

УДК 544.654.2:546.74

Е. В. МИХЕДОВА, А. А. ЧЕРНИК,  
И. М. ЖАРСКИЙ

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

*Белорусский государственный технологический университет,  
Минск, Беларусь*

Изучена кинетика катодных процессов электрохимического осаждения меди из цитратного электролита на стальную и чугунную основу. Установлено, что при осаждении меди на стальную основу перенапряжение в начальный момент времени на 100 мВ превышает значение при осаждении меди на медную подложку. На основе потенциостатических и потенциодинамических исследований выявлена природа лимитирующей стадии катодного процесса. Определены кинетические параметры катодного процесса (плотность тока обмена, коэффициенты  $a$  и  $b$  уравнения Тафеля, кажущиеся коэффициенты переноса).

The kinetics of cathodic processes at the electrochemical copper deposition from citrate electrolyte on a steel substrate has been investigated. It was found, that overpotential at the initial time of copper deposition on steel is 100 mV higher than in case of copper deposition on copper. On the basis of potentiostatic and potentiodynamic researches the nature of the limiting stage of the cathodic process has been determined. The kinetic parameters of the cathodic process (exchange current density, the coefficients  $a$  and  $b$  in the Tafel equation, apparent coefficients of transfer) have been determined.

*Ключевые слова:* потенциостатические и потенциодинамические исследования, электрохимическое осаждение меди, цитратный электролит.

*Key words:* potentiostatic and potentiodynamic researches, electrochemical copper deposition, citrate electrolyte.

Медные покрытия применяются в качестве подслоя при нанесении многослойных защитно-декоративных и функциональных покрытий, для защиты стальных деталей при цементации, азотировании, борировании и других диффузионных процессах, для обеспечения адгезии фрикционных композиций со стальной основой дисков сцепления автотракторной техники [1, 2]. Мелкокристаллическая структура, отсутствие пор и хорошая адгезия с поверхностью основы являются важными параметрами для таких покрытий.

Качество электрохимически осажденных медных покрытий на стали определяется температурой, составом раствора, плотностью электрического тока и разностью равновесного потенциала медного электрода  $E_1$  и стационарного

потенциала стального электрода  $E_2$ . При разности потенциалов  $E_1 - E_2 > 0,5$  В наблюдается быстрая цементация, что приводит к возникновению губчатых осадков меди 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. Если в электролите разность потенциалов  $E_1 - E_2 < 0,1$  В, то цементации практически не наблюдается, и при соответствующей плотности тока электрохимическим путем можно получить на стали гладкие однородные медные покрытия с хорошей адгезией.

Несмотря на обилие литературных сведений об электролитах меднения, проблема непосредственного меднения углеродистых сталей и чугуна не решена. Из цианистых электролитов на стали осаждаются медные покрытия высокого качества. Однако работа с цианистыми электролитами сопряжена с рядом трудностей, прежде всего обусловленных их экологической опасностью [3].

Основная проблема применения бесцианистых электролитов сопряжена с цементацией меди и отсутствием хорошей адгезии к подложке. Традиционные пути решения указанной проблемы – модифицирование кислых растворов ингибиторами контактного обмена или подбор лигандов, обеспечивающих связывание ионов меди в прочные и лабильные комплексные соединения в щелочных электролитах.

Комплексные электролиты меднения также имеют ряд недостатков. Электролиты с неорганическими лигандами обеспечивают низкую скорость осаждения меди, в процессе эксплуатации происходит пассивация поверхности электродов, что приводит к разрыхлению и пористости покрытия. Более скоростные электролиты с органическими лигандами, позволяющие получать качественные покрытия, содержат этилендиамин, полиэтиленполиамин и тому подобные дорогие и токсичные компоненты [4].

В связи с этим актуальным является проведение исследований по выбору и исследованию комплексных электролитов для процессов скоростного электрохимического нанесения меди на рабочую поверхность стальных изделий и изучению кинетических особенностей и механизмов катодных процессов, определению лимитирующих стадий.

Цитратный электролит меднения представляется достаточно перспективным. Это обусловлено тем, что цитрат-ионы образуют с медью прочный комплекс ( $K_{\text{нест}} = 6,2 \cdot 10^{-16}$ ), что предотвращает цементацию меди на поверхности стали и чугуна. Однако кинетика процесса осаждения меди из цитратного электролита изучена недостаточно [4–7].

Целью данной работы было изучение кинетики катодных процессов на разных стадиях электрохимического осаждения меди из цитратного электролита на стальную и чугунную основу с применением электрохимических методов исследования, поскольку особенности кинетики в большинстве случаев определяют технологические параметры электроосаждения, структуру и функциональные свойства покрытий [8].

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование проводили в электролите, моль/дм<sup>3</sup>: соль меди (в пересчете на Cu<sup>2+</sup>) – 0,4÷0,6; лимонная кислота – 0,25÷0,4; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 1÷1,5; NaCl – 0,3÷0,4; pH 7,5–8,5. В качестве материала электродов для поляризационных измерений использовали: медь марки М0, сталь марки Сталь 3, площадь поверхности электродов составляла 1 см<sup>2</sup>. Предварительную подготовку поверхности стальных и чугунных образцов проводили в растворе химического обезжиривания состава, г/дм<sup>3</sup>: NaOH – 10, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – 30, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 20, с последующим травлением в растворе HCl (1 : 1). В качестве вспомогательного электрода использовали медную пластину марки М0. Поляризационные измерения проводили на потенциостате IPC-Pro M в стандартной трехэлектродной ячейке ЯСЭ-2. В качестве электрода сравнения применяли насыщенный хлорсеребряный электрод. Все потенциалы, представленные в статье, пересчитаны в шкалу стандартного водородного электрода. Диапазон рабочих плотностей тока определяли с помощью угловой ячейки Хулла объемом 250 см<sup>3</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным потенциостатических поляризационных измерений (рис. 1) поляризация катодного процесса на стальном электроде в начальный момент на 100 мВ больше, чем на медном. Это обусловлено повышенными энергетическими затратами при осаждении меди на чужеродную основу в случае стали и чугуна, в сравнении с основой из меди. При этом на всех поляризационных кривых предельный диффузионный ток имеет приблизительно равное значение и составляет 0,023–0,025 А/см<sup>2</sup>.

Как следует из рис. 1, 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.

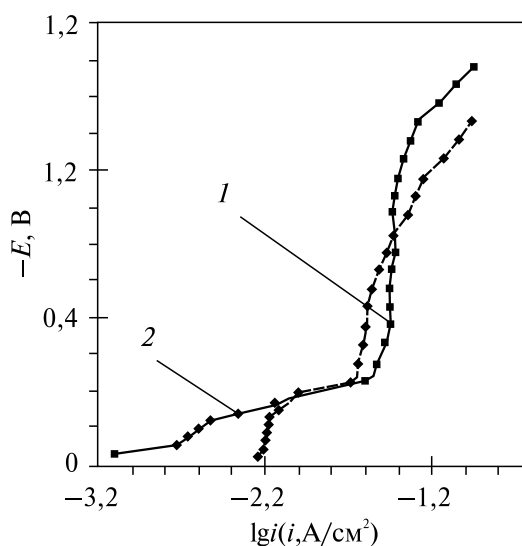


Рис. 1. Статические катодные поляризационные кривые в полулогарифмических координатах на катодах различной природы:  
1 – медь; 2 – сталь

На рис. 2 представлены потенциодинамические поляризационные кривые стального электрода при разных скоростях развертки потенциала. В области потенциалов катоднее  $-0,35$  В на поляризационной кривой наблюдается пик тока. По мере увеличения скорости развертки потенциала пик смещается в область более электроотрицательных значений потенциала и увеличивается по амплитуде.

Смещение потенциала в катодную сторону до  $-0,1$  В приводит к незначительному повышению плотности тока. Это может быть связано с преимущественным разрядом недостаточно устойчивых аммиакатных комплексов меди. Ввиду их небольшого количества в электролите медные покрытия могут получаться несплошными и плохого качества, что было подтверждено данными анализа в ячейке Хулла.

Сдвиг в область потенциалов катоднее  $-0,15$  В приводит к появлению пика тока, который увеличивается с ростом скорости развертки потенциала. Появление данного пика связано с разрядом прочных цитратных комплексов меди. Значительная катодная поляризация приводит к осаждению гладких, блестящих осадков меди с мелкокристаллической структурой (рис. 3, а).

Дальнейшее повышение потенциала приводит к обеднению электролита у поверхности электрода комплексными ионами меди, протеканию процесса в диффузионной области и последующему разряду молекул воды с образованием водорода. Поэтому в области потенциалов катоднее  $-0,4$  В осаждаются шероховатые с подгаром покрытия (рис. 3, б).

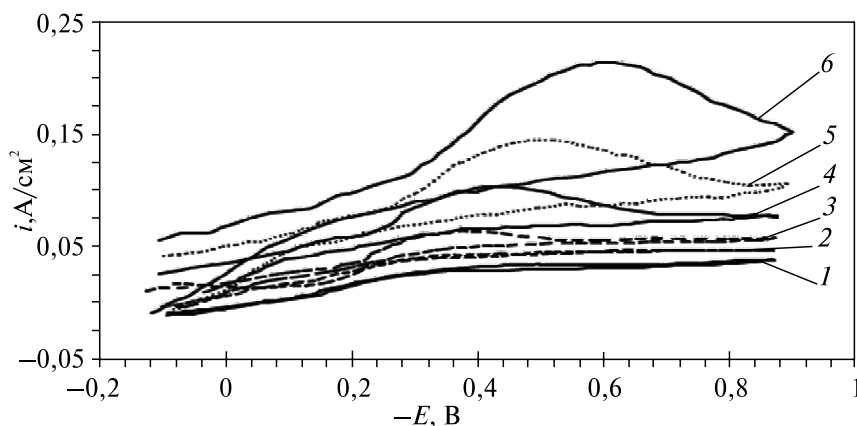


Рис. 2. Циклические хроновольтаперометрические катодные кривые стального электрода при следующих скоростях развертки потенциала (v), мВ/с:

1 — 5; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 50; 5 — 100; 6 — 200

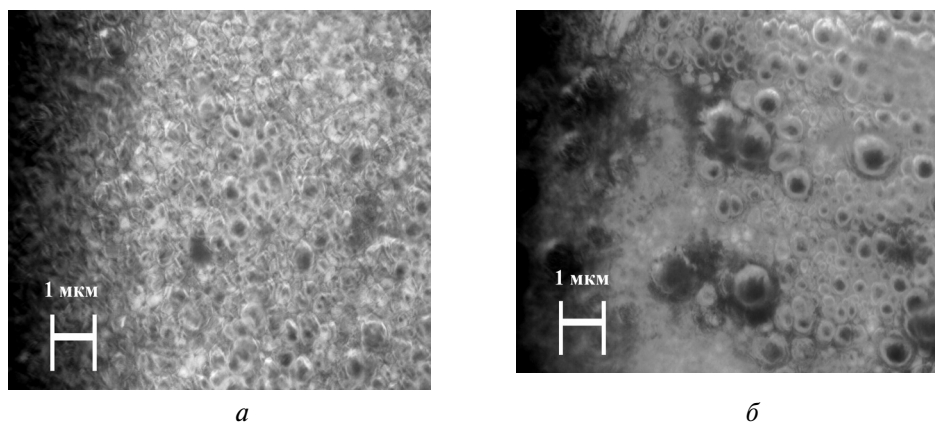


Рис. 3. Микрофотографии медных покрытий:  
а – область потенциалов – (0,15±0,4) В;  
б – область потенциалов катоднее –0,4 В

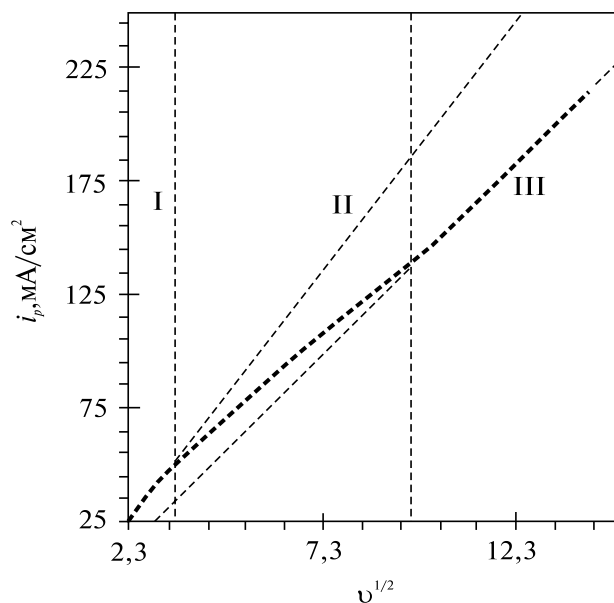


Рис. 4. Зависимость тока пика от корня квадратного  
из скорости развертки потенциала

Как видно из рис. 4, при малых скоростях развертки потенциала наблюдается линейная зависимость между током пика и корнем квадратным из скорости развертки, что соответствует уравнению Рендлса – Шевчика [9]:

$$i_p = 2,72 \cdot 10^5 n^{3/2} D^{1/2} S \cdot v^{1/2} C^0,$$

где  $n$  – число электронов, принимающих участие в элементарном процессе;  $D$  – коэффициент диффузии восстанавливаемого вещества;  $S$  – площадь электрода;  $v$  – скорость развертки потенциала;  $C^0$  – концентрация деполяризатора в объеме раствора.

Зависимость тока пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала (см. рис. 4) позволяет сделать предположение об обратимости процесса и природе лимитирующей стадии.

В области I константа скорости электродного процесса не слишком велика и скорость переноса электронов превышает скорость массопереноса. Дальнейшее увеличение скорости развертки приводит к увеличению скорости переноса деполяризатора к электроду, что вызывает квазиобратимость электродного процесса; в таком случае скорость диффузионного переноса приближается к скорости переноса электронов (область II). В данной области ток пика перестает быть линейной функцией от корня квадратного из скорости развертки. Дальнейшее увеличение скорости развертки, которое ведет к повышению скорости массопереноса, преобразовывает квазиобратимый процесс в полностью необратимый. В таком случае скорость массопереноса значительно превышает скорость переноса электронов и в области III зависимость прямолинейна. Данная зависимость тока пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала (см. рис. 4) характерна для процессов с замедленной стадией переноса заряда в условиях линейной диффузии [9].

Несмотря на значительные различия поляризационных кривых для меди и стали в начальный момент времени (см. рис. 1), при катодной плотности тока  $2 \text{ А/дм}^2$  через  $1,5\text{--}2,0$  с после начала электролиза поверхность электрода покрывается монослоем меди, и дальнейшее осаждение происходит на подложку, покрытую медью. Следовательно, является важным изучение кинетики осаждения меди на медную подложку.

На рис. 5 представлены стационарные поляризационные кривые медного электрода в цитратном электролите. На данных кривых выделены линейные участки, соответствующие уравнению Тафеля [10]:

$$\eta = a + b \cdot \lg i,$$

где  $\eta$  – электрохимическое перенапряжение;  $a$  и  $b$  – коэффициенты уравнения Тафеля;  $i$  – плотность тока.

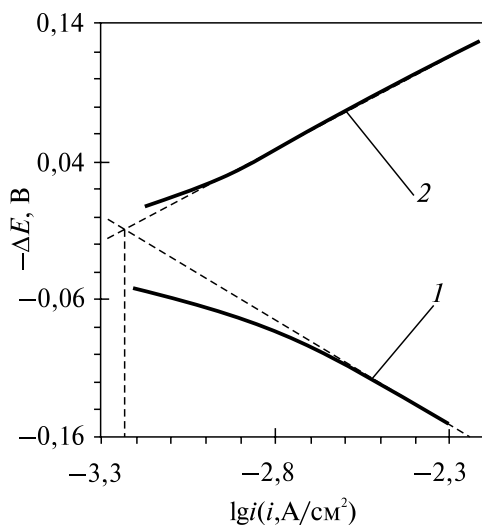


Рис. 5. Катодная (1) и анодная (2) поляризационные кривые медного электрода в тафелевских координатах

На основании полученных данных определены кинетические параметры процесса (плотность тока обмена, коэффициенты  $a$  и  $b$  уравнения Тафеля, кажущиеся коэффициенты переноса и сумма коэффициентов переноса), которые приведены в таблице.

Ток обмена для реакции  $\text{Cu}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cu}^0$  имеет достаточно высокое значение и соответствует литературным данным ( $n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup> [10]). Коэффициенты  $b$  для катодного и анодного процесса равны соответственно  $-0,152$  В и  $0,133$  В. Они превышают значение  $0,118$  В, характерное для лимитирующей стадии одноэлектродного процесса. Данный факт свидетельствует о том, что при протекании процесса имеют место диффузионные ограничения, связанные с разрушением отрицательно заряженного комплекса в приэлектродном слое.

#### Кинетические параметры электродных процессов

$i_0, \text{A/cm}^2$		$a, \text{В}$		$b, \text{В}$		$\alpha$	$1-\alpha$
1	2	1	2	1	2		
$5,12 \cdot 10^{-4}$	$6,63 \cdot 10^{-4}$	$-0,499$	$0,424$	$-0,152$	$0,133$	$0,20$	$0,22$

Кажущиеся коэффициенты переноса характеризуют долю энергии электрического поля двойного электрического слоя (ДЭС), действующую на прямую реакцию. Сумма кажущихся коэффициентов переноса катодной и анодной реакции составляет  $0,42$  и не тождественна числу переносимых электронов в электродной реакции, что дает основание предполагать, что электрохимический процесс протекает постадийно, а также свидетельствует о том, что значительная часть энергии электрического поля ДЭС затрачивается на разрушение комплексных ионов у поверхности электрода.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что процесс осаждения меди из цитратного электролита протекает в области смешанной кинетики и процесс разряда является необратимым. Влияние материала подложки сказывается до момента образования на ней монослоя меди. Кинетические исследования дали возможность определить диапазон потенциалов  $-(0,15 \div 0,4)$  В, позволяющий получать компактные медные покрытия.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Бельский М. А., Иванов А. Ф. Электроосаждение металлических покрытий : справочник. М. : Metallurgia, 1985.
2. Вайнер Я. В. Технология электрохимических покрытий. Л. : Машиностроение, 1972.

3. Шапник М. С. // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 9. С. 64–71.
4. Zheng Wen-zhi, Yu Xin-wei, Chen Yao // Material Protection. 2007. Vol. 40, № 8. P. 10–11.
5. Alvarez V., Gonzalez S., Arevalo A. // Electrochimica Acta. 1984. Vol. 29, № 9. P. 1186–1189.
6. Wu Wei-Gang, Yang Fang-Zu, Luo Ming-Hui [et al.] // Acta physica-chimica science. 2010. Vol. 26, № 10. P. 2625–2632.
7. Sanchez-Chacon A., Rade S., Matlosz M. // Electrochemistry in Molecular and Microscopic Dimensions: 53 Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Düsseldorf, 15–20 Sept., 2002: Book of Abstracts. 2002. P. 116.
8. Лошкарев Ю. М., Говорова Е. М. // Защита металлов. 1998. Т. 34, № 5. С. 451–468.
9. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М. : Мир, 1974.
10. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М. : Высш. шк., 1984.

Поступила в редакцию 07.04.2012.