

УДК 541.138.3

**ЭЛЕКТРОЛИТ БЕСПОДСЛОЙНОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕДНЫХ УПЛОТНЯЮЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ЧУГУН И УГЛЕРОДИСТЫЕ СТАЛИ**

*д-р хим. наук, проф. Т.Н. ВОРОБЬЕВА, канд. хим. наук О.В. РЕВА  
(Научно-исследовательский институт физико-химических проблем  
Белорусского государственного университета, Минск)*

*Рассмотрен сернокислый электролит меднения, позволяющий непосредственно на стальных и чугунных деталях получать уплотняющие медные покрытия с высокой адгезией к подложке. Бесподслойное осаждение хорошо сцепленных с основой покрытий обеспечивается в результате предотвращения процессов пассивации поверхности катодов и анодов в растворе с низким рН, а также растворения железа по механизму контактного вытеснения, ингибитором которого являются серосодержащие добавки.*

**Введение.** Гальванические покрытия из меди широко используются во многих отраслях промышленности: в производстве печатных плат, при формировании подслоя для нанесения защитно-декоративных покрытий, осаждении способных к пайке и электропроводных покрытий, при наращивании толстых слоев в гальванопластике, для местной защиты стальных изделий при цементации, азотировании, борировании и других диффузионных процессах, для формирования вакуумно-плотных слоев в приборах [1]. В последнее время резко возрос интерес к использованию толстых беспористых медных покрытий для восстановления изношенных деталей машин, создания уплотняющих покрытий в резьбовых соединениях, а также бесподслойного осаждения защитно-декоративных покрытий на изделия из цинка, алюминия, низкосортных сталей и чугуна.

В литературе [1-4] предлагается множество электролитов меднения, однако до настоящего времени проблема непосредственного меднения углеродистых сталей и чугуна остается открытой. Основные трудности электрохимического осаждения меди на черные металлы связаны с быстро протекающими процессами контактного вытеснения и коррозии этих металлов в электролитах меднения, которые ухудшают адгезию покрытий, замедляют процесс осаждения и ухудшают структуру покрытий, делая их рыхлыми и пористыми [5]. Кроме того, частым недостатком электролитов меднения является пассивация поверхности электродов вследствие образования продуктов гидролиза не только меди, но и растворяющегося металла подложки. Решение этих проблем обычно сводится либо к модифицированию кислых растворов ингибиторами контактного обмена, либо к подбору комплексных соединений меди в щелочных электролитах. Одним из путей предотвращения протекания нежелательных процессов контактного обмена и пассивации растущей поверхности может быть осаждение плотных мелкозернистых покрытий с высокой скоростью, значительно превышающей скорость побочных процессов.

Из кислых электролитов, применяемых для покрытия стали, наиболее распространены сернокислые. Для них достаточно хорошо изучено влияние концентрации компонентов, режима электролиза и введения добавок на электропроводность раствора и осадка, поляризацию электрода, структуру, микротвердость и пластичность покрытий. Обзор сведений о химическом составе, химических и электрохимических превращениях добавок в кислых электролитах меднения, их адсорбции на поверхности электродов и комплексообразовании с ионами меди приведен в работах [6, 7]. Однако общие принципы выбора отдельных компонентов композиционных добавок для получения покрытий с необходимыми структурой и функциональными свойствами не сформулированы. Кроме того, применяемые вещества (сложные органические серо- и азотсодержащие соединения в смеси с различными поверхностно-активными веществами) дороги и часто токсичны, а продукты их разложения накапливаются в процессе электролиза и вызывают высокие внутренние напряжения осадков и хрупкость.

Комплексные щелочные электролиты меднения также имеют ряд недостатков. Электролиты с такими лигандами, как пирофосфат-, глицерат-ионы, обеспечивают низкую скорость осаждения меди; в процессе эксплуатации происходит пассивация поверхности электродов, что приводит к разрыхлению и пористости покрытия. Для аммиачных электролитов характерно непостоянство состава вследствие сильного испарения аммиака и необходимость вытяжной вентиляции. Более скоростные щелочные электролиты, позволяющие получать качественные покрытия, прочно сцепленные с основой, содержат этилендиамин, полиэтиленполиамин и тому подобные дорогие и токсичные компоненты; кроме того, возникают осложнения при обезвреживании сточных вод.

Цель данного исследования состоит в создании электролитов простого состава, не требующих подогрева, не содержащих токсичных компонентов и позволяющих осаждать функциональные медные покрытия на изделия из чугуна и углеродистых сталей без нанесения подслоя.

**Методы исследований.** Осаждение меди проводили в гальваностатическом режиме из аммиачных и сернокислых электролитов. Варьировали концентрацию меди и лигандов, рН растворов, плотность тока, перемешивание, природу ингибирующих и выравнивающих добавок. Медные покрытия из исследуемых электролитов осаждали на различные блестящие и матовые подложки; фольгу из меди, никеля и нержавеющей стали, литейный чугун и углеродистую сталь.

Предварительная подготовка поверхности изделий состояла в обезжиривании в растворе состава NaOH 20 г/л,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  30 г/л,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  30 г/л, синтанол 2 г/л с последующей промывкой проточной водой и травлении деталей. Медную и никелевую фольгу обрабатывали в 20 % растворе HCl, сталь и чугун травлили в смесях различных кислот 2...3 мин, после чего тщательно промывали проточной водой.

Определение толщины пленок меди проводили гравиметрически. Электрохимические исследования проводили на потенциостате ПИ-50-1.1 со стандартной электрохимической ячейкой (электрод сравнения - хлорсеребряный), pH растворов измеряли на иономере И-110. Микроструктуру и пористость покрытий изучали с помощью растрового электронного микроскопа LEO-1420. Функциональные свойства покрытий изучали согласно методикам ГОСТ 9.302-88 и ГОСТ 9.311-97.

Результаты и их обсуждение. Ранее нами был разработан [8] аммиакатный электролит скоростного (до 60 мкм/ч) осаждения меди на сталь. Однако он имел склонность к пассивации анодов гидроксо-соединениями меди, что неприемлемо в крупнотоннажном производстве. Для преодоления анодной пассивации в аммиакатный электролит (pH 8,5) вводили различные лиганды для ионов меди (пирофосфат-, трилонат-, тартрат-ионы, глицерин), буферизирующие и pH регулирующие агенты (NaF,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , NaOH, избыток  $\text{NH}_3$ ), обеспечивали перемешивание в анодном пространстве. В результате было установлено, что в присутствии веществ, образующих с медью прочные комплексы, и при высоком pH (> 9,5) анодное растворение меди происходит без пассивации, но возникают затруднения катодного восстановления меди, приводящие к снижению равномерности распределения тока по детали и появлению непокрытых пятен. Перемешивание электролитов также имеет двойное влияние - оно снижает степень пассивации анодов, но вызывает неравномерность распределения тока и замедление катодного осаждения меди. Таким образом, как на катоде, так и на аноде в щелочных электролитах одновременно происходит несколько конкурирующих с выделением меди процессов (гидролиз с образованием пассивирующих электрод оксигидроксосоединений меди и железа, окисление аммиака и др.), которые не всегда удается блокировать.

В связи с этим дальнейшее исследование было направлено на устранение указанных недостатков за счет использования стандартного сернокислого электролита осаждения меди ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  110 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  40 г/л) и совершенствования его состава. Были подобраны оптимальный состав и концентрация модифицирующей добавки, не содержащей сложных и токсичных соединений, введение которой в сернокислый электролит позволяет блокировать процесс контактного вытеснения и осадить прочно сцепленный со сталью слой меди.

Данные вольтамперометрического исследования осаждения меди на сталь из раствора, не содержащего модифицирующих добавок, свидетельствуют о наличии в анодной области двух пиков растворения железа (рис. 1, а). Первый из них находится в отрицательной области потенциалов при -200 мВ, судя по визуальным наблюдениям процессам на поверхности рабочего электрода связан с контактным замещением медью; второй наблюдается в положительной области при 330...400 мВ и обусловлен прямым растворением железа. Установлено, что процесс контактного вытеснения в модифицированном растворе блокируется за счет адсорбции добавки на катоде, о чем свидетельствует отсутствие пика растворения в отрицательной области потенциалов. В результате на вольтамперограмме наблюдается только пик при 250...300 мВ, соответствующий растворению железа (рис. 1, б). Отметим, что при частичном покрытии стального электрода медью ток растворения железа уменьшается (рис. 1, кривые 2).

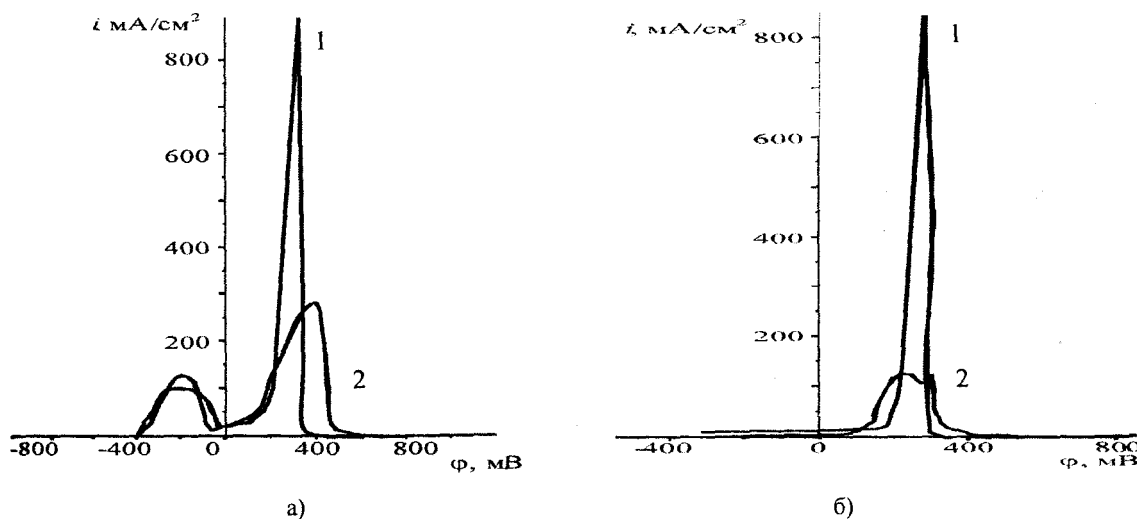


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые для электрода из стали:

а - в исходном сернокислом электролите меднения; б - в модифицированном электролите;  
1 - стальной электрод; 2 - сталь, частично покрытая медью

При осаждении меди из раствора без добавок (рис. 2 а) в катодной области потенциалов от -50 до -180 мВ протекает восстановление меди как контактное, так и под действием электрического поля; а от -200 до -300 мВ происходит окисление восстановленной меди (или  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) до  $\text{CuO}$ , о чем можно судить по появлению черного осадка. Дальнейшее восстановление меди в области от -300 до -650 мВ происходит на предельном токе диффузии, равном  $35 \text{ mA/cm}^2$ . В модифицированном растворе (рис. 2, б) в довольно широкой области потенциалов от -50 до -350 мВ наблюдается осаждение плотных медных покрытий при катодном токе в пределах  $15...35 \text{ mA/cm}^2$ . Эта плотность тока оптимальна для получения медных покрытий непосредственно на стали. Их скорость роста при таких условиях составляет  $15...20 \text{ мкм/ч}$ . Пик начала образования  $\text{CuO}$  в модифицированном растворе смещен к -390 мВ.

Таким образом, хотя введение модифицирующей добавки замедляет катодное восстановление меди из сернокислого электролита, блокирование контактного вытеснения позволяет осадить медь на сталь с высокой адгезией. Электролит обладает хорошей рассеивающей способностью и позволяет равномерно покрыть медью детали сложной формы, хотя процесс протекает более медленно, чем в аммиакатных электролитах.

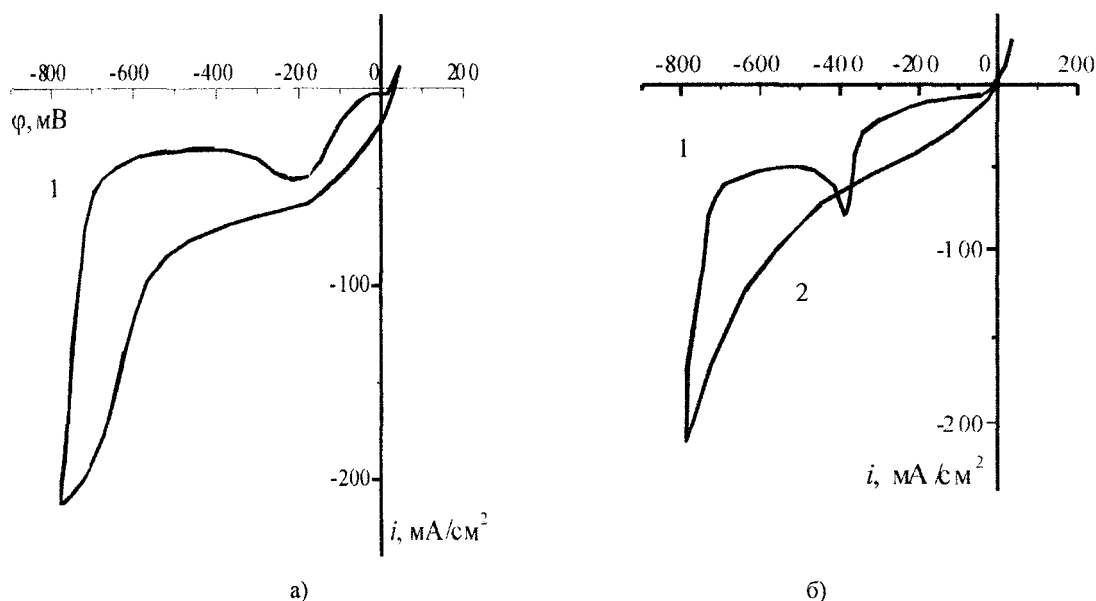
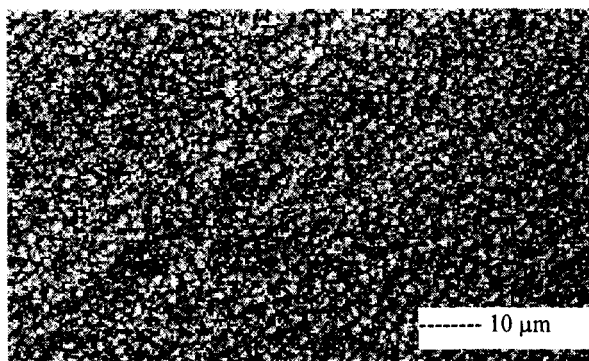
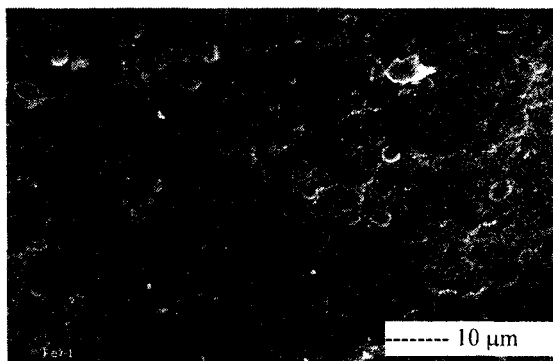


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые для электрода из стали:  
а - в исходном сернокислом электролите меднения; б - в модифицированном электролите;  
1 - стальной электрод; 2 - сталь, частично покрытая медью

По результатам сканирующей электронной микроскопии и аммиакатный, и модифицированный сернокислый электролиты обеспечивают получение однородных беспористых плотноупакованных покрытий, состоящих из округлых зерен с размерами  $0,3...1,5 \text{ мкм}$  (рис. 3), в то время как обычно медные покрытия, осажденные из кислых электролитов, состоят из сросшихся кристаллитов с размерами  $10...50 \text{ мкм}$ . Эти результаты также могут свидетельствовать об адсорбции добавки на поверхности катода и ее активном влиянии на скорости образования и роста зародышей - скорость роста зародышей понижается.



а)



б)

Рис. 3. Поверхность медных покрытий, полученных на полированных стальных деталях:  
а - из аммиакатного; б - из сернокислого электролита (толщина 20 мкм)

Коррозионная устойчивость покрытий, полученных из аммиачного и сернокислого растворов, в разбавленных кислотах и камере климатических испытаний соответствует устойчивости металлургической медной фольги. Адгезия меди к стальной основе составляет 800... 1000 Н/м; образцы выдерживают термоудар (перепад температур 300... 10 °С) и нанесение сетки царапин с шагом в 1 мм без образования вздутий, сколов и отслаиваний, что свидетельствует об их пригодности к использованию в резьбовых соединениях топливо- и маслопроводов и для покрытия различных деталей машин.

Выводы. Исследованы процессы, протекающие на поверхности стальных и медных электродов при электрохимическом осаждении меди из аммиачных и сернокислых растворов. На основе результатов электрохимических исследований найдены способы предотвращения протекания процесса контактного обмена характерного для непосредственного осаждения меди на стальные детали из сернокислых электролитов. Разработан сернокислый электролит меднения, обеспечивающий осаждение медных покрытий с высокой адгезией (до 1000 Н/м) и плотной микроструктурой на сталь и чугун без использования подслоя. Скорость осаждения меди составляет 15...20 мкм/ч; рН раствора равен единице.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник гальванотехника / Под ред. А.М. Гинберга. - М.: Металлургия, 1987. - 763 с.
2. Елинек Т.В. Успехи гальванотехники. Обзор мировой литературы за 1997 - 1998 гг. // Гальванотехника и обработка поверхности. - 1998. - Т. VI, № 1. - С. 9 - 23.
3. Елинек Т.В. Успехи гальванотехники. Обзор мировой литературы за 1997-1998 гг. // Гальванотехника и обработка поверхности. - 1998. - Т. VI, № 3. - С. 9 - 17.
4. Кудрявцев Н.Т. Электрохимические покрытия металлами. - Л.: Химия, 1979. - 352 с.
5. Герасименко А.А., Криворучко М.П., Коржавина В.В. // Защита металлов. - 2000. - Т. 36, № 3. - С. 321 -324.
6. Лошкарев Ю.М., Говорова Е.М. // Защита металлов. - 1998. - Т. 34, № 5. - С. 451 - 468.
7. Cruijicic D., Pesic B. // Electrochim. Acta. - 2002. - V. 47. - P. 2901 -2912.
8. Рева О.В., Воробьева Т.Н., Кузнецов Б.В. // Ремонт, восстановление, модернизация. - 2004. - № 1. - С. 9- 12.