

В.Ф. Гологан\*, Ж.И. Бобанова\*, С.Х. Ивашку\*, В.А. Попов\*, В.А. Мазур\*\*

## ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ В СЛУЧАЕ ПРИМЕНЕНИЯ ОДНОФАЗНОГО ИСТОЧНИКА ПИТАНИЯ СО ВСТРОЕННЫМ ИНДУКТИВНО-ЕМКОСТНЫМ УСТРОЙСТВОМ

\* *Институт прикладной физики Академии наук Республики Молдова,  
ул. Академией 5, г. Кишинев, MD-2028, Молдова*

\*\* *Центр метрологии и автоматизации научных исследований АНМ,  
ул. Академией, 3, г. Кишинев, MD-2028, Молдова*

В предыдущих исследованиях установлено, что, изменяя параметры индуктивно-емкостного устройства ( $L$ ,  $C$ ), подключенного к 3-фазному выпрямителю, можно оказывать воздействие на процесс осаждения и физико-механические свойства покрытий [1]. При оптимальных значениях индуктивности  $L_{оп}$  и емкости  $C_{оп}$  обеспечивалось повышение скорости нанесения металла (в результате увеличения выхода по току и плотности тока) и износостойкости осадков в 1,5–2 раза.

Предварительные испытания показали, что при подключении таких устройств к выпускаемым промышленностью однофазным источникам питания (до 30 А) определение его оптимальных параметров затруднено из-за конструктивных особенностей указанных выпрямителей. Поэтому возникла необходимость в проведении специальных исследований.

### Методика эксперимента

Источник питания состоял из трансформатора мощностью 40 Вт, блока выпрямления и последовательного подключения параллельного индуктивно-емкостного контура. Техническую характеристику выбрали таким образом, чтобы его можно было использовать для снятия поляризационных кривых и при осаждении покрытия на образцы, необходимые для других видов испытаний. Индуктивность формировалась в основном при помощи двух одинаковых дросселей с  $L_2 = 5$  Гн, обмотки которых соединялись последовательно ( $L_1$ ) и параллельно ( $L_3$ ).

Необходимая емкость обеспечивалась параллельным соединением электролитических конденсаторов емкостью 2200 мкФ.

Исследованиям подвергались покрытия из меди, осажденные из сульфатного электролита ( $\text{CuSO}_4 - 250$  г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 50$  г/л,  $t_{эл} - 20^\circ\text{C}$ ,  $D_k - 2-10$  А/дм<sup>2</sup>).

Поляризационные кривые снимали в гальваностатическом режиме. Осуществляли ступенчатое изменение тока с выдержкой его при каждой установке (30 сек), необходимой для стабилизации потенциала [2]. Влияние параметров контура на потенциал электрода фиксировали начиная с 5–10 мА, что удовлетворяло требованиям поставленных задач. Покрытия осаждали на Pt образцы с поверхностью 0,01 дм<sup>2</sup>.

Величина тока устанавливалась магазином сопротивлений и регистрировалась вольтамперметром модели М209. Для измерения потенциала катода использовался вольтметр модели В7-27А/1. Форма тока наблюдалась на экране осциллографа марки С1-55.

Для получения дополнительных сведений о влиянии контура на процесс осаждения меди изучались переменные составляющие в цепи источник питания–ванна с использованием частотного анализатора СЧ-56.

Морфология и структура покрытий толщиной 0,1 мм фиксировалась на образцах с поверхностью 0,042 м<sup>2</sup> при помощи сканирующего электронного микроскопа Tesla BS-340. Для оценки твердости покрытий применялся микротвердомер ПМТ-3.

## Результаты и их обсуждение

Установлено, что при подключении к выпрямителю наибольшей индуктивности (при последовательном соединении обмоткой двух дросселей) происходит сглаживание пульсаций в цепи источник питания–ванна при токе 80 мА. Параллельное соединение конденсаторов к индуктивности приводило к восстановлению исходной формы тока, если падение напряжения на контуре не превышало 1 В. Увеличение активного сопротивления индуктивности вызывало генерирование импульсного тока.

Параметры индуктивно-емкостного устройства оказывали существенное влияние на потенциал катода. С возрастанием только индуктивности происходил сдвиг потенциала электрода в более отрицательную сторону (см. таблицу). При подключении конденсаторов потенциал электрода становился более положительным по сравнению с его значениями в опытах без контура, и предельное отклонение было установлено при максимальной индуктивности ( $L_{оп}$ ) и емкости ( $C_{оп}$ ) – 17,600 мкФ (табл., рис. 1).

*Влияние параметров индуктивно-емкостного устройства на потенциал катода при плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup>*

Индуктивность $L$	Емкость $C$ , мФ	Потенциал катода $\phi$ , мВ
-	-	313
$L_1$	-	323
$L_2$	-	368
$L_3$	-	315
$L_2$	8800	302
$L_2$	13200	266
$L_2$	17600	252
$L_2$	22000	291
$L_2$	24200	300
$L_2$	28600	298

Таким образом установлено, что при выбранных условиях эксперимента с изменением только параметров индуктивно-емкостного устройства потенциал катода сдвигался на ~ 100 мВ при плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup>, то есть наряду с изменением состава раствора и условий осаждения (плотности тока, температуры, рН электролита и др.) появилась еще одна возможность управления электролитическим процессом нанесения покрытий и, значит, их физико-механическими свойствами.

Оценка переменных составляющих осуществлялась в процессе покрытия образцов при плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup> ( $I_k = 80$  мА) с подключением только индуктивности ( $L_{оп}$ ), с контуром ( $L_{оп}$ ,  $C_{оп}$ ) и без него (рис. 2).

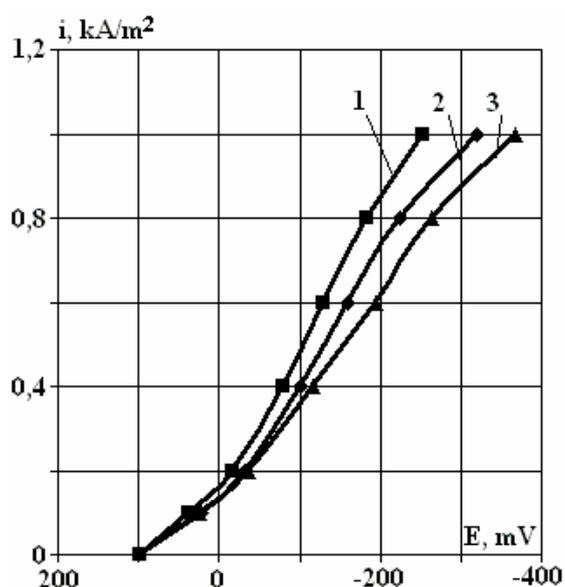


Рис. 1. Поляризационные кривые при осаждении медных покрытий: 1 – с подключением устройства при оптимальном режиме настройки; 2 – без подключения устройства; 3 – с подключением индуктивности

Было установлено, что при осаждении без подключения индуктивно-емкостного устройства переменные составляющие отмечались до 5 кГц (рис. 2,а). В этом диапазоне частот их амплитуда изменялась неравномерно: при частоте 2,75 кГц происходило резкое уменьшение ее величины.

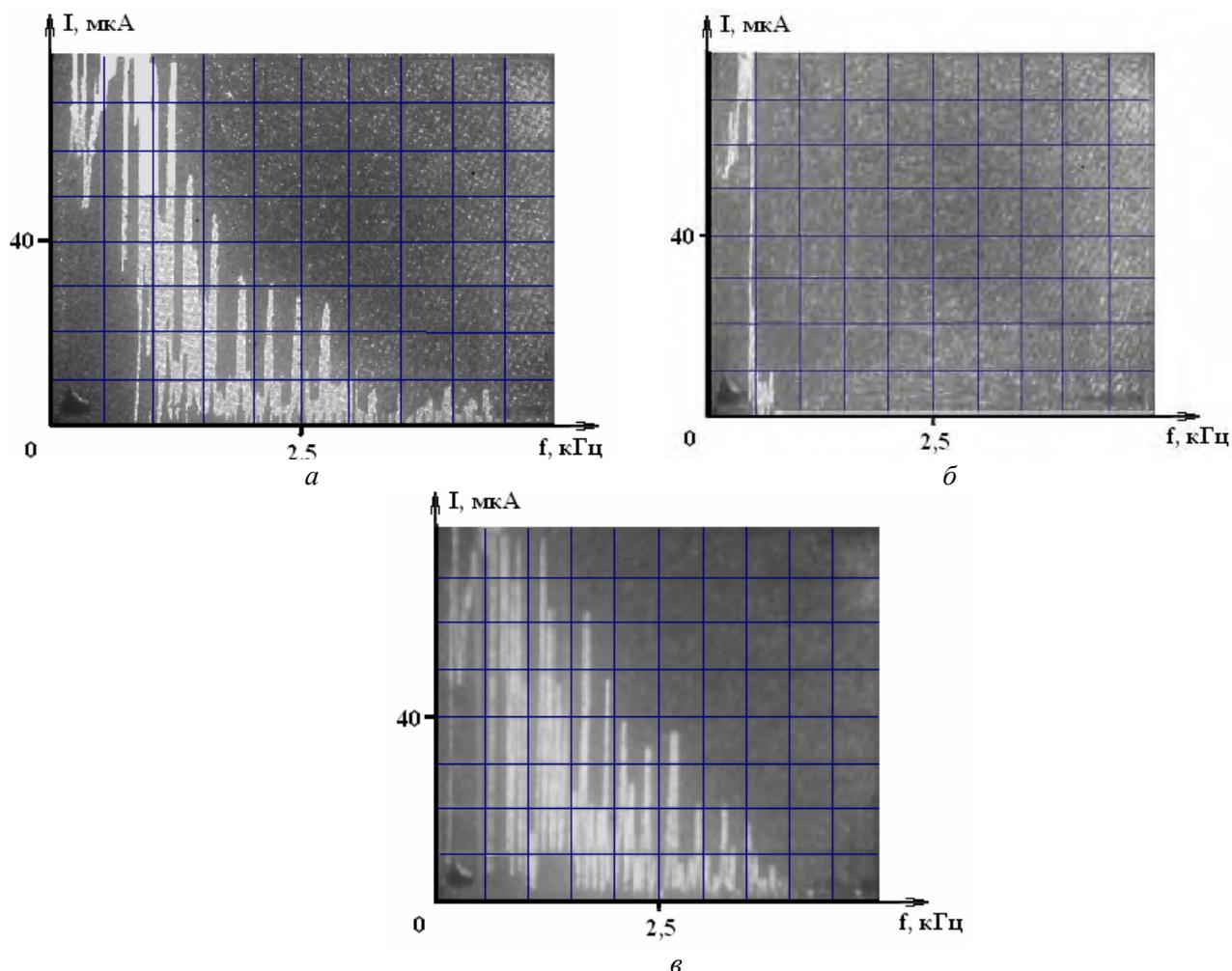


Рис. 2. Спектр переменных составляющих тока при осаждении медных покрытий при  $D_{\text{к}}=2\text{A}/\text{дм}^2$  ( $I=80\text{ mA}$ ): а – без подключения устройства; б – с подключением индуктивности; в – с подключением устройства

Соединение индуктивности оказало существенное влияние на спектр переменных составляющих: они наблюдались только при низких частотах (рис. 2,б). Подключение емкости способствовало увеличению амплитуды «шумов» в 1,5 раза, расширению спектра до 6 кГц и их упорядочению (рис. 2,в).

Эти условия электролиза оказывали различное влияние и на морфологию покрытий меди (рис. 3). При осаждении без контура наблюдался равномерный пирамидальный рост покрытий по всей поверхности (рис. 3,а). Подключение только индуктивности оказывало существенное влияние на характер роста покрытия: выступающие грани «блоков» значительно уменьшались по величине, сглаживалась их конфигурация, и они равномерно распределялись по поверхности (рис. 3,б). Соединение конденсаторов привело к некоторому увеличению упомянутых граней (рис. 3,в).

Аналогичное влияние оказывали вышеуказанные условия нанесения осадков и на структуру меди, которая анализировалась на поперечных шлифах (рис. 4). В случае осаждения без контура покрытия формировались из «блоков», заметно отличающихся по своим размерам (рис. 4,а,б). Сами блоки состояли из кристаллитов небольших размеров (рис. 4,в). Подключение индуктивности приводило к уменьшению «блоков», искажению их формы и отсутствию четких границ (рис. 4,г,д). Они также образовывались из мелких кристаллических агрегатов нечеткой ориентации. Покрытия, полученные с контуром, являлись мелкодисперсными с тенденцией к колончатому росту. Образованные более крупные агрегаты имели преимущественно вытянутую форму и располагались перпендикулярно к зоне раздела (рис. 4,е,ж).

Приведенные результаты исследований свидетельствуют о значительном влиянии параметров индуктивно-емкостного устройства на кинетику осаждения покрытий меди и их структуру.

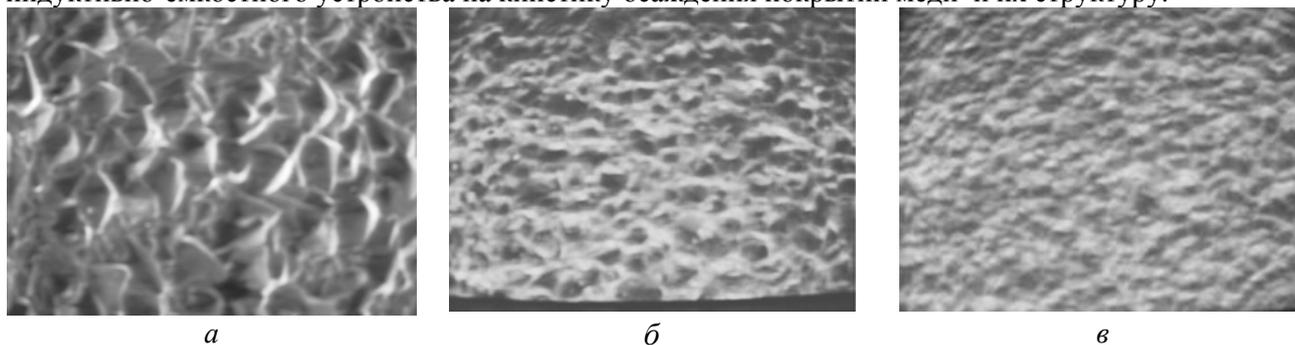


Рис. 3. Морфология медных покрытий при  $D_k=2A/dm^2$  ( $I=80$  мА): а – без подключения устройства; б – с подключением индуктивности; в – с подключением устройства

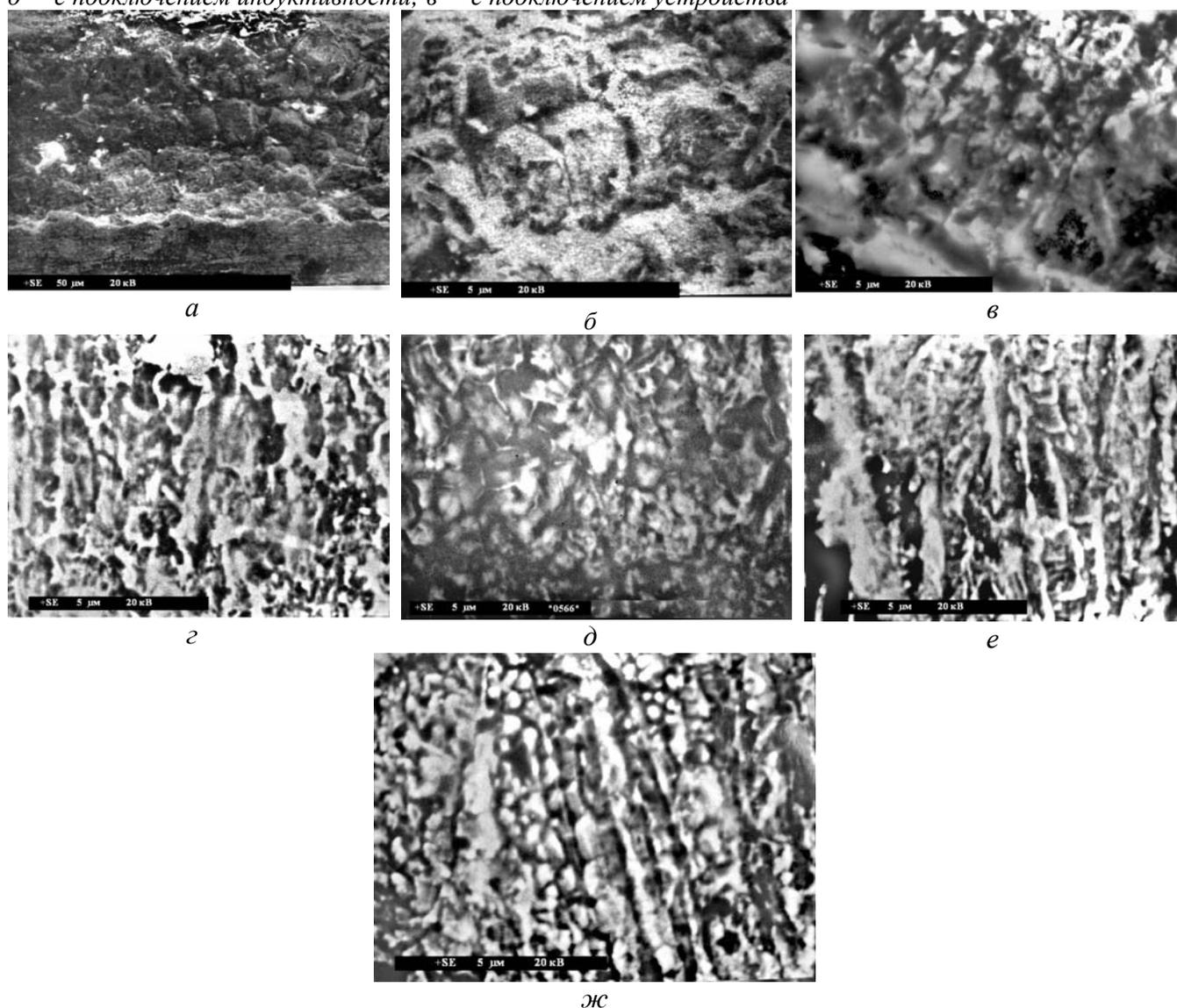


Рис. 4. Структура медных покрытий, осажденных при  $D_k = 2 A/dm^2$  ( $I = 80$  мА): а “ $\times 600$ ”, б “ $\times 3000$ ”, в “ $\times 5000$ ” – без устройства; г “ $\times 3000$ ”, д “ $\times 5000$ ” – с подключением индуктивности; е “ $\times 3000$ ”, ж “ $\times 5000$ ” – с подключением устройства

При анализе экспериментальных данных установлено, что, как и в предыдущих исследованиях [1, 3], изменения потенциала катода и переменных составляющих взаимосвязаны: увеличение амплитуды и расширение спектра «шумов» наблюдались при сдвиге потенциала в положительную сторону. В обычных условиях электролиза такой сдвиг потенциала возможен только в результате изменения состава и повышения температуры электролита или снижения плотности тока. Поэтому при-

менение индуктивно-емкостного устройства позволяет увеличивать производительность осаждения за счет повышения плотности тока [1, 3].

Наблюдаемое уменьшение размеров «блоков» при подключении только индуктивности, очевидно, вызвано более отрицательным потенциалом катода, и эти экспериментальные данные находятся в соответствии с общепринятыми представлениями о влиянии потенциала электрода на структуру покрытия [4]. Значительное сужение на частоте спектра переменных составляющих при этих условиях испытания подтверждает утверждение Тягай В.А. о связи «шумов» с кинетикой электродных процессов [5], а также возможность управления спектром переменных составляющих подбором параметров индуктивно-емкостного устройства [3].

Подключение емкости, несмотря на сдвиг потенциала в более положительную сторону, способствовало уменьшению размеров кристаллических агрегатов и формированию дисперсной структуры. Аналогичное влияние оказывал контур при осаждении и хромовых покрытий [1, 6].

Эти результаты, очевидно, вызваны электродинамическими условиями формирования прикатодного слоя, способствующими ограничению в росте кристаллов не в результате периодической пассивации поверхности, а исключительно увеличения скорости зародышеобразования [2, 4].

Таким образом, проведенные исследования показали, что при проектировании однофазных источников питания для их использования в гальванических технологических процессах необходимо учитывать влияние отдельных конструктивных законов на процесс осаждения и, кроме того, целесообразно использование специальных индуктивно-емкостных устройств, подбором параметров которых ( $L$ ,  $C$ ) можно обеспечить увеличение производительности процесса и улучшение физико-механических свойств покрытий.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гологан В.Ф. Управление электрохимическим процессом индуктивно-емкостными устройствами (обзор) // Электронная обработка материалов. 2006. № 6. С. 39–43.
2. Ваграмян А.Т., Жемагорцяң М. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция. М., 1969.
3. Ivaşcu C. Particuriţile cinetice a procesului de cromare cu utilizarea obiectului de rezonanţă. Tehnologii moderne. Calitate. Restructurare. V.2. UTM. Tehnico-info. Chişinău. 1999. P. 302–304.
4. Фрумкин А.И., Андреев В.Н., Богуславский Л.И. и др. Двойной слой и электродная кинетика. М., 1981.
5. Тягай В.А. Шумы электрохимических систем // Электрохимия. 1975. Т. 10. № 1. С. 3–24.
6. Ivaşcu C. Contribuţia obiectului de rezonanţă asupra variaţiei unor parametri fizico-mecanice al depunerilor de crom. Tehnologii moderne. Calitate. Restructurare. V.2. UTM. Tehnico-info. Chişinău. 1999. P. 305–307.

Поступила 14.11.06

## Summary

In paper the experimental dates using special one-phase source of energy and inductance-capacitor device for electroplating of copper, are obtained it is shown that electrode potential and coating structure are depending on meanings of inductance and capacity through influence of alternating components.