

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 539.2:544.654.2.032.65

В. В. ДУДКИНА<sup>1\*</sup>

<sup>1\*</sup>Каф. «Фізика», Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна, 49010, Дніпропетровськ, Україна, ул. Лазаряна, 2, тел. +38 (067) 359 60 59, ел. пошта dudkina2@ukr.net

## АДГЕЗИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ НИКЕЛЕВЫХ И ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ С МЕДНОЙ ОСНОВОЙ, ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ВНЕШНЕЙ СТИМУЛЯЦИИ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

**Цель.** Исследование влияния лазерного излучения на прочность сцепления никелевых и цинковых покрытий с медной основой и изучение начальных стадий кристаллизации пленок никеля и цинка. **Методика.** Электроосаждение никелевых и цинковых пленок из стандартных сульфатных растворов электролитов осуществлялось на лазерно-электролитических установках, построенных на базе газоразрядного CO<sub>2</sub>-лазера и твердотельного рубинового лазера КВАНТ-12. Адгезионную прочность металлических покрытий с основой определяли качественно (методом нанесения сетки царапин и методом многократного изгиба) и количественно (путем вдавливания алмазной пирамиды в границу раздела «покрытие-основа» на боковом шлифе). Спектральный микроанализ элементного состава границы раздела «пленка-подложка» производился на РЕММА-102-02. **Результаты.** Применение лазерного облучения прикатодной области в процессе электроосаждения металлических покрытий способствует повышению прочности сцепления покрытий с основой. Результаты испытаний адгезионной прочности пленок и спектральный микроанализ элементного состава границы раздела «пленка-подложка» показали, что при лазерно-стимулированном электроосаждении имеет место диффузионное взаимодействие между элементами покрытия и поверхностью основного металла, в результате которого металл покрытия диффундирует в основной металл, образуя переходной диффузионный слой, способствующий повышению прочности сцепления покрытий с основой. **Научная новизна.** Установлено, что увеличение энергии ионов в двойном электрическом слое при взаимодействии с лазерным излучением влияет на величину катодного пресыщения на стадии кристаллизации, а, следовательно, на глубину проникновения ионов осаждаемого металла в основной металл, что приводит к возрастанию адгезионной прочности. **Практическая значимость.** На основании результатов исследования структуры и механических свойств никелевых и цинковых металлических пленок, полученных при лазерно-стимулированном режиме электроосаждения, установлена их связь с параметрами лазерного излучения. Применение лазерного излучения позволяет, в зависимости от режима электроосаждения (гальваностатического или потенциостатического), получать как равновесную структуру, так и наоборот, формировать более неравновесную структуру.

**Ключевые слова:** лазерно-стимулированное электроосаждение; адгезионная прочность; твердый раствор; микрорентгеноспектральный анализ; энергия ионов

### Введение

В настоящее время проблема повышения прочности и коррозионной стойкости, улучшения защитно-декоративных свойств материалов остается актуальной. Одним из способов решения этой проблемы является нанесение на поверхность материалов металлических пленок. Развитие микроэлектроники ведет к необходимости разработки новых и улучшенных процессов производства тонкопленочных материалов с необходимым комплексом физических свойств и улучшению существующих. Процесс электроосаждения, стимулированный лазерным излучением с целью ускорения процесса элект-

рометаллизации, является предметом повышенного интереса индустрии модификации металлических покрытий [8, 15]. В процессе производства микроэлектронных устройств существующие процессы создания сложных металлизированных структур требуют внедрения нескольких особенно сложных этапов по изготовлению масок, процесса фотолитографии и т.д. Это повышает сложность контроля над процессами и стоимость производства. Технология нанесения металлических покрытий с помощью лазера является весьма многообещающей, особенно в случае быстрого избирательного нанесения пленок [2, 4, 12].

## МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

Актуальність дослідження адгезійних властивостей електроосаджених покриттів заключається в тому, що міцність зчеплення є найважливішою експлуатаційною характеристикою покриттів. Особливо важливим є рівень адгезійної міцності в відповідних вузлах, де застосовуються локальні електролітичні покриття нікелю та цинку. В зв'язі з цим важливе значення набуває виявлення ступеня впливу лазерного випромінювання на адгезійну міцність електроосаджених покриттів.

На адгезійну міцність електроосаджених покриттів з підложкою значительне впливає перехідний шар між підложкою та плівкою, структура якого повністю визначається початковими стадіями кристалізації. Самі початкові стадії електрокристалізації впливають на формування текстури, розмір кристалітів, кількість дефектів, а, відповідно, і на механічні властивості електроосаджених плівок [6, 7].

При електрокристалізації з більшими перенапруженнями на катоді спостерігається механізм прямого встраювання, при якому кожен адсорбований на підложку атом осадимого металу є центром росту нової фази [13], крім того, ад-атом може дифундувати в підложку [14], тем самим утворюючи, наприклад, дифузійний шар, що складається з атомів підложки та атомів кристалізованого на підложку металу.

#### Ціль та завдання дослідження

Ціль роботи заключалася в дослідженні впливу лазерного випромінювання на міцність зчеплення нікелевих та цинкових покриттів з мідною основою.

Поставлена ціль досягалася шляхом рішення наступних завдань:

- визначення оптимальних умов лазерно-стимульованого електроосадження металічних плівок Ni та Zn;
- дослідження адгезійної міцності нікелевих та цинкових покриттів з мідною основою;
- дослідження початкових стадій кристалізації плівок нікелю та цинку.

#### Матеріали та методика

Електроосадження нікелевих та цинкових плівок із стандартних сульфатних розчинів електролітів здійснювалося на лазерно-

електролітичних установках, побудованих на базі газорозрядного CO<sub>2</sub>-лазера та твердотілого рубінового лазера КВАНТ-12. Електроосадження покриттів проводили при зовнішньому впливі випромінюваннями газорозрядного CO<sub>2</sub>-лазера, генеруючого в неперервному режимі на довжину хвилі рівної 10,6 мкм при потужності лазерного випромінювання 25 Вт, та твердотілого рубінового лазера КВАНТ-12, випромінюючого в імпульсно-періодическому режимі на довжину хвилі рівної 694 нм при інтенсивності  $70 \cdot 10^7$  Вт/м<sup>2</sup>.

Адгезійну міцність нікелевих та цинкових покриттів з мідною основою визначали якісно: 1) методом нанесення сітки царапин за ГОСТ 16875-71; 2) методом багаторазового вигину за ГОСТ 9.302-88.

Для отримання кількісної оцінки міцності зчеплення покриттів з основою зразки були піддані випробуванню шляхом вдавлювання алмазної піраміди в межу розділу «покриття-основа» на бічному шліфі [10].

Результати випробувань адгезійної міцності описаними методами усереднювали за п'ять зразків.

Спектральний мікроаналіз елементного складу межі розділу «плівка-підложка» виконувався в десяти точках поверхні торцевого шліфу (через 1 мкм) на РЕММА-102-02 з розрешальною здатністю 5 нм.

Катодне перенапруження визначали за потенціодинамічних вольтамперних кривих, отриманих за допомогою потенціостата П-5827 М. Вимірювання виконували в електрохімічній ячейці ЯСЭ-2. Електрохімічний контакт між досліджуваною електродомом та електродомом порівняння здійснювали через капіляр Луггіна. Значення електродного потенціалу фіксували відносно насиченого хлорсріб'яного електрода типу ЭВЛ-1МХ.

#### Результати та обговорення

В роботах [1, 3] зазначено, що безпосередньо після нікелювання покриття малопластичні та слабо зчеплені з основою. Нагрів нікелюваних деталей в діапазоні температур 200...400<sup>0</sup> призводить до певного зниження хрупкості покриттів та покращенню їх адгезії.

## МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

Известны способы термической обработки деталей с гальваническими никелевыми покрытиями, включающие многоступенчатый нагрев деталей до заданной температуры [5], а также способ, включающий предварительную термообработку заготовки с последующим охлаждением, электроосаждение никелевого гальванического покрытия и диффузионный отжиг изделий с покрытием их в вакууме [9]. Однако указанные способы получения прочносцепленных гальванических покрытий не обеспечивает сохранение внешнего вида никелевых покрытий.

Результаты проведенных исследований влияния лазерного излучения на структуру и свойства никелевых и цинковых покрытий свидетельствуют о возможности повышения адгезии электроосажденных покрытий с медной основой.

Испытания сцепляемости никелевых и цинковых покрытий толщиной 15...20 мкм путем перегибания образцов на  $180^\circ$  (до излома) показали, что на образцах, электроосажденных при постоянном токе и температуре раствора электролита 293 К, покрытия отслаивались вдоль всей линии излома. При повышении температуры водных растворов электролитов никелирования и цинковая соответственно на 58 К и 63 К на образцах покрытие отслаивалось на 50...60 % длины линии излома. На образцах, электроосажденных при лазерном облучении, покрытия не растрескиваются и не отслаиваются при изгибе медной основы до излома. Результаты определения адгезионной прочности пленок приведены в табл. 1. Показателем, характеризующим адгезию пленок, является число циклов изгиба.

Измерения прочности сцепления покрытий с основой методом нанесения сетки царапин подтверждают малую прочность сцепления покрытий с основой, электроосажденных при температуре 293 К, и повышение адгезионной прочности пленок, электроосажденных при лазерном облучении. Так, при нанесении на покрытия, электроосажденные при температуре 293 К, сетки перекрещивающихся рисок, покрытия вспучиваются и отслаиваются от основы. Увеличение температуры водных растворов электролитов никелирования и цинкования соответственно на 58 К и 63 К повышает адгезию

электроосажденных покрытий с основой: отслаивание в местах пересечения рисок происходит менее интенсивно, чем в предыдущем случае. Испытания покрытий, электроосажденных при лазерном облучении, показали, что покрытия царапаются, но отслаивания в местах пересечения рисок нет.

Таблица 1

**Зависимость адгезионной прочности пленок от режима электроосаждения**

| Режим осаждения         | Температура раствора, К | Число циклов изгиба |
|-------------------------|-------------------------|---------------------|
|                         | Ni; Zn                  |                     |
| постоянный ток          | 293; 293                | 2,5; 3              |
| постоянный ток          | 351; 356                | 5; 6                |
| лазерно-стимулированный | 351; 356                | 8; 8                |

Из результатов испытания на адгезию путем вдавливания алмазной пирамиды в границу раздела «покрытие-основа» на боковом шлифе следует, что при переходе от режима осаждения на постоянном токе к ЛСЭО значение адгезионной прочности пленок никеля и цинка увеличивается соответственно от 300 МПа до 620 МПа и от 230 МПа до 400 МПа.

Таким образом, применение лазерного облучения прикатодной области в процессе электроосаждения металлических покрытий способствует повышению прочности сцепления покрытий с основой. Результаты испытаний адгезионной прочности пленок дают основания предположить, что при ЛСЭО имеет место диффузионное взаимодействие между элементами покрытия и поверхностью основного металла. В результате такого взаимодействия никель, в одном случае, или цинк, в другом случае, диффундирует в основной металл, образуя переходной диффузионный слой, способствующий повышению прочности сцепления покрытий с основой. С целью проверки этого предположения был проведен микрорентгеноспектральный анализ переходной области «пленка-подложка» (рис. 1).

На рис. 2 приведены результаты микрорентгеноспектрального анализа, проведенного в точке на границе переходной области «пленка-подложка».

Результаты исследования содержания никеля и цинка в переходной области «пленка-подложка» и глубина проникновения элементов

## МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

покрытия в основной материал (медь) представлены на рис. 3 и 4.

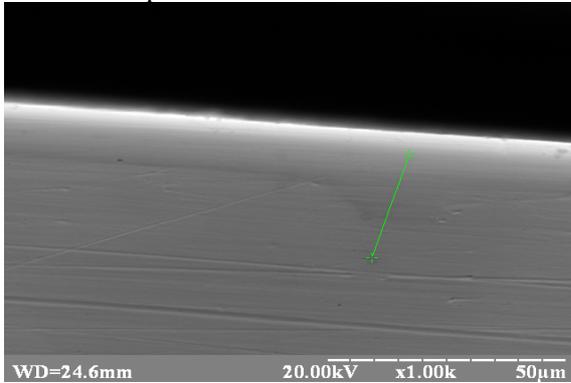


Рис. 1 Сканирование переходной области пленка-подложка

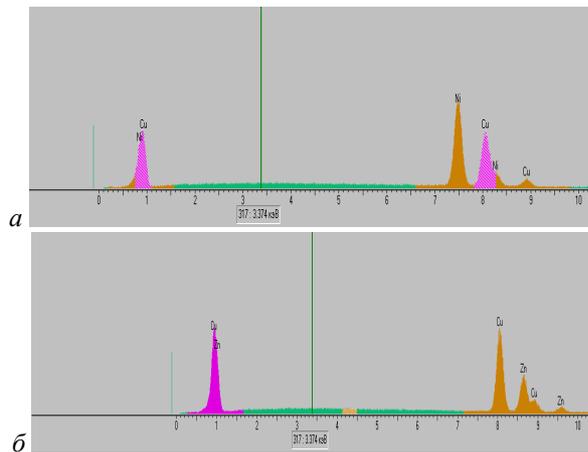


Рис. 2 Кривые распределения интенсивности характеристического излучения при определении концентрации: а) Ni в Cu; б) Zn в Cu

Из анализа зависимостей концентрации диффундирующего элемента от глубины проникновения (рис. 3 и 4) следует, что при увеличении температуры водных растворов электролитов глубина проникновения осаждаемого металла в основной металл увеличивается незначительно в сравнении с лазерно-стимулированным режимом электроосаждения.

На формирование структуры в пленках никеля и цинка, полученных при лазерно-стимулированном электроосаждении, наряду с температурным фактором, значительное влияние оказывает действие лазерного излучения на стадии разряда ионов металла, что способствует образованию более крупнокристаллических структур при гальваностатическом режиме

электроосаждения. Это связано с уменьшением общего катодного перенапряжения от 0,62 В до 0,14 В для никеля и от 0,18 В до 0,04 В для цинка и увеличение ВТМ соответственно от 63 до 86 % и от 88 до 95 %. При этом формируется более крупнокристаллическое покрытие. При переходе от режима электроосаждения с помощью постоянного тока без лазерного облучения к ЛСЭО при постоянном значении плотности тока размер кристаллитов увеличивается от 3,34 мкм до 10,40 мкм для никеля и от 4,20 мкм до 13,55 мкм для цинка.

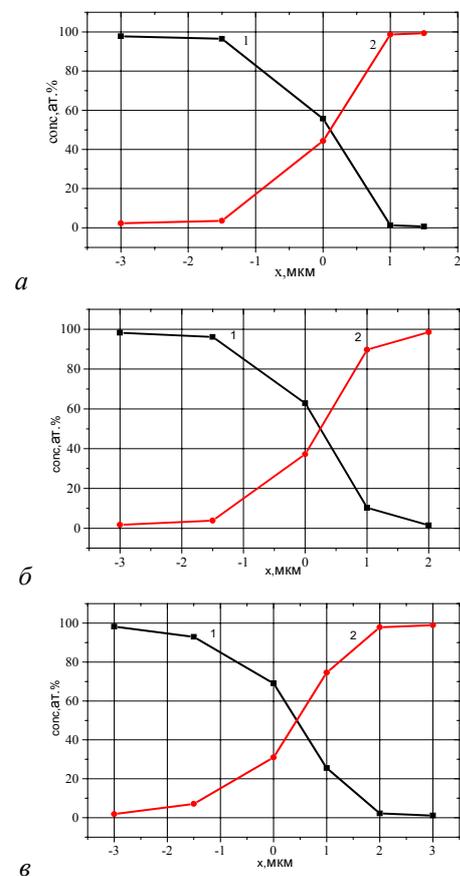


Рис. 3 Зависимость концентрации диффундирующего (1 – Ni) и основного (2 – Cu) металлов от глубины проникновения. Режим осаждения: постоянный ток: а)  $T=293$  К; б)  $T=351$  К; в) лазерно-стимулированный

Отличительной особенностью процесса электроосаждения при потенциостатическом ЛСЭО является большая неравновесность в стадии кристаллизации и в процессе роста пленок никеля, что связано с увеличением общего катодного перенапряжения от 0,62 В до 0,67 В

## МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

по сравнению с режимом электроосаждения с помощью постоянного тока без лазерного облучения. При потенциостатическом ЛСЭО пленок никеля размер кристаллитов уменьшается от 6,90 мкм до 3,10 мкм.

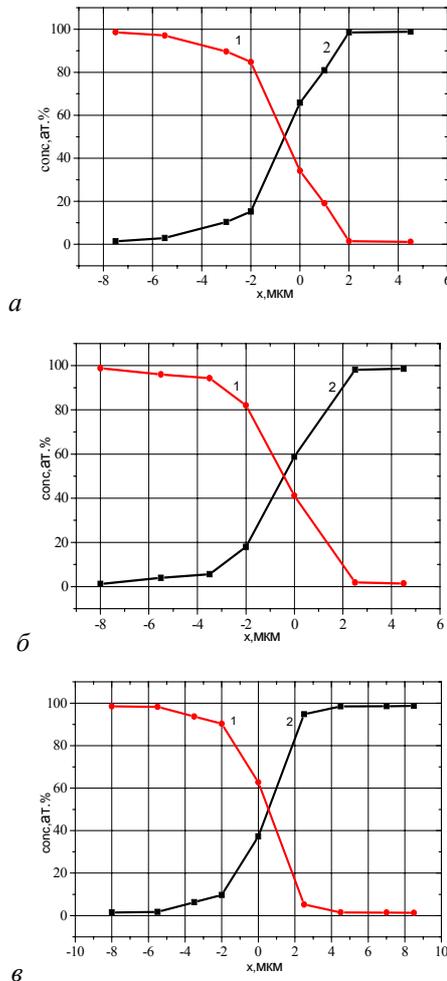


Рис. 4 Зависимость концентрации диффундирующего (1 – Zn) и основного (2 – Cu) металлов от глубины проникновения.

Режим осаждения: постоянный ток:  
а)  $T=293$  К; б)  $T=356$  К; в) лазерно-стимулированный

С целью определения влияния лазерного излучения на процесс образования новой фазы рассмотрено действие лазерного излучения на стадии разряда ионов металлов. Для этого были получены потенциостатические зависимости (рис. 5, 6), которые описываются уравнением замедленного разряда [11]:

$$j = j_0 \cdot \exp\left[-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right], \quad (1)$$

где  $\alpha$  – коэффициент переноса,  $\eta$  – катодное перенапряжение,  $j_0$  – плотность тока обмена,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $z$  – заряд ионов,  $F$  – постоянная Фарадея,  $T$  – абсолютная температура.

Под действием внешнего электрического поля положительные ионы металла в водном растворе электролита движутся к катоду. Полная энергия разряжающихся ионов металлов может быть определена из выражения [6]:

$$W_i = -\alpha z F (E - E_0), \quad (2)$$

где  $E$  – текущее значение потенциала,  $E_0$  – равновесное значение потенциала (для Ni –  $E_0 = -0,45$  В, Zn –  $E_0 = -0,96$  В относительно хлорсеребряного электрода).

Исходя из данных потенциостатических зависимостей (рис. 5 и 6) по формуле (2) была оценена полная энергия ионов металлов (табл. 2).

Из сравнения результатов расчетов (табл. 2) следует, что для перехода иона из раствора электролита на поверхность катода с образованием кристаллического зародыша необходима энергия, которая может быть рассчитана следующим образом:

$$W_i = W_e + W_T + \Delta W, \quad (3)$$

где  $W_e$  – энергия электрического поля,  $W_T$  – тепловая энергия,  $\Delta W$  – дополнительная энергия, которая связана с действием лазерного излучения на ионы металлов в двойном электрическом слое.

Из табл. 2 видно, что дополнительная энергия, которая передана ионам металлов в двойном электрическом слое, сравнима с энергией кванта лазерного излучения. Это говорит о том, что при лазерно-стимулированном процессе электроосаждения факторами, влияющими на процесс образования катодного покрытия, являются: электрическое поле, тепловое и нетепловое действие лазерного излучения на стадии разряда ионов металла. Действие лазерного излучения в приповерхностной области катода, направленное на увеличение скорости электроосаждения, позволяет снять торможение стадии электрохимического процесса – разряда ионов металла и способствует увеличению энергии ионов металла на 11,2 кДж/моль (0,116 эВ/ион) и 18,3 кДж/моль (0,19 эВ/ион) соответственно для никеля и цинка.

## МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

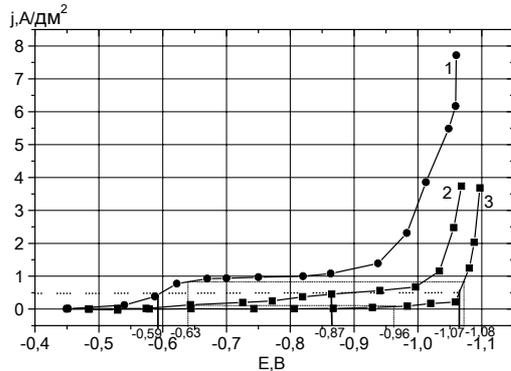


Рис. 5 Вольт-амперные зависимости, полученные в сульфатном электролите никелирования:  
1 - при лазерно-стимулированном режиме электроосаждения ( $\lambda=10,6$  мкм,  $\omega=3,2 \cdot 10^5$  Вт/м<sup>2</sup>), при постоянном токе: 2 - T=351 К, 3 - T=293 К

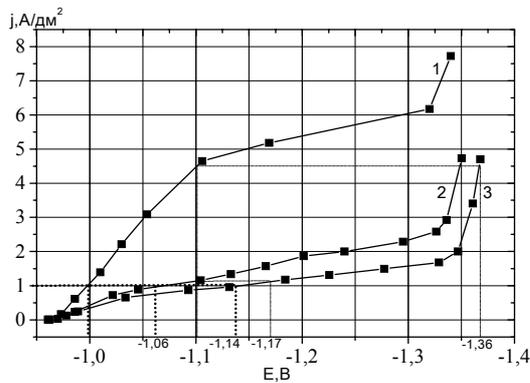


Рис. 6 Вольт-амперные зависимости, полученные в сульфатном электролите цинкования:  
1 - при лазерно-стимулированном режиме электроосаждения ( $\lambda=694$  нм,  $\omega=70 \cdot 10^7$  Вт/м<sup>2</sup>), при постоянном токе: 2 - T=356 К, 3 - T=293 К

Таблица 2

**Энергия кванта лазерного излучения и составляющие энергии разряжающихся ионов металлов**

| Раствор электролита | $W_e$ ,<br>кДж/моль<br>(эВ/ион) | $W_T$ ,<br>кДж/моль<br>(эВ/ион) | $\Delta W$ ,<br>кДж/моль<br>(эВ/ион) | $W_\gamma$ ,<br>эВ |
|---------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------|
| никель              | 17,4<br>(0,18)                  | 32,2<br>(0,33)                  | 11,2<br>(0,116)                      | 0,117              |
| цинк                | 13,5<br>(0,14)                  | 6,7<br>(0,07)                   | 18,3<br>(0,19)                       | 1,79               |

Таким образом, при взаимодействии лазерного излучения с ионами, движущимися под действием внешнего электрического поля, в приповерхностной области катода происходит передача дополнительной энергии. Увеличение энергии ионов в двойном электрическом слое

позволяет снять торможения в стадии разряда. Это влияет на величину катодного пресыщения на стадии кристаллизации, а, следовательно, на кинетику процесса образования новой фазы. При лазерно-стимулированной электрокристаллизации в гальваностатических условиях значение общего катодного перенапряжения уменьшается, а в потенциостатических условиях увеличение плотности тока ведет к увеличению катодного перенапряжения (рис. 5, 6), при этом структура осаждаемого металла изменяется от равновесной крупнокристаллической до более неравновесной мелкокристаллической структуры.

Таким образом установлено, что увеличение энергии ионов в двойном электрическом слое при взаимодействии с лазерным излучением влияет на величину катодного пресыщения на стадии кристаллизации, а, следовательно, на глубину проникновения ионов осаждаемого металла в основной металл, что приводит к возрастанию адгезионной прочности.

#### Научная новизна и практическая значимость

Установлено, что увеличение энергии ионов в двойном электрическом слое при взаимодействии с лазерным излучением влияет на величину катодного пресыщения на стадии кристаллизации, а, следовательно, на глубину проникновения ионов осаждаемого металла в основной металл, что приводит к возрастанию адгезионной прочности.

На основании результатов исследования структуры и механических свойств никелевых и цинковых металлических пленок, полученных при лазерно-стимулированном режиме электроосаждения, установлено их связь с параметрами лазерного излучения. Применение лазерного излучения позволяет, в зависимости от режима электроосаждения (гальваностатического или потенциостатического), получать как равновесную структуру, так и наоборот, формировать более неравновесную структуру.

#### Выводы

Согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа при лазерно-стимулированном электроосаждении формирование твердого раствора никеля в меди и цинка в меди

## МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

имеет место в поверхностном слое подложки толщиной до 1 мкм и 2 мкм соответственно, что способствует повышению адгезионной прочности пленок.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Вишенков, С. А. Повышение надежности и долговечности деталей машин химическим никелированием / С. А. Вишенков, Е. В. Каспарова. – М. : Наука, 1963. – 207 с.
2. Дудкина, В. В. Локальное лазерно-стимулированное электроосаждение цинка / В. В. Дудкина, В. А. Заблудовский, Э. Ф. Штапенко // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Серія: Фізика. Радіоелектроніка. – Д. : ДНУ, 2009. – Т. 16. – № 2. – С. 154–160.
3. Зимон, А. Д. Адгезия пленок и покрытий / Зимон А. Д. – М. : Химия, 1979. – 352 с.
4. Дудкіна, В. В. Вплив лазерного випромінювання на процес електроосадження плівок нікелю / В. В. Дудкіна, В. О. Заблудовський, Е. П. Штапенко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12. – № 2. – С. 332–336.
5. Пат. 2051205 Россия, C25D5/34, C25D5/50. Способ получения прочносцепленных гальванических покрытий на металлах и сплавах / Ковенский И. М., Скифский С. В., Поветкин В. В. ; заявитель и патентообладатель Тюменский индустриальный инс-т. – № 2008133237/02 ; заявл. 02.03.1992 ; опубл. 27.12.1995, Бюл. № 8. – 2 с.
6. Костин, Н. А. Импульсный электролиз / Н. А. Костин, В. С. Кублановский, В. А. Заблудовский. – К. : Наук. думка, 1989. – 168 с.
7. Поветкин, В. В. Структура электролитических покрытий / В. В. Поветкин, И. М. Ковенский. – М. : Металлургия, 1989. – 135 с.
8. Серянов, Ю. В. Лазерно-стимулированное электроосаждение никеля на медь из сульфатного электролита / Ю. В. Серянов, М. В. Нестеренко // Защита металлов. – 1991. – № 3. – С. 853–855.
9. Пат. 2130091 Россия, C25D3/56, C25D5/18. Способ получения прочносцепленных покрытий на основе никеля на металлических деталях / Спиридонов Б. А., Шалимов Ю. Н. ; заявитель и патентообладатель Воронежский гос. техн. ун-т. – № 98107197/02 ; заявл. 17.04.1998, опубл. 10.05.1999, Бюл. № 11. – 2 с.
10. Тарасенко, Ю. П. Адгезионные свойства и структурные особенности плазменных покрытий на основе никеля / Ю. П. Тарасенко, С. В. Поздняков, В. Г. Лютцау // Фізика і хімія обробки матеріалів. – 1991. – Т. 4. – № 2. – С. 97–102.
11. Феттер, К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – М. : Химия, 1967. – 856 с.
12. Штапенко, Э. Ф. Лазерно-стимулированное электроосаждение никелевых пленок / Э. Ф. Штапенко, В. А. Заблудовский, В. В. Дудкина // Металлофизика и новейшие технологии. – 2007. – Т. 29. – № 3. – С. 317–323.
13. Bard, A. J. Electrochemical methods. Fundamentals and applications / A. J. Bard, L. R. Faulkner. – Hamilton : John Wiley, 2001. – 833 p.
14. Bockris, John O'M. Modern electrochemistry : in 2 volumes / John O'M Bockris, Amulya K. N. Reddy. – New York : Kluwer academic, 2002. – 769 p.
15. Puipe, J. Cl. Investigation of Laser-Enhanced Electroplating Mechanisms / J. Cl. Puipe, R. E. Acosta, R. J. Gutfeld // Journal of the Electrochemical Society – 1981. – Vol. 128. – № 12. – P. 2539–2545.
16. Friedrich, F. Untersuchungen zur laserunterstützten palladiumabscheidung / F. Friedrich, Ch. J. Raub // Galvanotechnik. – 1986. – Vol. 77. – № 11. – P. 2658–2674.

В. В. ДУДКІНА<sup>1\*</sup>

<sup>1\*</sup>Каф. «Фізика», Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна, 49010 Дніпропетровськ, Україна, вул. Лазаряна, 2, тел. +38 (067) 359 60 59, ел. пошта dudkina2@ukr.net

## АДГЕЗИЙНА МІЦНІСТЬ НІКЕЛЕВИХ ТА ЦИНКОВИХ ПОКРИТТІВ З МІДНОЮ ОСНОВОЮ, ЕЛЕКТРООСАДЖЕНИХ В УМОВАХ ЗОВНІШНЬОЇ СТИМУЛЯЦІЇ ЛАЗЕРНИМ ВИПРОМІНЮВАННЯМ

**Мета.** Дослідження впливу лазерного випромінювання на міцність зчеплення нікелевих і цинкових покриттів з мідною основою і вивчення початкових стадій кристалізації плівок нікелю та цинку. **Методика.** Електроосадження нікелевих і цинкових плівок із стандартних сульфатних розчинів електролітів здійснювалося на лазерно-електролітичних установках, побудованих на базі газорозрядного CO<sub>2</sub>-лазера і твердотілого

## МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

рубінового лазера КВАНТ-12. Адгезійну міцність металевих покриттів з основою визначали якісно (методом нанесення сітки подряпин і методом багаторазового вигину) і кількісно (шляхом вдавлення алмазної піраміди в межу розділу «покриття-основа» на бічному шліфі). Спектральний мікроаналіз елементного складу кордону розділу «плівка-підкладка» вироблявся на РЕММА-102-02. **Результати.** Застосування лазерного опромінення прикатодної області в процесі електроосадження металевих покриттів сприяє підвищенню міцності зчеплення покриттів з основою. Результати випробувань адгезійної міцності плівок і спектральний мікроаналіз елементного складу кордону розділу «плівка-підкладка» показали, що при лазерно-стимульованому електроосадженні має місце дифузійна взаємодія між елементами покриття і поверхнею основного металу, в результаті якої метал покриття дифундує в основний метал, утворюючи перехідний дифузійний шар, що сприяє підвищенню міцності зчеплення покриттів з основою. **Наукова новизна.** Встановлено, що збільшення енергії іонів у подвійному електричному шарі при взаємодії з лазерним випромінюванням впливає на величину катодного пересичення на стадії кристалізації, а, отже, на глибину проникнення іонів металу, які осідають в основний метал, що приводить до зростання адгезійної міцності. **Практична значимість.** На підставі результатів дослідження структури і механічних властивостей нікелевих і цинкових металевих плівок, отриманих при лазерно-стимульованому режимі електроосадження, встановлено їх зв'язок з параметрами лазерного випромінювання. Застосування лазерного випромінювання дозволяє, залежно від режиму електроосадження (гальваностатичного або потенціостатичного), отримувати як рівноважну структуру, так і навпаки, формувати більш нерівноважну структуру.

*Ключові слова:* лазерно-стимульоване електроосадження; адгезійна міцність; твердий розчин; мікрорентгеноспектральний аналіз; енергія іонів

V. V. DUDKINA<sup>1\*</sup>

<sup>1\*</sup>Dep. "Physics", Dnipropetrovsk National University of Railway Transport named after Academician V. Lazaryan, 49010, Dnepropetrovsk, Ukraine, Lazaryan Str., 2, tel. +38 (067) 359 60 59, e-mail dudkina2@ukr.net

## ADHESION STRENGTH OF NICKEL AND ZINC COATINGS WITH COPPER BASE ELECTROPLATED IN CONDITIONS OF EXTERNAL STIMULATION BY LASER IRRADIANCE

**Purpose.** The investigation of laser irradiance influence on the adhesion strength of nickel and zinc coatings with copper base and the research of initial stages of crystallization for nickel and zinc films. **Methodology.** Electrodeposition of nickel and zinc films from the standard sulphate electrolyte solutions was carried out on the laser-electrolytic installations, built on the basis of gas discharge CO<sub>2</sub>-laser and solid ruby laser KVANT-12. The adhesion strength of metal coatings with copper base are defined not only qualitatively using the method of meshing and by means of multiple bending, but also quantitatively by means of indentation of diamond pyramid into the border line between coating and base of the side section. Spectrum microanalysis of the element composition of the border line "film and base" is carried out using the electronic microscope REMMA-102-02. **Findings.** Laser irradiance application of the cathode region in the process of electroplating of metal coatings enables the adhesion strength improvement of coating with the base. Experimental results of adhesive strength of the films and the spectrum analysis of the element composition for the border line between film and base showed that during laser-assisted electroplating the diffusion interaction between coating elements and the base metal surface takes place. As a result of this interaction the coating metal diffuses into the base metal, forming transition diffused layer, which enhances the improvement of adhesion strength of the coatings with the base. **Originality.** It is found out that ion energy increase in the double electric layer during interaction with laser irradiance affects cathode supersaturation at the stage of crystallization. Hence, it also affects the penetration depth of electroplated material ions into the base metal, which leads to the adhesion strength enhancement. **Practical value.** On the basis of research results obtained during the laser-assisted electroplating of the structure and mechanical characteristics of nickel and zinc metal films, their connection with the laser irradiance parameters is found out. Laser irradiance application, depending on the electroplating mode (galvanostatic or potentiostatic) allows obtaining the equilibrium structure or, on the other hand, non-equilibrium structure.

*Keywords:* laser assisted electroplating; adhesion strength; solid solution; electron microprobe analysis; ion energy

## REFERENCES

1. Vishenkov S.A., Kasparova E.V. *Povysheniye nadezhnosti i dolgovechnosti detaley mashin khimicheskim nikelirovaniyem* [Improving the reliability and durability of machine parts by chemical nickel plating]. Moscow, Nauka Publ., 1963. 207 p.
2. Dudkina V.V., Zabludovskiy V.A., Shtapenko Ye.F. Lokalnoye lazerno-stimulirovannoye elektroosazhdeniye tsinka [Local laser-enhanced electroplating of zinc]. *Visnyk Dnipropetrovskoho universitetu. Seriya: Fizyka. Radioelektronika* [Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series: Physics. Radioelectronics], 2009, issue 16, pp. 154-160.
3. Zimon A.D. *Adgeziya plenok i pokrytiy* [The adhesion of films and coatings]. Moscow, Khimiya, 1979. 352 p.
4. Dudkina V.V., Zabludovskiy V.A., Shtapenko Ye.F. Vplyv lazernoho vyprominiuvannya na protses elektroosazhdeniia plivok nikeliu [Influence of laser radiation on the electroplating process of nickel films]. *Fizyka i khimiia tverdoho tila – Physics and Chemistry of Solid Bodies*, 2011, vol. 12, no. 2, pp. 332-336.
5. Kovenskiy I.M., Skifskiy S.V., Povetkin V.V. *Sposob polucheniya prochnostseplennykh galvanicheskikh pokrytiy na metallakh i splavakh* [Method of producing the tight platings on metals and alloys]. Patent RF, no. 2008133237/02, 1992.
6. Kostin N.A., Kublanovskiy V.S., Zabludovskiy V.A. *Impulsnyy elektroliz* [Pulse electrolysis]. Kyiv, Naukova dumka Publ., 1989. 168 p.
7. Povetkin V.V., Kovenskiy I.M. *Struktura elektroliticheskikh pokrytiy* [Electrolyte structure]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1989. 135 p.
8. Seryanov Yu.V., Nesterenko M.V. Lazerno-stimulirovannoye elektroosazhdeniye nikelya na med iz sulfatnogo elektrolita [Laser-enhanced electroplating of nickel on copper sulfate electrolyte]. *Zashchita metallov – Metals Protection*, 1991, no. 3, pp.853-855.
9. Spiridonov B.A., Shalimov Yu.N. *Sposob polucheniya prochnostseplennykh pokrytiy na osnove nikelya na metallicheskikh detalyakh* [Method of producing the tight coatings based on nickel metal parts]. Patent RF, no. 98107197/02, 1998.
10. Tarasenko Yu.P., Pozdnyakov S.V., Lyuttsau V.G. Adgezionnyye svoystva i strukturnyye osobennosti plazmennyykh pokrytiy na osnove nikelya [Adhesive Properties and Structural Features of Plasma Coverings on the Basis of Nickel]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov – Physics and Chemistry of Materials Processing*, 1991, vol. 4, no. 2, pp. 97-102.
11. Fetter K. *Elektrokhimicheskaya kinetika* [Electrochemical kinetics]. Moscow, Khimiya Publ., 1967. 856 p.
12. Shtapenko E.F., Zabludovskiy V.A., Dudkina V.V. Lazerno-stimulirovannoye elektroosazhdeniye nikelovykh plenok [Laser-Enhanced Electroplating of Nickel Films]. *Metallofizika i noveyshiye tekhnologii – Physics of metals and the latest technologies*, 2007, vol. 29, no. 3, pp. 317-323.
13. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*. Hamilton, John Wiley Publ., 2001. 833 p.
14. John O'M Bockris, Amulya K.N. Reddy. *Modern electrochemistry*. New York, Kluwer academic Publ., 2002. 769 p.
15. Puippe J.Cl., Acosta R.E., Gutfeld R.J. Investigation of Laser-Enhanced Electroplating Mechanisms. *Journal of the Electrochemical Society*, 1981, vol. 128, no. 12, pp. 2539-2545.
16. Friedrich F., Raub Ch.J. Untersuchungen zur laserunterstützten palladiumabscheidung. *Galvanotechnik*, 1986, vol. 77, no. 11, pp. 2658–2674.

Статья рекомендована к публикации д.т.н., проф. И. А. Вакуленко (Украина);  
д.физ.-мат.н., проф. В. В. Клименко (Украина)

Надійшла до редколегії 25.02.2013

Прийнята до друку 09.04.2013