

УДК 621.357.7

А.А. Майзелис, канд. техн. наук, Б.И. Байрачный, д-р техн. наук, проф.,  
В.Ю. Зайцева, Л.В. Трубникова, канд. техн. наук, ст. науч. сотр.,  
З.А. Майзелис\*, канд. физ.-мат. наук

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,  
Україна

\*Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, Україна  
Тел./Факс: +38 (057) 7076395; E-mail: trubnikova@kpi.kharkov.ua

## ВЛИЯНИЕ МЕДНОГО ПОДСЛОЯ НА ПРОЧНОСТЬ СЦЕПЛЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ С УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛЬЮ

В статье приведены результаты исследования контактного обмена в системе «ионы меди – поверхность углеродистой стали» в разбавленных пирофосфатном, аммиакатном и смешанном электролитах, а также прочности сцепления гальванического медного покрытия, осажденного на медный подслой, полученный в этих электролитах. Выявлено, что скорость контактного обмена минимальна в слабощелочном пирофосфатно-аммиакатном электролите, в котором ее величина не превышает  $0,2 \text{ mA/cm}^2$ . В пирофосфатно-аммиакатном электролите обеспечивается оптимальная пассивация поверхности углеродистой стали, которая, с одной стороны, способствует снижению скорости контактного обмена основы с электролитом, а с другой – не препятствует сцеплению медного слоя со сталью.

**Ключевые слова:** медный подслой, контактный обмен, прочность сцепления, пассивация, углеродистая сталь.

### 1. Введение

Для повышения физико-химических характеристик поверхности двух контактирующих друг с другом деталей или изделий с эксплуатационной средой используют гальванические покрытия, как при изготовлении машин и механизмов, так и при восстановлении их изношенных деталей. Одной из причин снижения антакоррозионных и механических свойств поверхности является нарушение сцепления покрытия с основой, что обуславливает важность проблемы обеспечения прочности сцепления гальванических покрытий с металлической основой детали. Сцепление гальванических покрытий с обрабатываемой поверхностью зависит от целого ряда факторов, важнейшими из которых являются величина катодной поляризации, внутренние напряжения покрытий, состояние стальной поверхности и отсутствие или наличие контактного выделения меди на этой поверхности [1].

Хорошим сцеплением с различными металлами, в том числе и с углеродистой сталью, обладают медные покрытия. Так, при восстановлении хромированных частей авто- или мото-техники сначала наносят слой меди, а затем осаждают защитное покрытие. Как самостоятельное покрытие меднение применяется в машиностроении в тех случаях, когда надо улучшить пайку и притирочные свойства изделий, увеличить электропроводность, защитить части изделия от цементации, при азотировании, борировании и других диффузионных процессах. Кроме того, медные покрытия применяются в качестве подслоя при нанесении на изделия из стали многослойных защитно-декоративных и функциональных покрытий.

Самое лучшее сцепление со стальной основой имеют медные покрытия, осажденные из цианидного электролита. Для замены токсичных цианидных электролитов при непосредственном меднении стальных деталей предназначены аммиакатные электролиты меднения. Однако для них характерна низкая устойчивость состава вследствие сильного испарения, а также необходимость в мощной вытяжной системе вентиляции при эксплуатации. При нанесении меди из других, предлагаемых с целью замены цианидных, электролитов, например, из пирофосфатного, рекомендуется специальная подготовка поверхности перед меднением. Наносят также тонкий слой меди из разбавленного по ионам меди пирофосфатного электролита, затем медь наращивают до нужной толщины в более производительном кислом электролите [2].

Известно использование и смешанных, пирофосфатно-аммиакатных медьсодержащих электролитов, например, для осаждения мультислойных покрытий, состоящих из слоев меди и никель-медного сплава [3]. Электролит обладает рядом преимуществ по сравнению с пирофосфатными и аммиакатными электролитами. Однако в литературе нет сведений ни о кинетике контактного вытеснения меди стальной поверхностью в пирофосфатно-аммиакатном электролите, ни о прочности сцепления медных покрытий со сталью.

Цель исследований – оценить прочность сцепления медных покрытий с подслоем, полученным в разбавленных электролитах на основе аммиакатных и пирофосфатных комплексов меди, с углеродистой сталью. В задачу исследований входила оценка скорости контактного обмена в системе углеродистая сталь – электролит и определение прочности сцепления медных покрытий, полученных из пирофосфатно-аммиакатного электролита, со стальной поверхностью.

## **2. Основное содержание и результаты работы**

### *Методика эксперимента.*

Скорость контактного вытеснения исследовали методом, предложенным в [4]. В соответствии с этим методом, основные параметры контактного вытеснения определяются из поляризационных характеристик металлов, соответствующих парциальным составляющим процесса контактного обмена, т.е. путем анализа катодной поляризационной зависимости выделения меди в растворе на медном электроде и анодной поляризационной зависимости растворения стали в электролите без ионов меди. Поляризационные зависимости получали с использованием потенциостата ПИ-50-1.1. Измерения проводили в трехэлектродной ячейке. Рабочими электродами служили медные и стальные образцы (сталь 45) с поверхностью  $1 \text{ см}^2$ , запрессованные во фторопласт. Поверхность образцов перед измерением защищали карбидсиликоновой бумагой. Соответствующие вспомогательные электроды в 10-100 раз превосходили по площади рабочие электроды. Используемый электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный. Потенциодинамические кривые снимали со скоростью развертки потенциала 5 мВ/с.

Прочность сцепления медных покрытий со стальной основой оценивали методами [5]: изгиба образца с покрытием под углом  $90^\circ$ ; нанесения сетки царапин с расстоянием между рисками 2-3 мм на поверхности покрытия скальпелем, установленным под углом  $30^\circ$ , глубиной до основного металла; нагрева образцов с покрытием до температуры  $300^\circ\text{C}$ , выдержки при этой температуре в течение 1 часа и охлаждении на воздухе; изменения температур от  $300^\circ\text{C}$ , при которой выдерживают образцы с покрытием в течение 15 минут, до температуры  $15-25^\circ\text{C}$  быстрым погружением в воду.

### *Результаты эксперимента.*

Процесс контактного вытеснения исследовали методом Донченко-Антропова в разбавленных слабощелочных комплексных электролитах, имеющих pH 9,0 и содержащих ионы пирофосфата, аммония и их смесь, а также, для сравнения, в разбавленном сульфатном электролите (см. табл. 1).

Таблица 1. Состав растворов

| Содержание компонента, моль/дм <sup>3</sup>        | Раствор       |     |             |     |                          |     |            |     |
|--|---------------|-----|-------------|-----|--------------------------|-----|------------|-----|
|  | пирофосфатный |     | аммиакатный |     | пирофосфатно-аммиакатный |     | сульфатный |     |
|  | эл-т          | фон | эл-т        | фон | эл-т                     | фон | эл-т       | фон |
| [Cu <sup>2+</sup> ]                                | 0,05          | –   | 0,05        | –   | 0,05                     | –   | 0,05       | –   |
| [P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup> ]     | 0,2           | 0,2 | –           | –   | 0,2                      | 0,2 | –          | –   |
| [NH <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sup>+</sup> ] | –             | –   | 0,3         | 0,3 | 0,3                      | 0,3 | –          | –   |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                    | –             | –   | –           | –   | –                        | –   | 0,4        | 0,4 |

На рис. 1 *a* приведены катодные поляризационные зависимости (плотности тока *j* от потенциала электрода *E*) выделения меди на медном электроде, полученные в исследуемых электролитах. На основании анализа катодных зависимостей можно было бы предположить лучшее сцепление со стальной основой медного подслоя, полученного в пирофосфатном электролите (кр. 1), поскольку в нем наблюдается наибольшая поляризация выделения меди, а худшее – в сульфатном (кр. 4), с наименьшей поляризацией выделения меди. Зависимости, полученные в аммонийсодержащих электролитах (кр. 2-3), занимают промежуточное положение.

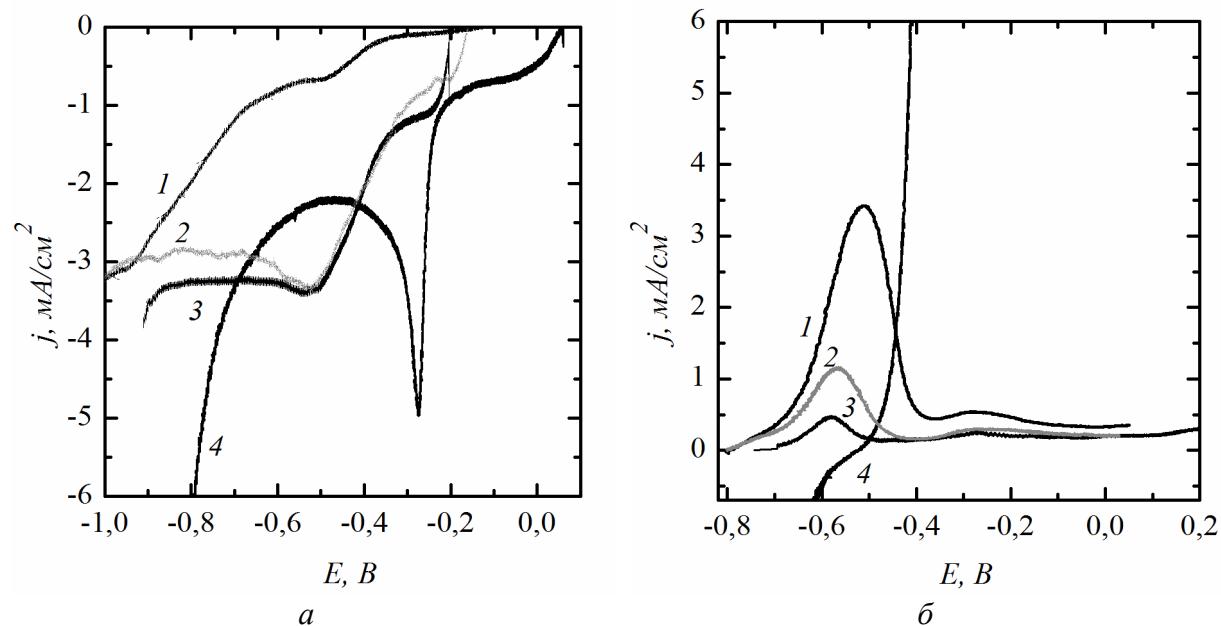


Рис.1. Катодные (*a*) и анодные (*б*) поляризационные зависимости выделения меди из электролитов (*a*) и растворения стали в фоновых составах (*б*) электролитов табл. 1: 1 – пирофосфатный; 2 – пирофосфатно-аммиакатный; 3 – аммиакатный; 4 – сульфатный

Рассмотрение второй составляющей системы контактного обмена – анодных поляризационных зависимостей растворения стали в фоновых растворах (рис. 1 *б*)

показывает, что в сульфатном фоновом растворе сталь растворяется намного интенсивнее, чем в комплексных электролитах: в сульфатном растворе сталь остается активной до потенциала 0,1 В, соответствующего максимальной плотности тока ее растворения – 150 мА/см<sup>2</sup>, которая в масштабе рис. 1 б (кр. 4) выходит за его границы. Однако в слабощелочных комплексных электролитах не только медь осаждается, но и сталь растворяется при более отрицательных потенциалах, чем в кислом сульфатном, что делает области перекрывания катодных и анодных поляризационных зависимостей в сульфатном и комплексных электролитах не столь уж и различающимися по ширине, чтобы утверждать о снижении интенсивности контактного обмена в комплексных электролитах. Скорость растворения стали минимальна в аммиакатном фоновом растворе (кр. 3). Пассивация поверхности стали в слабощелочных комплексных растворах (кр. 1-3) пленками гидроксосоединений и пирофосфата железа, ответственная за снижение плотности тока после максимумов на анодных зависимостях, позволяет предположить меньшую скорость контактного обмена в этих электролитах по сравнению с сульфатным.

Для количественной оценки скорости контактного обмена в методе Донченко-Антропова [4] используют аналитическое решение системы уравнений частных поляризационных зависимостей совместно с уравнениями, описывающими процесс контактного вытеснения.

Поляризационные зависимости в исследуемом случае имеют достаточно сложную форму, поэтому анализировать их аналитически, в полном соответствии с методом Донченко-Антропова, нецелесообразно [6]. Использовали компьютерную обработку экспериментальных данных по точкам. Т.е., не прибегая к упрощению механизма контактного обмена, получили представление о реальной скорости сложного процесса.

Программировали выбор значений анодной плотности тока  $j_a$  из массива анодной поляризационной зависимости и значений катодной плотности тока  $j_k$  из массива катодной поляризационной зависимости, каждую пару при соответствующих потенциалах. Поскольку плотность тока контактного обмена  $j_o$ , с одной стороны, равна произведению катодной плотности тока на долю поверхности  $S_k$ , занятой медью, а с другой – произведению анодной плотности тока на долю поверхности непокрытой стали  $S_a$  [4], то долю поверхности, занятую катодными участками, т.е. медью, определяли по формуле:

$$S_k = \frac{|j_a|}{|j_a| + |j_k|}$$

и подставляли эти значения в выражение для плотности тока контактного обмена при каждом значении потенциала.

Полученные таким образом зависимости плотности тока контактного обмена от потенциала представлены на рис. 2 а. Сравнивая эти зависимости, видим, что контактный обмен в кислом сульфатном электролите (кр. 4,  $j_{o(max)} = 4,4 \text{ мА/см}^2$ ), даже разбавленном по ионам меди, теоретически на порядок более интенсивен, чем в слабощелочных электролитах (кр. 1-3). Сравнение слабощелочных электролитов показывает, что максимум скорости контактного обмена имеет наименьшую величину в аммиакатном электролите (кр. 1,  $j_{o(max)} = 0,4 \text{ мА/см}^2$ ).

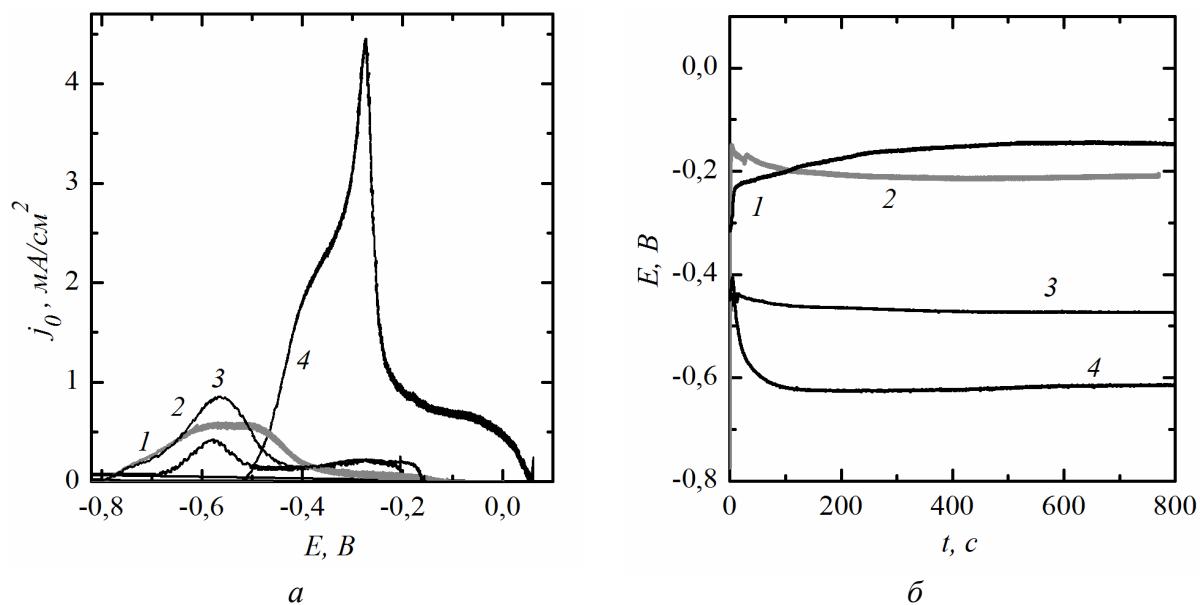


Рис. 2. Залежність щільності струму контактного обміну від потенціала сталевого електрода (а) і стаціонарний потенціал сталевого образца (б) в електролітах: 1 а, 2 б - амміакатний; 2 а, 1 б - пирофосфатно-амміакатний; 3 а, 4 б - пирофосфатний; 4 а, 3 б – сульфатний

Реальна швидкість контактного обміну відрізняється від теоретичної за усієї зони потенціалів сталевого образца, опущеного в електроліт. Рассмотрение зависимостей щільності струму контактного обміну (рис. 2 а) в інтервалі потенціалів, відповідаючих експериментальним хронопотенциограммам (зміна потенціала  $E$  з часом  $t$ ) зразків (рис. 2 б), свідчать про те, що реальна швидкість контактного обміну в розбавленому сульфатному розчині значно менше максимально можливої теоретичної, швидкість контактного обміну в пирофосфатному електроліті менша, ніж в сульфатному, але не на порядок, а мінімальна в пирофосфатно-амміакатному електроліті, в якому не перевищує  $0,2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .

В сульфатному розчині контактний обмін максимальний в першу секунду погружения сталі. В пирофосфатному розчині видимий шар міді з'являється на сталевому образце тільки через кілька хвилин, він не покриває всю поверхні, розчин забруднюється продуктами розчинення сталі. В амміакатному розчині при погруженні поверхня образца покривається жовтою плівкою, потім практично чорною, мідь з'являється тільки на дефектах поверхні. В смешаному розчині поверхня сталі чиста, тонкий рожевий шар міді лише через 30 хвилин частично покриває її.

Для перевірки прочності скріплення гальванічного покриття з поверхністю углеродистої сталі на зразки наносили підшар міді товщиною 2,3 мкм з досліджуваних розбавлених електролітів (електролити табл. 1, але в пирофосфатно-амміакатному електроліті кількість лігандів було зменшено в 2 рази: концентрація пирофосфату знижена для зменшення швидкості розчинення сталі, а іонів амmonia – для зменшення екологічної небезпеки електроліту) і потім 12 мкм з більш продуктивного концентрованого сульфатного електроліту [2].

При нанесенні підшару зразки загружали під струмом, підшар струму не використовували. Підшар міді осаджували при щільності струму  $0,2 \text{ A}/\text{dm}^2$ , за винятком пирофосфатного електроліту, в якому з-за низького предельного струму щільність струма

осаждения была уменьшена до  $0,07 \text{ A/dm}^2$  с соответствующим увеличением времени электролиза. Слой меди из концентрированного сульфатного электролита осаждали на каждый из образцов при плотности тока  $2 \text{ A/dm}^2$ .

После нанесения покрытий все образцы выглядели практически одинаково, но покрытия с подслоем из комплексных электролитов не отслаивались, а покрытие с подслоем из сульфатного электролита можно было частично отделить лезвием. Испытания же на прочность сцепления покрытий с основой (см. таблицу 2) показали, что и подслой из пирофосфатного разбавленного электролита не обеспечивает достаточно надежного сцепления покрытия с основой. Прочность сцепления с основой подслоя, полученного в аммиакатном электролите, выше, чем у подслоя, полученного в пирофосфатном электролите. Замена в аммиакатном электролите половины ионов аммония ионами пирофосфата не ухудшило сцепление медного покрытия с углеродистой сталью. Учитывая снижение экологической опасности процесса при уменьшении содержания в электролите ионов аммония, более целесообразно использовать пирофосфатно-аммиакатный электролит.

Таблица 2. Прочность сцепления медных покрытий по ГОСТ 9.302-88

| Электролит для нанесения подслоя | Методы испытаний прочности сцепления         |   |  |  |
|----------------------------------|--|---|--|--|
|                                  | изгиба                                       | рисок   | нагрева  | изменения температур                     |
| Сульфатный                       | Отслаивается широкой полосой вдоль излома    | Отслаивается между линиями и в сетке квадратов    | Покрытие испещрено мелкими вздутиями, отслаивается | Отслаивается 100 %                       |
| Пирофосфатный                    | Отслаивается в некоторых местах линии излома | Отслаивается в некоторых местах пересечения линий | Редкие вздутия под покрытием                       | Отслаивается около 10 % площади покрытия |
| Аммиакатный                      | Не отслаивается                              | Не отслаивается                                   | Не отслаивается                                    | Не отслаивается                          |
| Пирофосфатно-аммиакатный         | Не отслаивается                              | Не отслаивается                                   | Не отслаивается                                    | Не отслаивается                          |

### 3. Заключение

Таким образом, в результате исследований выявлено, что:

1. Скорость контактного обмена минимальна в слабощелочном пирофосфатно-аммиакатном электролите, не превышает  $0,2 \text{ mA/cm}^2$ .

2. В присутствии ионов аммония обеспечивается оптимальная пассивация поверхности углеродистой стали, которая, с одной стороны, способствует снижению скорости контактного обмена основы с электролитом, а с другой – не препятствует сцеплению медного слоя со сталью.

3. При нанесении гальванических покрытий на детали из углеродистой стали целесообразно осаждать подслой меди из пирофосфатно-аммиакатного электролита, обеспечивающий прочное сцепление покрытия со стальной основой при снижении

экологической опасности процесса. Результаты могут быть использованы в гальванических линиях машиностроительных предприятий.

**Список литературы:**

1. Станкевич А.В. Кинетика контактного вытеснения золота алюминием с целью регенерации золота из растворов, содержащих цианидные комплексы / А.В. Станкевич, Т.Н. Воробьева, О.В. Якименко // Сборник статей «Свиридовские чтения». – Минск: БГУ. – 2011. – Вып. 7. – С. 106-113. ISBN 978-985-518-566-7.
2. Якименко Г.Я. Технічна електрохімія. Ч. 3. Гальванічні виробництва: Підручник / Г.Я. Якименко, В.М. Артеменко. За ред. Б.І. Байрачного. – Харків: НТУ «ХПІ», 2006. – 272 с. ISBN 966-593-408-2.
3. The effect of architecture of the Cu/(Ni-Cu) multilayer coatings on their microhardness / [A.A. Majzelis, B.I. Bairachniy, L.V. Trubnikova, B.A. Savitsky] / Functional Materials. – Kharkiv: ISMA STC “Institute of Single Crystals”. – 2012. – Vol. 19. – № 2. – P. 238-244. ISSN 1027-5495
4. Донченко М.И. О контактном выделении металлов / М.И. Донченко, Л.И. Антропов // Журнал прикладной химии. – 1972. – Т. 45. – Вып. 2. – С. 291-296. ISSN 0044-4618.
5. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля : ГОСТ 9.302-88 ЕСЗКС. – [действителен с 1990-01-01]. – М. : Госстандарт СССР, 1988. – 38 с.
6. Зайцева В.Ю. Исследование кинетики контактного вытеснения меди поверхностью углеродистой стали из различных электролитов / В.Ю. Зайцева, А.А. Майзелис // Хімія і фізика у сучасних технологіях: XI наук.-техн. конф. до університетської молоді, 27 лист. 2012 р.: тези доп. – Х, 2012. – С. 60.

Надійшла до редакції 21.02.2014

**А.О. Майзеліс, Б.І. Байрачний, В.Ю. Зайцева, Л.В. Трубнікова, З.О. Майзеліс**

**ВПЛИВ МІДНОГО ПІДШАРУ НА МІЦНІСТЬ ЗЧЕПЛЕННЯ ГАЛЬВАНІЧНОГО ПОКРИТТЯ З ВУГЛЕЦЕВОЮ СТАЛлю**

У статті наведено результати дослідження контактного обміну в системі «іони міді – поверхня вуглецевої сталі» в розведених пірофофастному, аміакатному і змішаному електролітах, а також міцності зчленення гальванічного мідного покриття, що осаджене на мідний підшар, отриманий у цих електролітах. Виявлено, що швидкість контактного обміну мінімальна в слабколужному пірофосфатно-аміакатному електроліті, в якому її величина не перевищує  $0,2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . В змішаному електроліті забезпечується оптимальна пасивація поверхні вуглецевої сталі, яка, з одного боку, сприяє зниженню швидкості контактного обміну основи з електролітом, а з другого – не запобігає зчлененню мідного шару зі сталлю.

**Ключові слова:** мідь, сталь, контактний обмін, міцність зчленення, пасивація.

**A.A. Maizelis, B.I. Bairachniy, V.Yu. Zaitseva, L.V. Trubnikova, Z.A. Maizelis**

**THE INFLUENCE OF THE COPPER SUBLAYER ON ADHESIVE STRENGTH OF THE GALVANIC COATING WITH CARBON STEEL**

We research the current exchange in the “cuprum ions – carbon steel surface” system in dilute pyrophosphate, ammonium and mixed electrolytes, as well as adhesive strength of the galvanic copper coating, deposited on copper sublayer, obtained in these electrolytes. It is shown that the rate of current exchange is minimal in the weak alkaline pyrophosphate-ammonium electrolyte, and it does not exceed  $0,2 \text{ mA}/\text{sm}^2$ . The optimal passivation of carbon steel surface is reached in pyrophosphate-ammonium electrolyte that reduces the rate of current exchange of the substrate with the electrolyte, and does not prevent the coupling of copper layer with steel.

**Key words:** copper sublayer, current exchange, adhesive strength, passivation, carbon steel.