

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)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ НА СТАЛЬНУЮ ОСНОВУ

Исследован процесс электрохимического осаждения меди на стальную основу из аммиакатного и этилендиаминового электролитов. Изучена кинетика процессов, протекающих на различных катодных подложках. Определены свойства полученных покрытий в зависимости от технологических параметров. Проведена сравнительная характеристика аммиакатного и этилендиаминового электролитов меднения

Process of electrochemical deposition of copper on a steel substrate from ammonia and ethylenediamine electrolytes is investigated. It is studied kinetic of the processes proceeding on various cathodic substrates. Properties of the received coatings depending on technological parameters are defined. The comparative characteristic ammonia and ethylenediamine electrolytes coppering is spent.

Введение. Медные покрытия нашли широкое распространение в технике: для придания поверхности определенного вида, а также ряда функциональных свойств – электропроводности, защиты от коррозии и от цементации участков стальных изделий, обеспечения адгезии фрикционных композиций со стальной основой дисков сцепления автотракторной техники [1].

При погружении железа в простые электролиты меднения в связи с большим различием окислительно-восстановительных потенциалов ($E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ В}$, $E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}$) наблюдается цементация меди на его поверхности. Это приводит к уменьшению прочности сцепления медного покрытия с основой и ухудшению его качества. С целью смещения потенциала меди в более электроотрицательную сторону и, как следствие, предотвращения цементации используются комплексные электролиты меднения [2].

Из цианистых электролитов можно получить медные покрытия с мелкокристаллической структурой и хорошим сцеплением со стальной основой. Эти электролиты отличаются высокой рассеивающей способностью. Существенными недостатками их являются высокая токсичность и связанные с этим вопросы техники безопасности и обезвреживания сточных вод, относительно низкая устойчивость электролитов, низкие рабочие плотности тока и как следствие низкие скорости осаждения медного покрытия [3]. В связи с этим актуальным является проведение исследований по выбору низкоконцентрированных нецианистых электролитов для процессов скоростного электрохимического нанесения меди на рабочую поверхность стальных деталей и изучению кинетических особенностей и механизмов катодных процессов, изучению физико-химических свойств полученных медных покрытий.

С этой точки зрения представляют значительный интерес аммиакатные и этилендиаминовые электролиты меднения, которые облада-

ют рядом достоинств: простота состава, доступность реактивов, широкий диапазон плотностей тока.

Основная часть. В качестве объектов исследования выступают электролиты, составы которых приведены в таблице.

Состав электролитов

Состав электролита, г/л	№ 1	№ 2
CuSO ₄	90	75
(NH ₄) ₂ SO ₄	80	70
C ₂ H ₄ (NH ₂) ₂	–	60
25%-ный раствор NH ₃	180	–
NH ₄ NO ₃	40	–
Na ₂ SO ₄	–	70

Значения pH электролитов составляли: для электролита № 1 – 9,3; для электролита № 2 – 8,7.

Поляризационные измерения 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, пересчитаны в шкалу нормального водородного электрода. Выход по току определяли гравиметрически. Взвешивание образцов проводилось на весах марки Adventurer Pro AV264C с точностью 10⁻⁴ г. Пористость медного покрытия определялась в соответствии с ГОСТ 9.302–88 методом наложения фильтровальной бумаги. Рабочий диапазон плотностей тока определяли с помощью угловой ячейки Хулла объемом 250 см³. Электролиз проводили 10 мин при силе тока в 1 А.

На рис. 1 представлены катодные поляризационные кривые на электродах из меди, стали и стали с медным покрытием толщиной 10 мкм в зависимости от вида электролита.

Значение бестоковых потенциалов стального и медного электродов в каждом электролите от-

личаются незначительно и составляют для электролитов № 1 и № 2 $-0,44$ и $-0,58$ В соответственно. Более отрицательное значение бестокового потенциала в электролите № 2 обусловлено образованием более прочных комплексов меди с этилендиамином в виде $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2)]^{2+}$ ($K_{\text{нест}} = 1,74 \cdot 10^{-11}$) и $[\text{Cu}((\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2)_2)]^{2+}$ ($K_{\text{нест}} = 7,41 \cdot 10^{-21}$) в сравнении с ее аммиакатными комплексами ($K_{\text{нест}} \approx 10^{-14}-10^{-8}$).

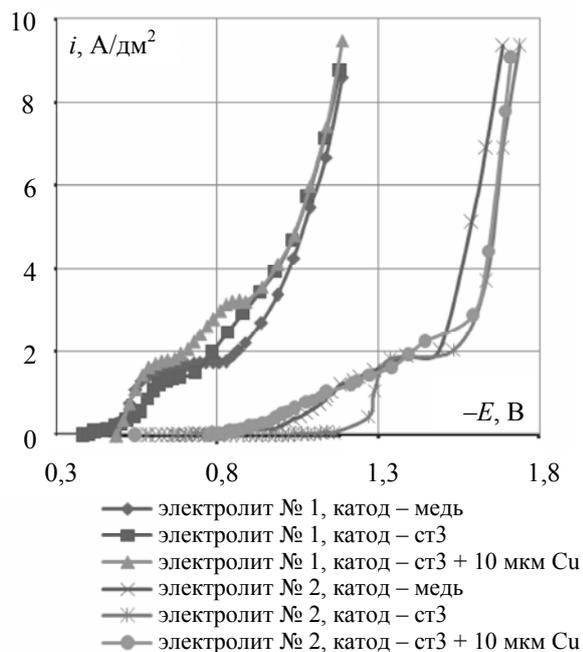


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые в электролитах № 1 и № 2 на катодах различной природы

По данным поляризационных измерений (рис. 1) катодный процесс на стали наблюдается при значительно большей катодной поляризации в сравнении с медью как в электролите № 1, так и в электролите № 2. 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.

В области потенциалов от $-0,4$ до $-0,8$ В в электролите № 1 и от $-1,3$ до $-1,6$ В в электролите № 2 наблюдается площадка предельного тока величиной $1,2-2,0$ А/дм², 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 в каждом из электролитов, 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 электродов из различных марок стали в электролитах № 1 и № 2.

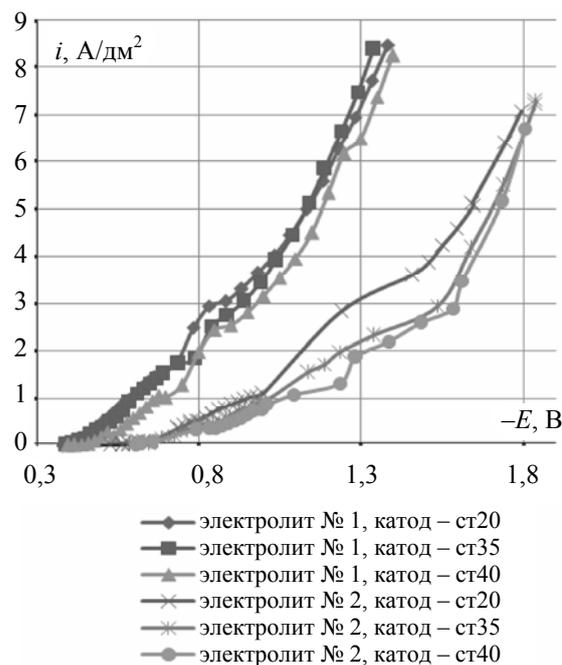


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые в электролитах № 1 и № 2 на катодах из различных марок стали

Увеличение количества углерода в стали приводит к смещению потенциала катода в более электроотрицательную сторону (рис. 2), что должно приводить к улучшению структуры полученных покрытий.

Проведение измерений в ячейке Хулла позволило определить диапазон рабочих плотностей тока, при котором получают удовлетворительные по качеству покрытия. Для электролита № 1 этот диапазон находится в интервале $1,5-8,0$ А/дм². При плотности тока до $0,2$ А/дм² покрытие в электролите № 1 не осаждается. Интервал плотностей тока $0,2-1,5$ А/дм² характеризуется получением несплошных покрытий. При плотности тока $1,5-8,0$ А/дм² получают мелкокристаллические полублестящие покрытия, а дальнейшее увеличение токовой нагрузки приводит к образованию матовых шероховатых покрытий. В электролите № 2 рабочий диапазон плотностей тока составляет $0,2-1,5$ А/дм².

Увеличение плотности тока более $1,5 \text{ А/дм}^2$ приводит к образованию шероховатых матовых покрытий темного цвета. Плохое качество покрытий при снижении плотности тока в электролите № 1 обусловлено тем, что в таких условиях на катоде восстанавливаются в основном простые ионы Cu^{2+} , вследствие достаточно высокого значения плотности тока обмена. Поскольку медь в электролите находится в основном в виде комплексов, т.е. в связанном виде, и концентрация свободных ионов мала, медь осаждается на предельном токе. По мере увеличения поляризации начинают восстанавливаться комплексные ионы, и это приводит к улучшению внешнего вида покрытия и увеличению выхода по току меди.

Для медного покрытия, обеспечивающего защиту от науглероживания при цементации или адгезию фрикционных композиций, пористость является важным параметром.

Установлено, что плотность тока, при которой происходит осаждение меди, существенным образом влияет на пористость покрытия (рис. 3).

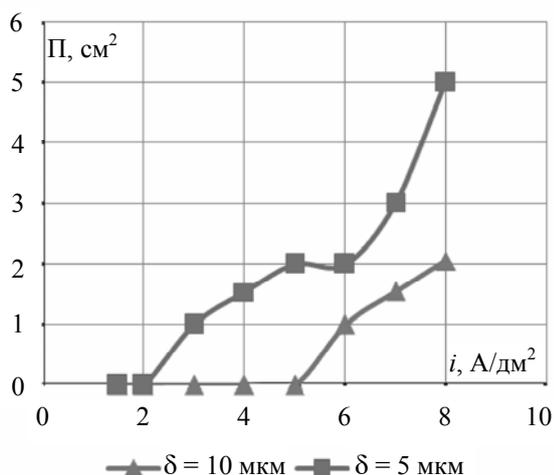


Рис. 3. Зависимость пористости покрытия, полученного из электролита № 1, от катодной плотности тока

Так при толщине в 5 мкм беспористые покрытия из электролита № 1 получаются при плотности тока до 2 А/дм^2 , а для толщины в 10 мкм – при плотности тока до 5 А/дм^2 . Увеличение плотности тока с 2 до 6 А/дм^2 приводит к плавному увеличению пористости до 2 пор/см^2 . Такая незначительная пористость медного покрытия в данном диапазоне плотностей тока может быть обусловлена достаточно большим выходом по току меди. При плотности тока бо-

лее 6 А/дм^2 наблюдается резкий рост пористости покрытия, что связано с увеличением зерен кристаллов металла, уменьшением выхода по току меди и увеличением количества электричества, затрачиваемого на побочные процессы, в первую очередь на процесс выделения водорода.

В электролите № 2 в рабочем диапазоне плотностей тока были получены беспористые покрытия.

Зависимость выхода по току от плотности тока представлена на рис. 4.

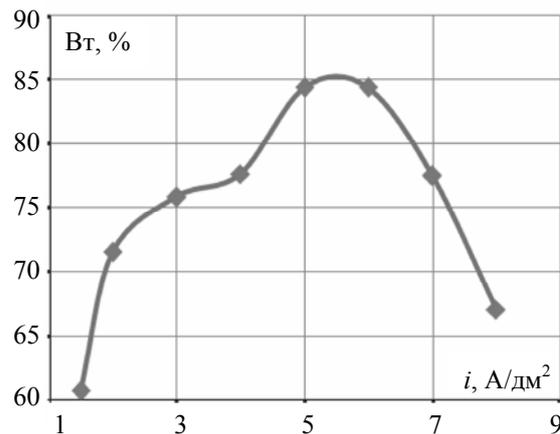


Рис. 4. Зависимость выхода по току из электролита № 1 от катодной плотности тока

Как следует из рисунка, зависимость имеет экстремальное значение выхода по току $84,4\%$ при значениях плотности тока $5\text{--}6 \text{ А/дм}^2$.

Заключение. Таким образом, в результате исследований установлено, что осаждение меди из электролита № 2 протекает с большей поляризацией вследствие большей устойчивости образующихся комплексных ионов. Также на величину поляризации влияет материал катода.

Установлены области оптимальных плотностей тока, позволяющие получать покрытия хорошего качества с наибольшим выходом по току и наименьшей пористостью.

Литература

1. Вайнер, Я. В. Технология электрохимических покрытий / Я. В. Вайнер. – Л.: Машиностроение, 1972. – 460 с.
2. Кудрявцев, Н. Т. Электролитические покрытия металлами / Н. Т. Кудрявцев. – М.: Химия, 1979. – 352 с.
3. Комплексные электролиты в гальванотехнике / Б. А. Пулин [и др.]. – Рига: Лиесма, 1978. – 262 с.

Поступила 28.02.2011