



УДК 544.6
ББК 35

НОВЫЙ СПОСОБ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПЛЕНОК СПЛАВА «ЖЕЛЕЗО – МЕДЬ»

В.Т. Фомичев, Ф.С. Федоров

Изменения морфологии и качества полученных покрытий, связанные с изменением концентрации меди в электролите, изучены методами оптической микроскопии. Поверхность полученных покрытий является немагнитной, на ней присутствуют лишь слабые магнитные возмущения, что связано с процессом цементации меди на поверхности покрытий.

Ключевые слова: *низкоконцентрированный электролит, диффузия, потенциодинамические кривые, нанокристаллы, магнетооптическая микроскопия.*

1. Состав электролита

За основу низкоконцентрированного электролита для электроосаждения сплава использованы растворы FeSO_4 , $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и CuSO_4 при определенном соотношении концентраций по ионам железа (II) к меди. pH электролита доводилась до величины 8,65.

Для исследования процесса электроосаждения металлов и свойств получаемых осадков использовались три рабочих раствора электролита с соотношением концентраций «железо : медь» соответственно 10 : 1; 5 : 1; 2 : 1 (концентрация ионов железа – 0,0125 моль/л). Электроосаждение сплавов проводилось при различных температурах (см. табл. 1) с целью увеличения скорости диффузии железа в сплав. Образцы, полученные из данных электролитов при температуре 25 °С, не проявляют магнитных свойств (являются немагнитными).

Таблица 1

Качество покрытий сплавом «Fe – Cu», полученных из электролитов при различной температуре

Температура	Электролит 1 (0.00125 моль/л CuSO_4)	Электролит 2 (0.0025 моль/л CuSO_4)	Электролит 3 (0.00625 моль/л CuSO_4)
25 °С	Металлическая, с оттенком медного, ровная поверхность, хорошее сцепление с основой	Металлическая, с оттенком медного, ровная поверхность, хорошее сцепление с основой	Темная, неровная, пористая поверхность с оттенками оранжево-ржавого цвета
50 °С	Металлическая с оттенком медного, немного темная, ровная поверхность, хорошее сцепление с основой	Темная, с оттенком медного, поверхность, хорошее сцепление с основой	Темная, осыпающаяся, сильно окислированная поверхность
75 °С	Металлическая, темная, с оттенком медного, поверхность, хорошее сцепление с основой	Темная, осыпающаяся, сильно окислированная поверхность	Темная, осыпающаяся, сильно окислированная поверхность

2. Особенности электроосаждения сплава

Данные потенциодинамического исследования для электролита 2 в интервале от -1 200 до -150 мВ показаны на рисунке 1. Фрагмент изменения тока, обозначенный «1» (-270 мВ), относится к реакции восстановления кислорода. Далее кривая имеет «плато», за которым следует увеличение катодного тока (2) при потенциале -790 мВ, относящееся, возможно, к реакции восстановления водорода. Наблюдаемое увеличение тока (3) при потенциале -1 110 мВ (с максимальным током при -1 150 мВ) происходит вследствие совместного восстановления ионов меди и железа. Увеличение тока, связанное с реакцией разложения воды, начинается при потенциале -1 200 мВ (4).

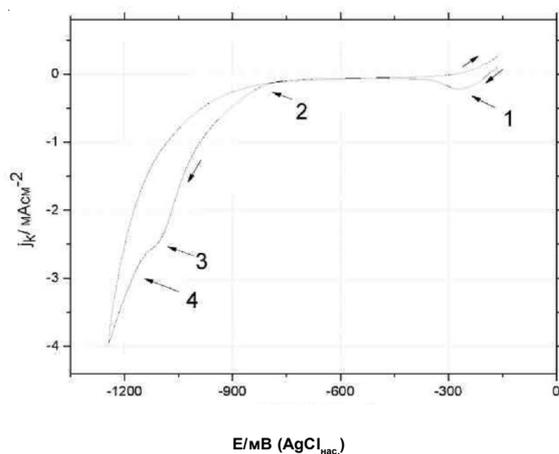


Рис. 1. Кривая циклической вольтамперометрии для электролита состава 2:

скорость сканирования – 10 мВ/с;
температура – 25 °С

При увеличении содержания ионов меди в составе электролита на потенциодинамических кривых (см. рис. 2) при потенциале совместного разряда ионов металлов наблюдается заметное увеличение тока (отмечено стрелкой). Очевидно, что увеличение тока происходит за счет увеличения фарадеевского тока, затрачиваемого на процесс восстановления ионов меди. Однако значения плотности тока (при -1 150 мВ) не согласуются с соотношением концентраций ионов меди в электролитах (1 : 2 : 5), что должно наблюдаться при наличии диффузионного контроля. Можно заключить, что в про-

цессе электроосаждения сплава, помимо диффузионных, присутствуют другие затрудняющие процесс ограничения. Они могут быть связаны также с изменением парциального тока водорода, который в случае осаждения сплава становится выше, чем в случае осаждения железа, так как рН электролитов осаждения сплава почти на 3 единицы меньше, чем для электролита железнения.

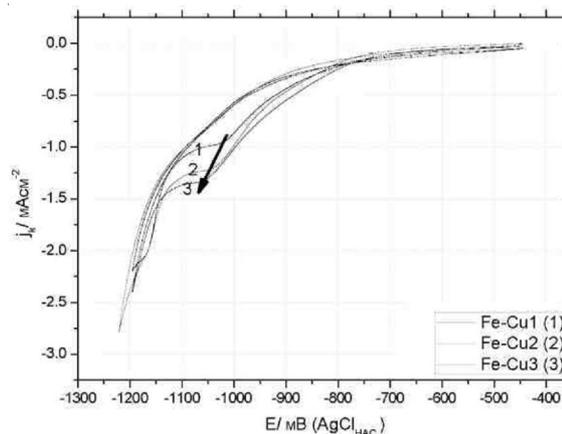


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы процесса для электролитов составов 1–3:

скорость сканирования – 10 мВ/с;
температура – 25 °С

3. Состав и свойства полученных покрытий

Изменение морфологии и качества полученных покрытий, связанное с изменением концентрации меди в электролите, изучены методами оптической микроскопии. Покрытия, осажденные из электролита состава 1, представляют собой ровные осадки. Покрытие, полученное из электролита состава 2, как и в предыдущем случае, характеризуется хорошим качеством и выровненной микроструктурой. При большем увеличении заметна зернистая структура электроосажденного сплава.

С увеличением концентрации ионов меди в электролите, и соответственно в осадке, качество получаемых осадков ухудшается, в морфологии поверхности начинает проявляться зернистость. Поверхность становится некачественной и осыпающейся.

Для изучения химического состава полученных осадков использовалась оптическая эмиссионная спектроскопия. Результаты анали-

за представлены на рисунке 3. На основании данных результатов можно говорить, что соотношение железа к меди в осадках, полученных из 1-го и 2-го составов электролитов, примерно соответствует 4 : 1 (или 20 % Cu и 80 % Fe, если взять в расчет только эти два элемента).

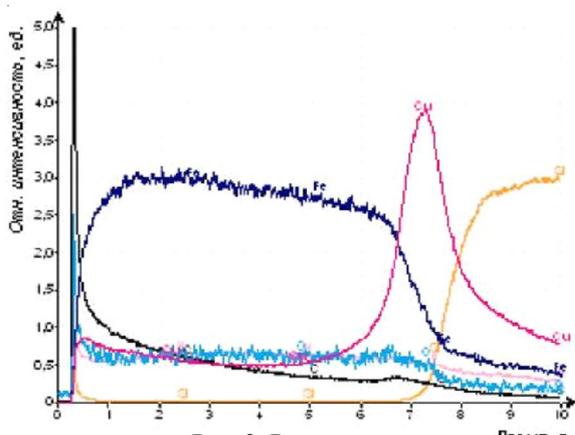
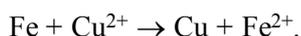


Рис. 3. Результаты оптической эмиссионной спектроскопии осадка сплава, полученного из электролита состава 1:

$E = -1\ 200\ \text{мВ}$; температура $-25\ ^\circ\text{C}$

Увеличенная интенсивность сигнала, соответствующего концентрации меди в период от начала анализа до первой секунды, возможно, является следствием реакции цементации между железом и медью:



Важно отметить, что пик сигнала наличия меди относится не только к меди, из которой был сделан электрод, но и к слою осажденной меди. Поэтому соотношения компонентов сплава брались как усредненные на 2-й и 3-й секундах.

Учитывая вышесказанное, можно предположить образование гидроксидов на поверхности электрода в процессе восстановления ионов металлов, так как механизм электровосстановления железа должен проходить через образование гидросоединений [2], при условии того, что при высокой концентрации пирофосфатных ионов [1; 3] электровосстановление меди из пирофосфатных электролитов происходит непосредственно из комплексов. Поэтому процесс совместного восстановления ионов железа и меди, вероятно,

представляет собой процесс конкурирующего разряда ионов, что может быть косвенно доказано на основании данных просвечивающей электронной микроскопии, говорящих о сложном, неравномерном росте осадка.

Для исследований с помощью просвечивающей электронной микроскопии был выбран образец, полученный в результате электролиза второго состава электролита. Анализ структуры, представленной на рисунке 4, позволяет сделать вывод о неравномерности роста кристаллов железа и меди. При образовании сплава осадок меди продолжает кристаллическую структуру подложки. Медные кристаллы формируются в начальный период электролиза, образуя слой, на который далее идет осаждение сплава. На этом рисунке также можно заметить двойники в зернах осадка меди. Данные просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показывают, что сплав является смесью одиночных нанокристаллов меди (5...15 нм) в Fe-матрице.

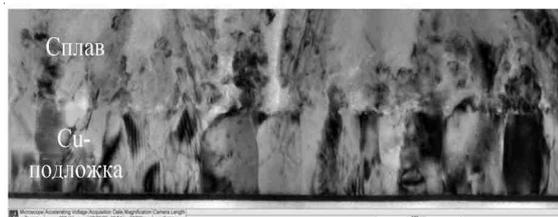


Рис. 4. Фото структуры сплава и подложки, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии: осадок сплава получен из электролита состава 2; $E = -1\ 200\ \text{мВ}$; температура $-25\ ^\circ\text{C}$

С целью подтверждения кристалличности структуры сплава «Fe – Cu» на выбранных участках была исследована дифракция электронов (см. рис. 5).

Из представленных на рис. 5, а, данных о дифракционной картине сплава следует, что медь присутствует в сплаве в виде нанокристаллов (в слое железа), что инициирует появление колец на дифракционной картине.

Данные рис. 5, б, и 5, в, показывают дифракционную картину выбранных участков наноструктурного сплава, представленную сильно сфокусированным пучком. Из рисунка 5, б, следует, что железо в сплаве находится в нанокристаллической форме (образуется кольцо). Для меди (рис. 5, в) был выбран участок

осадка, содержащий кристаллит, продолжающий структуру кристалла подложки. Этот рисунок отражает кристаллическое строение медного слоя, образующегося перед осаждением сплава из электролита.

Вышеприведенные данные позволяют сделать вывод, что осаждаемый сплав представляет собой смесь включений кристаллов одного металла (меди) в матрицу другого – так называемого «соосаждаемого».

Магнитные свойства осадков, получаемых из электролитов 1–3 при различных температурах (см. табл. 2), появляются только у покрытий, полученных при температуре 50 °С и 75 °С. С увеличением концентрации ионов железа в электролите при увеличении температуры увеличивается количество железа в осадках, что соответствует появлению магнитных свойств у получаемых покрытий.

Таблица 2

Магнитные свойства покрытий, полученных из рабочих электролитов при различной температуре

Температура	Электролит 1	Электролит 2	Электролит 3
25 °С	Немагнитное	Немагнитное	Немагнитное
50 °С	Магнитное	Магнитное	–
75 °С	Магнитное	–	–

Покрытия, получаемые из электролитов составов 1–3 при различных температурах, обладают магнитомягкими свойствами (покрытия, полученные при 25 °С, – немагнитны). Очевидно, что увеличение содержания железа в сплаве (электролит 2, 50 °С →

электролит 1, 50 °С → электролит 1, 75 °С) определяет изменение магнитных свойств. Это сказывается на изменении формы (квадратичности) петли гистерезиса (см. рис. 6). При достижении концентрации меди более 20 % магнитные свойства осадков сплава исчезают.

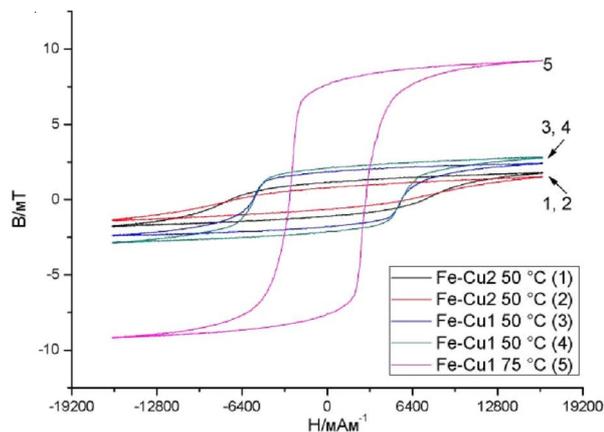


Рис. 6. Формы петли гистерезиса полученных сплавов

Изменение формы петли гистерезиса полученных осадков сплава вызвало интерес к причинам этого эффекта. Изучение доменной структуры поверхности магнитных образцов показало, что образцы, у которых было зафиксировано появление магнитных свойств, не показывают наличия поверхностной доменной структуры. Поверхность полученных покрытий является немагнитной, на ней присутствуют лишь слабые магнитные возмущения. Отсюда можно заключить, что подобные свойства исследуемых образцов связаны с процессом цементации меди на поверхности покрытий.

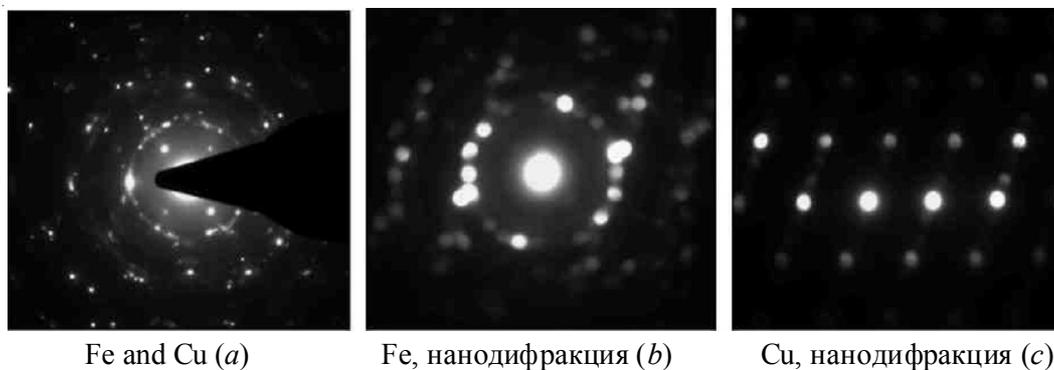


Рис. 5. Дифракционная картина различных участков сплава:

осадок сплава получен из электролита состава 2; E = -1 200 мВ; температура – 25 °С

Магнетооптическая микроскопия покрытия, полученного из электролита, указывает также на более выраженную неровность поверхности, что также соответствует изменениям содержания меди в электролите и составе осадков.

Все представленные выше данные позволяют сделать вывод, что сплав «железо – медь», представляющий механическую смесь нанокристаллов меди в железной матрице (кристаллическая и нанокристаллическая структуры), осаждается уже на сформированный медный слой. Для коррозионных исследований использовалась камера с аналогом морской воды, содержащей 0,6 моль/л NaCl, и сплав (около 200 нм), полученный из электролита состава 2 при температуре 25 °С, $E = -1\ 200$ мВ, время – 1 200 с. Результаты исследования коррозионных свойств

осадков сплава показывают, что сплав «железо – медь» устойчив в данной среде. В то время как железо, взятое для сравнения, достаточно быстро корродирует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудрявцев, Н. Т. Электрохимические покрытия металлами / Н. Т. Кудрявцев. – М. : Химия, 1979. – 352 с.
2. Bockris, I. O'M. The electrode kinetics of the deposition of iron / I. O'M. Bockris, D. Drazic, A. R. Despic // *Electrochimica Acta*. – 1961. – Vol. 4. – P. 325–361.
3. Iohannes, K. A sistematic investigation of current efficiency during brass deposition from a pirophosphate electrolite using RDE, RCE, and QCM / K. Iohannes, D. Page, S. Roy // *Electrochimica Acta*. – 2000. – Vol. 45. – P. 3691–3702.

NEW METHOD OF ELECTROLYTIC SYNTHESIS OF IRON-COPPER NANOFILMS

V.T. Fomichev, F.S. Fedorov

Change in morphology and quality of the coatings associated with changes in the concentration of copper in the electrolyte were studied by optical microscopy. The surface of the obtained coatings is nonmagnetic, it is clearly only a weak magnetic disturbances, which is associated with the process of cementation of copper on the surface of the coatings.

Key words: *low concentrated electrolyte diffusion, the potentiodynamic curves, nanocrystals, magneto-optical microscopy.*