

УДК 621.357.7

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ И СТРУКТУРУ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ ОЛОВО-ВИСМУТ

В.К. ВАСИЛЕЦ, И.И. КУЗЬМАР, А.А. ХМЫЛЬ, Н.В. ДЕЖКУНОВ, Д.Л. ГОРБАЧЕВ*

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь*

**Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины,
Советская, 104, Гомель, 246019, Беларусь*

Поступила в редакцию 13 февраля 2015

Приведены результаты исследования кинетики электроосаждения сплава олово-висмут при различных условиях электролиза, а также структура покрытия, сформированного при воздействии ультразвуковых колебаний, на различных стадиях осаждения.

Ключевые слова: гальванические тонкопленочные бессвинцовые паяемые покрытия, олово-висмут, ультразвуковые колебания, хронопотенциометрия, вольтамперометрия, атомно-силовая микроскопия.

Введение

В современной технологии радиоэлектронного приборостроения широко используются функциональные электрохимические покрытия сплавом олово-висмут, обладающие хорошей паяемостью и защитной способностью. Однако существующие процессы формирования данного покрытия на постоянном токе малопроизводительны. В электрохимической практике для интенсификации процесса электроосаждения успешно применяются ультразвуковые колебания (УЗК) низкой частоты, что позволяет повысить скорость обновления электролита у катода, вследствие чего увеличивается коэффициент диффузии ионов и уменьшается толщина диффузионного слоя, что приводит к значительному увеличению предельной плотности тока [1].

Для обоснования использования УЗК при нанесении покрытий сплавом олово-висмут с заранее заданными свойствами необходимо всесторонне исследовать кинетику электродных процессов, выяснить механизм и основные закономерности их протекания, установить связь между условиями электролиза и свойствами получаемых покрытий. Изучение быстротекающих электрохимических процессов на границе «электрод-электролит» методом вольтамперометрии позволяет выполнить эти задачи и спрогнозировать пути улучшения качества покрытий [2].

Методика эксперимента

В данной работе были использованы метод хронопотенциометрии на постоянном токе и метод снятия потенциодинамических поляризационных кривых. Скорость развертки при потенциодинамических поляризационных измерениях составляла 5 мВ/с. Значения потенциалов измерены относительно хлорсеребряного электрода сравнения и пересчитаны на нормальную водородную шкалу, а полученные значения силы тока – на плотность тока.

Для исследований был использован электролит следующего состава: сульфат олова SnSO_4 (50 г/л); висмут азотнокислый $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (1,4 г/л); кислота серная H_2SO_4 (125 г/л); неонил АФ-9-10 (2–8 г/л); добавка ЦКН-32 (2 г/л). Температура электролита – 18...25 °С.

Результаты и их обсуждение

Исследование катодной поляризации начинали с измерения стационарного потенциала сплава олово-висмут в электролите; его регистрировали после 0,5 часа пребывания образца (Sn-Bi -покрытия) в ячейке при соответствующих условиях. Полученные значения $U_{\text{ст}}$ (табл. 1) показывают, что стационарный потенциал смещается в более электроположительную сторону при механическом перемешивании, что не противоречит общепринятым представлениям. Использование ультразвуковых колебаний интенсивностью I от 0,13 Вт/см² до 1,80 Вт/см² слабо влияет на величину потенциала, немного смещая его в более электроотрицательную область на 2...7 мВ. При интенсивности УЗК 2,1 Вт/см² потенциал смещается в положительную сторону на 4 мВ, что, по-видимому, обусловлено активированием поверхности электрода и уносом пузырьков водорода.

Таблица 1. Зависимость величины стационарного потенциала $U_{\text{ст}}$, В от условий осаждения покрытий сплавом олово-висмут

Без перемешивания, без УЗК	С механическим перемешиванием		Под воздействием УЗК I , Вт/см ²				
	Слабое перемешивание	Интенсивное перемешивание	0,13	0,58	0,90	1,80	2,10
-0,199	-0,185	-0,177	-0,206	-0,204	-0,201	-0,203	-0,195

Далее по стандартной методике в трехэлектродной электрохимической ячейке с использованием потенциостата ПИ-50-1.1 и потенциометра двухкоординатного самопишущего ПДС-021 замеряли потенциодинамические поляризационные кривые. Авторами установлено, что зависимости потенциала катода от плотности тока во всех случаях электролитического выделения олова и висмута из электролита подчиняются уравнениям смешанной кинетики. На поляризационных кривых выделяются два участка предельных токов (рис. 1, 2). Появление первого предельного тока обуславливается активационной поляризацией, связанной с разрядом ионов, а второго – ограничениями транспортировки частиц к поверхности катода (диффузионным перенапряжением), так как его величина изменяется при перемешивании.

Известно [3], что в присутствии поверхностно-активных веществ на предельном диффузионном токе происходит разряд ионов висмута, что в конечном итоге приводит к соосаждению олова и висмута. Пассивирующая пленка на поверхности катода из-за наличия в составе электролита ПАВ является основной причиной возникновения второго предельного тока по ионам олова на поляризационных кривых сплава в сульфатном электролите.

Использование механического перемешивания электролита с помощью магнитной мешалки снимает диффузионные ограничения, уменьшает поляризацию катода (рис. 1). В результате этого возможно осаждение сплава при больших плотностях тока, но покрытие имеет более крупнокристаллическую структуру в связи с тем, что скорость образования зародышей ниже скорости их роста. Стоит отметить, что отсутствие площадки второго предельного тока также приводит к снижению содержания висмута по сравнению с обычными условиями осаждения сплава, что существенно скажется на свойствах покрытий в дальнейшем.

Действие ультразвука на катодный процесс значительно отличается от механического перемешивания раствора. Исследование кинетических закономерностей процесса формирования паяемых электрохимических покрытий сплавом олово-висмут при воздействии ультразвуковых колебаний показало, что при интенсивности колебаний 0,13 Вт/см² потенциодинамическая кривая выделения сплава (рис. 2, кривая 2) смещается в более электроотрицательную сторону на величину до 255 мВ (при плотности тока 3 А/дм²), что затрудняет процесс электролиза.

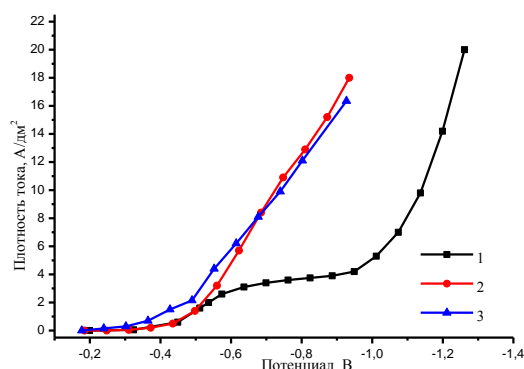


Рис. 1. Поляризационные характеристики электроосаждения сплава олово-висмут при различных условиях (скорость развертки 5 мВ/с):
1 – без перемешивания; 2 – слабое перемешивание; 3 – интенсивное перемешивание

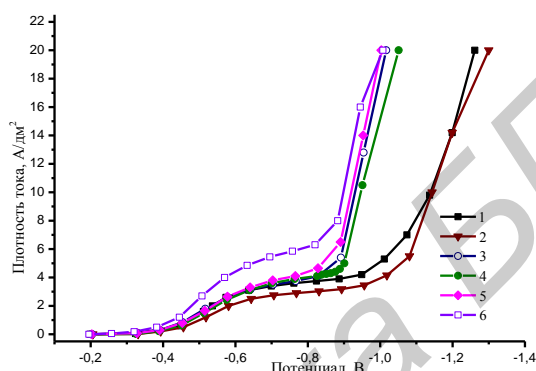


Рис. 2. Поляризационные характеристики электроосаждения сплава олово-висмут при различных условиях (скорость развертки 5 мВ/с):
1 – без перемешивания; 2 – УЗК $I = 0,13$ Вт/см²; 3 – УЗК $I = 0,58$ Вт/см²;
4 – УЗК $I = 0,90$ Вт/см²; 5 – УЗК $I = 1,80$ Вт/см²; 6 – УЗК $I = 2,10$ Вт/см²

Дальнейшее увеличение интенсивности ультразвука вызывает деполяризацию катодного процесса (возможно за счет удаления с поверхности осадка чужеродных частиц, снижения толщины пассивирующей пленки) и интенсифицирует процесс электролиза, повышая рабочую плотность тока. Максимальное воздействие на процесс разряда оказывает введение в электролит ультразвуковых колебаний интенсивностью 2,10 Вт/см². В этом случае потенциодинамическая кривая выделения сплава смещается в сторону более электроположительных значений относительно режима электролиза без применения каких-либо воздействий на величину порядка 4...66,5 мВ при плотности тока 0,5...2,5 А/дм² и на 254...379 мВ при плотности тока 2,5...20 А/дм². Величина предельной плотности тока повышается на 2,5 А/дм² при воздействии высокого значения интенсивности УЗК. Стоит отметить, что при высоких интенсивностях ультразвука и длительном осаждении отмечается некоторое повышение температуры электролита.

Электролиз с применением более низких интенсивностей ультразвука (0,58, 0,90, 1,80 Вт/см²) также приводит к деполяризации процесса выделения сплава. Так, при плотности тока 3 А/дм² деполяризация составляет 2...5 мВ, 10 А/дм² – около 200 мВ. Таким образом, активирование поверхности ультразвуком с интенсивностью выше 0,58 Вт/см² приводит к тому, что значение второго предельного тока значительно возрастает, что позволяет вести электролиз при более высоких плотностях тока и тем самым интенсифицировать процесс.

Значения величин кинетических параметров (ток обмена I_0 и коэффициент переноса α) определяли экстраполяцией тафелевских участков в координатах смешанной кинетики φ - lgi (табл. 2). На поляризационной кривой можно выделить несколько тафелевских участков, каждый из которых характеризуется своими значениями a и b . Поскольку на практике предпочтительнее вести электроосаждение при повышенных плотностях тока, то лучше использовать кинетические параметры, соответствующие области высоких поляризаций I_0^2 и α^2 .

Таблица 2. Значения величин кинетических параметров электроосаждения покрытий сплавом олово-висмут

Условия осаждения	Постоянные Тафеля				Ток обмена, А/дм ²		Коэффициент переноса	
	a_1	a_2	b_1	b_2	I_0^1	I_0^2	α^1	α^2
Без перемешивания	-0,496	-0,682	-0,138	-0,451	$2,483 \times 10^{-4}$	0,031	0,211	0,064
Слабое перемешивание	-0,489	-	-0,150	-	$5,499 \times 10^{-4}$	-	0,194	-
Интенс. перемешивание	-0,346	-	-0,212	-	0,023	-	0,137	-
УЗК $I = 0,13$ Вт/см ²	-0,532	-0,704	-0,139	-0,463	$1,52 \times 10^{-4}$	0,030	0,209	0,063
УЗК $I = 0,58$ Вт/см ²	-0,485	-0,699	-0,168	-0,236	$1,268 \times 10^{-3}$	0,001	0,174	0,123
УЗК $I = 0,90$ Вт/см ²	-0,515	-0,682	-0,133	-0,280	$1,289 \times 10^{-4}$	0,004	0,219	0,104
УЗК $I = 1,80$ Вт/см ²	-0,501	0,612	-0,182	-0,304	$1,742 \times 10^{-3}$	0,010	0,16	0,096
УЗК $I = 2,10$ Вт/см ²	-0,446	-0,58	-0,159	-0,315	$1,541 \times 10^{-3}$	0,014	0,183	0,092

Исходя из значений тока обмена на первом участке поляризационной кривой можно сделать вывод, что скорость катодного процесса при электроосаждении под воздействием ультразвука интенсивностью 0,58, 1,80, 2,10 Вт/см² увеличивается на $1,020 \times 10^{-3} \dots 1,492 \times 10^{-3}$ А/дм². При интенсивности 0,13 Вт/см² ток обмена уменьшается в 1,6 раз. В области, соответствующей высоким значениям поляризации, значение тока обмена I_0^2 при интенсивности УЗК 0,13 Вт/см² практически не меняется, а при более высоких значениях интенсивности – падает.

Проведенные по стандартной методике хронопотенциометрические исследования процесса осаждения сплава олово-висмут с пересчетом полученных значений потенциалов на водородную шкалу показали, что при высоких плотностях тока (от 5 А/дм²) при осаждении без перемешивания и при низкой интенсивности УЗК начальная часть хронопотенциограммы подчиняется уравнению Сэнда-Караогланова. Однако при значениях потенциала, соответствующих выделению водорода, на хронопотенциограммах отмечено появление затухающих колебаний потенциала, зависящих от катодной плотности тока и интенсивности ультразвука. Возникновение колебаний потенциала связано, в данном случае, с перемешиванием прикатодного слоя выделяющимся водородом. В области потенциалов, где отсутствует выделение водорода, катодный процесс сводится к разряду ионов олова и висмута. По мере падения концентрации ионов олова и висмута потенциал смещается в более электроотрицательную сторону, далее по достижении его определенного значения начинается выделение водорода, катодный слой перемешивается и тем самым уменьшается перенапряжение транспортировки ионов металлов к катоду, при этом поверхностная концентрация ионов металлов повышается и потенциал сдвигается в более электроположительную сторону. После чего выделение водорода прекращается и начинается новый цикл восстановления ионов металлов.

По хронопотенциограммам определили ток зародышеобразования, который в соответствии с [4] равен току, протекающему через электрод в момент максимального перенапряжения. Полученные данные позволили провести методом гальваностатического включения теоретический анализ начальной стадии процесса электрокристаллизации сплава олово-висмут на чужеродной подложке [5].

Согласно теории электролитической нуклеации [6], с ростом перенапряжения катода увеличивается скорость образования зародышей на подложке и уменьшается их размер, что способствует получению более мелкокристаллических и, следовательно, более плотных покрытий (рис. 3). Минимальное перенапряжение кристаллизации на рабочих плотностях тока до 3,5 А/дм² получено при осаждении сплава олово-висмут при воздействии УЗК интенсивностью 2,10 Вт/см², максимальное – 0,13 Вт/см². Критический радиус зародышей сплава олово-висмут в 2...4 раза меньше в сравнении с эффективным радиусом атома олова (0,145...0,162 нм) и висмута (0,143 нм).

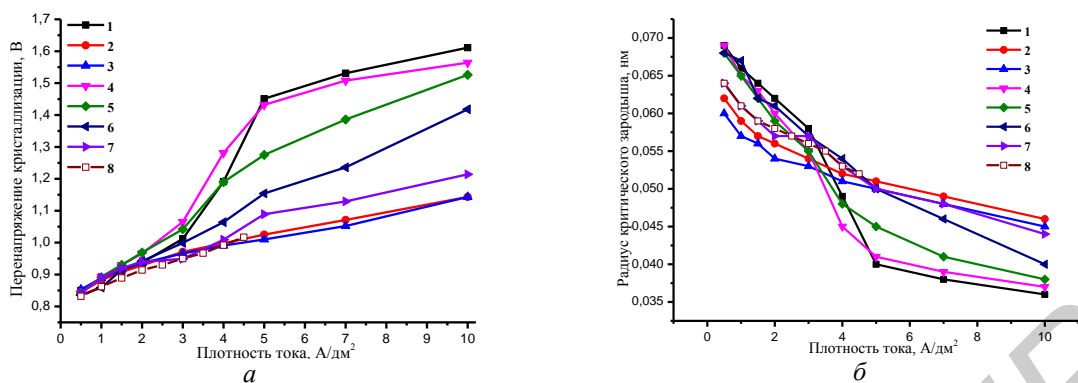


Рис. 3. Влияние условий осаждения на перенапряжение кристаллизации (а) и радиус критического зародыша (б):

1 – без перемешивания; 2 – слабое перемешивание; 3 – интенсивное перемешивание;
 4 – УЗК $I = 0,13 \text{ Вт/см}^2$; 5 – УЗК $I = 0,58 \text{ Вт/см}^2$; 6 – УЗК $I = 0,90 \text{ Вт/см}^2$;
 7 – УЗК $I = 1,80 \text{ Вт/см}^2$; 8 – УЗК $I = 2,10 \text{ Вт/см}^2$

Используя метод гальваностатических включений, по тангенсу угла наклона прямой $\lg(i_3\eta^3) = f(1/\eta^2)$ были рассчитаны значения энергии активации зародышеобразования. В табл. 3 приведены значения энергии активации зародышеобразования и межфазной поверхностной энергии, полученные при различных условиях электролиза. Согласно нижеприведенной формуле с уменьшением энергии активации по экспоненте увеличивается число центров кристаллизации. Поэтому с повышением интенсивности ультразвука, покрытие сплавом олово-висмут становится более мелкокристаллическим. $N = N_0 e^{-E_3/kT}$, где N – число центров кристаллизации; N_0 – константа; E_3 – энергия активации зародышеобразования; k – постоянная Больцмана; T – температура.

Покрытиями с наиболее прочными связями между ближайшими атомами являются осадки с максимальным значением межфазной поверхностной энергии, а именно, полученные при воздействии УЗК низкой интенсивности, а также осадок, сформированный без каких-либо воздействий. Чем выше поверхностная энергия, тем ярче проявляются тенденции к увеличению значений микротвердости, внутренних напряжений, прочности. Стоит отметить, что во всем исследованном диапазоне интенсивностей ультразвука значение межфазной поверхностной энергии изменяется незначительно и остается высоким.

Таблица 3. Значения энергии активации зародышеобразования и межфазной поверхностной энергии, полученные при различных условиях электролиза

Покрытия, полученные при различных условиях	Энергия активации зародышеобразования, В	Межфазная поверхностная энергия, Н/м
Без механического перемешивания	1,103	0,344
Слабое механическое перемешивание	0,903	0,307
Интенсивное механическое перемешивание	0,897	0,300
УЗК $I = 0,13 \text{ Вт/см}^2$	1,098	0,343
УЗК $I = 0,58 \text{ Вт/см}^2$	1,077	0,339
УЗК $I = 0,90 \text{ Вт/см}^2$	1,067	0,337
УЗК $I = 1,80 \text{ Вт/см}^2$	0,978	0,318
УЗК $I = 2,10 \text{ Вт/см}^2$	0,949	0,312

Для выявления зависимости размера зерен от условий формирования осадка был проведен морфологический анализ поверхности покрытий методом атомно-силовой микроскопии на различных этапах формирования. Результаты приведены на рис. 4.

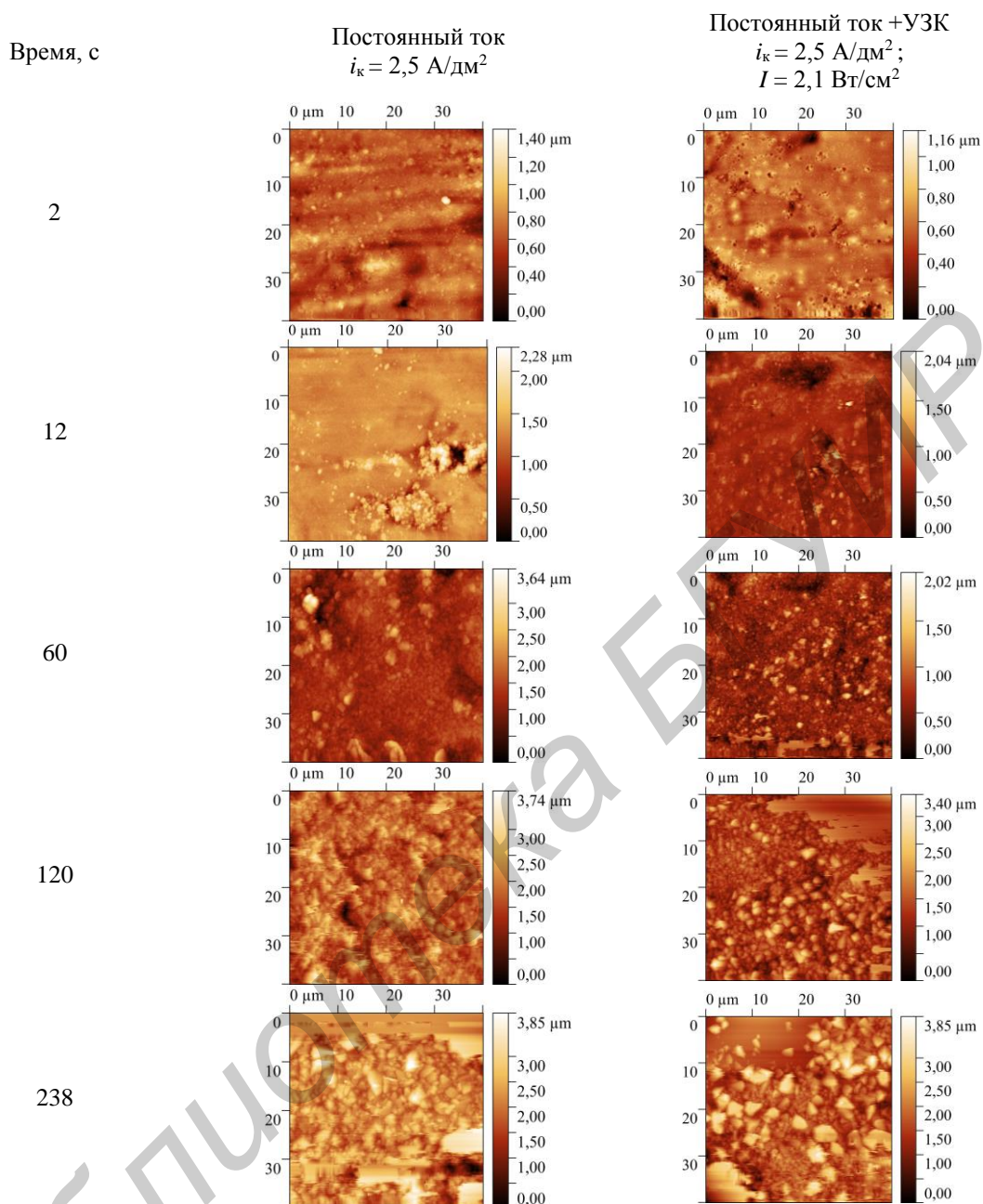


Рис. 4. Изменение структуры покрытий сплавом олово-висмут в процессе электроосаждения

Начиная с 60-й секунды осаждения заметно влияние ультразвука на структуру осадка: за счет более низкого значения энергии активации увеличивается количество активных центров на подложке, уменьшается размер кристаллитов, зародыши однородны по размерам, повышается равномерность их распределения по сравнению со структурой покрытий, полученных на постоянном токе без воздействия ультразвука. Однако при дальнейшей электрокристаллизации отмечено проявление зернистости, что может быть следствием появления множества активных центров зародышеобразования на протяжении всего периода осаждения. Без использования ультразвука кристаллиты укрупняются и постепенно срастаются между собой, а поверхность покрытия сглаживается. Данные выводы подтверждаются результатами, приведенными в табл. 4.

Таблица 4. Сравнительные характеристики поверхностей покрытий сплавом олово-висмут, полученных на постоянном токе ($i_k = 2,5 \text{ А/дм}^2$) без и с воздействием ультразвука ($I = 2,1 \text{ Вт/см}^2$)

Время электроосаждения, с	Среднее значение по высоте, мкм		Максимальное значение по высоте, мкм		Субшероховатость, нм	
	ПТ	ПТ+УЗК	ПТ	ПТ+УЗК	ПТ	ПТ+УЗК
2	0,64	0,55	1,40	1,16	90	82
12	1,36	0,69	2,28	2,03	113	96
60	1,29	0,64	3,64	2,02	220	146
120	1,90	1,35	3,89	3,40	297	271
238	1,41	1,88	3,05	3,85	281	410

Заключение

Установлена связь между условиями электроосаждения и характером катодной поляризации, которая имеет существенное значение не только для детального познания отдельных стадий процесса электроосаждения сплава олово-висмут, но и для практики электролитического осаждения паяемых покрытий. Использование полученных экспериментальных результатов позволяет обоснованно выбрать оптимальный режим получения покрытий сплавом олово-висмут.

KINETICS AND STRUCTURES OF SN-BI-COATINGS ELECTRODEPOSITED UNDER THE INFLUENCE OF ULTRASONICS

V.K. VASILETS, I.I. KUZMAR, A.A. KHMYL, N.V. DEZHKUNOV, D.L. GORBACHEV

Abstract

The results of research kinetics of the Sn-Bi coatings, that electrodeposited under the influence of ultrasonic, were demonstrated. The influence condition of electrodeposition on morphology of these coatings has been shown.

Список литературы

1. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М., 1975.
2. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М., 1984.
3. Вячеславов П. М. Электролитическое осаждение сплавов. Л., 1977.
4. Рудой В.М., Самойленко В.Н., Канцлер Э.В. и др. // Электрохимия. 1975. Т. 11, № 4. С. 566–570.
5. Хмыль А.А., Кушнер Л.К., Дежкунов Н.В. и др. // Сб. докл. Междунар. симп. «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка = Powder Metallurgy: Surface Engineering, New Powder Composite Materials, Welding». Минск, 10–12 апр. 2013 г. С. 319–324.
6. Поветкин В.В., Ковенский И.М. Структура электролитических покрытий. М., 1989.