

УДК 544.654.2:546:56

**Е. В. Михедова**, аспирант (БГТУ); **А. А. Черник**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);  
**И. М. Жарский**, кандидат химических наук, профессор, ректор (БГТУ)

### ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛЬНУЮ И ЧУГУННУЮ ОСНОВУ ИЗ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Исследован процесс электрохимического осаждения меди на стальную и чугунную основу из цитратного электролита. Установлено, что материал катода существенно влияет на кинетические особенности процесса осаждения меди. Изучено влияние импульсного электролиза на диапазон рабочих плотностей тока, выход по току меди и пористость покрытий. Выявлено, что применение импульсного режима увеличивает рабочую плотность тока и улучшает качество полученных покрытий.

Process of electrochemical deposition of copper on a steel and iron substrate from citrate electrolytes was investigated. It is determined that the material of cathode greatly influences on the kinetics of copper plating process. Influence of pulse electrolysis on a range of working density of a current, an exit on a current of copper and porosity of coatings was investigated. It is determined that application of a pulse mode increases a range of working density of a current and improves quality of the received coatings.

**Введение.** Качество медных покрытий на стали зависит от температуры и состава раствора, плотности электрического тока осаждения и разности равновесного потенциала медного электрода  $E_1$  и стационарного потенциала стального электрода  $E_2$ . Когда разность потенциалов  $E_1 - E_2 > -0,5$  В, происходит быстрая цементация. При быстрой цементации возникают губчатые покрытия со слабой адгезией и когезией. В кислых растворах сульфата меди (II) разность  $E_1 - E_2$  составляет около 0,8 В, поэтому на стали образуются медные покрытия плохого качества. На стали и железе из раствора солей меди (II) невозможно получить гладкие гомогенные медные покрытия с хорошей адгезией по причине быстрой цементации. Если разность потенциалов  $E_1 - E_2 < 0,1$  В, цементация практически не происходит. Электрохимическим путем можно при соответствующей плотности тока получить на стали гладкие гомогенные медные покрытия с хорошей адгезией [1].

Одним из методов выравнивания покрытий, а также интенсификации процесса меднения является нестационарный электролиз – осаждение металлов периодическими токами различной формы [2].

На нестационарных токовых режимах за счет увеличения скорости осаждения и одновременного улучшения физико-механических свойств покрытия можно в 2–3 раза интенсифицировать процесс по сравнению с их осаждением на постоянном токе [3].

Улучшение качества осадка и интенсификацию процесса, полученных при импульсном токе, обычно объясняют двумя причинами: пульсациями тока, позволяющими выровнять диффузионные условия вдоль всей поверхности электрода, что способствует повышению плотности тока (пределный ток возрастает в 2–8 раз) и увеличе-

нию скорости осаждения металла; нестационарностью процессов на электроде, потенциал которого совершает колебания, не достигая своего равновесного значения [4].

На нестационарных токовых режимах производительность процесса и качество покрытий зависят не только от плотности тока и температуры, но и от параметров нестационарности: длительности катодной и анодной поляризации, их отношения, отношения катодной и анодной плотностей тока, длительности импульса и паузы, их отношения [5].

**Основная часть.** Покрытия осаждались из электролита следующего состава:  $\text{CuSO}_4$  – 100 г/л,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 200 г/л,  $\text{NaCl}$  – 26 г/л, лимонная кислота – 48 г/л,  $\text{NaOH}$  до pH 7,5–8,5. Поляризационные измерения и осаждение в импульсном режиме проводились на потенциостате ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8 в стандартной трехэлектродной ячейке ЯСЭ-2. В качестве электрода сравнения применяли насыщенный хлорсеребряный электрод. Все потенциалы, представленные в статье, были пересчитаны в шкалу стандартного водородного электрода. Диапазон рабочих плотностей тока определяли с помощью угловой ячейки Хулла объемом 250 см<sup>3</sup>. Выход по току определяли гравиметрически. Пористость медного покрытия определяли в соответствии с ГОСТ 9.302–88.

Время катодного импульса варьировалось в интервале 5–100 мс, время паузы – 2–10 мс.

На рис. 1 приведены катодные поляризационные кривые на электродах из меди, стали и чугуна в исследуемом электролите.

По данным поляризационных измерений катодный процесс на стали наблюдается при значительно большей катодной поляризации в сравнении с медью. Это связано с тем, что первичное

осаждение металла на чужеродную основу требует больших затрат энергии, и как следствие, увеличивается катодное перенапряжение. По мере покрытия стальной подложки медью энергетическая неоднородность подложки и осаждаемого металла нивелируется и поляризация катода уменьшается.

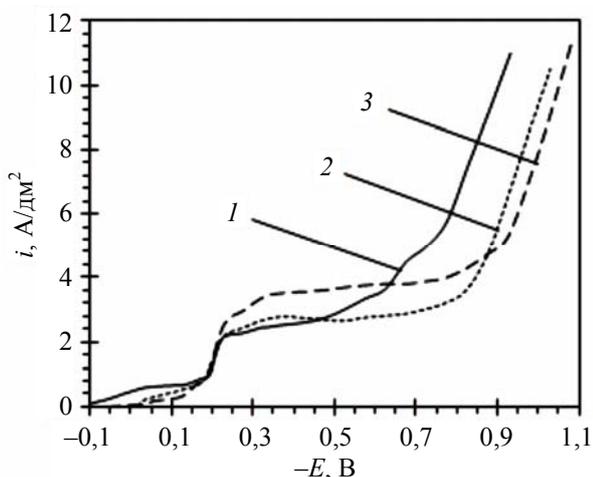


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые на катодах различной природы: 1 – медь; 2 – сталь; 3 – чугун

В области потенциалов от  $-0,3$  до  $-0,6$  В наблюдается площадка предельного тока величиной  $2,2-2,5$  А/дм<sup>2</sup>, что может быть обусловлено конечной скоростью разрушения комплексных ионов у поверхности электрода. Смещение потенциала катода в сторону более электроотрицательных значений приводит к росту плотности тока, что указывает на возможные изменения процесса разряда комплексных ионов меди и участие в катодном процессе частиц другой природы.

Материал электродов оказывает влияние на их поляризационные характеристики только в начальный момент времени, когда поверхность еще не покрылась медью. Однако начальные стадии формирования медного покрытия чрезвычайно важны, поскольку они влияют на сцепление с поверхностью и морфологию медного покрытия.

На рис. 2 представлены поляризационные кривые, характеризующие кинетику анодного растворения железа в электролите без сульфата меди, и катодные поляризационные кривые в электролите того же состава, содержащем сульфат меди.

Анодные кривые железа в комплексных электролитах, в отличие от кислых, имеют область пассивации, что в сочетании с кривыми катодной поляризации и обуславливает адгезию покрытий. Катодная и анодная поляризационные кривые пересекаются в области перепассивации, чему соответствует низкий ток контактного обмена и хорошее сцепление покрытия с основой.

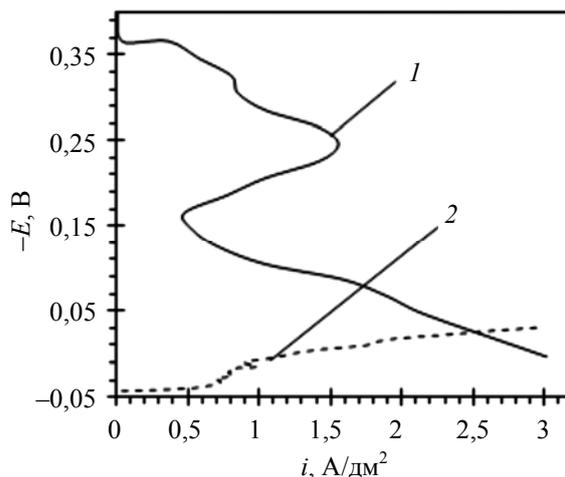


Рис. 2. Кривые анодной (1) и катодной (2) поляризации образца Ст3

Результаты измерений в ячейке Хулла позволили выявить изменение диапазона рабочей плотности тока при различных соотношениях длительности импульса и паузы (таблица).

#### Результаты измерений в ячейке Хулла

$\tau_k$ , мс	$\tau_n$ , мс	$i_{\text{раб}}$ , А/дм <sup>2</sup>
5	2	1,0–3,5
	5	1,2–5,1
	10	2,0–10,2
10	2	1,7–2,9
	5	1,3–3,9
	10	2,0–6,0
20	2	1,3–3,9
	5	2,0–4,5
	10	3,3–7,0
50	2	2,0–3,9
	5	2,4–3,9
	10	1,7–3,9
100	2	2,0–3,9
	5	1,7–3,9
	10	1,7–4,5

В стационарном режиме этот диапазон составил  $1,0-2,3$  А/дм<sup>2</sup>.

Как видно из таблицы, максимальная плотность тока достигается при  $\tau_k = 5$  мс и  $\tau_n = 10$  мс. Верхний предел плотности тока увеличился в 3 раза, а также значительно расширился диапазон рабочих плотностей тока.

При определении выхода по току и пористости осаждение в стационарном режиме проводилось при плотности тока  $2$  А/дм<sup>2</sup>. При осаждении в импульсном режиме эффективная плотность тока имела значение  $2$  А/дм<sup>2</sup>.

Из рис. 3 видно, что наибольшее значение выхода по току меди соответствует длительности паузы в 2 мс. Также явно заметно, что максимальные значения выхода по току достигаются

ются при соотношении  $\tau_k : \tau_{п} = 1 : 2$ . Выход по току при осаждении меди в стационарном режиме имеет значение 80,91%.

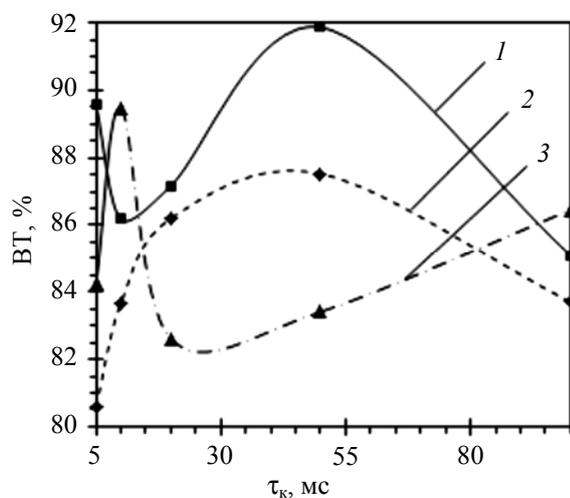


Рис. 3. Зависимость выхода по току меди от длительности импульса при следующих значениях длительности паузы: 1 – 2 мс; 2 – 5 мс; 3 – 10 мс

На рис. 4 представлена зависимость пористости покрытий от длительности импульса.

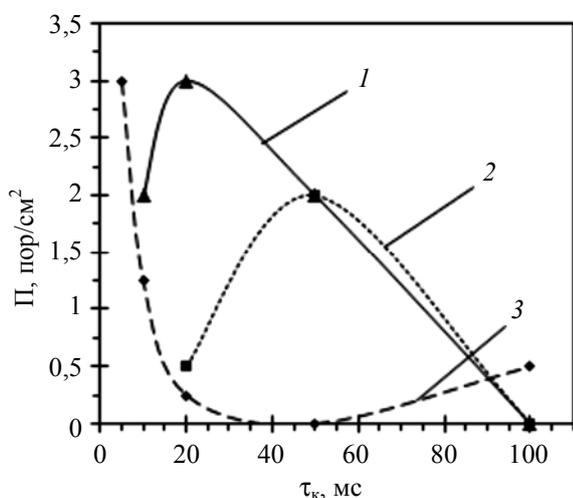


Рис. 4. Зависимость пористости покрытий от длительности импульса при следующих значениях длительности паузы: 1 – 2 мс; 2 – 5 мс; 3 – 10 мс

Как видно из рис. 4, покрытия с минимальной пористостью осаждаются при следующих

значениях длительности импульса и паузы соответственно: 50 : 10, 100 : 2, 100 : 5, 100 : 10.

При использовании импульсного электролиза получают компактные блестящие мелкокристаллические покрытия. По сравнению с покрытиями, полученными в стационарном токовом режиме, данные покрытия имеют меньшие размеры зерен металла.

**Заключение.** Таким образом, в результате исследований установлено, что применение импульсного электролиза при осаждении меди позволяет значительно увеличить рабочую плотность тока. При значениях длительности импульса 5 мс и длительности паузы 10 мс рабочая плотность тока может быть увеличена в 3 раза, что существенно интенсифицирует процесс осаждения меди. А также при оптимальном соотношении времени импульса и паузы является возможным улучшение качества полученных покрытий и их свойств. В частности, увеличение выхода по току и уменьшение пористости покрытий, полученных при любых соотношениях длительности импульса и паузы, в сравнении с их свойствами при стационарных токовых нагрузках.

#### Литература

1. Электрохимическое осаждение меди на стали из раствора диацито-1,3-пропилендиамин- $N,N'$ -диацетато- $N,N'$ -дипропеонотокрупрата(II) / М. Спасович [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80, вып. 4. – С. 579–583.
2. Хмелев, А. В. Зависимость структуры и физико-механических свойств медных покрытий от токовых режимов электролиза / А. В. Хмелев, Е. А. Федорова, Л. В. Головушкина // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2011. – Т. 7, № 8. – С. 33–37.
3. Поляк, Ю. В. Применение нестационарных токовых режимов в производстве печатных плат / Ю. В. Поляк. – Киев: Знание, 1986. – 20 с.
4. Шалимов, Ю. Н. Особенности эффектов тепловыделения в условиях импульсного электролиза / Ю. Н. Шалимов, Е. Л. Харченко, В. В. Пешков // Технология машиностроения. – 2008. – № 2. – С. 60–66.
5. Озеров, А. М. Нестационарный электролиз / А. М. Озеров. – Волгоград: Нижне-Волжское книжное издательство, 1972. – 343 с.

Поступила 05.03.2012