УДК 544.6.018

DOI: 10.35211/1990-5297-2021-4-251-81-85

В. Т. Фомичев, А. В. Савченко, Г. П. Губаревич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ
ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ОСАДКОВ МЕДИ ИМПУЛЬСНЫМИ ТОКАМИ**

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: valerifomiche@yandex.ru, savtchenko2@mail.ru, ggubarevich@mail.ru

Проведены исследования процесса электроосаждения меди из борфтористоводородных электролитов меднения пульсирующими токами. Изучено влияние электрорежима на качество получаемых осадков меди: выход меди по току, микротвердость, удельное электролитическое сопротивление и внутренние напряжения осадков.

Ключевые слова: электролитический медный осадок, импульсный ток, внутренние напряжения, микротвердость, удельное электрическое сопротивление.

© Фомичев В. Т., Савченко А. В., Губаревич Г. П., 2021.

V. T. Fomichev, A. V. Savchenko, G. P. Gubarevich

RESEARCH OF THE PROCESS OF DEPOSITION OF GALVANIC COPPER SEDIMENTS BY PULSE CURRENTS

Volgograd State Technical University

Research has been carried out on the process of copper electrodeposition from fluoride-hydrogen-boron electrolytes of copper plating by pulsed currents. The influence of the electric mode on the quality of the obtained copper deposits was studied: copper current efficiency, microhardness, specific electrolytic resistance, and internal voltages of the deposits.

Keywords: electrolytic copper deposit, pulse current, internal stresses, microhardness, specific electrical resistance.

Введение

Технологии электроосаждения металлов из водных растворов в соответствии с требованиями к свойствам гальванических осадков предполагают разные направления – использование стационарного и нестационарного электролиза. Между тем, использование технологий с применением импульсных токов позволяет получать высококачественные осадки с определенными свойствами из простого по составу электролита путем подбора электрорежима питания ванн.

Методика эксперимента

Проведены исследования процесса электроосаждения меди из борфтористоводородных электролитов меднения пульсирующими токами. Главным преимуществом таких электролитов является большая растворимость солей, высокая устойчивость растворов, плотная мелкокристаллическая структура осадков [1]. Однако данные электролиты обладают пониженной раскисляющей способностью [2].

Выход металла по току при электролизе как постоянным, так и импульсным током определяли на медных электродах площадью 8 см^2 из макетного электролизера емкостью 500 см^3 . Соотношение катодного и анодного токов поддерживалось, согласно технологическим данным. Расчет выхода по току производился на основе уравнения Фарадея относительно медного кулонометра по стандартной методике [3].

Твердость осадков измерялась прибором ПМТ-3 с нагрузкой на индентор равной 50 и 25 г. Толщина осадков при замерах 25 мкм. Величина твердости осадков определялась как среднее из 10 измерений в различных участках в диагональном направлении. Основа – медная фольга.

Внутренние напряжения электролитических осадков определяли методом деформации гибкого катода [4] в ходе электролиза. Расчет величины внутренних напряжений производился по формуле Стона:

$$\sigma = \frac{1}{3} \cdot \frac{E \cdot d_k^2 \cdot z}{d_{oc} \cdot l^2},$$

где σ – внутренние напряжения, E – модуль упругости подкладки, d_k – толщина подкладки катода, d_{oc} – толщина осадка, z – стрела прогиба катода, l – длина катода.

Стрелу прогиба катода измеряли с помощью электронного микроскопа.

Величина удельного сопротивления является структурочувствительным фактором, отражающим степень упорядоченности кристаллической структуры осадка и его стабильности во времени [5]. Структура осадков определялась с помощью металлографического микроскопа при увеличении в 340 и 560 раз. Осадки для стабилизации кристаллической структуры выдерживались в течении недели при комнатной температуре.

Источником импульсного тока являлся генератор синусоидальной формы импульсов с регулятором скважности – длительности импульсов в долях периода (T).

Влияние электрорежима на качество получаемых осадков меди

На постоянном токе получены ровные, гладкие осадки меди. Однако при хранении на воздухе они быстро покрываются темной оксидной пленкой, приводящей к резкому снижению отражательной способности покрытий. Быстрая окисляемость покрытий возможна из-за внедрения посторонних примесей органического и неорганического происхождения в осадок [8].

Микроструктура осадков меди, полученных с использованием импульсного тока промышленной частоты с отсечкой части импульса показывает, что уменьшение длительности импульса от $T/2$ до $T/32$ благотворно сказывается на структуре осадка. Она становится мелкозернистой и плотной. Гладкость и блеск осадков при этом возрастает [9, 10].

В исследованиях использовался импульсный ток частотой $2 \cdot 10^3$ Гц и 10^4 Гц. Наиболее приемлемыми являются скважности 1,25 и 50. Увеличение скважности при сохранении постоянного средней плотности тока приводит к уменьшению кристаллической структуры поверхности осадка, ее выравниванию.

В соответствии с теорией совместного разряда ионов при периодическом токе во время прохождения импульса скорость разряда ионов

основного металла зависит от амплитуды, а примеси нет (ионы разряжаются на предельном токе), так как общее количество электричества в импульсе одно и то же, то перераспределение скоростей разряда ионов происходит в пользу основного металла – тем больше, чем короче импульс [11].

В табл. 1, 2, 3 представлены экспериментальные данные электролитических осадков меди, полученных при постоянном и импульсном токах.

Таблица 1

Физико-механические свойства медных осадков

Форма тока	Плотность тока А/дм ²	Катодный выход по току, %	Анодный выход по току, %	Н, кг/мм ²	Р, Ом·мм ² /м	Сцепляемость
Постоянный	4	100	100	147	2,12·10 ⁻²	до излома
	6	100	100	140	2,02·10 ⁻²	
	8	98	100	114	1,90·10 ⁻²	
Импульсный со скважностью:						
Т/2	4	100	100	129	1,70·10 ⁻²	до излома
	6	100	100	130	1,90·10 ⁻²	
	8	100	100	123	1,80·10 ⁻²	
Т/4	4	100	100	107	1,77·10 ⁻²	до излома
	6	100	100	61,3	1,54·10 ⁻²	
	8	100	100	72,7	1,10·10 ⁻²	
Т/16	4	100	100	80,3	1,52·10 ⁻²	до излома
	6	100	100	73,1	1,49·10 ⁻²	
	8	100	100	59,4	1,51·10 ⁻²	

Таблица 2

Физико-механические свойства осадков меди
(частота тока $2 \cdot 10^3$ Гц, плотность тока 5 А/дм²)

Скважность	ВТ, %	Н, кг/мм ²	Толщина осадка, мм	ВН, кг/см ²	Р, Ом·мм ² /м
1	100	104	11,0	15,5	$2,1 \cdot 10^{-2}$
			22,2	11,9	
			33,3	10,2	
			50,0	7,8	
25	98,6	129	11,0	11,08	$1,9 \cdot 10^{-2}$
			22,2	7,68	
			33,3	7,29	
			50,0	5,32	
50	100	132	11,0	10,20	$1,92 \cdot 10^{-2}$
			22,2	8,70	
			33,3	8,00	
			50,0	6,20	

Таблица 3

Физико-механические свойства осадков меди
(частота тока $1 \cdot 10^3$ Гц, плотность тока 5 А/дм^2)

Скважность	ВТ, %	Н, кг/мм ²	Толщина осадка, мм	ВН, кг/см ²	Р, Ом·мм ² /м
1	100	130	10	46,2	$1,9 \cdot 10^{-2}$
			20	40,4	
			30	32,0	
			50	24,0	
25	100	137	10	30,0	$1,7 \cdot 10^{-2}$
			20	28,0	
			30	26,0	
			50	19,0	
50	100	132	10	42,0	$1,75 \cdot 10^{-2}$
			20	31,0	
			30	26,0	
			50	18,0	

Выход по току. Катодные и анодные выходы по току меди как при использовании постоянного, так и периодического токов с различной отсечкой, практически не меняются и равны 100 %.

Твердость осадков. Твердость осадков меди находится в зависимости от плотности поляризующего тока и его формы. Наблюдается четкая закономерность снижения твердости осадка с увеличением плотности тока как полученных на постоянном, так и на импульсном токах. При этом, при равных средних плотностях тока, твердость осадков, полученных при импульсном электролизе более чем в 2,5 раза ниже (при токе Т/16), чем на постоянном. Это связано с получением более пластичных и мягких, менее напряженных осадков меди. Вероятно, при импульсном электролизе образуется более беспримесный электролитический осадок [12–14].

Твердость осадков меди при использовании импульсного тока высокой частоты ниже, чем при равной плотности постоянного тока.

Удельное электросопротивление (УЭС). Величина удельного электросопротивления является структурочувствительным фактором, отражающим степень упорядоченности кристаллической структуры осадка и его стабиль-

ности во времени [5]. Как показывают экспериментальные данные (табл. 1), использование импульсного тока приводит к снижению удельного электросопротивления осадков по сравнению с УЭС осадков, полученных на постоянном токе. Так, использование тока с отсечкой Т/16 приводит к снижению УЭС практически в 1,5 раза по сравнению с постоянным током. УЭС медных осадков, полученных на импульсном высокочастотном токе прямоугольной формы с отсечкой (табл. 2, 3) не изменяется по сравнению с осадками, полученными на постоянном токе.

Внутренние напряжения (ВН) медных осадков. Исследование величин внутренних напряжений в зависимости от толщины осадка, полученного при использовании токов различной скважности, показало (рисунок), что с уменьшением длительности импульса происходит закономерное снижение ВН почти в 1,5–2 раза по сравнению с осадками, полученными на постоянном токе. С увеличением скважности величина их снижается, доходя до величин практически безнапряженного осадка. Характер снижения величины ВН с ростом толщины практически совпадает как у осадков, полученных как на постоянном, так и на импульсном электролизе.

Зависимость внутренних напряжений от толщины меди в осадке.

Средняя плотность тока 5 А/дм^2 . Электрорежим осаждения медных осадков:

1 – постоянный ток; 2–5 – импульсный ток со скважностью: 2 – T/2, 3 – T/4, 4 – T/8, 5 – T/16

Выводы

1. Проведено исследование влияния импульсных токов частотой 50 Гц, $2 \cdot 10^3$ и 10^4 Гц с различной степенью отсечки (1-50) на электроосаждение меди.

2. Показано, что катодный и анодный выход по току для меди практически совпадает с выходом по току на постоянном токе, не зависит от частоты и степени отсечки импульса.

3. Твердость осадков меди зависит от частоты импульсного тока. С увеличением скважности импульса, твердость осадков увеличивается.

4. Величина внутренних напряжений с возрастанием скважности снижается. Внутренние напряжения на медных осадках, полученных при импульсном токе в 2–4 раза меньше, чем в осадках, полученных при постоянном токе.

5. Осадки меди, полученные при импульсном электролизе, имеют более низкую величину удельного сопротивления.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кудрявцев, Н. Т. Электрохимические покрытия металлами / Н. Т. Кудрявцев. – М. : Химия. – 1979. – 247 с.
2. Никифорова, Е. Ю. Закономерности электрохимического поведения металлов при наложении переменного тока / Е. Ю. Никифорова, А. Б. Килимник // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2009. – Т. 15, № 3. – С. 604–613.
3. Практикум по физико-химическим методам анализа / под ред. О. М. Петрухина. – М. : Химия, 1987. – 248 с.
4. Приборостроение и средства автоматики: справочник: В 5 т. / под ред. А. Н. Гаврилова. – М. : Машиностроение, 1963–1965. Т. 3: Технология приборостроения:

справочное издание, Кн. 2: Технология сборки элементов приборов и средств автоматики / под ред. П. В. Сыроватченко. – 1964. – 391 с.

5. Каданер, Л. И. Методика измерения электрического сопротивления гальванических и химических покрытий / Л. И. Каданер, И. Б. Ермолов, Ю. С. Суликовская // Повышение качества гальванических и химических покрытий и методы их контроля. – М. : МДНТП, 1977. – С. 69–73.
6. Малий, Л. В. Физико-химические процессы при нестационарном высокоэнергетическом синтезе селенида кадмия : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Малий Любовь Викторовна. – Томск: [б. и.], 2018.
7. Шевырев, А. А. Композиционные электролитические покрытия на основе редких и цветных металлов : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.16.02 / Шевырев Александр Александрович. – Апатиты: [б. и.], 2011.
8. Груев, И. Д. Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры : справочник / И. Д. Груев, Н. И. Матвеев, Н. Г. Сергеева. – М. : Радио и связь, 1988. – 303 с.
9. Татаева, С. Н. Электроосаждение, свойства и область применения сплава кадмий-олово / С. Н. Татаева, Ю. П. Перелыгин. – ВИНТИ, 1999. – Деп. от 21.12.99. № 3793-В99 – 13 с.
10. Озеров, А. М. Нестационарный электролиз / А. М. Озеров, А. К. Кривцов, В. А. Хамаев, В. Т. Фомичев, В. В. Саманов, И. Н. Свердлин. – Волгоград : Нижне-Волжское книжное изд-во, 1972. – 159 с.
11. Костин, Н. А. Импульсный электролиз / Н. А. Костин, В. С. Заблудовский. – Киев : Наук. Думка, 1989. – 168 с.
12. Березин, Н. Б. Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов комплексных соединений / Н. Б. Березин, Н. В. Гудин. – Казань : КГТУ, 2006. – 276 с.
13. Замурников, В. М. Новые аспекты повышения скорости осаждения гальванопокрытий при импульсном электролизе / В. М. Замурников, Н. А. Костин // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1994. – Т. 3, № 2.
14. Практикум по физико-химическим методам анализа / под ред. О. М. Петрухина. – М. : Химия, 1987. – 248 с.