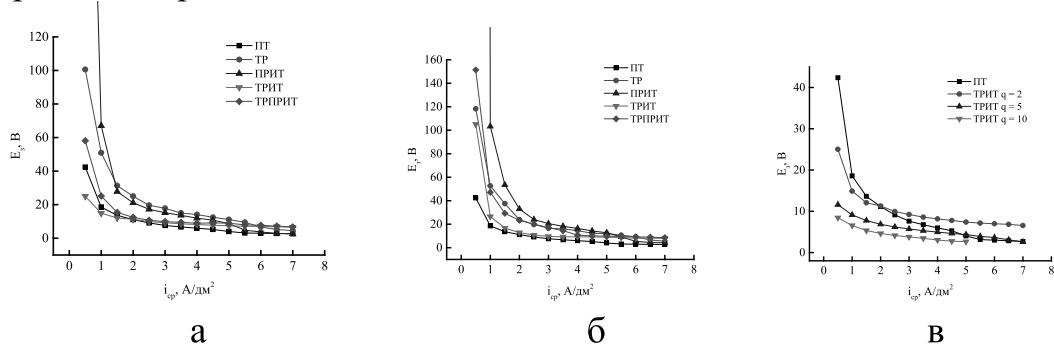


Рис. 4. Зависимость энергии зародышеобразования от формы и параметров импульсного тока: а – $f=10$ Гц, $q=2$; б – $f=1000$ Гц, $q=2$; в – $f=10$ Гц

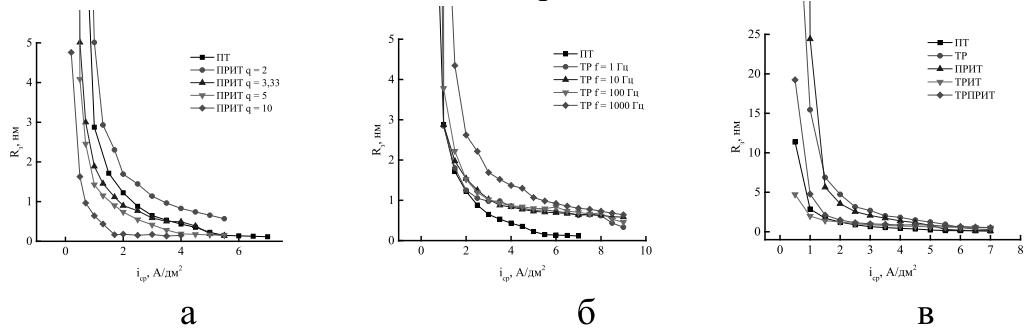


Рис. 5. Зависимость величины критического зародыши от режима электролиза: а – $f=100$ Гц; в – $f=10$ Гц, $q=2$

Установлено, что изменение формы и параметров импульсного тока позволяет активно воздействовать на электродные процессы и обеспечивать получение осадков с требуемой структурой. С ростом амплитуды импульса повышается скорость образования кристаллических зародышей и соответственно скорость роста кристаллов. Крутой передний фронт импульсов обуславливает более быстрое возрастание электродного потенциала. Вследствие этого более интенсивно происходит обеднение ионами электролита вокруг растущего кристалла, линии тока перераспределяются, и осаждение начинается на тех участках поверхности, в которых выше концентрация ионов. Высокие мгновенные плотности тока в импульсах, а, следовательно, и разряд ионов при более отрицательных значениях потенциала по сравнению с режимами стационарного электролиза благоприятствуют измельчению структуры осадков.