

# Электроосаждение меди на малоуглеродистую сталь. Особенности процесса

\* Я. В. Ившин, Ф. Н. Шайхутдинова, В. А. Сысоев

Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
ул. К. Маркса, 68, г. Казань, 420015, Россия, \*e-mail: ivshin@kstu.ru

Проанализирован процесс электроосаждения медных покрытий на изделия из малоуглеродистой стали. Рассмотрены причины неудовлетворительной адгезии покрытия из кислых и щелочных безцианидных электролитов. Показано, что проблема непосредственного электрохимического нанесения медных покрытий на стальную основу из безцианидных электролитов обусловлена протеканием сопряженного процесса контактного обмена в системе ионы меди – железо. Покрытия с хорошей адгезией могут быть получены только при условии прекращения процесса контактного обмена на начальной стадии – пока стальная основа под порами осадка не подвержена значительному растравливанию. В кислых электролитах адгезия плохая вследствие большого значения тока контактного обмена. В щелочных безцианидных электролитах железо пассивируется, адгезия покрытия недостаточна из-за наличия разделительной пассивной пленки на границе основа – покрытие. В нейтральных электролитах возможно получение покрытия с хорошей адгезией к основе, однако результаты не стабильны из-за невысокой буферной емкости раствора. При нанесении медного покрытия из кислых электролитов с применением операции предварительного никелирования тонкий подслои никеля имеет поры, через которые протекает процесс контактного обмена. Показано, что для получения покрытий с хорошей адгезией никелевый подслои должен иметь минимальную толщину 3–5 мкм.

*Ключевые слова:* электроосаждение меди, электролиты меднения, аминокомплексы, адгезия к основе, малоуглеродистая сталь, контактный обмен.

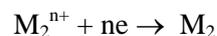
УДК 621.359.3

## ВВЕДЕНИЕ

Медные покрытия наносят на изделия из малоуглеродистой стали чаще всего при получении многослойных гальванических покрытий, чтобы защитить определенные участки изделий при их цементации, как технологическую смазку на резьбе буровых труб или при обработке металлов давлением. Электроосаждение меди из цианидных электролитов позволяет получать покрытие на стали с хорошей адгезией, однако их использование создает массу различных проблем. Непосредственное электрохимическое нанесение меди на сталь из широко распространенных кислых электролитов не осуществляют, поскольку это приводит к получению покрытий с плохой адгезией к стальной основе вследствие протекания процесса контактного обмена. Проблему повышения адгезии медного покрытия из нецианидных электролитов решают несколькими путями: добавлением поверхностно-активных веществ (ПАВ) в кислый электролит, использованием щелочных электролитов на основе тех или иных комплексов меди, предварительным нанесением тонкого слоя никеля. Однако при использовании этих методов адгезия покрытия часто недостаточна. Рассмотрим вероятные причины этих неудач.

Процесс контактного обмена представляет собой совокупность как минимум двух сопря-

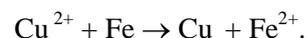
женных реакций: катодного осаждения ионов электроположительного металла  $M_2$ :



и анодного растворения металла основы  $M_1$ :



или суммарно для случая железа и ионов меди (без учета комплексообразования) можно записать:



При этом компактный металл  $M_1$ , растворяясь, восстанавливает содержащиеся в водном растворе катионы более электроположительного металла  $M_2^{n+}$  до металлического состояния. В случае меднения сталей в качестве металла  $M_1$  выступают компоненты стали (сплавов железа), а в качестве металла  $M_2$  – медь. Необходимо отметить, что поскольку процесс контактного осаждения металла определяется двумя сопряженными реакциями – катодного восстановления меди и анодного растворения стали, то адгезия покрытия к основе и скорость его роста решающим образом зависят от состояния поверхности основы в момент погружения ее в электролит меднения и коррозионно-электрохимического поведения стали в этом электролите.

При исследовании влияния процесса контактного обмена на адгезию покрытия к основе целе-

сообразно выделить стадии процесса и его эволюцию во времени. Если в момент погружения изделия в электролит на его поверхности имеются оксидные пленки, то вначале может происходить активация или дальнейшая пассивация поверхности. При погружении сухой поверхности металла  $M_1$  дополнительно происходит ее смачивание. В случае погружения смоченной чистой активной поверхности металла  $M_1$  процесс контактного обмена можно разделить на три этапа (рис. 1).

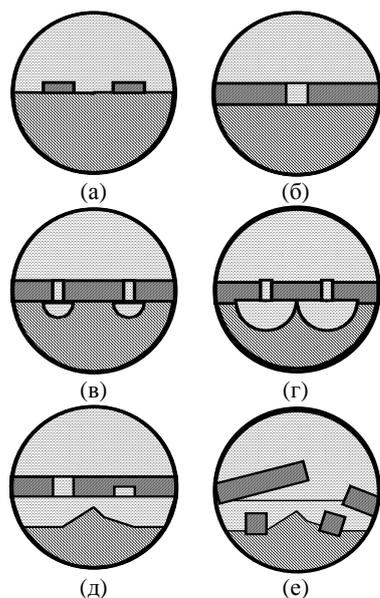


Рис. 1. Этапы развития процесса контактного обмена. (а), (б) – первая; (в), (г) – вторая; (д), (е) – третья.

Первый этап характеризуется формированием на поверхности металла основы  $M_1$  определенного числа центров кристаллизации (рис. 1а) и их умеренным разрастанием (рис. 1б), что сопровождается незначительным локальным растворением металла основы  $M_1$ . Этот этап протекает очень быстро – за время порядка  $10^{-1}$ – $10^1$  с.

Второй этап соответствует росту компактного осадка металла  $M_2$  и формированию в нем некоторой начальной системы пор. При этом происходит рост локальных разрушений в металле основы  $M_1$  у основания пор (рис. 1в). Второй этап завершается при нарушении механической связи между основным металлом и покрытием вследствие смыкания некоторых разрушений основы под слоем покрытия. Временной интервал этого этапа зависит от скорости процесса контактного обмена и может быть оценен как  $10^1$ – $10^3$  с.

Третий этап контактного обмена характеризуется дальнейшим ростом осадка и растворением основы, при этом происходят постепенное изменение состава раствора в прианодной зоне и накопление в ней продуктов растворения

металла основы вследствие того, что массообмен между частью электролита под осадком и основным объемом электролита происходит через поры в осадке и затруднен. Одновременно возникают зарастание некоторых пор и дальнейшее смыкание разрушений основы под слоем покрытия (рис. 1д). В результате этих явлений происходят отделение осадка  $M_2$  от основы и нарушение сплошности покрытия. В зоне разрыва покрытия свежие порции электролита входят в контакт с основным металлом и процесс возобновляется, но с образованием некомпактного осадка и длится до тех пор, пока не иссякнет металл-основа  $M_1$  или ионы металла  $M_2^{n+}$  в растворе. Таким образом, осадок контактно выделившегося металла может иметь хорошее сцепление с основой только тогда, когда контактный обмен прекращен до окончания второго этапа процесса.

Скорость процесса контактного обмена определяется реакциями растворения металла основы и восстановления ионов осаждаемого металла, присутствующих в электролите [1–3]. В кислом электролите лимитирующей реакцией является восстановление ионов меди. На основании многочисленных экспериментальных данных установлено, что ионы Cu, Ag, Pb, Sn, Bi, Cd восстанавливаются на катоде из растворов простых солей в отсутствие специальных добавок при сравнительно малой катодной поляризации [4]. Последняя обусловлена, главным образом, уменьшением концентрации ионов металла в прикатодном слое и торможениями, связанными с построением кристаллической решетки. В начале процесса контактного обмена поляризация катодной реакции восстановления металла значительна, обычно эта величина составляет несколько сотен милливольт. В связи с этим существует большое число ситуаций, когда осаждение электроположительного металла происходит в диффузионном режиме на предельном токе.

Так, в случае контактного осаждения меди на стали из кислых сульфатных электролитов при концентрации  $Cu^{2+}$  меньше  $0,1$  моль·л $^{-1}$  подвод ионов меди является лимитирующей стадией в течение всего процесса контактного обмена. В стандартных электролитах меднения ( $0,7$  М  $Cu^{2+}$  и  $0,5$  М  $H_2SO_4$ ) в момент контакта стали с раствором также возникают диффузионные ограничения по ионам  $Cu^{2+}$ , и лишь в дальнейшем происходит сдвиг потенциала к положительным значениям, и замедленным этапом становится отвод продуктов растворения железа через поры медного осадка [5, 6]. Анализ хронопотенциограмм показывает, что компромиссный потенциал электрода значительно отрицательнее

равновесного потенциала медного электрода и восстановление ионов меди происходит в диффузионном режиме.

Оценим величину нестационарного тока контактного обмена в случае диффузионного контроля по ионам электроположительного металла. Поскольку после начала процесса контактного обмена значение потенциала электрода в данном случае соответствует режиму предельного тока катодной реакции, то используем для этого зависимость тока от времени, применяемую в хроноамперометрии [7]:

$$i = nFD^{1/2}\pi^{-1/2}t^{-1/2}C_0;$$

где  $n$  – число электронов;  $F$  – число Фарадея;  $D$  – коэффициент диффузии;  $t$  – время;  $C_0$  – концентрация ионов электроположительного металла. Подстановка констант для ионов меди ( $n = 2$ ;  $F = 96500$  Кл/моль;  $D = 0,75 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>с<sup>-1</sup>) в уравнение [8] приводит к

$$j(t) = 0,3 C_0 t^{-1/2} [\text{А/см}^2/\text{моль} \cdot \text{с}^{-1/2}].$$

Таким образом, величина тока контактного обмена на первой секунде для электролита с концентрацией меди 1 моль/л составит величину 0,3 А/см<sup>2</sup>, а на десятой секунде – 0,1 А/см<sup>2</sup>, что значительно превышает рабочую плотность тока (0,01 А/см<sup>2</sup>). Следует учесть, что реальный коэффициент диффузии ионов меди в приэлектродном слое, в присутствии продуктов растворения железа, может отличаться от значения, приведенного выше, поэтому данный расчет нестационарных диффузионных токов является приближенным. При этом необходимо отметить, что в процессе контактного обмена ток катодной реакции равен току анодной реакции растворения железа. Поэтому даже если погружать изделие в электролит «под током», то нивелировать контактный обмен, а значит, и растворение основы (железа) не удастся.

Поэтому адгезия покрытия к основе в кислых электролитах меднения мала вследствие очень большого значения тока контактного обмена, что приводит к энергичному растворению металла – основы в местах нахождения пор медного осадка. Известны многочисленные предложения подавить процесс контактного обмена путем введения в электролит меднения ПАВ. Однако эти попытки, как правило, не обеспечивают хорошую адгезию медного покрытия к стальной основе, что можно объяснить достаточно длительным временем адсорбции ПАВ на поверхности электрода (десятки секунд).

Разработано множество электролитов меднения, не содержащих цианидных комплексов меди, – на основе аммиака, аминов, аминокислот, цитратов и др. Обычно эти электролиты

имеют щелочную или нейтральную среду. Однако в большинстве случаев эти электролиты не обеспечивают стабильного сцепления медного покрытия со стальной основой, поскольку полностью подавить процесс контактного обмена не удастся ввиду недостаточно высокой прочности комплексов меди. Процесс контактного обмена является сложным комплексом сопряженных электрохимических реакций восстановления ионов меди и окисления железа. Кинетика этих реакций определяется устойчивостью комплексов, природой, концентрацией лигандов и кислотностью электролита. Процесс контактного обмена меди на железе и малоуглеродистых сталях в кислых сульфатных электролитах исследован достаточно подробно, однако в щелочных электролитах процесс контактного обмена осложняется тем, что сталь может находиться в пассивном состоянии в области, отрицательнее стационарного потенциала меди.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для построения поляризационных диаграмм катодные поляризационные кривые снимали в исследуемом электролите на медном электроде. Анодные кривые снимали на электроде из малоуглеродистой стали 08 кп в аналогичном по составу растворе, но не содержащем ионов меди, которые были заменены ионами магния. Рабочие электроды для поляризационных измерений изготавливали из исследуемого металла и запрессовывали в тefлоновую обойму. Перед каждым экспериментом рабочую поверхность электрода шлифовали наждачной бумагой различной зернистости. Затем поверхность обезжировали этиловым спиртом и венской известью, активировали в растворе серной кислоты и промывали дистиллированной водой. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода использовали платину, электродное пространство вспомогательного электрода было отделено пористой стеклянной диафрагмой. Все измерения проводили в термостатируемой ячейке при температуре  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Качество сцепления покрытия с основой определяли нанесением сетки царапин или многократным изгибом образца до излома. Для количественной оценки адгезии использовали метод, заключающийся в измерении силы отрыва торца конической шпильки, пришлифованной к внутреннему конусообразному отверстию в цилиндре, от покрытия, нанесенного на торец цилиндра и шпильки одновременно [9]. Толщину медного покрытия на никеле определяли путем

анодного гальваностатического растворения осадка в растворе (моль/л): 2,0 NaNO<sub>3</sub> и 0,75 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Об окончании растворения покрытия судили по максимальному значению скорости изменения потенциала, момент наступления которого по времени совпадал с изменением окраски образца.

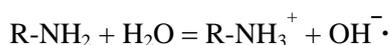
Пористость никелевых покрытий определяли электрохимическим способом. Методика основана на потенциостатическом измерении тока анодного растворения системы основа-покрытие в растворе 0,5 моль/л серной кислоты, причем значение потенциала выбрано таким, что сталь находится в состоянии активного растворения с диффузионным контролем, а никель – в полной пассивности [10]. Значение пористости определяется из отношения разности установившихся анодных токов системы металл-покрытие и покрытия к току растворения основы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим причины нестабильности адгезии медного покрытия, полученного в щелочных безцианидных электролитах, со стальной основой. Влияние состава и кислотности электролита на кинетику нестационарного контактного обмена исследовали в электролитах меднения, содержащих сульфат аммония и различные амины: этилендиамин, моноэтанолламин, полиэтиленполиамин и триэтанолламин, поляризационными методами.

На поляризационной диаграмме в этилендиаминовом электролите катодная кривая восстановления меди пересекает анодную кривую окисления стали на различных ее участках в зависимости от pH раствора (рис. 2). В случае слабых кислотных электролитов пересечение происходит в области активного растворения стали, при этом ток контактного обмена велик; в щелочных – в переходной и пассивной областях, ток контактного обмена мал.

Поведение аминов в водных растворах определяется, прежде всего, значением pH последних, поскольку молекулы аминов способны к протонизации и депротонизации по схеме:



Изоэлектрическая точка указанного равновесия зависит от числа аминогрупп и строения радикала. Для этилендиамина она реализуется при значении pH около 6,2, тогда в интервале pH от 6 до 11 могут присутствовать как депротонированная, так и протонированные формы аминов в растворе [11].

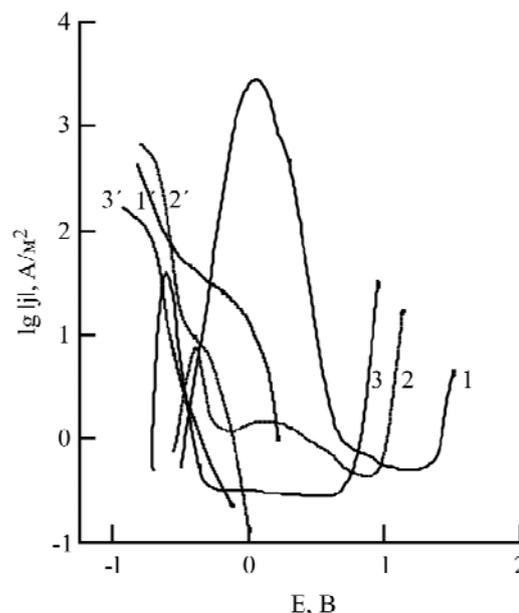
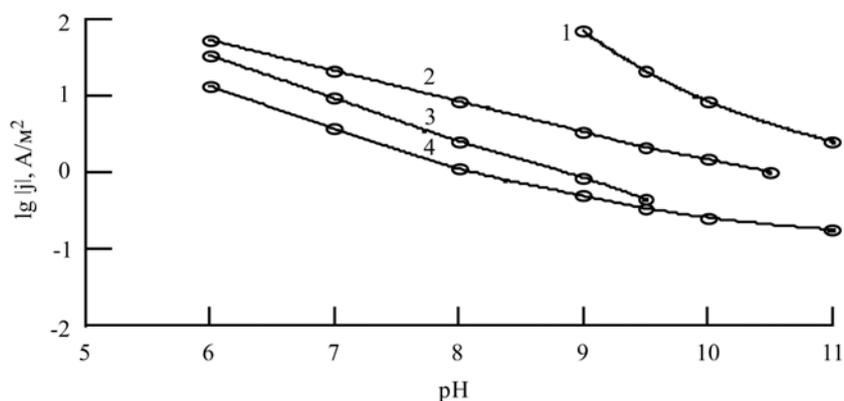


Рис. 2. Поляризационная диаграмма контактного обмена на стали 08 кп в этилендиаминовом электролите меднения, содержащем (моль/л): 0,4CuSO<sub>4</sub> + 0,4(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,15Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + En до pH раствора: 1, 1' – 6; 2, 2' – 9; 3, 3' – 11.

Очевидно, что преобладание протонированных форм этилендиамина будет иметь место при pH < 6,2, причем непротонированный этилендиамин является бидентатным лигандом, протонированный этилендиамин – монодентатным, а дважды протонированный этилендиамин вообще не способен к координации. Таким образом, при повышении кислотности электролита от pH 11 до 6 наблюдаются увеличение числа молекул воды во внутренней координационной сфере и понижение устойчивости комплексов меди в растворе. Уменьшение кислотности электролита ведет к сдвигу катодной поляризационной кривой восстановления комплексных ионов меди (II) в область отрицательных значений потенциалов при увеличении pH раствора (рис. 2, кривые 1', 2', 3'). Также необходимо учитывать, что поскольку pH раствора регулировали путем изменения концентрации амина, то более щелочные растворы имели большее содержание лиганда, что также способствовало образованию более высококоординированных и устойчивых комплексов меди. Все это приводит к снижению тока контактного обмена с ростом pH электролита.

Аналогичные зависимости по влиянию кислотности раствора на скорость контактного обмена меди на стали были получены и для других комплексообразующих с ионами меди аминов (моноэтанолламин, полиэтиленполиамин, триэтанолламин, этилендиамин), используемых в электролитах меднения. Во всех исследованных нами случаях ток контактного обмена падает с ростом pH электролита (рис. 3). Величина тока



**Рис. 3.** Зависимость тока контактного обмена меди на стали 08 кп от концентрации амина и pH электролита меднения состава (моль/л):  $0,4\text{CuSO}_4 + 0,4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0,15\text{Na}_2\text{SO}_4$  + амин до требуемого pH раствора. 1 – моноэтаноламин; 2 – полиэтиленполиамин; 3 – триэтаноламин; 4 – этилендиамин.

контактного обмена зависит от природы амина и убывает в ряду: моноэтаноламин > полиэтиленполиамин > триэтаноламин > этилендиамин.

Эта последовательность отлична от таковой для констант нестойкости комплексов меди с соответствующими лигандами, где устойчивость комплексов повышается в ряду [9]: моноэтаноламин > триэтаноламин > этилендиамин > полиэтиленполиамин.

Приведенное сравнение свидетельствует о значительном влиянии сопряженной реакции анодного поведения стали на процесс контактного обмена в аминокислотных электролитах меднения.

Полученные результаты позволяют высказать следующие соображения о причинах иногда наблюдаемого плохого сцепления осадков меди, полученных из этилендиаминового электролита, со сталью. В слабокислых электролитах преобладают протонированные этилендиаминовые комплексы меди, что облегчает процесс контактного обмена и обуславливает активное растравливание основы (железа). Это подтверждается экспериментом – в кислых электролитах (pH = 6) ток контактного обмена наибольший, медное покрытие имеет низкую адгезию к стали (около  $40 \text{ кг/см}^2$ ).

В щелочном электролите (pH = 11) сталь переходит в пассивное состояние, а комплексы меди находятся в устойчивой форме, восстановление последних затруднено. В результате ток контактного обмена мал, но наличие разделительного оксидного слоя на стали приводит к слабому сцеплению с ней осадков электроосажденной меди (около  $50 \text{ кг/см}^2$ ).

В нейтральном электролите меднения сталь находится в активном состоянии, ток контактного обмена относительно мал, растравливание основы незначительно, сцепление осадка с основой хорошее. Однако такое состояние не отличается стабильностью из-за невысокой буферной емкости раствора, поскольку в нейтральном

электролите при незначительном отклонении соотношения концентрации компонентов этилендиамина и ионов меди от стехиометрического происходит значительное изменение pH электролита. Вероятно, поэтому мнения потребителей и исследователей об одних и тех же безцианидных электролитах меднения весьма противоречивы. Из этого следует, что для получения стабильно хорошей адгезии медного покрытия к стальной основе необходимо существенно повысить буферную емкость нейтрального электролита.

На основании проведенных исследований был разработан способ получения в этилендиаминовом электролите медных покрытий, хорошо сцепленных со сталью (около  $500 \text{ кг/см}^2$ ). Способ включает операцию предварительной обработки стали в растворе этилендиамина перед погружением в электролит. В результате этого сталь продолжает находиться в активном состоянии, а перенапряжение выделения меди в начальные моменты времени велико вследствие образования высококоординированных депротонированных электрохимически малоактивных комплексов меди, ток контактного обмена мал и дальнейшая пассивация основы при контакте с электролитом меднения не происходит.

При нанесении защитно-декоративных многослойных гальванических покрытий на сталь в качестве первого от основы слоя часто используют медный слой достаточно большой толщины. Однако непосредственное меднение малоуглеродистой стали из кислых электролитов невозможно ввиду энергичного протекания процесса контактного обмена и неудовлетворительного сцепления покрытия с основой. Для получения качественных покрытий в этом случае обычно наносят промежуточный слой из цианидного электролита меднения. Также перед операцией меднения в кислом сульфатном электролите используют предварительное нанесение подслоя никеля толщиной около 3 мкм.

Однако при использовании такой технологии в практике известны случаи, когда многослойное покрытие имеет вздутия и неудовлетворительное сцепление с основой. Одной из причин этого является растворение стали под порами в никелевом слое, вследствие чего и происходит ухудшение сцепления покрытия с основой. Хотя контактное выделение меди из кислого сульфатного раствора на компактном никелевом электроде не происходит вследствие его пассивации, однако в случае стали, покрытой пористым никелем, такая возможность не исключена. Контактное выделение меди в этом случае будет приводить к росту медного осадка на никеле, который в данном случае является подложкой и проводником электронов. Никелевые слои малой толщины обычно имеют сквозные поры, причем значение пористости зависит от толщины покрытия и условий его нанесения. Необходимо также учитывать, что толщина никелевого покрытия на отдельных участках покрываемого изделия может быть значительно меньше средней вследствие неравномерного распределения тока по поверхности катода.

В свете изложенного решающим фактором, определяющим скорость протекания сопряженных реакций, должна являться величина пористости никелевого покрытия, которая зависит от его толщины и состава электролита никелирования. С целью определения состава электролита, из которого осаждаются покрытия с минимальной пористостью, исследовали никелевые покрытия, полученные на стали 08 кп из ацетатного и сульфатного электролитов с различным содержанием хлорид- и йодид-ионов.

Можно отметить, что значение пористости при прочих равных условиях зависит от содержания галогенид ионов (рис. 4). Значения логарифма доли площади пор  $S$  покрытия практически линейно зависят от толщины никелевого слоя  $h$ , что может быть представлено уравнением:

$$\lg S = \lg S_0 - \gamma h(\text{Ni}),$$

где  $S_0$  зависит от природы подложки и характеризует так называемую «начальную пористость» (экстраполяция зависимости к значению толщины, равной нулю);  $\gamma$  характеризует скорость зарастания пор с увеличением толщины покрытия. Значения  $S_0$ , определенные для соответствующих случаев (рис. 4), находятся в пределах 1,3–2,2, а значения  $\gamma$  – в границах от 0,3 до 0,7.

Измерение количества контактно выделившейся меди на никелированной стали в зависимости от продолжительности нахождения образца в электролите меднения без тока произ-

водили при различных значениях толщины никелевых слоев, полученных из сульфатно-хлоридного электролита Уотса (Wats), содержащего (моль/л)  $1,0\text{NiSO}_4 + 0,6\text{H}_3\text{BO}_3 + 0,1\text{NiCl}_2$ , который был избран для исследования ввиду того, что пористость никелевых покрытий, полученных из него, быстро падает с ростом толщины (рис. 4, линия 5), и он наиболее широко распространен в практике. После никелирования и промывки образцы погружались в электролит меднения состава (моль/л):  $0,8\text{CuSO}_4 + 0,5\text{H}_2\text{SO}_4$ .

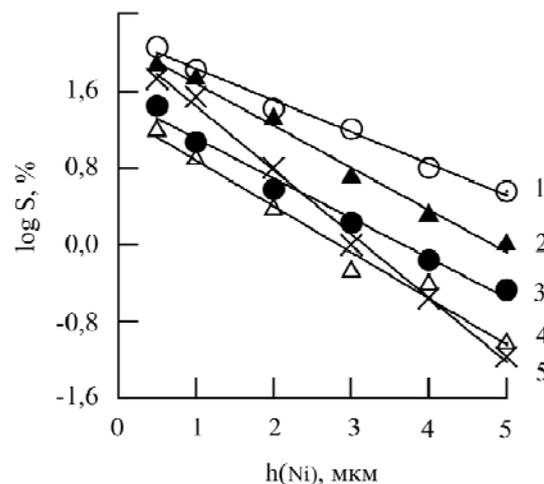


Рис. 4. Зависимость пористости никелевых покрытий, полученных в электролитах, содержащих  $1,0\text{NiSO}_4 + 0,6\text{H}_3\text{BO}_3$  (моль/л), с добавками от их толщины: 1 –  $0,1\text{NiCl}_2 + 0,06\text{KI}$ ; 2 –  $0,5\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 0,1\text{NiCl}_2$ ; 3 –  $0,06\text{KI}$ ; 4 – без добавок; 5 –  $0,1\text{NiCl}_2$ .

Из рис. 5 следует, что количество контактно выделившейся меди растет со временем экспонирования образца в электролите меднения, и эта зависимость имеет вид кривой насыщения.

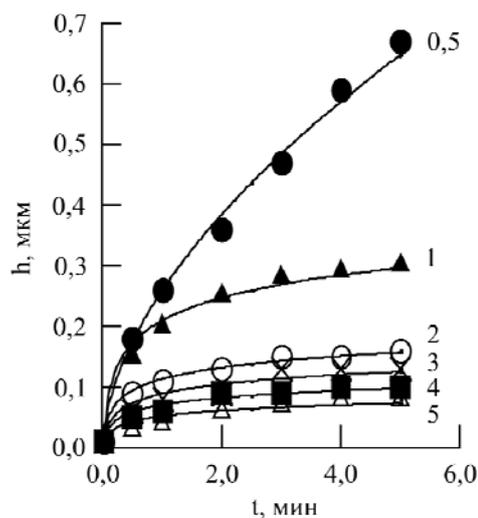
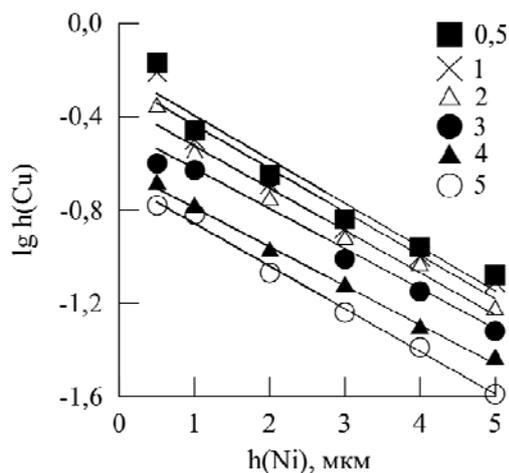


Рис. 5. Кинетика роста контактно выделившейся меди из электролита  $0,8\text{CuSO}_4 + 0,5\text{H}_2\text{SO}_4$  на предварительно никелированной стали. Цифрами обозначены толщины слоев никеля в мкм.

Снижение скорости процесса во времени обусловлено рядом причин. Происходит зараци-

вание пор в медном осадке, также пространство под порами никелевого слоя заполняется продуктами растворения железа из-за медленного транспорта ионов железа через поры, вследствие чего происходят локальное снижение кислотности раствора и рост концентрации ионов железа вплоть до насыщения. Все это приводит к снижению тока анодного растворения железа, что ведет к снижению скорости сопряженной реакции восстановления ионов меди.



**Рис. 6.** Зависимость количества контактно выделившейся меди от толщины никелевого покрытия (мкм). Цифрами на рисунке обозначена продолжительность экспозиции в электролите меднения (мин).

Количество контактно выделившейся меди падает с ростом толщины слоя никеля при прочих равных условиях, поскольку пористость покрытия уменьшается с ростом его толщины (рис. 6). Анализируя зависимость количества контактно выделившейся меди от толщины никелевого слоя, можно отметить, что величина логарифма толщины медного осадка прямо пропорциональна толщине никелевого покрытия. Сопоставляя результаты, приведенные на рис. 4 и 6, можно констатировать, что количество контактно выделившейся меди при прочих равных условиях прямо пропорционально площади пор в никелевом слое. Действительно, растворение стали при значениях потенциала, которые устанавливаются в данном случае на образце, контролируется диффузией ионов железа через поры в никелевом слое, а анодный ток реакции контактного обмена прямо пропорционален площади пор в никелевом слое. Поскольку электролит меднения содержит большую концентрацию ионов меди и значения предельного диффузионного катодного тока не достигаются, то в данном случае процесс лимитирован анодной сопряженной реакцией — растворением железа. Таким образом, ток контактного обмена, а значит, и количество выделившейся меди определяются площадью пор в никелевом слое.

Полученные результаты показывают, что скорость контактного выделения меди на предварительно никелированной стали при малых толщинах никеля имеет тот же порядок, что и скорость выделения меди при пропускании внешнего тока. Действительно, за 1 мин при обычном гальваническом меднении при плотности тока 1–2 А/дм<sup>2</sup> скорость выделения меди составляет 0,2–0,5 мкм/мин. В рассматриваемом случае за первую минуту толщина контактно выделившегося медного осадка для никеля толщиной 1 мкм составляет около 0,2 мкм и почти на порядок меньше для никеля толщиной 5 мкм (рис. 5, 6).

Таким образом, лимитирующим фактором процесса контактного осаждения меди на предварительно никелированной стали является анодная реакция растворения стали под порами в никелевом слое. Пористость никелевого слоя определяется его толщиной и составом электролита никелирования. В практике при соблюдении технологии подвески с деталями, как правило, не находятся долго без тока, поэтому минимальные значения толщины предварительного никелевого слоя 3–5 мкм обычно являются достаточными для торможения процесса контактного осаждения меди и обеспечения хорошего сцепления многослойного покрытия с основой. Меньшие значения толщины никелевого слоя могут приводить к вздутиям и отслаиванию покрытия вследствие растравливания основы под никелевым слоем.

## ВЫВОДЫ

1. Проблема непосредственного электрохимического нанесения медных покрытий на стальную основу из нецианидных электролитов обусловлена протеканием сопряженного процесса контактного обмена в системе ионы меди – железо. Покрытия с хорошей адгезией могут быть получены только при условии прекращения процесса на начальной стадии – пока стальная основа под порами осадка не подвержена значительному растравливанию.
2. В кислых электролитах меднения железо находится в состоянии активного растворения, процесс лимитируется предельным током диффузии ионов меди – ток контактного обмена очень велик – адгезия плохая.
3. В щелочных безцианидных электролитах при избытке лиганда железо пассивируется – ток контактного обмена мал. Однако адгезия покрытия недостаточна вследствие наличия разделительной пассивной пленки на границе основа – покрытие.
4. В нейтральных или слабощелочных безцианидных электролитах меднения ток контактного обмена относительно невелик, железо находится

в состоянии активного растворения. При этих условиях возможно получение покрытия с хорошей адгезией к основе. Однако такое состояние не отличается стабильностью из-за невысокой буферной емкости раствора, поэтому для получения надежной адгезии необходимы электролиты с высокой буферной емкостью.

5. При электрохимическом нанесении медного покрытия на малоуглеродистую сталь из кислых электролитов с применением операции предварительного никелирования возможны вздутия и неудовлетворительное сцепление покрытия с основой. Это происходит вследствие энергичного протекания процесса контактного обмена ионов меди и железа через поры в никелевом подслое. Для получения покрытий с хорошей адгезией промежуточный никелевый подслод должен иметь минимальную толщину 3–5 мкм.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ivshin Ya.V., Gudín N.V. *Prot Met Phys Chem+*. 1998, **34**(3), 272–275.
2. Dresvyannikov A.F., Ivshin Ya.V., Khairullin M.G. *Prot Met Phys Chem+*. 2000, **36**(6), 551–554.
3. Dresvyannikov A.F., Kolpakov M.E., Ivshin Ya.V. *Prot Met Phys Chem+*. 2005, **41**(6), 597–602.
4. Yuliy D. Gamburg, Giovanni Zangari. *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. Springer New York, 2011. 379 p.
5. Донченко М.И., Антропов Л.И. *Журнал прикладной химии*. 1972, **45**(2), 291–295.
6. Морозенко Э.С., Антонов С.П., Городыский А.В. *Украинский хим. журнал*. 1975, **41**(11), 1127–1131.
7. Бонд А.М. *Полярографические методы в аналитической химии*. М.: Химия, 1983. 328 с.
8. *Справочник по электрохимии*. Под. Ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
9. Дресвянников А.Ф., Ившин Я.В. *Методы исследования процессов электроосаждения металлов*. Казань: Изд. Казанского госуниверситета, 2006. 194 с.
10. Райгевски Р., Милушева Т., Пангаров Н. *Защита металлов*. 1976, **12**(2), 154–160.
11. Бьеррум Я. *Образование аминов металлов в водном растворе*. М.: Иностранная литература, 1961. 308 с.

Поступила 11.04.17

#### Summary

The process of electrodeposition of copper platings on mild steel products has been analyzed. The causes of poor adhesion of the platings from the acid and alkaline non-cyanide electrolytes are revealed. It is shown that the problem of direct electrochemical deposition of a copper plating on a steel base of non-cyanide electrolytes is due to the conjugated process of the contact exchange in the copper ions – iron system. Plating with good adhesion can be obtained only if the contact exchange process is stopped at the initial stage – until the steel substrate under the pores of the sediment is subject to significant grinding. In acid electrolytes, adhesion is poor because of a high value of the contact exchange current. In alkaline non-cyanide electrolytes, iron is passivated and the adhesion of the coating is insufficient because of the presence of a separating passive film at the base-coating interface. In neutral electrolytes, it is possible to obtain a coating with good adhesion to the substrate, but the results are not stable due to a low buffer capacity of the solution. When a copper plating is applied from acid electrolytes using a pre-nickel plating operation, a thin nickel sublayer has pores through which the contact exchange process proceeds. It is shown that to obtain platings with good adhesion, the nickel sublayer should be of a minimum thickness of 3–5 microns.

*Keywords: copper electroplating, copper electrolyte, aminocomplexes, adhesion to substrate, mild steel, contact exchange.*