

# К вопросу о влиянии параметров индуктивно-емкостного устройства на процесс осаждения гальванических покрытий

В. Ф. Гологан, Ж. И. Бобанова, С. Х. Ивашку

Институт прикладной физики АН,

ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: [vgologan@phys.asm.md](mailto:vgologan@phys.asm.md)

Показано влияние типа источника питания, условий электролиза и параметров индуктивно-емкостного устройства на процесс осаждения гальванических покрытий.

*Ключевые слова:* индуктивно-емкостное устройство, спектр переменных составляющих тока, источник, структура.

УДК 621.35+621.047

Нами ранее было показано, что, изменяя параметры индуктивно-емкостного устройства (ИЕУ), подключенного последовательно к источнику питания (ИП), у которого индуктивность  $L$  и емкость  $C$  соединены параллельно, можно существенно влиять на процесс осаждения гальванических покрытий, кинетику (поляризацию катода, спектр переменных составляющих (ПС) тока), скорость осаждения, структуру и физико-механические свойства осадков [1–4].

При подключении только индуктивности подбором ее величины можно сглаживать пульсации ИП и ПС тока. При этих условиях осаждения, когда величины емкости оптимальны и перенапряжение наибольшее  $L_{оп}$ , уменьшается выход по току. Подсоединение емкости приводит к сдвигу потенциала катода в положительную область и при определенном (оптимальном) ее значении  $C_{оп}$  перенапряжение становится меньшим, чем при осаждении без ИЕУ. Изменение потенциала катода сопровождается соответствующим спектром ПС, у которого при уменьшении перенапряжения возрастают их амплитуда и количество в спектре, что характеризует активность процесса осаждения [5]. Таким образом, установлено, что варьированием параметров ИЕУ  $L$ ,  $C$  можно оказывать влияние на кинетику осаждения гальванических покрытий. Последующие исследования показали [3, 6, 7], что при  $L_{оп}$ ,  $C_{оп}$  увеличивается количество центров кристаллизации, повышается выход по току, размеры агрегатов осадка уменьшаются, возрастает микротвердость, а также растет износостойкость покрытий.

Поскольку процесс осаждения покрытий определяют тип ИП и условия электролиза, было изучено осаждение меди из сернокислого электролита ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 250 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 50 г/л, температура электролита  $20^\circ\text{C}$ ) при плотности тока 0,2 ( $I = 63$  мА) и 0,4  $\text{кА/м}^2$  ( $I = 126$  мА) и продолжительности осаждения 5 и 2,5 часа соот-

ветственно при использовании однофазного двухпериодного выпрямления (частота пульсаций – 100 Гц), 3-фазного ( $f = 300$  Гц) и 6-фазного ( $f = 600$  Гц) ИП мощностью 60 Вт и ИЕУ. Покрытия осаждали на полированную торцевую поверхность медных образцов диаметром 20 мм. Исследования проводили по ранее описанным методикам [1–4].

Шестифазный ИП состоял из одного 3-фазного трансформатора, у которого для уменьшения коэффициента пульсаций первичная обмотка и одна из вторичных были соединены звездой, а вторая вторичная обмотка – треугольником (рис. 1).

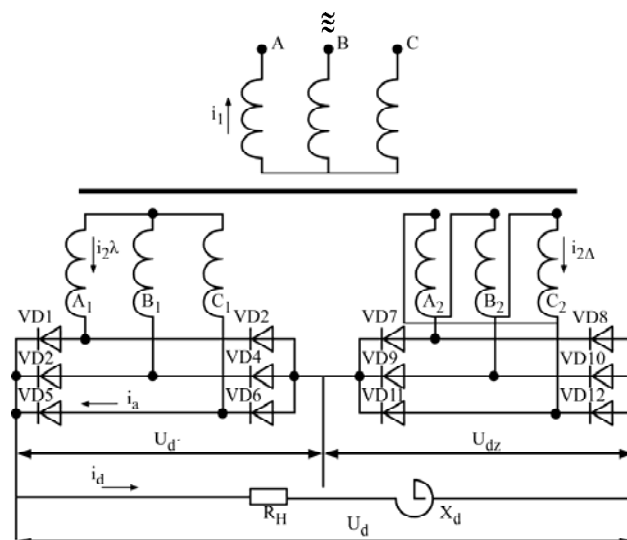


Рис. 1. Схема шестифазного выпрямителя.

Согласно исследованиям с уменьшением величины пульсаций ИП и возрастанием их частоты потенциал катода сдвигается в положительную область (рис. 2). В случае подключения ИЕУ наибольшее отклонение потенциала электрода в положительную область установлено при использовании однофазного источника питания

(50 мВ) и наименьшее – у 6-фазного выпрямителя (20 мВ) при плотности тока  $1,0 \text{ кА/м}^2$ .

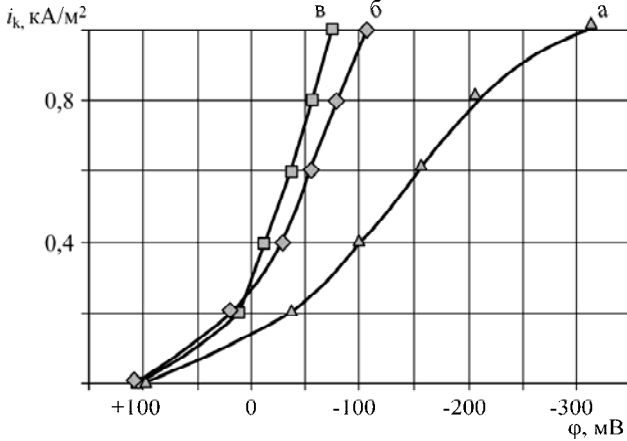


Рис. 2. Поляризационные кривые, полученные от источников питания: а – однофазный; б – трехфазный; в – шести-фазный.

Для определения величины и частоты «шумов» ИП к нему подключали активное сопротивление. Установлено, что наибольшие значения составляющих и их количество в спектре шумов имели место также в опытах с однофазным источником питания, а менее развитый спектр наблюдали у 6-фазного ИП (рис. 3), что свидетельствует о влиянии пульсаций ИП на уровень переменных составляющих тока.

Подключение ванны при выбранных условиях опытов вызывает некоторое увеличение ПС тока, и, как и в предыдущих случаях, наибольшее влияние было заметно при использовании однофазного источника питания (рис. 4).

Таким же образом оказывало влияние на спектр ПС и ИЕУ с параметрами  $L_{оп}$ ,  $C_{оп}$ , при которых перенапряжение было наименьшим (рис. 5). Необходимо отметить, что, когда источником питания служил аккумулятор, значение ПС не изменялось (при частотах до 8 кГц) при осаждении хромовых покрытий [7].

При подключении ИЕУ только к однофазному ИП в цепь без электролизера было замечено увеличение значения переменных составляющих в пределах частот 1–2 кГц, источником которых могло быть само устройство (или их появление связано с резонансным эффектом) [8]. Эти ПС в указанной полосе не воспроизводились в электрохимической цепи. Видимо, происходит взаимное влияние элементов цепи (ИП, ИЕУ и электролизера), что сказывается на процессе осаждения через поляризацию электрода и спектр переменных составляющих тока.

Изучение поверхности медных осадков показало, что тип источника питания и параметры индуктивно-емкостного устройства оказывают заметное влияние на морфологию покрытий. У покрытий, осажденных без ИЕУ при плотности

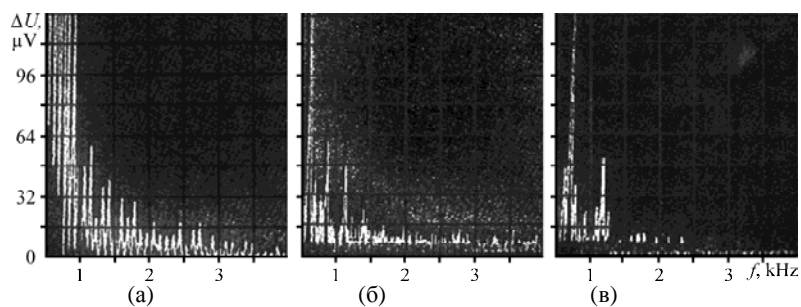
тока  $i_k = 0,2 \text{ кА/м}^2$  ( $I = 63 \text{ мА}$ ), агрегаты наибольших размеров установлены у покрытий, полученных от однофазного источника, и наименьшие – у осадков от 3-фазного ИП (рис. 6).

Вместе с тем у покрытий, полученных при  $i_k = 0,4 \text{ кА/м}^2$  ( $I = 126 \text{ мА}$ ) только у осадков от 3-фазного ИП, размеры агрегатов значительно возросли (рис. 7).

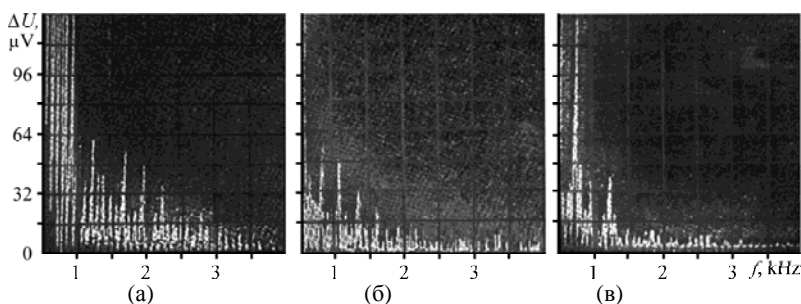
Подключение ИЕУ во всех случаях вызывало уменьшение размеров агрегатов покрытий и формирование более однородной морфологии поверхности. Варьированием параметров можно было оказывать более существенное влияние в случае применения 3-фазного ИП. Как и в предыдущих опытах, наибольшие размеры агрегатов наблюдались на поверхности покрытий, полученных при использовании этого ИП при  $i_k = 0,4 \text{ кА/м}^2$  (рис. 8), что может быть вызвано особенностью работы ИЕУ при низких токах и необходимостью более тщательного подбора параметров  $L$ ,  $C$ , так как при осаждении хромовых покрытий при токах 12,5 и 25 А такая закономерность не наблюдалась [7].

Также показано, что, применяя 6-фазный источник, можно получать мелкокристаллические покрытия при более высоких плотностях тока, микротвердость которых по сравнению с исходной повышалась на 300 МПа.

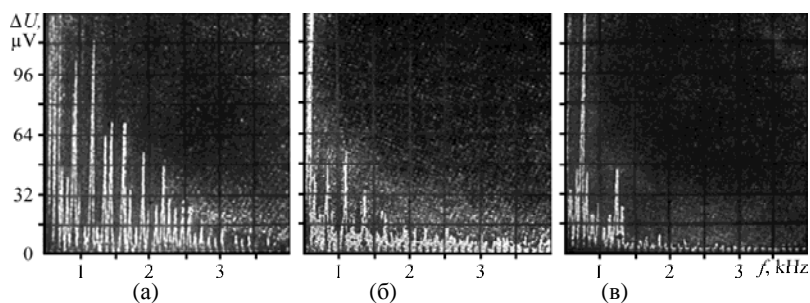
Аналогичное влияние на процесс осаждения гальванических покрытий установлено при нанесении осадков в магнитном поле [9–11]. Изменение морфологии поверхности и кристаллической структуры объясняется влиянием силы Лоренца на магнитогидродинамическую (МНД) конвекцию ( $f_{МНД} = \mu_0 z e [V_i \times H]$ , где  $\mu_0$  – абсолютная магнитная проницаемость среды;  $z$  – заряд иона;  $e$  – заряд электрона;  $V_i$  – скорость иона;  $H$  – напряженность магнитного поля), которая зависит от заряда и скорости движения ионов в растворе электролита, от напряженности магнитного поля, а также от расположения силовых линий магнитного поля относительно поверхности электрода (максимальный эффект достигается, когда они расположены параллельно поверхности электрода). МНД конвекция увеличивает массоперенос ионов, изменяя рН приэлектродного слоя и адсорбцию ионов на электроде, тем самым увеличивая скорость осаждения. Кроме силы Лоренца, оказывают влияние градиент магнитного поля (МП) и парамагнитная сила, которая зависит от магнитной восприимчивости ионов металла и индукции МП. При осаждении меди основным фактором, влияющим на электроосаждение, является МНД эффект, который вызывает увеличение скорости массопереноса, уменьшение толщины диффузионного слоя, чем



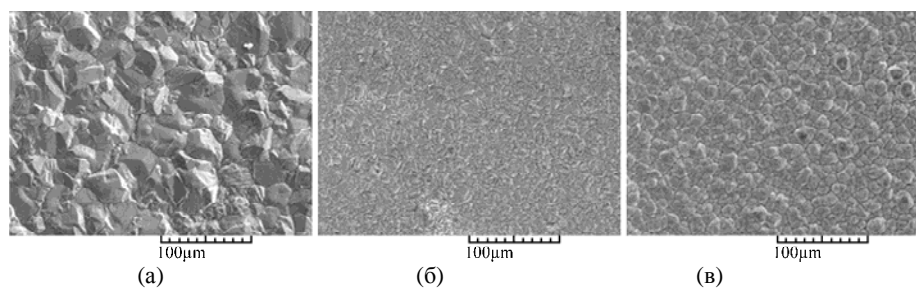
**Рис. 3.** Спектры переменных составляющих тока ( $I = 63$  мА), полученные от источников питания: (а) – однофазный; (б) – трехфазный; (в) – шестифазный.



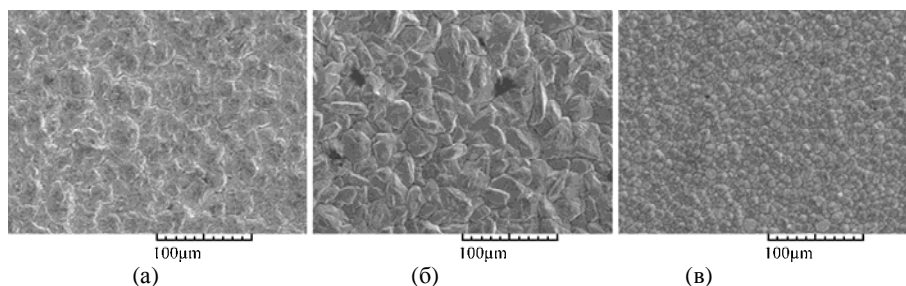
**Рис. 4.** Спектры переменных составляющих тока ( $I = 63$  мА,  $i_k = 0,2$  кА/м<sup>2</sup>), полученные от источников питания: (а) – однофазный; (б) – трехфазный; (в) – шестифазный.



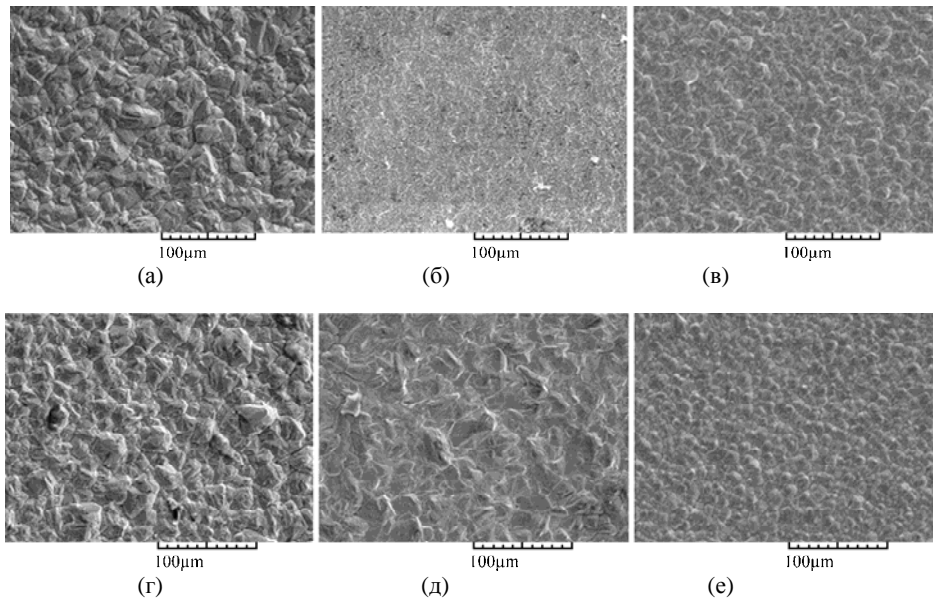
**Рис. 5.** Спектры переменных составляющих тока с подключением ИЕУ ( $I = 63$  мА,  $i_k = 0,2$  кА/м<sup>2</sup>), полученные от источников питания: (а) – однофазный ( $L = 10$  Гн,  $C = 17600$  мкФ); (б) – трехфазный ( $L = 10$  Гн,  $C = 17600$  мкФ); (в) – шестифазный ( $L = 2,5$  Гн,  $C = 17600$  мкФ).



**Рис. 6.** Морфология осадков меди ( $I = 63$  мА,  $i_k = 0,2$  кА/м<sup>2</sup>), полученных от источников питания: (а) – однофазный; (б) – трехфазный; (в) – шестифазный.



**Рис. 7.** Морфология осадков меди ( $I = 126$  мА,  $i_k = 0,4$  кА/м<sup>2</sup>), полученных от источников питания: (а) – однофазный; (б) – трехфазный; (в) – шестифазный.



**Рис. 8.** Морфология осадков меди, полученных от источников питания. Однофазный ( $L = 10$  Гн,  $C = 17600$  мкФ): (а) – при  $i_k = 0,2$  кА/м<sup>2</sup>; (г) – при  $i_k = 0,4$  кА/м<sup>2</sup>; трехфазный ( $L = 10$  Гн,  $C = 17600$  мкФ): (б) – при  $i_k = 0,2$  кА/м<sup>2</sup>; (д) – при  $i_k = 0,4$  кА/м<sup>2</sup>; шестифазный ( $L = 2,5$  Гн,  $C = 17600$  мкФ): (в) – при  $i_k = 0,2$  кА/м<sup>2</sup>; (е) – при  $i_k = 0,4$  кА/м<sup>2</sup>.

поддерживается высокая концентрация ионов  $\text{Cu}^{2+}$  вблизи поверхности электрода, интенсифицируется процесс осаждения, нуклеация происходит с большой скоростью за счет снижения диффузионных ограничений. Увеличение количества зародышей объясняется меньшими размерами диффузионных зон (зон обеднения) вблизи кристаллитов из-за увеличения скорости массопереноса.

Аналогичные явления происходят и при воздействии на процесс электрического поля [11]. Если оно направлено перпендикулярно межфазной границе, то при напряженности электрического поля  $E \neq 0$  и его неоднородности  $\Delta E \neq 0$  может возникнуть движение жидкости, обусловленное изменением поверхностного натяжения жидкости, различиями в диэлектрической проницаемости, перемещением жидкости в область большего  $\Delta E$  и индукционными эффектами, которые определяются электрической проводимостью. Это движение вызвано электрогидродинамической силой  $f_{\text{эгд}}$ , которая зависит от плотности свободных зарядов в объеме или на поверхности жидкости, диэлектрической постоянной в жидкости или в области межфазных границ, коэффициента поверхностного натяжения.

При рассмотрении микродинамической природы потока жидкости, возникающего в области двойного слоя, и напряженности электрического поля, на поверхности электрода  $E_t$  предполагается, что макроскопическая скорость  $V_C$  определяется суммарным эффектом действия импульсов низкомолекулярных ионов на всю массу жидкости (при  $E_t \neq 0$  для одного иона  $f_{\text{эгд}} = z_i e E_t$ ). На

микрогидродинамические явления в двойном слое значительное влияние оказывают электрические поля, вызванные электрическим зарядом поверхности раздела фаз и суммарным объемом зарядом ионов в этой области [11].

Таким образом, можно предположить, что параметры индуктивно-емкостного устройства оказывают влияние на степень проявления электрогидродинамического эффекта в гальваническом процессе, о чем свидетельствуют результаты исследований, выполненных при подключении только индуктивности и при совместном влиянии оптимальных значений индуктивности и емкости ИП ( $L_{\text{оп}}$ ,  $C_{\text{оп}}$ ) на процесс осаждения покрытий. Об этом также свидетельствуют опыты при нанесении меди из разбавленного по меди сернокислого электролита ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 50$  г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 50$  г/л,  $t = 20^\circ\text{C}$ ), которые показали, что осаждение меди наблюдалось только при подключении ИЕУ [4].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гологан В.Ф., Бобанова Ж.И., Ивашку С.Х., Попов В.А., Мазур В.А. Особенности процесса осаждения гальванических покрытий в случае применения однофазного источника питания со встроенным индуктивно-емкостным устройством. *Электронная обработка материалов*. 2007, **43**(2), 12–16.
2. Gologan V., Bobanova Zh., Ivashku S., Mazur V., Pushkashu B. Features of Now the Parameters of an Induction-capacitance Device Effects and the Nickel Plating Process. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2007, **43**(5), 307–311.
3. Gologan V., Bobanova Zh., Ivashku S. Chromium Deposition with Application of an Induction –

- Capacitance Device. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2008, **44**(4), 257–263.
4. Gologan V., Bobanova Zh., Ivashku S., Volodina G., Mazur V., Pushkashu B. Morphology of Electrolytic Copper Coating at Application of a Power Supply with an Induction-capacitance Device. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2008, **44**(1), 15–22.
  5. Тягай В.А. Шумы электрохимических систем. *Электрохимия*. 1975, **10**(1), 3–24.
  6. Gologan V.F., Bobanova Zh.I., Monaiko E.V., Mazur V.A., Ivashku S.Kh., Kiriyyk E. Peculiarities of the Influence of an Inductance-capacitance Device on the Initial Stage of the Crystallization of Electrolytic Coatings of Copper. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010, **46**(1), 9–15.
  7. Gologan V., Bobanova Zh., Ivashku S. Influence of an Induction-capacitance Device on the Structure and Wear Resistance of Electrolytic Chromium Coatings. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2008, **44**(5), 353–358.
  8. Gologan V.F., Bobanova Zh.I., Bukar' S.V., Ivashku S.V., Unguryanu V.N. The Use of Induction-capacitance Devices in Electrotechnical Processes. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2011, **47**(3), 284–289.
  9. Matsushima H., Ispas A., Bund A., Plieth W., Fukunaka Y. Magnetic Field Effects on Microstructural Variation of Electrodeposited Cobalt Film. *J. Solid State Electrochem*. 2007, **11**, 737–743.
  10. Coey J.M.D., Rhen F.M.F., Dunne P., Murry S.M. The Magnetic Concentration Gradient Force – is it Real. *J. Solid State Electrochem*. 2007, **11**, 711–717.
  11. Бондаренко Н.Ф., Гак Е.З. *Электромагнитные явления в природных водах*. Ленинград: Гидрометеоиздат, 1984. 151 с.

Поступила 19.03.12

### Summary

The effect of the power source, conditions of electrolysis and parameters of inductance-capacitor device on the process of electroplates deposition is shown.

*Keywords: inductance-capacitance device, spectrum of the current components variables, power source, structure.*