

С. П. Шавкунов, И. В. Панов

ВЛИЯНИЕ SO_4^{2-} ИОНОВ НА МОРФОЛОГИЮ ТУННЕЛЕЙ ТРАВЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГИ

Ключевые слова: электролитическое травление, фольга, туннели травления.

Исследовано влияние добавления серной кислоты в горячий раствор соляной кислоты на морфологию туннелей при электролитическом травлении высокочистой алюминиевой фольги. Обнаружено влияние сульфат ионов на предельную длину туннелей. Показано влияние выделения водорода на туннельную структуру.

Key words: electrolytic etching, foil tunnels etching.

The effect of addition of sulfuric acid in a hot solution of hydrochloric acid on the morphology of the tunnels in the electrolytic etching of high-purity aluminum foil. The effect of sulfate ions on the ultimate length of the tunnel. The influence of hydrogen on the tunnel structure.

Введение

В настоящее время травленая алюминиевая фольга нашла широкое применение во многих областях современной промышленности, таких как конденсаторостроение. Одним из наиболее распространенных методов туннельного травления является гальваностатическое травление в хлорид содержащих электролитах. Эти электролиты работают при высоких температурах, порядка 70 – 90 °С, имеют в своем составе неорганические и органические добавки, которые влияют на морфологию туннелей, которая в свою очередь определяет конечные свойства травленной фольги: истинную площадь поверхности и механическую прочность [1]. Большую роль на конечный результат травления оказывает такие факторы как, качество исходной алюминиевой фольги, состав и температура электролита, свойства и распределение естественной оксидной пленки, плотность тока травления, длительность проведения стадий получения развитой поверхности фольги [2,3,4]. Целью данной работы было изучение влияния ионных добавок на процесс электрохимической обработки исходной гладкой алюминиевой фольги определенной марки и морфологию конечной туннельной структуры.

1. Экспериментальная часть

В данной работе исходной фольгой для электролитического травления выступала алюминиевая гладкая фольга высокой чистоты (99.99%), толщиной 116 мкм, марки SG-S производства Японии. Для исследования были приготовлены электролиты травления. Электролит Э1 готовился на основе соляной кислоты с накоплением в нем ионов алюминия электролитическим растворением чистого алюминия. Электролит Э2 готовился аналогичным способом и с добавлением серной кислоты. Растворы готовились на основе деионизованной воды. Состав рабочих электролитов представлен в табл.1. Рабочим электродом служили пластинки из алюминиевой фольги размером 11 x 45 мм. Образец фольги обезжиривался с помощью ватной палочки раствором этилового спирта в дистиллированной воде, высуши-

вался на воздухе и закреплялся в держателе электролитической ячейки.

Таблица 1 – Электролиты для травления алюминиевой фольги

Электролит	Состав электролитов травления	Концентрация, моль/дм ³
Э1	Электролит на основе соляной кислоты	$C(\text{Cl}^-) = 1.15-1.35$ $C(\text{H}^+) = 0.45-0.55$ $C(\text{Al}^{3+}) = 0.2-0.3$
Э2	Электролит на основе серной и соляной кислоты	$C(\text{Cl}^-) = 1.15-1.35$ $C(\text{H}^+) = 0.45-0.55$ $C(\text{Al}^{3+}) = 0.2-0.3$ $C(\text{SO}_4^{2-}) = 3.05-3.6$

Гальваностатическое травление осуществлялось с помощью автоматизированного электрохимического измерительного комплекса «Solartron 1280C» используя термостатируемую трёхэлектродную электрохимическую ячейку (ЯЭС-2), которая позволяет проводить измерения при контролируемом значении температуры раствора в диапазоне от 15 °С до 100 °С, заданную температуру поддерживали с помощью термостата LT-100. Платиновый цилиндр служил вспомогательным электродом и хлорид-серебряный электрод служил электродом сравнения. Хлорид-серебряный электрод погружался в насыщенный раствор хлорида калия, который в свою очередь соединялся с рабочим электродом.

тролитом с помощью электролитического мостика. Площадь рабочего электрода, которая находилась в электролите травления составляла 2 см^2 .

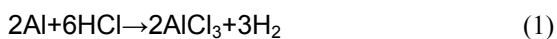
Зарождение ямок травления в импульсном режиме было изучено с помощью импульсного потенциостата Р-301 фирмы «Элинс». Возможность прибора задавать и фиксировать длительность одного импульса лежит в пределах $4,2 \cdot 10^{-5} - 3,2 \text{ с}$.

Для контроля морфологии полученной туннельной структуры была отработана методика получения изображения туннелей на сканирующем электронном микроскопе HITACHI модель S3400N. Травленая алюминиевая фольга подвергалась электрохимическому окислению в электролите на основе лимонной и фосфорной кислот. После окислирования образцы помещались в специальном держателе в герметичный бокс и химически травились в смеси метанола с бромом (10% Br) [5] в течении двух часов. Данный раствор избирательно растворяет только металлический алюминий, а оксид алюминия остается без изменений, тем самым получались оксидные реплики туннельной структуры. После растворения алюминия образцы промывались в дистиллированной воде и сушились на воздухе при комнатной температуре в течение 12 часов. Затем образцы зажимались в специальном латунном держателе и переносили в камеру электронного микроскопа.

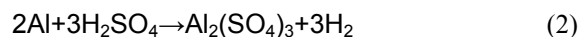
2. Результаты и обсуждение

Для определения влияния сульфат ионов на ранние этапы зарождения туннелей были проведены импульсные хронопотенциометрические испытания. На ранних стадиях (до 0,5 с) для изменения потенциала характерно наличие четырех ступеней. Первый потенциальный переход связан с зарядением двойного слоя, второй – рост плёнки окисла и/или непрерывного образования плёнки соли алюминия, третий – точечное разрушение оксидной и солевой пленок и зарождение ямок травления. Наконец четвёртый этап представляет собой устойчивый рост туннелей. Основное влияние на конечную структуру туннелей оказывает второй и третий этапы зарождения туннелей.

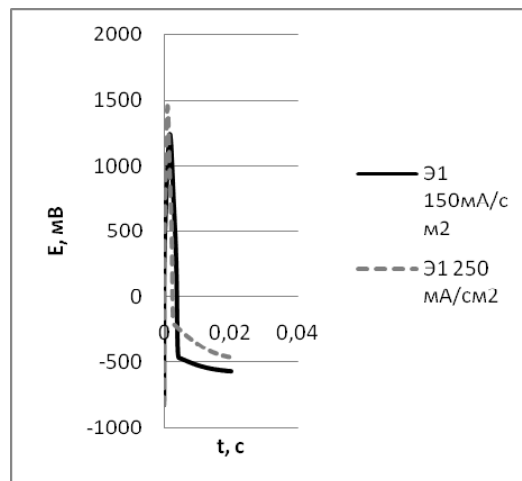
Во время гальваностатического импульса электрический потенциал первоначально повышается до максимального значения E_p (пробивной потенциал), после которого он падает до постоянной величины E_c . Если E_p мал то оксидный покров может быть легко нарушен коррозионными ионами в результате чего зарождается ямка травления. Как видно из представленных графиков на рис. 1. добавление серной кислоты в электролит травления увеличивает значение пробивного потенциала и время необходимое для установления стационарного потенциала. Если рассматривать взаимосвязь величины значения E_p с образующейся на поверхности солевой пленкой, то можно предположить, что наряду с образованием пленки хлорида алюминия (1)



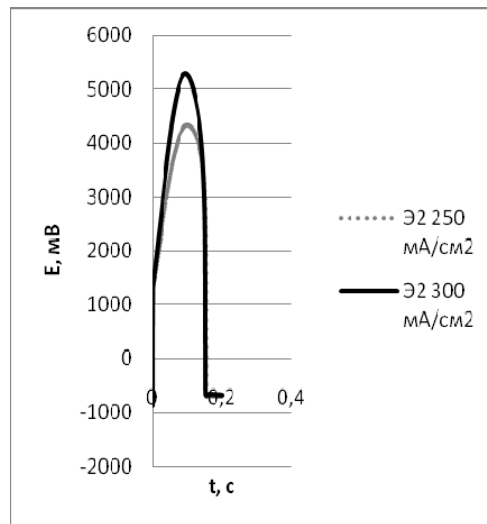
происходит параллельное образование солевой пленки сульфата алюминия (2)



В результате того, что сульфат алюминия имеет низкую растворимость, поверхность рабочего электрода становится насыщенной солями алюминия, поэтому зарождение питтинга в электролите Э2 протекает с большим перенапряжением. Об этом свидетельствуют высокие значения пробивного потенциала E_p . Это означает, что начало ямок травления на поверхности алюминиевой фольги сильно тормозится SO_4^{2-} ионами.



а



б

Рис. 1 – Отношение между потенциалом и временем в двух электролитах: а) электролит Э1; б) электролит Э2

Однако расчет плотности туннелей на единицу площади поверхности показывает увеличение количества туннелей при добавлении в электролит серной кислоты с одновременным уменьшением их диаметра. Объяснение можно построить на предположе-

нии о влиянии величины пробивного потенциала на плотность зародившихся ямок травления. Чем выше энергетические затраты для зарождения ямок травления, тем больше их образуется на поверхности. Результаты гальваностатического травления представлены на рис. 2,3.

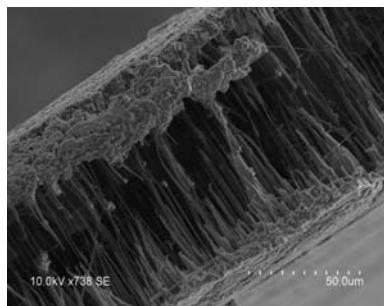


Рис. 2 – СЭМ фотографии оксидных реплик травленной алюминиевой фольги в электролите Э1, при температуре 83°C

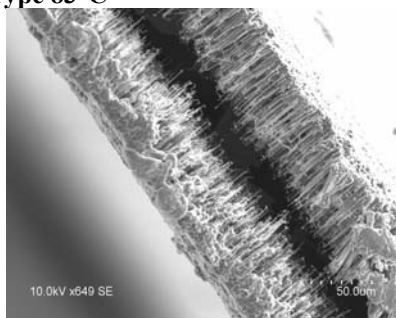


Рис. 3 – СЭМ фотографии оксидных реплик травленной алюминиевой фольги в электролите Э2, при температуре 83°C

На представленных фотографиях видно, что туннели полученные в электролите Э1 имеют нерегулярную структуру, различную длину и диаметр, некоторые туннели имеют сквозную природу. Туннели, полученные в Э2 одинаковые по длине и диаметру и более структурированы. Более того из представленных в табл. 2 данных, можно видеть, что при условиях травления в электролите содержащем SO_4^{2-} ионы средняя длина туннелей ($l_{\text{ср}}$) также практически не зависит от плотности тока (i) при котором протекает травление.

Таблица 2 – Средняя длина туннелей получаемая в электролите Э2 при различной плотности тока

№ образца	i , mA/cm^2	$l_{\text{ср}}$, μm
1	125	32
2	150	33,5
3	200	34,75
4	250	35,75

Когда дно туннеля становится насыщенным AlCl_3 , оно пассивируется и перестает расти, что приводит к предельной длине туннеля. Позднее было исследовано влияние концентрации H_2SO_4 в 1 моль/л HCl при 90°C на предельную длину. Обнаружено, что предельная длина имеет тенденцию к уменьшению с увеличением концентрации H_2SO_4 . Было отмечено, что $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ достигает насыщенного состояния ранее, чем AlCl_3 в туннеле, поскольку растворимость $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ была меньше, чем у AlCl_3 , в результате чего ингибировался рост туннелей.

Как видно из рис. 2 и 3 туннели в электролите Э2 имеют конусообразную форму, и заканчиваются боковыми ответвлениями. Боковые ответвления можно объяснить следующей кинетической моделью. Когда длина туннеля в данных условиях достигает своей предельной величины, дно туннеля пассивируется и зарождения новой ямки происходит на боковой стенке туннеля. Такая пассивация может произойти несколько раз, в результате чего наблюдаются закрученные в спираль туннели. Конусообразная форма туннелей объясняется затруднением диффузии с увеличением длины туннеля. В результате этого боковые стенки получают более запассивированными и менее подвержены растворению, чем при начальном росте туннеля.

При травлении в электролите Э1 боковых ответвлений у туннелей не наблюдается. Кончики некоторых туннелей, полученных в электролите Э1 имеют сферические расширения. Это говорит о влиянии на динамику роста туннелей не только эффектов связанных с пассивацией дна туннеля, а также о влиянии выделения водорода в процессе электролитического травления. Пузырьки водорода, образующиеся внутри туннелей, будут представлять собой дополнительное диффузионное сопротивление. Во время электрохимического травления на дне туннеля, который активно растворяется, образуется газообразный водород, это приводит к образованию большого пузыря, который перемещается к устью туннеля. С увеличением длины туннеля, образовавшаяся новая фаза газообразного водорода заклинивает в области дна туннеля. Блокируется доступ электролита и отток продуктов реакции из конца туннеля в результате чего на кончике туннеля наблюдается шаровидные образования. Из всего сказанного можно сделать вывод, что в отсутствие ионов SO_4^{2-} пассивация дна туннеля хлоридом алюминия имеет вероятностный характер, и в некоторых случаях зависит от кинетики выделения водорода. Поэтому введение в электролит сульфат-ионов в качестве пассиваторов позволяет регулировать строение туннельной структуры и избежать дефектов, таких как сквозное туннелирование или срастание отдельных туннелей.

Выводы

В электролите на основе соляной кислоты без добавления дополнительных ионов пассиваторов практически невозможно регулировать их строение, предельную длину и диаметр.

Добавление в солянокислый электролит ионов SO_4^{2-} позволяет регулировать структуру туннелей и в определенных условиях ограничивать их предельную длину. Длина туннелей мало меняется с изменением плотности электрического тока, при котором протекает электролитическое травление.

Несмотря на пассивирующее действие SO_4^{2-} ионов при травлении алюминиевой фольги увеличивается количество туннелей на единицу поверхности.

Высказано предположение о влиянии на длину туннелей выделения водорода при электролитическом травлении.

Литература

- [1] R.S. Alwitt, H. Uchi H, T.R. Beck, R.C. Alkire, J. Electrochem. Soc., 131, 1, 13 - 17 (1984)
- [2] C.Y. Hung, O.B. Lung, L.Y. Lien, Korean J. Chem. Eng., 24, 5, 881 – 887 (2007)
- [3] Mao Wei-min, Yang Hong, Yu Yong-ning, Feng Hui-ping, Xu Jin, The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 13, 5, 1057 – 1059 (2003)
- [4] Y.W. Keuon, J.H. Nordien, S. Ono, K. Nisancioglu, J. Electrochemical Society, 150, 1, 547 – 551 (2003)
- [5] Ban Chao-lei, He Ye-dong, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 19, 601 – 605 (2009)

© С. П. Шавкунов – канд. хим. наук, дц. каф. физической химии Пермского госуд. национ. исслед. ун-та, shavkunov@psu.ru;
И. В. Панов – магистр той же кафедры.