

О синхронном полировании медных сплавов и меднении катода в электролитной плазме

В. Н. Дураджи, Д. Е. Капуткин

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский пр., 4, г. Москва, 119049, Россия, e-mail: vnduradji@mail.ru*

Изучена возможность осуществления синхронного полирования в электролитной плазме металлического анода в электрогидродинамическом режиме и нанесения медного покрытия на поверхность детали, служащей катодом. Установлено, что медное покрытие на катоде можно получить без использования электролитов, содержащих соединения меди, только за счет ионов, поступающих с анода.

Ключевые слова: электролитная плазма, разряд, электролиз, покрытие, меднение, анод, катод, рентгеноспектральный анализ.

УДК 621.365.9

ВВЕДЕНИЕ

Процессы на активном аноде в электролитической ячейке в зависимости от приложенного напряжения (при определенных параметрах электрической цепи) можно подразделить на пять режимов [1]: 1) низковольтного электролиза (классическая электрохимия) – 0÷20 В; 2) коммутационный (прерыватель Венельта) – 20÷80 В; 3) режим нагрева – 80÷270 В; 4) электрогидродинамический – 270 – 330 В; 5) режим контактных электрических разрядов – свыше 330 В.

Каждый из этих режимов в той или иной степени можно использовать для обработки и полировки металлических изделий. Низковольтный электролиз приводит к анодному растворению поверхности металлов и сплавов под действием электрического тока. Закономерности обработки подчиняются законам Фарадея. Выход по току в этом режиме в зависимости от вида металла или сплава изменяется от 15–20% (для вольфрама) до 95–98% (для меди). В промышленности существуют различные виды электрохимической обработки. Это электрохимическое полирование, прошивание; точение; объемное копирование; удаление заусенец и др.

В коммутационном режиме наблюдается интенсивное растворение активного электрода под действием импульсных электрических разрядов и интенсивных химических реакций, протекающих в парогазовой оболочке [2]. Этот режим можно использовать для получения иглообразных острий трудно обрабатываемых материалов, таких как вольфрам, молибден, иридий и др., или химических соединений, например LiB_6 , который используется в катодах электронно-лучевых трубок.

При воздействии электролитной плазмы на поверхность активного электрода в режиме нагрева и электрогидродинамическом режиме

специфическая эрозия анода может быть значительной [3]. При этом существуют узкие области напряжений с максимальной скоростью растворения, где условный выход по току увеличивается в 5–10 раз по сравнению с низковольтным электролизным режимом. Если в электрохимии различают нерастворимые (инертные: из платины, графита, иридия) и растворимые (активные) электроды, то при образовании оболочки с электролитной плазмой это разграничение не действует. Особенности воздействия электролитной плазмы на поверхность активного электрода позволяют обрабатывать металлы в таких электролитах, в которых при обычном электролизе они не растворяются и выход по току весьма мал. Эти процессы нашли применение для полировки металлов в электролитной плазме [4].

Однако следует иметь в виду, что электрофизические и электрохимические процессы, протекающие в парогазовой оболочке между металлическим анодом и электролитным катодом, не всегда сопровождаются электрической эрозией и электрохимическим растворением. В некоторых случаях [5], в зависимости от материала анода и состава электролита, эти процессы приводят к образованию покрытий различной толщины на аноде как в режиме нагрева, так и в электрогидродинамическом режиме. В частности, этот эффект нашел широкое применение для микродугового оксидирования (МДО) деталей из алюминия, титана и других металлов [6, 7] в электрогидродинамическом режиме.

Специфическая эрозия поверхности анода используется не только для полировки, но и для снятия ранее нанесенных покрытий, например Ti с поверхности деталей [8].

Представляет интерес изучение возможности осуществления синхронного полирования в электролитной плазме металлического анода в электрогидродинамическом режиме и нанесения

медного покрытия на поверхность детали, служащей катодом.

При реализации способа полировки в электролитной плазме используют в основном водные растворы солей, при необходимости (в зависимости от материала активного электрода) – водные растворы кислот и щелочей. В случае полирования изделий из меди или медных сплавов [9] используют водный раствор аммонийных солей, содержащих фтористый аммоний и аммоний лимоннокислый одно-, двух-, трехзамещенный и другие составы при температуре электролита 60–90°C.

Медные покрытия [10], как правило, не служат самостоятельным покрытием ни для декоративных целей, ни для защиты стальных деталей от коррозии. Это связано с тем, что медь в атмосферных условиях легко окисляется, покрываясь налетом окислов. Однако, благодаря хорошему сцеплению осажденной меди с различными металлами, медные покрытия применяются в многослойных защитно-декоративных покрытиях в качестве промежуточного подслоя, а также для защиты стальных деталей от цементации.

Электролиты меднения подразделяют на кислые и щелочные. Из кислых электролитов используют сернокислые и борфтористоводородные. Их недостатком является невозможность непосредственного покрытия стальных и цинковых деталей вследствие контактного выделения меди, имеющей плохое сцепление с основным металлом. Поэтому перед меднением в кислых электролитах стальные детали предварительно меднят в цианистых электролитах или осаждают тонкий подслоя никеля. Для приготовления сернокислого электролита меднения растворяют медный купорос, фильтруют его в рабочую ванну и при непрерывном помешивании добавляют серную кислоту. При нанесении медных покрытий из сернокислого электролита медные аноды растворяются в основном с образованием двухвалентных ионов, которые, разряжаясь на катоде, осаждаются в виде металлической меди.

В электролите, омывающем металлическую медь, идет также химический обратный процесс: $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} = 2 \text{Cu}^+$. Накопление в растворе одновалентной меди в больших количествах приводит к сдвигу реакции влево, в результате чего выпадает металлическая губчатая медь.

К щелочным электролитам меднения относятся цианистые, пиррофосфатные и др. Цианистые медные электролиты обладают высокой рассеивающей способностью, мелкокристаллической структурой осадков, возможностью непосредственного меднения стальных деталей. Однако они характеризуются пониженным выходом по

току (не более 60–70%). Следует иметь в виду, что процессы на аноде и катоде осложняются, так как на практике электрохимические процессы проводят в условиях, отличных от стандартных.

На катоде процесс заключается в разряде двухвалентных и одновалентных ионов меди, но в связи с тем, что концентрация ионов одновалентной меди приблизительно в 1000 раз меньше концентрации ионов двухвалентной меди, то катодный процесс выглядит так: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$. Выход по току составляет почти 100% [10].

В режиме нагрева и электрогидродинамическом режиме электрический ток в прианодной области протекает от анода к электролитному катоду через сложную систему. Когда поверхностный слой на аноде отсутствует, существует переход: металл-газ-электролит. Когда же поверхностный слой сплошной и твердый и может быть проводником или полупроводником, переход будет следующим: металл-полупроводник-газ-электролит или металл-газ-электролит. Проводимость в этих случаях изменяется от электронной к смешанной: электронной и ионной и далее к ионной. При этом наряду со стационарными электрическими разрядами, протекающими между поверхностным слоем и электролитом, происходит распыление электролита с образованием электризованных микрокапель. Последние уменьшают величину парогазового слоя, что может привести к возникновению и протеканию импульсных разрядов. Эти разряды могут также возникать и непосредственно между анодом и электролитом на участках, где толщина оболочки становится достаточно малой. Под их действием, а также интенсивных электрохимических реакций на поверхности анода с элементами, входящими в состав электролита, элементы анода переходят в возбужденное и ионизированное состояние. Часть из них вступает в химические реакции с элементами водного раствора, а часть (под действием сил электрического поля) переносится на катод. Можно предположить, что элементы металлов, входящие в состав анода, при этом могут образовывать поверхностный слой на катоде. Состав образовавшегося покрытия на катоде обусловлен только элементами анода и не зависит от элементов, входящих в состав водного раствора.

Ввиду того, что режим нагрева в электролитной плазме используется в основном для термической и химико-термической обработки стальных деталей, синхронное образование поверхностного слоя в этом режиме на катоде не представляет особого интереса. Электрогидродинамический режим широко применяется для поли-

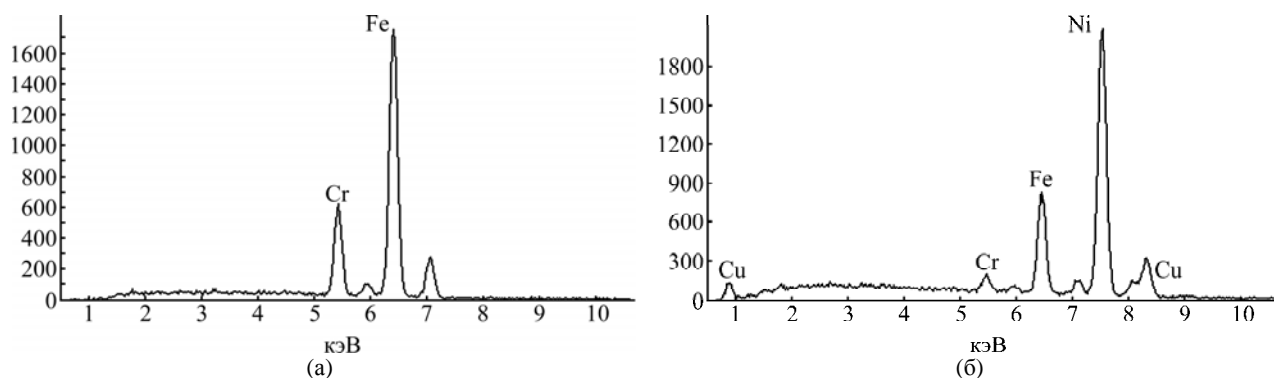


Рис. 1. Рентгеноспектральный анализ катода из нержавеющей стали (а) и никелированного железа (б).

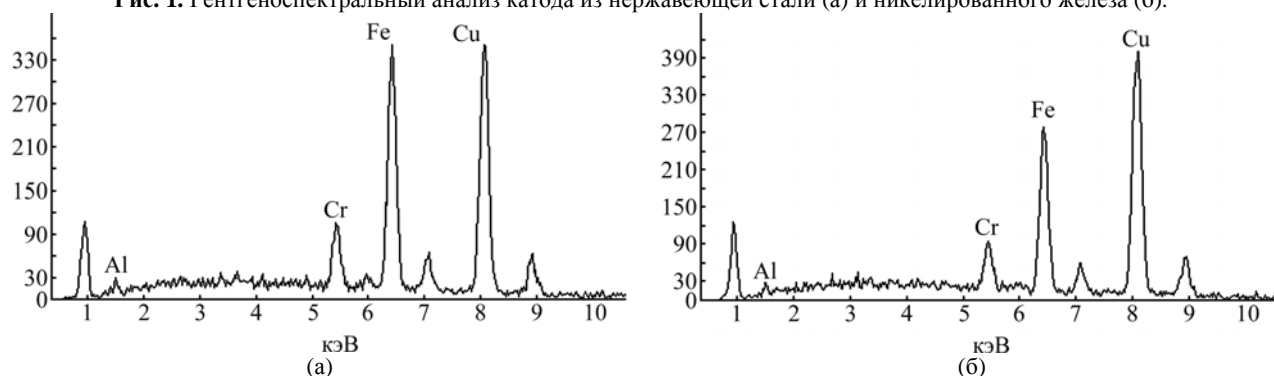


Рис. 2. Рентгеноспектральный анализ медненного катода (нержавеющая сталь) при времени обработки, мин: (а) – 2; (б) – 4.

ровки различных металлов и сплавов. Поэтому проведение экспериментов с целью получения поверхностного слоя на катоде элементами, входящими в состав анода и отсутствующими в используемом водном растворе, осуществлялось в этом режиме. Приведем некоторые из результатов исследований, проведенных для изучения процессов, протекающих на электродах электролитической ячейки.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Представляет интерес анод, состоящий из двух-трех элементов и широко используемый в производстве. Таким материалом послужила латунь марки Л63, состоящая из меди и цинка, а для контроля – чистая медь. Активный электрод (анод) изготавливался в виде пластин размерами 60×15×3,5 мм и из прутков диаметром 8 мм, длиной 60 мм. Катод выполнялся из нержавеющей стали (рис. 1а) и никелированного железа (рис. 1б) в виде полуцилиндра размерами 150×80×0,3 мм. Химический состав анода и катода до и после обработки определялся рентгеноспектральным анализом.

Чистота поверхности анода определялась с помощью профилометра модели 130 производства «Завода «протон-МИЭТ».

Электролитом являлись водные растворы аммонийных солей (хлористого аммония, фтористого аммония, лимоннокислого аммония ((NH₄)₃C₆H₅O₇)) при температуре раствора 60–80°C. Время обработки изменялось от 2 до 10 минут. Напряжение на электродах ванны состав-

ляло 300–320 В, анодная плотность тока – 0,6–0,8 А/см².

Проведенные исследования показали, что в электролите, не содержащем соединений меди, в процессе полировки латуни синхронно осуществляется меднение поверхности катода (рис. 2, 3). После обработки поверхность анода имела зеркальный блеск. Класс чистоты поверхности анода возрос с 9-го до 11–12-го класса. Причем большего класса чистоты можно достичь путем повышения времени обработки.

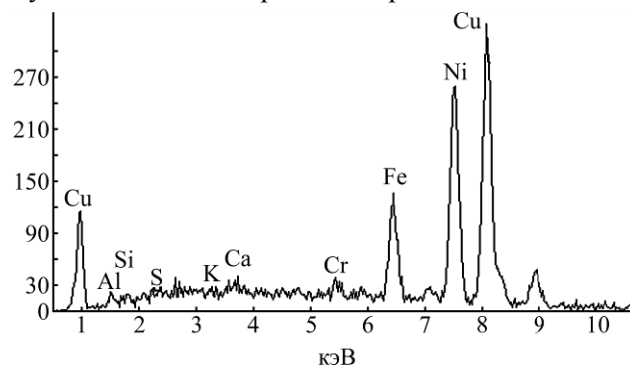


Рис. 3. Рентгеноспектральный анализ медненного катода (никелированная сталь). Время обработки – 3 мин.

Поверхность катода равномерно покрывается слоем меди как с внутренней, так и с внешней стороны. На рис. 2 представлены рентгенограммы катода из нержавеющей стали с нанесенным медным слоем в зависимости от времени обработки. Естественно, с увеличением времени обработки толщина медного покрытия возрастает. При длительности процесса 2 мин она составляет 3–4 мкм, а при 4 мин – 5–6 мкм. При этом следу-

ет учитывать, что при полировке анода в электролитной плазме в электролите находятся ионы меди и цинка. В первую очередь на поверхности катода разряжаются ионы того металла, величина электродного потенциала которого больше [10]. Таким образом, из раствора, содержащего ионы Zn^{2+} и Cu^{2+} , выделяется металлическая медь, которая менее активна и имеет большее значение стандартного электродного потенциала: $E^0(Cu^{+2}/Cu^0) = +0,34$ В, $E^0(Zn^{+2}/Zn^0) = -0,76$ В.

Для катода, выполненного из железа с никелевым покрытием (рис. 3), толщина медненного слоя составляет 4–5 мкм за время обработки 3 мин. Очевидно также, что толщина медненного покрытия (при постоянстве всех остальных параметров) определяется размерами катода. С уменьшением его площади в два раза толщина слоя возросла в 1,5–1,6 раза. По-видимому, здесь оказывает влияние возросшая катодная плотность тока.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить возможность синхронного (одновременного) полирования в электролитной плазме металлического анода в электрогидродинамическом режиме и нанесения медного покрытия на поверхность детали, служащей катодом. Установлено, что медные покрытия на катоде можно получать только за счет ионов, поступающих с анода, без использования электролитов, содержащих соединения меди.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дураджи В.Н. Особенности установления электрогидродинамического режима, используемого для полирования металлов в электролитной плазме. *Металлообработка*. 2013, (3), 35–40.
2. Лазаренко Б.Р., Фурсов С.П., Факторович А.А., Галанина Е.К., Дураджи В.Н. *Коммутация тока на границе металл-электролит*. Кишинев: Штиинца, 1971. 74 с.

3. Дураджи В.Н., Брянцев И.В., Товарков А.К. Исследование эрозии анода при воздействии на него электролитной плазмы. *ЭОМ*. 1978, (5), 13–17.
4. Куликов И.С., Ващенко С.В., Василевский В.И. Особенности электроимпульсного полирования металлов в электролитной плазме. *Вести АН Белоруссии. Серия физико-технических наук*. 1995, (4), 18–21.
5. Дураджи В.Н., Парсаданян А.С. *Нагрев металлов в электролитной плазме*. Кишинев: Штиинца, 1988. 216 с.
6. Николаев А.В., Марков Г.А., Пещевецкий Б.И. Новое явление в электролизе. *Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук*. 1977, (5), 32–33.
7. Снежко Л.А., Бескровный Ю.М., Невкрытый В.И., Черненко В.И. Импульсный режим для получения силикатных покрытий в искровом разряде. *Защита металлов*. 1980, **16**(3), 365–367.
8. Горбатков С.А., Парфенов Е.В., Невьянцева Р.Р. Управление технологическим процессом электролитно-плазменного удаления покрытия. *Вестник УГАТУ*. 2003, **4**(1), 145–152.
9. Куликов И.С., Ващенко С.В., Каменев А.Я. *Электролитно-плазменная обработка материалов*. Минск: Беларуская навука, 2010. 232 с.
10. Вайнер Я.В., Дасоян М.А. *Технология электрохимических покрытий*. Ленинград: Машиностроение, 1972. 464 с.

Поступила 29.03.14

После доработки 17.06.14

Summary

This study examines an opportunity of a synchronous polishing of a metal anode in the electrolyte plasma in the electro-hydrodynamic mode as well as a possibility of deposition of a copper coating on a piece surface used as cathode. It is established that a copper coating on the cathode could be formed without usage of electrolytes containing copper compounds, but only by means of ions coming from the anode.

Keywords: electrolytic plasma, discharge, electrolysis, copper plating, coating, anode, cathode, X-ray analysis.