

**Майзеліс А.О.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

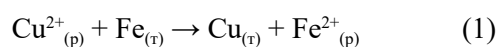
## КОНТАКТНЕ ВИТІСНЕННЯ МІДІ В ПІРОФОСФАТНО-СУЛЬФОСАЛІЦИЛАТНОМУ ЕЛЕКТРОЛІТІ МІДНЕННЯ

Статтю присвячено аналізу процесу контактного витіснення міді поверхню деталей з вуглецевої сталі в пірофосфатно-сульфосалицилатних електролітах міднення. Параметри кінетики контактного обміну визначено з використанням координат точок експериментально отриманих поляризаційних залежностей спряжених реакцій, катодної реакції відновлення іонів міді, що суміщена с реакцією відновлення кисню, та анодної реакції розчинення сталі. Проведено моделювання та порівняння процесу гальванічного заміщення в пірофосфатному розчині та розведеному і концентрованому пірофосфатно-сульфосалицилатному розчині. Використано вдосконалену комп'ютерною обробкою даних метод визначення параметрів кінетики контактного обміну Антропова-Донченко, експериментальні методи лінійної вольтамперометрії, хронопотенціометрії, оптичної мікроскопії. Визначено, що в пірофосфатному розчині процес гальванічного заміщення стабілізується на рівні  $0,9 \text{ мА/см}^2$  і супроводжується появою глибоких пір при формуванні компактного шару міді. В концентрованому пірофосфатно-сульфосалицилатному розчині густина струму контактного обміну досягає величини  $1,65 \text{ мА/см}^2$  і за перші 4 хвилини осаджується шар міді товщиною  $0,12 \text{ мкм}$ , потім стаціонарний потенціал зміщується в бік позитивних значень і сталеву основу кородує з кисневою деполіаризацією в умовах пасивування поверхні. В розведеному пірофосфатно-сульфосалицилатному електроліті взаємодія сталі з розчином протікає, практично з початку, в діапазоні значень стаціонарного потенціалу, що відповідає спряженим процесам розчинення сталі зі швидкістю  $0,11 \text{ мкм/год}$ , в напівпасивному стані, і відновлення кисню. Тобто, при зануренні сталеві деталі в розведений пірофосфатно-сульфосалицилатний електроліт міднення контактне витіснення міді у цьому електроліті не здійснюється, але сталь кородує в ньому зі швидкістю  $0,1 \text{ мА/см}^2$ .

**Ключові слова:** гальванічне заміщення, міднення, пірофосфатно-сульфосалицилатний електроліт, моделювання контактного обміну, оптична мікроскопія, вольтамперометрія.

**Постановка проблеми.** Міднення є одним з найважливіших елементів гальванохімічного виробництва. Залежно від мети, з якою осаджують мідне покриття, використовують різні електроліти. Крім того, іони міді містяться і в електролітах для осадження покриттів сплавами міді з різними металами, а також в різних розчинах, наприклад, відпрацьованих мідьмістких розчинах, розчинах для переробки твердих відходів, що містять мідь, тощо.

Залежно від значень стаціонарного потенціалу сталі, а також від параметрів кінетики спряжених реакцій відновлення міді та окислення сталеві основи, на поверхні виробу, що покривається, можливе протікання реакції контактного обміну з витісненням іонів міді з електроліту шляхом їх відновлення на сталевій поверхні:



Ця реакція може бути використана для безструмового міднення. Однак у разі гальванічного процесу вона може бути причиною порушення

зчеплення покриття з основою. Швидкість цієї реакції, а також характер її продуктів, залежать від властивостей основи, що покривається, і використовуюваного електроліту. Для гальмування контактного обміну в електроліти вводять сполуки, що пасивують сталеву основу, зменшують концентрацію іонів міді в електроліті, зв'язують іони міді в комплексні сполуки. У тому числі використовують пірофосфатні електроліти, а також полілігандні, наприклад, пірофосфатно-сульфосалицилатний. Для покращення зчеплення запропоновано осаджувати підшар із розведеного електроліту міднення. Однак у літературі відсутні дані про кінетику контактного витіснення, які необхідні для оцінки наслідків знаходження деталей в електроліті без струму та вибору параметрів електролізу.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** У промисловості покриття, які отримані в результаті контактного обміну, відомі як «імерсійні», в матеріалохімії цей процес називається «гальванічним заміщенням», в гідрометалургії він

широко використовується як «цементация» [1, 2]. Імерсійні покриття використовують при виготовленні друкованих плат, для металізації та наноструктурування поверхонь напівпровідників, нанесення покриттів на алюмінієві та магнієві сплави [3]. Металеві наноструктури, виготовлені за допомогою гальванічного заміщення, корисні для сенсорів, літій-іонних батарей, каталізаторів [4]. Двохступеневий процес електроосадження та редокс-заміщення нещодавно розроблено для відновлення металів з технологічних розчинів [5-6]. Гальванічне заміщення, що призводить до утворення надтонких шарів, відоме як «окисно-відновне заміщення з обмеженою поверхнею» 55-57 [7-9].

І якщо реакція заміщення є цільовим процесом, і якщо це небажаний процес, необхідно знати залежність її швидкості від часу. Кінетику реакцій обміну зазвичай визначають шляхом вимірювання швидкості зменшення концентрації іонів благородних металів у розчині методом титрування [1], спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою [10], спектроскопії зворотного розсіювання Резерфорда [3].

З використанням діаграм Еванса, які показують суперпозицію катодної та анодної спряжених поляризаційних кривих, незалежних одна від одної, для розрахунку параметрів кінетики контактного обміну запропоновано аналітичний метод Антропова-Донченко. Більшою мірою відображає складність реальних процесів методика розрахунку цих параметрів за координатами точок експериментально отриманих поляризаційних залежностей спряжених катодної та анодної реакцій [11-13].

**Постановка завдання.** Метою досліджень було порівняння параметрів кінетики контактного обміну в пірофосфатному і пірофосфатно-сульфосаліцилатному електролітах за допомогою методики їх розрахунку за координатами точок експериментально отриманих поляризаційних залежностей.

**Виклад основного матеріалу. Методика.** Всі розчини готували з реактивів марки «хч» і «чда» на дистильованій воді без додаткової обробки.

Склади електролітів, які були досліджені, наведено у табл. 1. Всі наведені розчини мали рН 8,5.

Виміри проводили в триелектродній комірці за допомогою потенціостату ПП-50.1. Робочими електродами служили зразки з міді та сталі Ст. 3. Площа поверхні робочих електродів становила 1 см<sup>2</sup>. Поверхню зразків перед кожним виміром оновлювали за допомогою зачищення карбід-силіконовим папером №№ 500, 1000, 2000, 3000. Допоміжні мідний та скловуглецевий електроди у кілька разів перевершували за площею робочі електроди. Електрод порівняння – насичений хлоридсрібний. Значення потенціалів електродів наведені за цим електродом. Вольтамперограми отримали зі швидкістю розгортання потенціалу 50 мВ/с. Результати реєстрували в електронному вигляді з передачею даних на персональний комп'ютер зі швидкістю 2-100 сигналів в секунду.

Морфологію поверхні досліджено за допомогою оптичного мікроскопа БІОЛАМ М: об'єктив ЕПІ 9х0,2, окуляр 15х, освітлення у темному полі. Теоретична роздільна здатність даної конфігурації мікроскопа – 1,38 мкм.

Параметри кінетики контактного обміну в електролітах досліджували методом Донченко-Антропова, який був вдосконалений комп'ютерною обробкою даних [13]. Швидкість реакції контактного обміну, тобто густина струму контактного обміну  $j_0$ , у відповідності до цього методу, в кожен момент часу визначали за рівнянням:

$$j_0 = j_k S_k = j_a S_a, \quad (2)$$

де  $j_k, j_a$  – густина струму катодної та анодної реакцій,

$S_k, S_a$  – частка катодних та анодних ділянок поверхні,  $S_k + S_a = 1$ .

Частку поверхні, зайняту катодними ділянками при кожному значенні потенціалу, визначали за формулою:

Таблиця 1

**Склад досліджених електролітів (Е – робочі електроліти, Ф – відповідні фонові розчини)**

| Електроліт                       |                | Вміст компонентів, моль/дм³ |          |          |          |      |
|----------------------------------|----------------|-----------------------------|----------|----------|----------|------|
|                                  |                | [Cu²⁺]                      | [P₂O₇⁴⁻] | [SSaI³⁻] | [Na₂SO₄] |      |
| Пірофосфатний розведений         | Е-ПР           | 0,05                        | 0,3      | -        | -        |      |
|                                  | Ф-ПР           | -                           | 0,3      | -        | 0,05     |      |
| Пірофосфатно-сульфо-саліцилатний | розведений     | Е-ПСР                       | 0,05     | 0,16     | 0,04     | -    |
|                                  |                | Ф-ПСР                       | -        | 0,16     | 0,04     | 0,05 |
|                                  | концентрований | Е-ПСК                       | 0,3      | 1        | 0,25     | -    |
|                                  |                | Ф-ПСК                       | -        | 1        | 0,25     | 0,3  |

$$S_k = \frac{|j_a|}{|j_a| + |j_k|} \quad (3)$$

Матрицю вихідних та розрахункових даних заповнювали за допомогою розробленої програми [13] для Wolfram Mathematica. Вона включала: час взаємодії, катодну і анодну густини струму, потенціал, частку катодних та анодних ділянок поверхні та густину струму контактного обміну.

Морфологію поверхні досліджено за допомогою оптичного мікроскопа БІОЛАМ М: об'єктив ЕПІ 9х0,2, окуляр 15х, освітлення у темному полі.

**Результати досліджень.** Вихідними даними для визначення основних параметрів кінетики контактної обміну в кожному електроліті були три залежності:

1) анодна поляризаційна залежність, одержана на електроді з матеріалу майбутньої деталі (у даному випадку це сталь Ст3) у фоновому електроліті (що не містить іонів міді іонів міді) зі швидкістю реєстрації даних 20 сигналів у секунду;

2) катодна поляризаційна залежність, одержана на міді у робочому електроліті зі швидкістю реєстрації даних 20 сигналів у секунду;

3) залежність стаціонарного потенціалу сталеві пластина від часу, одержана у робочому електроліті зі швидкістю реєстрації даних 100 сигналів у секунду (протягом 50-100 секунд з моменту

занурення) та 2 сигнали у секунду (у подальшому експерименті).

Порівняння спряжених поляризаційних залежностей, що отримані в розведених пірофосфатному і пірофосфатно-сульфосалицилатному електролітах показує, що у присутності сульфосалицилату підвищується поляризація як анодного процесу розчинення сталі у розчині фону (кр. 1 і кр. 3 рис. 1а, відповідно), так й катодного процесу осадження міді (кр. 1' і 3'). В більш концентрованому пірофосфатно-сульфосалицилатному електроліті (електроліт ЕПСК по табл. 1) і відповідному фоновому розчині (електроліт ФПСК) спостерігається пропорційне збільшення швидкості електродних процесів (кр. 2 і 2') в порівнянні з розведеним (кр. 3 і 3'). Однак швидкість анодного процесу в області активного розчинення сталі (кр. 3) нижча за швидкість у розведеному пірофосфатному розчині, а катодного процесу осадження міді – вища (кр. 3'). На рис. 1б ці спряжені поляризаційні залежності наведені у збільшеному масштабі у спільній області потенціалів, тобто в області потенціалів, в якій можливий процес контактної обміну.

Розраховані залежності швидкості контактної обміну в усій області потенціалів можливої взаємодії сталевих зразка з електролітами наведено на рис. 2. Швидкість контактної обміну у піро-

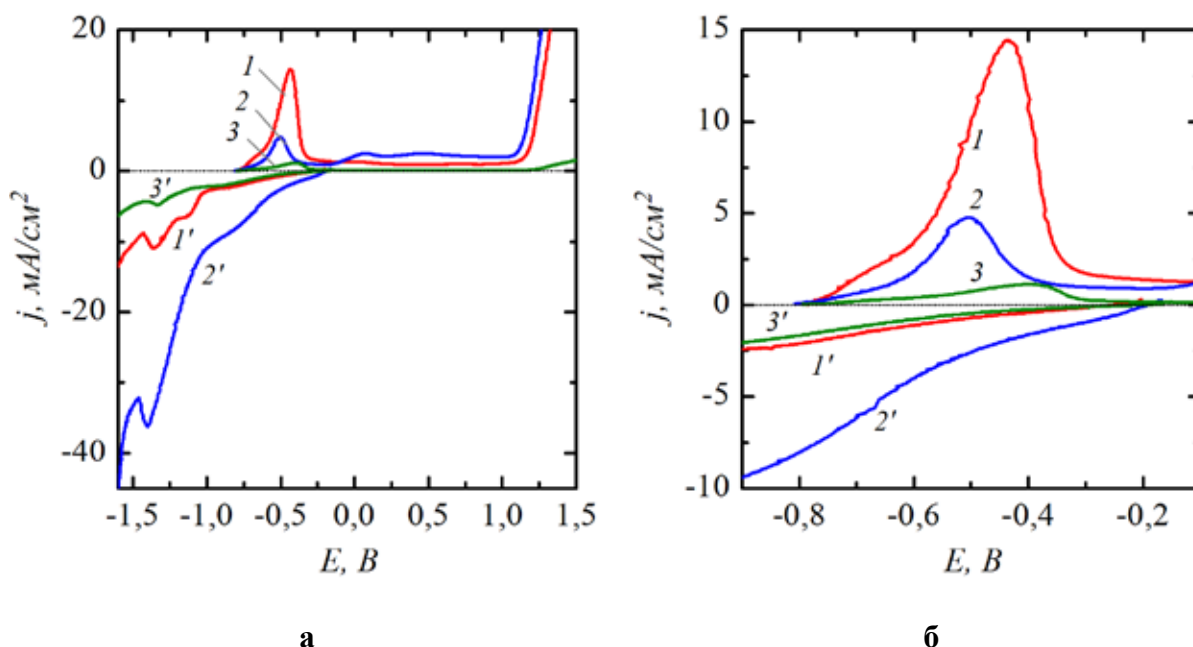


Рис. 1. Катодні поляризаційні залежності на міді (1'-3') і анодні поляризаційні залежності (1-3) на сталі в пірофосфатному розведеному (1 – ФПР, 1' – ЕПР), пірофосфатно-сульфосалицилатному концентрованому (2 – ФПСК, 2' – ЕПСК) і пірофосфатно-сульфосалицилатному розведеному (3 – ФПСР, 3' – ЕПСР) електролітах (див. табл. 1) в широкому діапазоні потенціалів (а) та в діапазоні потенціалів взаємодії електроліта зі сталлю (б)

фосфатно-сульфосаліцилатному розчині зменшується при розведенні (кр. 1 і 3 рис. 2а). Вона стає значно менша в порівнянні й зі швидкістю контактного обміну в пірофосфатному електроліті (кр. 2).

Монотонність залежностей від потенціалу частки поверхні, зайнятої катодними ділянками при зануренні сталеві пластина в розчині, що містять пірофосфатні та сульфосаліцилатні комплекси міді (рис. 2б), порушується поблизу області потенціалів початку пасивації сталеві поверхні.

Поверхня зануреного в пірофосфатний електроліт сталеві зразка протягом 20 секунд активується (рис. 3а, кр. 3) і починається процес осадження міді, а у присутності сульфосаліцилату (кр. 1) потенціал зразка залишається в області потенціалів, відповідної корозійного процесу з кисневою деполаризацією. У концентрованому розчині (кр. 2) осадження міді починається через 3 с, але після 2 хвилин сталь в порах починає активуватися (кр. 2 рис. 3б) та її розчинення через 5 хвилин стає вже наслідком корозійного процесу. Як свідчать залежності рис. 3б, реальний процес контактного обміну протікає у широкому діапазоні потенціалів лише у пірофосфатному електроліті (кр. 3 рис. 3б).

Зростаючи в перші секунди до  $1,6 \text{ mA/cm}^2$  швидкість контактного обміну у концентрованому пірофосфатно-саліцилатному розчині (кр. 1

рис. 4а) через 6 хвилин знижується до значень, що відповідають швидкості взаємодії сталі з неаерованим розведеним розчином (рис. 4б, кр. 3). У пірофосфатному електроліті швидкість контактного обміну протягом 18 секунд збільшується (рис. 4а, кр. 2) і потім залишається постійною (рис. 4б, кр. 2), на рівні  $0,9 \text{ mA/cm}^2$ .

Сталеві зразки, морфологію поверхні яких наведено на рис. 6а, занурені у розведений пірофосфатно-сульфосаліцилатний електроліт, вже спочатку мають лише 10 % поверхні, що покрита катодними ділянками (рис. 5а, кр. 3), на яких відновлюється кисень. Остання поверхня сталі розчиняється, хоча й з досить низькою швидкістю.

В концентрованому пірофосфатно-саліцилатному електроліті після осадження тонкого шару компактної міді (рис. 6в), площа катодних ділянок зменшується (рис. 6г), починається корозійне розчинення сталі, яке здійснюється на меншій площі сталеві поверхні (рис. 5б, кр. 2) в напівпасивному стані (рис. 6д). Частка поверхні, що покривається компактною міддю, стабілізується у пірофосфатному електроліті на величині 65 % (рис. 5б, кр. 1). Анодна складова процесу обміну, активне розчинення сталі, локалізується, на меншій площі поверхні з формуванням глибоких пір (рис. 6б).

**Висновки.** На підставі визначення параметрів кінетики контактного обміну змодельований про-

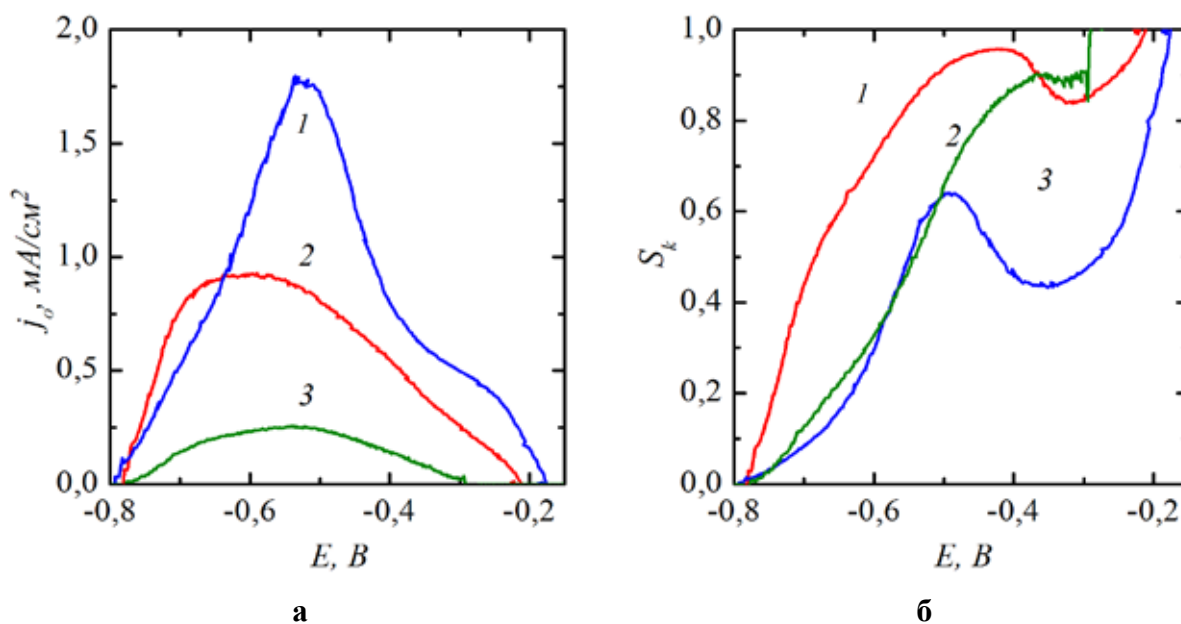


Рис. 2. Густина струму контактного обміну  $j_0$  (а) і частка площі поверхні  $S_k$ , що зайнята міддю (б), в залежності від потенціалу сталеві електрода  $E$  в пірофосфатно-сульфосаліцилатному концентрованому (1а, 3б), пірофосфатному (2а, 1б) і пірофосфатно-сульфосаліцилатному розведеному (3а, 2б) електролітах

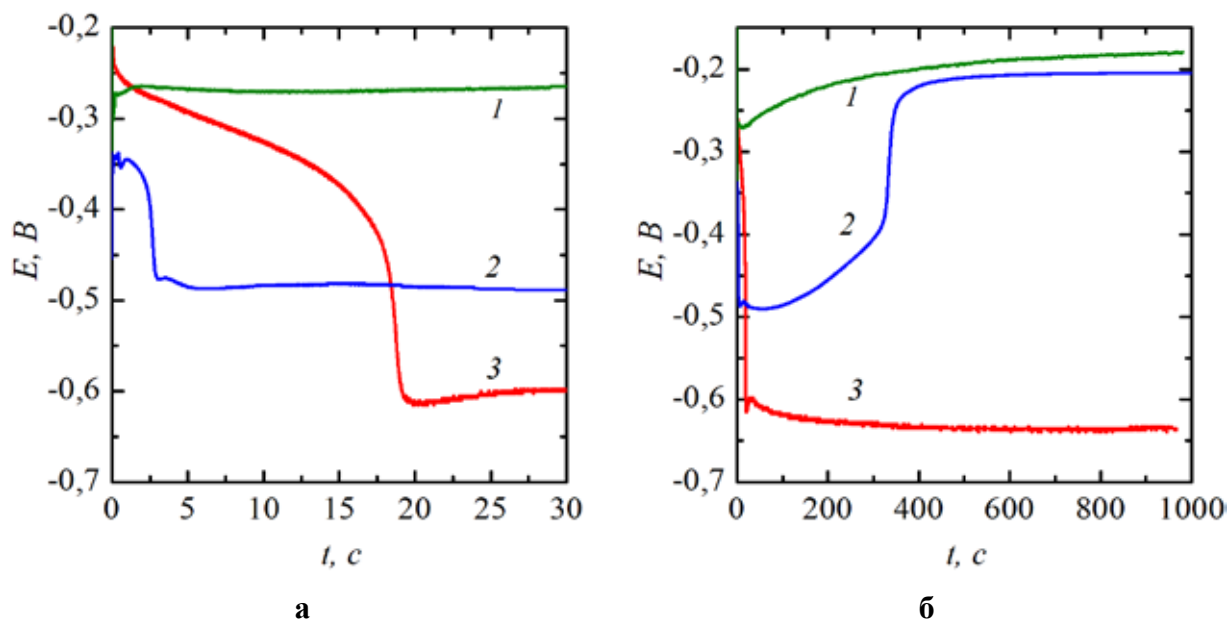


Рис. 3. Зміна в часі потенціалу  $E$  сталевих зразків в пірофосфатно-сульфосаліцилатному розведеному (1), пірофосфатно-сульфосаліцилатному концентрованому (2) і пірофосфатному (3) електролітах

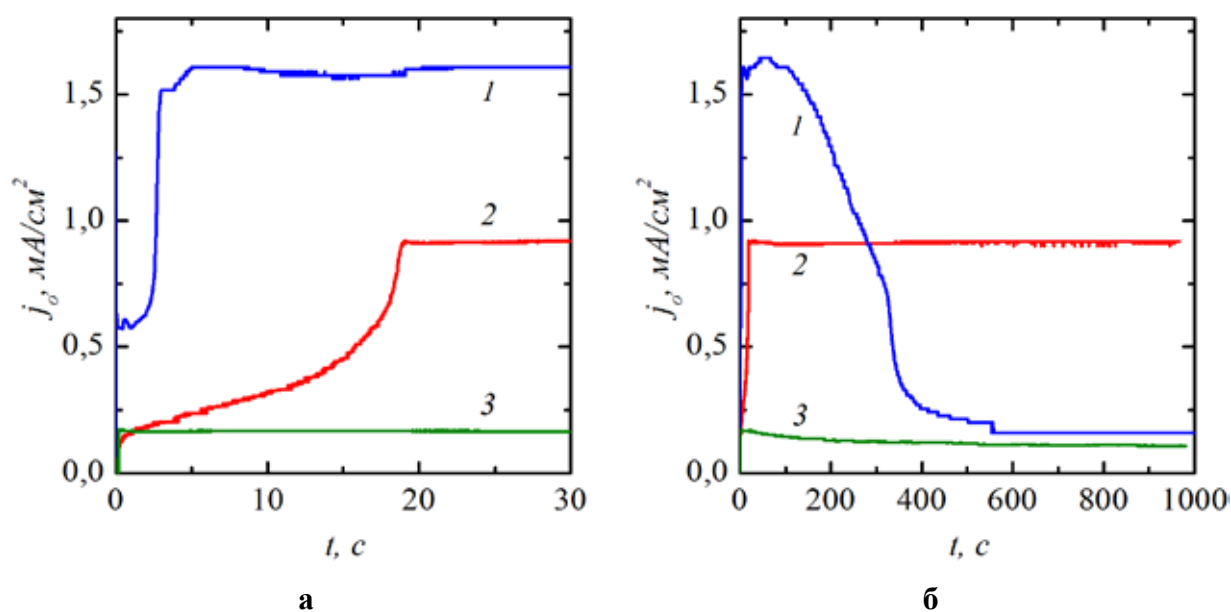


Рис. 4. Зміна в часі густини струму контактного обміну  $j_0$  в пірофосфатно-сульфосаліцилатному концентрованому (1), пірофосфатному (2) і пірофосфатно-сульфосаліцилатному розведеному (3) електролітах

цес контактного витіснення міді сталевими деталями з пірофосфатно-сульфосаліцилатних електролітів.

Показано, що в пірофосфатному електроліті в результаті контактного обміну осаджується компактний шар міді, який не порушує зчеплення майбутнього покриття з основою, але анодна складова контактного обміну, активне розчинення

сталі у даному випадку, призведе до формування глибоких пір.

В концентрованому пірофосфатно-сульфосаліцилатному розчині шар міді товщиною 0,12 мкм осаджується вже за перші 4 хвилини, потім сталеву основу кородує з пасивуванням поверхні. Тому, щоб уникнути погіршення зчеплення мідного покриття зі сталеву основу, доцільно

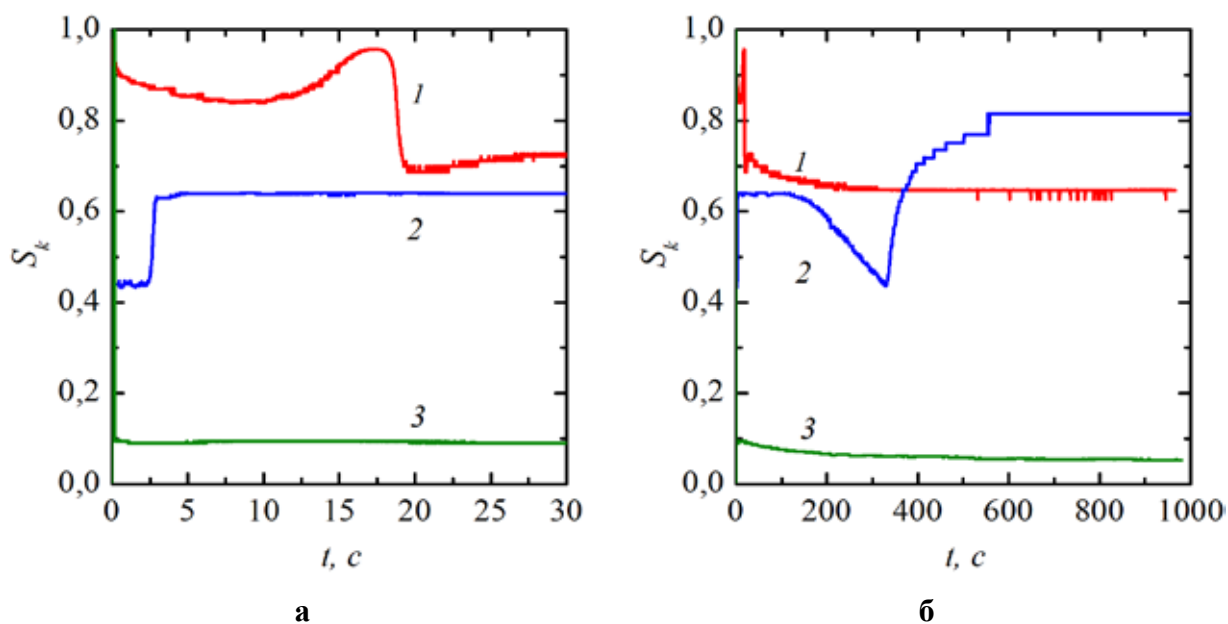


Рис. 5. Зміна в часі частки площі сталеві поверхні, що зайнята міддю,  $S_k$ , в пірофосфатному (1), пірофосфатно-сульфосалицилатному концентрованому (2) і пірофосфатно-сульфосалицилатному розведеному (3) електролітах

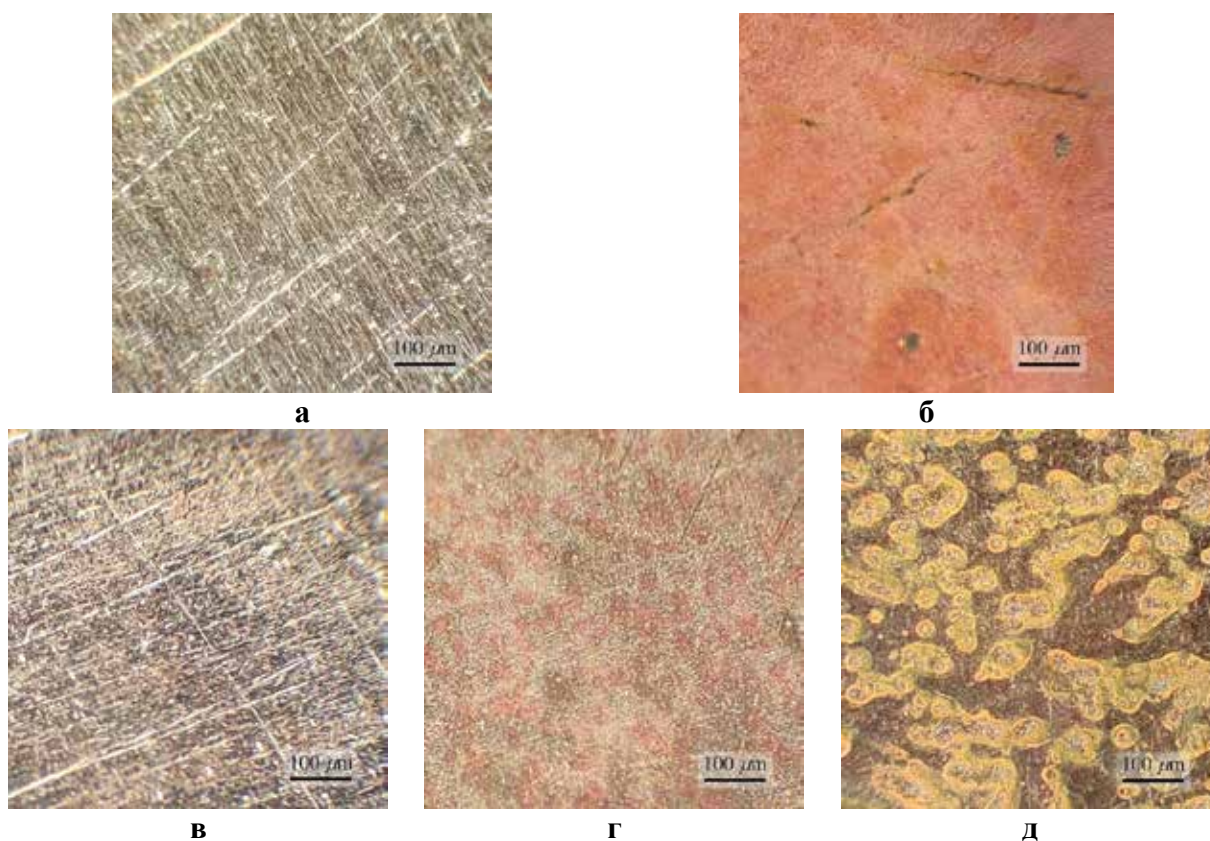


Рис. 6. Морфологія поверхні сталевго зразка без обробки (а) і після занурення в пірофосфатний електроліт (б) і пірофосфатно-сульфосалицилатній (в-д) протягом 100 с (в), 300 с (г) і 1000 с (б, д)

використовувати операцію нанесення підшару з розведеного електроліту.

В розведеному пірофосфатно-сульфосаліцилатному електроліті швидкість контактної взаємодії складає  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ . Враховуючі значення стаціонарного потенціалу сталевго електроду в цьому розчині, що дорівнює  $-0,2 \text{ V}$ , на катодних ділянках протікає, в основному, реакція відновлення кисню. Тому, при зануренні сталевго деталі

в розведений пірофосфатно-сульфосаліцилатний електроліт міднення спостерігається не контактне витиснення міді, а лише розчинення, зі швидкістю  $0,11 \text{ мкм/год}$ , сталі з кисневої деполяризацією. Завдяки зв'язуванню іонів заліза в міцні комплекси на поверхні деталі при розчиненні не утворюються нерозчинні осади, які б чинили перешкоди зчепленню мідного покриття, що в подальшому буде осаджуватися, зі сталевго основою.

### Список літератури:

1. Ekmekyapar A., Tanaydin M., Demirkiran N. Investigation of copper cementation kinetics by rotating aluminum disc from leach solutions containing copper ions. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2012. Vol. 48. P. 355–367.
2. Cui L., Yliniemi K., Vapaavuori J., Lundström M. Recent developments of electrodeposition-redox replacement in metal recovery and functional materials: A review. *Chemical Engineering Journal*. 2023. Vol. 465. P. 142737.
3. Pachchigar V., Varshney J., Ghosh S.K., Kain V. Reinvestigation of nucleation and growth of Zn on Al surface during modified alloy zincating. *Surface and Coatings Technology*. 2020. Vol. 382. P. 125191.
4. Castagna R.M., Sieben J.M., Alvarez A.E., Sanchez M.D., Duarte M.M. Carbon supported PtNiCu nanostructured particles for the electro-oxidation of ethanol in acid environment. *Materials Today Energy*. 2020. Vol. 15. P. 100366.
5. Korolev I., Altinkaya P., Haapalainen M., Kolehmainen E., Yliniemi K., Lundström M. Electrohydrometallurgical chloride process for selective gold recovery from refractory telluride gold ores: A mini-pilot study. *Chemical Engineering Journal*. 2022. Vol. 429. P. 132283.
6. Rinne M., Halli P., Aromaa J., Lundström M. Alternative method for treating electric arc furnace dust: simulation and life cycle assessment. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2022. Vol. 8(2). P. 913–926.
7. Wang Z., Yliniemi K., Rautama E.-L., Hannula P.-M., Wilson B.P., Lundström M. Electrochemical Growth of Ag/Zn Alloys from Zinc Process Solutions and Their Dealloying Behavior, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2022. Vol. 10. P. 3716–3725.
8. Wang Z., Yliniemi K., Wilson B.P., Lundström M. Green and Controllable Preparation of Cu/Zn Alloys Using Combined Electrodeposition and Redox Replacement, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2022. Vol. 10. P. 4770–4779.
9. Wang Z., Yliniemi K., Wilson B.P., Lundström M. Targeted surface modification of Cu/Zn/Ag coatings and Ag/Cu particles based on sacrificial element selection by electrodeposition and redox replacement. *Surface and Coatings Technology*. 2022. Vol. 441. P. 128531.
10. Panzeri G., Dell'Oro R., Trifletti V., Parravicini J., Acciarri M., Binetti S., Magagnin L. Copper electrodeposition onto zinc for the synthesis of kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  from a Mo/Zn/Cu/Sn precursor stack. *Electrochemistry Communications*. 2019. Vol. 109. P. 106580.
11. Maizelis A. Contact exchange in tetrafluoroborate-EDTA electrolyte for Cu-Sn alloy deposition. *Materials today: proceedings*. 2019. Vol. 6. P. 135–140.
12. Maizelis A.A., Bairachnyi B.I., Tul'skii G.G. Contact displacement of copper at copper plating of carbon steel parts. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2018. Vol. 54(1). P. 12–19.
13. Майзеліс А.О. Кінетика контактного обміну металів: монографія. Харків: Видавництво Іванченка І. С., 2021. 180 с.

### Maizelis A.O. CONTACT DISPLACEMENT OF COPPER IN PYROPHOSPHATE-SULFOSALICYLATE ELECTROLYTE FOR COPPER PLATING

The article is devoted to the analysis of the process of contact displacement of copper by the surface of carbon steel parts in pyrophosphate-sulfosalicylate copper plating electrolytes. The parameters of the contact exchange kinetics were determined using the coordinates of the points of the experimentally obtained polarization curves of the conjugate reactions, the cathodic reaction of copper ion reduction, which is combined with the oxygen reduction reaction, and the anodic reaction of steel dissolution. The processes of galvanic replacement in pyrophosphate solution and diluted and concentrated pyrophosphate-sulfosalicylate solution were modeled and compared. The Antropov-Donchenko method of determining the parameters of the contact exchange kinetics, improved by computer data processing, was used, as well as experimental

*methods of linear voltammetry, chronopotentiometry, and optical microscopy. It was determined that in the pyrophosphate solution the galvanic replacement process stabilizes at 0.9 mA/cm<sup>2</sup> and is accompanied by the appearance of deep pores during the formation of a compact copper layer. In the concentrated pyrophosphate-sulfosalicylate solution the contact exchange current density reaches 1.65 mA/cm<sup>2</sup> and in the first 4 minutes a copper layer 0.12 μm thick is deposited, then the stationary potential shifts towards positive values and the steel corrodes with oxygen depolarization under conditions of surface passivation. In the diluted pyrophosphate-sulfosalicylate electrolyte the interaction of steel with the solution proceeds, almost from the beginning, in the range of values of the stationary potential, which corresponds to the conjugate processes of steel dissolution at a rate of 0.11 μm/h, in a semi-passive state, and oxygen reduction. That is, when immersing a steel part in a diluted pyrophosphate-sulfosalicylate copper plating electrolyte, contact displacement of copper in this electrolyte does not occur, but the steel corrodes in it at a rate of 0.1 mA/cm<sup>2</sup>.*

**Key words:** galvanic replacement, copper plating, pyrophosphate-sulfosalicylate electrolyte, contact exchange modeling, optical microscopy, voltammetry.