

УДК 621.357.7

Наведено результати визначення поруватості мультишарових Cu/(Ni-Cu) покриттів. Доведено, що використання пірофосфатно-амонійного електроліту дозволяє отримувати якісні шари мультишарового покриття, що сприяє перекриванню пор і отриманню безпоруватих покриттів за товщиною 2 мкм

Ключові слова: мультишарове покриття, Cu/(Ni-Cu), поруватість, бішар

Приведены результаты определения пористости многослойных Cu/(Ni-Cu) покрытий. Показано, что использование пирофосфатно-аммонийного электролита позволяет получать качественные слои многослойного покрытия, что способствует перекрыванию пор и получению беспористых покрытий при толщине 2 мкм

Ключевые слова: многослойное покрытие, Cu/(Ni-Cu), пористость, бислой

The results of determining of multilayer coatings Cu/(Ni-Cu) porosity are reported. It is shown that the use of pyrophosphate-ammonium electrolyte allows to obtain high-quality layers of multilayer coating. During electrodeposition the pores overlap and the coatings are poreless starting from 2 mkm thickness of coatings

Keywords: multilayer coating, Cu/(Ni-Cu), porosity, bilayer

ВЛИЯНИЕ АРХИТЕКТУРЫ МУЛЬТИСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ Cu/(Ni-Cu) НА ИХ ПОРИСТОСТЬ

А. А. Майзелис

Аспирант*

Контактный тел.: (057) 707-66-61

E-mail: a.maizelis@gmail.com

Б. И. Байрачный

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой*

Контактный тел.: (057) 707-63-95

E-mail: trubnikova@kpi.kharkov.ua

Л. В. Трубникова

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник, старший научный сотрудник

Кафедра технической электрохимии

Национальный технический университет

«Харьковский политехнический институт»

ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002

Контактный тел.: (057) 707-66-61, 095-79-49-306

E-mail: trubnikova@kpi.kharkov.ua

1. Введение

Покрyтия, имеющие в коррозионной среде более положительный, чем основа, потенциал, например, медное или никелевое покрытие по углеродистой стали, защищают изделие от коррозии только при условии отсутствия пор. Пористость покрытий определяется многими причинами, среди которых и качество материала подложки (его шероховатость, наличие дефектов, неэлектропроводных включений), и качество предварительной перед нанесением покрытия, подготовки поверхности изделия (например, качество удаления оксидных пленок, остатки адсорбированных соединений), и свойства электролита (смачиваемость, отсутствие реакции контактно вытеснения, выход по току), и свойства покрытия (плотность упаковки кристаллов, способность адсорбировать чужеродные вещества, несоответствие параметров кристаллических решеток покрытия и материала основы) [1]. Недостатком никелевых покрытий является их достаточно высокая пористость [2]. Известно, что пористость покрытий уменьшается при уменьшении размера зерна

осаждаемого металла [3]. Для снижения пористости наносят медный подслоя. Более существенное уменьшение пористости наблюдается при нанесении покрытий с чередующимися слоями меди и никеля. В [4] приведены результаты определения пористости покрытий с чередующимися слоями меди, осажденной из пирофосфатной ванны, и никеля, наносимого из кислотоэлектролита. Показано, что пористость таких покрытий равномерно снижается с 40 пор/см² до 5 пор/см² при уменьшении толщины бислоя (одной пары слоев меди и никеля) с 6 мкм до 1 мкм при одинаковой толщине покрытия, равной 6 мкм. Однако дальнейшее снижение толщины бислоя более технологично достигается методом моно-ванны. К сожалению, данные по оценке пористости многослойных медно-никелевых покрытий, состоящих из более тонких слоев, отсутствуют.

Цель работы – оценить влияние архитектуры многослойного покрытия, т.е., толщины бислоя и слоев в нем, на пористость покрытий, получаемых из пирофосфатно-аммонийной моно-ванны.

2. Методика исследований

Мультислойные Cu/(Ni-Cu) покрытия, состоящие из чередующихся слоев меди и никель-медного сплава, наносили на образцы из углеродистой стали Ст.3 из пирофосфатно-аммонийного электролита [5] с использованием программируемого тока при помощи потенциостата ПИ-50.1. Площадь поверхности образцов 12 см². Перед нанесением покрытия поверхность образцов механически зачищали, обезжиривали в щелочном фосфатно-карбонатном растворе и травили в растворе соляной кислоты. Потенциалы электродов на соответствующих хронопотенциограммах приведены по отношению к насыщенному хлорсеребряному электроду.

Пористость определяли стандартным методом наложения фильтровальной бумаги, смоченной феррокисильным индикатором. Значения пористости определяли как среднее из 3-4 измерений.

3. Результаты исследований

В таблице 1 приведены значения пористости P образцов мультислойных покрытий различной толщины h и архитектуры, т.е., покрытий с различной толщиной бислоев d и слоев меди d_{Cu} и сплава d_{Ni-Cu} в них.

На рис. 1 приведены фрагменты хронопотенциограмм осаждения мультислойных покрытий, отражающие изменение потенциала во времени при осаждении медных слоев (при более положительных потенциалах) и слоев никель-медного сплава (при более отрицательных потенциалах). В оптимальном режиме формируются сплошные слои меди и сплава, перекрывая поры предыдущего слоя. Однако уменьшение времени осаждения медных слоев, например, в 2 раза, (рис. 1 а) приводит к увеличению пористости более чем в 2 раза (сравнить образцы 1 и 2 табл. 1).

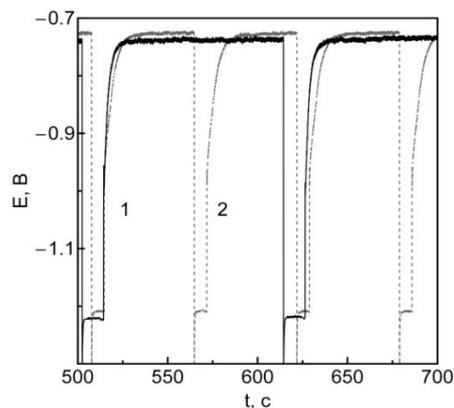
Таблица 1

Параметры архитектуры мультислойных покрытий и их пористость

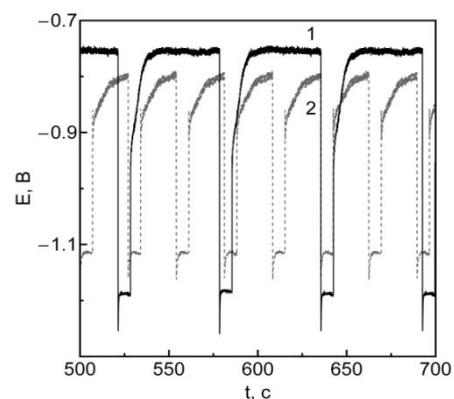
№ образца	Параметры формирования покрытий					
	d_{Cu} , нм	d_{Ni-Cu} , нм	d , нм	d_{Ni-Cu}/d_{Cu}	h , мкм	P , пор/см ²
1	26	24	50	0,92	1	1,7
2	13	24	37	1,85	1	3,8
3	15	23	38	1,53	2,5	0,0
4	6	23	29	3,83	2,5	0,4

Осаждение более толстых мультислойных покрытий сопровождается снижением их пористости (сравнить образцы 1, 2 и 3, 4 табл. 1), но уменьшение толщины слоя меди также отрицательно сказывается на общей пористости. Хронопотенциограммы (рис. 1 б) отражают тот факт, что процесс не успевает стабилизироваться, формирование медного слоя осуществляется большую часть времени в области потенциалов

предельного тока, при котором формируются более рыхлые слои меди, что и приводит к увеличению пористости (сравнить образцы 3 и 4 табл. 1).



а)



б)

Рис. 1. Хронопотенциограммы осаждения мультислойных покрытий с различной пористостью. № образца по табл. 1: 1 а – 1; 2 а – 2; 1 б – 3; 2 б – 4.

На рис. 2 а приведены зависимости пористости P мультислойных покрытий от их толщины при одинаковой толщине слоев сплава ($d_{Ni-Cu} = 25$ нм) и различной толщине медных слоев в бислое (d_{Cu}). Увеличение толщины медных слоев с 6 нм до 25 нм позволяет снизить пористость, в зависимости от толщины покрытия, в 4-6 раз, а толщину беспористых покрытий - с 3,7 мкм до 2 мкм.

Пористость зависит также и от того, с какого слоя начиналось осаждение мультислойного покрытия. Даже при более толстых, чем на рис. 2 а, медных слоях в бислое (на рис. 2 б: $d_{Cu} = 65$ нм, толщина покрытия 1 мкм), пористость выше в тех случаях, когда осаждение мультислойного покрытия начинали с медного слоя. Несмотря на то, что поляризация при выделении меди из пирофосфатно-аммонийного электролита достаточно высокая, оксидная пленка на стальной поверхности, по-видимому, не успевает полностью восстановиться. В случае выделения никель-медного сплава, которое происходит при совместном разряде водорода, оксидная пленка дополнительно восста-

навливается адсорбированными атомами водорода, обеспечивая более полную очистку поверхности. Причина может быть и в различиях скорости и механизма нуклеации меди и сплава, которая отвечает за плотность упаковки первых слоев на подложке.

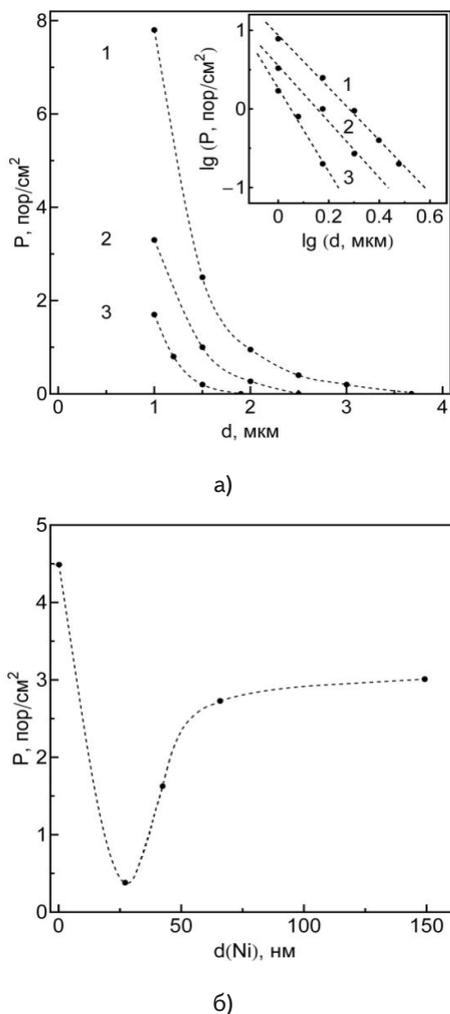


Рис. 2. Влияние толщины медных слоев d_{Cu} (а) и первичного слоя сплава $d(\text{Ni})$ (б) на пористость мультислойных покрытий. $d_{\text{Ni-Cu}} = 25$ нм. d_{Cu} , нм: 1а - 15; 3а - 25; б - 65 нм.

Пористость также зависит и от того, какова толщина этого первичного слоя сплава, обогащенного никелем. Зависимость пористости P от толщины первого слоя сплава $d(\text{Ni})$ имеет минимум (рис. 2 б). При меньшей толщине поверхность образца не перекрывается сплавом настолько, чтобы предотвратить отрицательное влияние более положительного потенциала выделения меди. При большей толщине возрастает

пористость самого никелевого слоя, возможно, за счет усиления экранирования поверхности пузырьками водорода, увеличивающимися в размере, но, возможно, и за счет более рыхлой морфологии поверхности разрастающихся кристаллов (рис. 2 б).

В логарифмических координатах (см. вставку рис.2 а) зависимости линейны в диапазоне значений толщин 1-4 мкм с коэффициентом корреляции 0,99, что наблюдается во многих случаях при осаждении и других покрытиях [6].

Выводы

Использование полилигандного пирофосфатно-аммонийного электролита позволяет получать мелкокристаллические, равномерные по толщине, слои бислоев мультислойного покрытия, что способствует перекрыванию формирующихся в каждом слое пор другим слоем. Пористость снижается при увеличении толщины слоев меди и первичном осаждении слоя сплава оптимальной толщины. При использовании оптимального режима электролиза мультислойное покрытие беспористое при толщине 2 мкм.

Литература

1. Voltammetric anodic dissolution (VAD) applied to the quantitative analysis of coating discontinuities – influence of electrodeposition parameters / [H.A. Ponte, A.C.T. Gomes, A.M. Maul, M.J.J.S. Ponte] // Journal of Applied Electrochemistry. – 2004. – № 34. – С. 147–150.
2. Studies of the porosity in electroless nickel deposits on magnesium alloy / [Jianzhong Li, Yanwen Tian, Zhenqi Huang, Xin Zhang] // Applied Surface Science. – 2006. – № 252. – С. 2839–2846.
3. Fan, Ch. Relation Between Plating Overpotential and Porosity of Thin Nickel Electrolytic Coatings / Ch. Fan, J. P. Celis, J. R. Roos // Journal of The Electrochemical Society. – 1991. – V.138, № 10. – С. 2917–2920.
4. Кошкин, Б. В. Защитные свойства гальванических покрытий с чередующимися слоями / А. В. Дрибинский, В. П. Луковцев, А. Д. Давыдов // Защита металлов. – 1996. – Т.32, № 5. – С. 465–467.
5. Майзелис, А.А. Электрохимическое формирование медно-никелевых наноламинатов в аммонийно-пирофосфатном растворе / А.А. Майзелис, Б.И. Байрачный, Л.В. Трубникова // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4(2). – С. 42–44.
6. Walsh, F.C. Electrochemical characterisation of the porosity and corrosion resistance of electrochemically deposited metal coatings /F.C. Walsh, C. Ponce de Leon, C. Kerr, S. Court, B.D. Barker // Surface and Coatings Technology. – 2008. – № 202. – С. 5092–5102.