

УДК 54(082)
ББК 24я43
С24

Сборник основан в 2004 году

Редакционная коллегия:
академик НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *О. А. Ивашкевич* (председатель);
доктор химических наук, профессор *Т. Н. Воробьева* (отв. редактор);
доктор педагогических наук, профессор *Е. Я. Аршанский*;
доктор химических наук, профессор *Г. А. Браницкий*;
кандидат химических наук, доцент *Е. И. Василевская*;
доктор химических наук, профессор *Н. П. Гапоник*;
доктор педагогических наук, доцент *З. С. Кунцевич*;
член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *С. К. Рахманов*;
доктор химических наук, профессор *Д. В. Свиридов*;
доктор химических наук, профессор *Е. А. Стрельцов*

Рецензенты:
академик НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *А. И. Лесникович*;
доктор химических наук, профессор *А. И. Кулак*

Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 9 / редкол. : О. А. Ивашкевич
С24 (пред.) [и др.]. — Минск : БГУ, 2011. — 327 с. : ил.
ISBN 978-985-518-850-7.

Сборник содержит научные статьи по химии твердотельных макро-, микро- и наноструктурных систем, молекулярных систем и комплексных соединений, а также по проблемам организации учебного процесса и преподавания химии в высшей школе. Тематика сборника определена направлениями научной школы, основанной известным белорусским ученым и педагогом, академиком НАН Беларуси В. В. Свиридовым.

Для специалистов-химиков — ученых, преподавателей, инженеров, а также аспирантов, магистрантов.

УДК 54(082)
ББК 24я43

ISBN 978-985-518-850-7

© БГУ, 2013

УДК 669.24:546.814-31

Д. И. НАСОНОВА¹, Т. Н. ВОРОБЬЕВА¹,
С. К. ПОЗНЯК²

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ Cu–SnO₂ НА АЛЮМИНИЙ

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

²НИИ физико-химических проблем

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

Изучено влияние добавок золя и ультрадисперсного порошка диоксида олова в пирофосфатный раствор электрохимического осаждения меди на закономерности роста, микроструктуру и свойства покрытий на алюминии. Установлено, что наночастицы золя и порошка со средними размерами 4 и 13 нм в количестве 0,5 и 1,0 г/дм³ соответственно устойчивы к коагуляции и растворению в электролите. Найдены условия осаждения из электролита, содержащего золь SnO₂, плотных мелкозернистых покрытий с хорошей адгезией к алюминиевой подложке со скоростью 18 мкм/ч и с выходом меди по току до 90–100 %. Определено, что SnO₂ включается в покрытия в количестве менее 1 %, однако оказывает сильное влияние на их микроструктуру и свойства. Покрытия, осажденные на алюминий из электролита с добавкой золя при плотности тока 1,5 А/дм², в отличие от медных покрытий, характеризуются пониженным коэффициентом трения (0,10 против 0,20), увеличенной на 27 % микротвердостью и повышенной не менее чем вдвое защитной способностью в среде 3 % раствора NaCl.

The influence of sol and ultrafine powder of tin dioxide introduced into pyrophosphate solution of electrochemical copper plating on peculiarities of coatings deposition, microstructure and properties have been studied. It was found that nanoparticles with the average size of 4 nm (sol) and 13 nm (powder) in amount of 1.0 and 0.5 g/dm³ respectively are resistant to coagulation and dissolution in the electrolyte. The conditions for deposition of dense, fine-grained coatings with good adhesion to the aluminum substrate have been determined at a rate of 18 μm/h and the current yield of 90–100 %. It was found that an amount of SnO₂ included into copper is less than 1 %. However it strongly affects microstructure and properties of coatings. Thus, coatings deposited from the electrolyte containing SnO₂ sol at a current density of 1.5 A/dm², unlike copper coatings, are characterized by low friction coefficient (0.10 vs. 0.20), microhardness increased by 27 % and protective ability in the media of 3 % NaCl solution increased at least twice.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение, медь, алюминий, оксид олова(IV), пирофосфатный электролит.

Key words: electrochemical deposition, copper, aluminum, tin dioxide, pyrophosphate electrolyte.

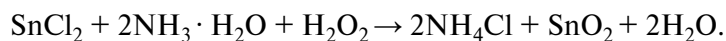
Электрохимическое осаждение металлических покрытий из электролитов-суспензий, содержащих частицы оксидов металлов, таких как Al_2O_3 , WO_3 , TiO_2 и др., является одним из способов модифицирования микроструктуры и свойств. Получаемые композиционные покрытия содержат частицы оксида в матрице металла и нередко обладают улучшенными функциональными свойствами. Влияние частиц оксидов может определяться их составом, структурой и, соответственно, свойствами или же специфическими особенностями микроструктуры матрицы металла, осажденного в их присутствии. Перспективно осаждение из электролитов, содержащих устойчивые к агрегации или растворению наночастицы оксидов, которые имеют высокую удельную поверхность [1]. Довольно противоречива информация об использовании электролитов-коллоидов [1], из которых происходит эффективное включение наночастиц в растущие покрытия, в результате чего изменяются их структура и свойства. Недостатком таких электролитов является неустойчивость коллоидных частиц к агрегации и растворению в среде электролита.

Имеются лишь отрывочные данные о применении ультрадисперсных частиц оксида олова(IV) для электроосаждения композиционных покрытий на основе никеля [2]. Известно также, что покрытия из малооловянистой бронзы содержат в своем объеме мизерные количества (~2 мол. %) соединений олова с кислородом и имеют повышенную коррозионную стойкость [3, 4]. Предполагается, что такой состав обусловлен адсорбцией на катоде продуктов гидролиза соединений олова, образующихся в процессе электроосаждения. Вместе с тем использование наночастиц SnO_2 для получения композиционных покрытий может представлять особый интерес, поскольку этот оксид устойчив в слабощелочных или слабокислых растворах, а наночастицы полиоловянных кислот обладают ярко выраженной способностью адсорбироваться на поверхности твердых тел различной природы [5, 6], что важно для их эффективно-го включения в покрытия. Кроме того, SnO_2 обладает полупроводниковыми свойствами, а наличие у включаемых в покрытия частиц электропроводности важно для эффективного зарастания металлом.

Цель данного исследования заключалась в определении условий осаждения медных покрытий на алюминий из пиррофосфатного электролита, содержащего наночастицы оксида олова(IV), а также в изучении их влияния на скорость осаждения, выход по току, микроструктуру и защитную способность покрытий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез SnO_2 осуществляли двумя способами. Уравнение реакции, соответствующее методике I:



Согласно методике I дигидрат хлорида олова ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в количестве 4,52 г растворяли в 2 см³ концентрированной HCl и смешивали с 200 см³ эта-

нола (содержащего ~2 % H₂O) при постоянном перемешивании до образования прозрачного золя в течение 1–1,5 ч. В соответствии с рекомендациями работы [7] к полученному золю по каплям при перемешивании приливали смесь 8 см³ (избыток) водного раствора аммиака и 1 см³ (избыток) пероксида водорода (85 %). Полученный гель отфильтровывали и сушили до полного испарения воды при 80 °С. Для образования высокодисперсного порошка осадок прокаливали в течение 2 ч при 400 °С.

Золь SnO₂ синтезировали по методике II, согласно которой к водному раствору SnCl₄ · 5H₂O добавляли 12 % раствор NH₃ · H₂O при 0 °С и интенсивном перемешивании до pH 11. Осадок центрифугировали, подвергали диализу для получения геля. При его разбавлении водой образовывался золь с концентрацией SnO₂ ~0,64 моль/дм³. Концентрацию определяли гравиметрическим методом после сушки и прокаливания золя.

Медные и композиционные покрытия осаждали на алюминиевую фольгу (99 % Al). Перед осаждением фольгу нарезали на равные по площади образцы (2,3 × 2,3 см²) и взвешивали. Взвешивание проводили на аналитических весах ВРЛ-200 с точностью 5 · 10⁻⁵ г. Далее образцы тщательно обезжировали ацетоном, промывали дистиллированной водой и активировали в течение 10–20 с при температуре 60–70 °С в растворе состава (моль/дм³) [8]: NaOH – 0,375; NaNO₃ – 0,118; Na₂CO₃ – 0,142. Унос массы после обезжиривания и травления составлял менее 1 % от исходной массы подложки (порядка 5 · 10⁻⁵ г), таким образом, вносимая погрешность не превышает систематической погрешности измерений.

Электрохимическое осаждение проводили из рекомендованного в работе [9] слабощелочного пирофосфатного электролита состава (моль/дм³): CuSO₄ · 5H₂O – 0,160; K₄P₂O₇ – 0,606; C₇H₅O₆SNa (сульфосалицилат натрия) – 0,083. pH готового электролита 8,0 ± 0,5, рабочая температура 50 ± 2 °С. Объем электролита составлял 400 см³. Покрытия осаждали в гальваностатическом режиме при плотности тока 1,0 ÷ 1,5 А/дм² и температуре 50 ± 2 °С. Каждый опыт повторяли 3–5 раз. Образцы загружали в электролит под током для предотвращения контактного осаждения меди и окисления алюминия в начальный момент контакта с электролитом. Увеличение плотности тока выше указанных пределов приводило к появлению на покрытиях сероватого налета и к снижению выхода по току. Пирофосфатный электролит был выбран по причинам его простого состава и близости его среды к нейтральной, что важно для предотвращения нерегулируемой коррозии алюминия на начальных этапах электроосаждения.

В случае осаждения композиционных покрытий в пирофосфатный электролит добавляли ультрадисперсные частицы оксида олова (6,6 · 10⁻³ моль/дм³) или их содержащий золь (3,3 · 10⁻³ моль/дм³ по SnO₂), в соответствии с рекомендациями в литературе [10] и результатами предварительных испытаний. При большем, чем указано, содержании частиц в электролите скорость осаждения существенно уменьшалась, осаждались рыхлые покрытия. Для равно-

мерного распределения частиц в объеме электролита электроосаждение проводили при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. В отсутствие перемешивания золь II был агрегационно устойчивым в среде электролита, а порошок SnO₂ I образовывал осадок, легко диспергируемый при механическом перемешивании.

Значения толщины покрытий определяли расчетным путем по разности массы образцов (Δm) до и после осаждения покрытий по формуле:

$$h = \frac{\Delta m \cdot 10000}{\rho \cdot S}, \quad (1)$$

где h (мкм) – толщина, Δm (г) – разность масс образца до и после осаждения; ρ (г/см³) – удельная плотность меди, равная 8,93 г/см³; S (см²) – площадь поверхности образца. Поскольку диапазон Δm составлял $2 \cdot 10^{-2} \div 2 \cdot 10^{-1}$ г, а точность взвешивания была $5 \cdot 10^{-5}$ г, ошибка эксперимента не превышала 0,3 %.

Как показал эксперимент, поправкой на совместное с медью осаждение SnO₂ можно пренебречь из-за малого содержания оксида в покрытиях (менее 1 масс. %). Поэтому плотность композиционных покрытий считали равной плотности меди.

Для определения фазового состава полученных покрытий и частиц SnO₂ использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-3.0. Запись рентгенограмм проводили со скоростью 1 град/мин. Съемку рентгенограмм частиц проводили с использованием CuK_α-излучения ($\lambda = 1,54060$ нм), покрытий – CoK_α-излучения ($\lambda = 1,78896$ нм). Идентификацию линий на рентгенограммах проводили с использованием данных картотеки JSPDS. Размер области когерентного рассеяния рассчитывали по формуле [11]:

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \Theta}, \quad (2)$$

где D – размер области когерентного рассеяния в Å; λ – длина волны CuK_α, равная 1,54060 Å; β – уширение рефлекса в радианах (на половине высоты пика).

Для определения фазового состава частиц в золе его коагулировали раствором MgCl₂, затем высушивали на воздухе при комнатной температуре, а затем прогревали при 350 °С. Для сравнения часть золя прокаливали без коагуляции также при 350 °С.

Форму и размеры частиц оксида олова в синтезированных порошках и золе определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), использовали электронный микроскоп ЭМ-125 с разрешением 2 нм. Образцы препарировали нанесением сухого порошка SnO₂, его водной суспензии, а также золя (как разбавленного водой, так и после прокаливания в виде частиц) на коллодиевую подложку, полученную из 1 % раствора коллодия в амилацетате. Для сравнения отбирали также пробы свежеприготовленного и хранившие-

гося 7 или 30 сут. пирофосфатного электролита меднения с введенным в них порошком нанодисперсного оксида олова или золя SnO₂. В этих случаях коллодиевые подложки с высушенным слоем электролита промывали водой для удаления кристаллизующихся солей.

Морфологию поверхности покрытий изучали, используя сканирующий электронный микроскоп LEO 1420. Элементный анализ покрытий проводили методом EDX на приборе LEO 1420 с приставкой Roentec.

Адгезию покрытий определяли нанесением сетки царапин (1 × 1 мм²) с последующим отслаиванием покрытий липкой лентой.

Коррозионные испытания, характеризующие защитную способность медных покрытий на алюминии в водной среде, содержащей хлорид-ионы, проводили методом поляризационного сопротивления с использованием потенциостата ПИ 50-1 с программатором ПР-8. Поляризационное сопротивление, обратно пропорциональное скорости коррозии, рассчитывали из вольтамперных кривых при медленном (10 мВ/с) циклировании потенциала вблизи коррозионного потенциала (± 20 мВ). Использовали трехэлектродную ячейку, включающую хлорсеребряный электрод сравнения, платиновый вспомогательный электрод и рабочий электрод – алюминиевые пластины с медным или композиционным покрытием толщиной 7–9 мкм. Такая толщина покрытий достаточна для их практического применения, например, в производстве фурнитуры из сплавов алюминия. В случае более толстых покрытий коррозия алюминия сквозь поры в меди происходит менее заметно вследствие зарастания пор продуктами реакции, от чего труднее уловить различия между образцами.

Электролитом, моделирующим коррозионную среду, служил 3 % раствор NaCl, агрессивный по отношению к алюминию. Рабочий электрод находился в коррозионной среде все время испытаний. Отметим, что после 50 ч испытаний скорость коррозии резко возрастала вследствие возникновения крупных очагов коррозии и отслаивания в таких местах покрытия от подложки, что приводило к коррозии алюминия под защитным слоем меди. По этой причине длительность эксперимента ограничивалась пятьюдесятью часами.

Измерение микротвердости полученных образцов выполняли на приборе ПМТ-3. В качестве индентора использовали алмазную пирамиду с углом между гранями 136°. Измерение микротвердости проводили при нагрузке на индентор 20 г. Чтобы получить сопоставимые результаты в различных сериях измерений, время нагружения (15 с) было постоянным. Толщина покрытий составляла 25–30 мкм. Для надежного измерения микротвердости и коэффициента трения покрытия осаждали на толстые алюминиевые пластины (99 % Al).

Коэффициент трения определяли на трибометре ТАУ-1М. Испытания проводили в условиях сухого трения, нагрузка на индентор составляла 20 г. Инденторы были выполнены в виде гладкого пальца с радиусом закругления 0,5 мм из алмаза и твердого сплава ВК8 (состав: 92 % WC, 8 % Co, твердость 87,5 HRC).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным ПЭМ исследования синтезированный порошок SnO_2 (образец I) состоит из отдельных частиц со средними размерами 13 нм и образованных ими агломератов до 50 нм в диаметре (рис. 1). При введении порошка в электролит доля агломератов незначительно уменьшается в результате их частичного диспергирования, в то время как размеры первичных наночастиц не меняются (проверено через месяц). Этот эффект отсутствия слипания частиц может быть обусловлен адсорбцией на поверхности частиц оксида олова, прошедших термическую обработку, одноименных ионов из электролита. Гранулометрический состав частиц порошка в объеме электролита и в образующемся при хранении без перемешивания осадке практически одинаков.

Золь SnO_2 (образец II) состоит из не слипающихся друг с другом наночастиц со средними размерами 4 нм (см. рис. 1). Следует отметить, что наибольший размер данных частиц 6 нм и они не образуют агломератов. Золь устойчив в среде электролита, размер частиц не меняется со временем. ПЭМ фотографии золя, разбавленного водой и электролитом, схожи.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что образец I содержит фазу кристаллического SnO_2 (рис. 2). Образец II после коагуляции из золя хлоридом магния и сушки на воздухе при комнатной температуре рентгеноаморфен. После коагуляции золя II с последующим прокаливанием при 350°C , а также после сушки золя II и его прокаливания при той же температуре образуется кристаллический SnO_2 (рис. 2, б, в).

Частицы, полученные по разным методикам, различаются по степени дисперсности, о чем свидетельствует различное уширение пиков. Результаты расчета размеров областей когерентного рассеяния свидетельствуют, что средний размер кристаллитов, полученных по методике I, составляет ~ 9 нм; по методике II – 2–3 нм (2 нм в случае коагулированного с последующим прокаливанием и 3 нм в случае прокаленного без предварительной коагуляции образцов). Отметим, что наличие сильных уширений может свидетельствовать не только о высокой дисперсности, но и о наличии микронапряжений в кристаллах [11]. Еще одним вероятным объяснением уширения дифракционных пиков может являться слабая закристаллизованность продукта, который наряду с диоксидом олова может содержать рентгеноаморфную оловянную кислоту.

При электрохимическом осаждении из пиррофосфатного электролита с добавками диоксида олова образцов I и II на алюминиевой подложке образуются равномерные, плотные, матовые покрытия с хорошей адгезией толщиной до 30 мкм и более. На рис. 3 представлены кривые зависимости толщины покрытий, осажденных из электролита с добавками SnO_2 и без них при двух плотностях тока (1,0 и 1,5 А/дм²).

При обеих испытанных плотностях тока 1,0 А/дм² и 1,5 А/дм² скорости роста покрытий с добавкой золя SnO_2 (образец II) и чисто медных сопоставимы. Доверительный интервал составляет $\pm (0,5 \div 1,0)$ мкм. Добавка SnO_2 (образец I)

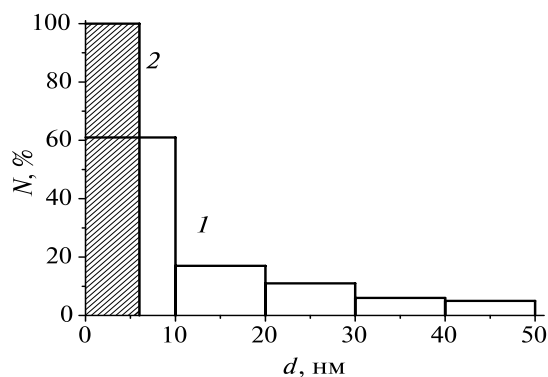
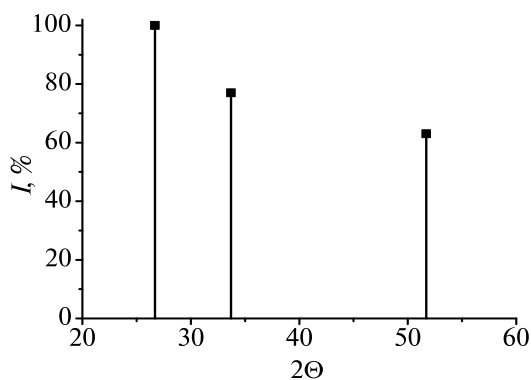
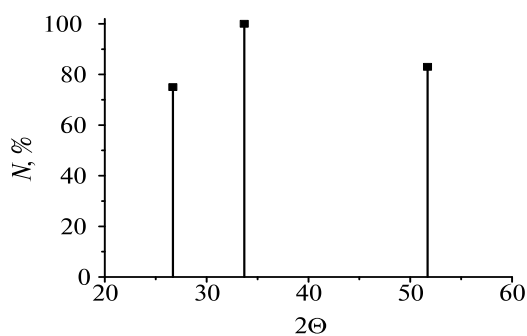


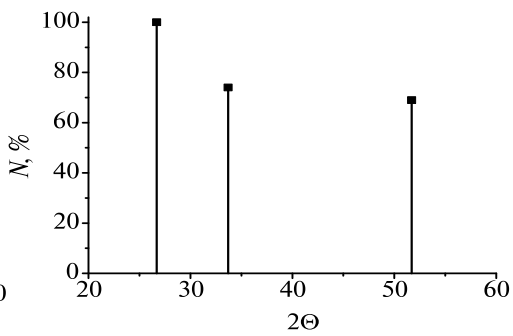
Рис. 1. Гистограммы распределения по размерам частиц SnO₂:
I – образец I; 2 – образец II



a



б



в

Рис. 2. Штрих-рентгенограммы SnO₂:
a – образец I; б – образец II после коагуляции MgCl₂ и последующего прокаливания при 350 °С; в – образец II после сушки золя и прокаливания при 350 °С

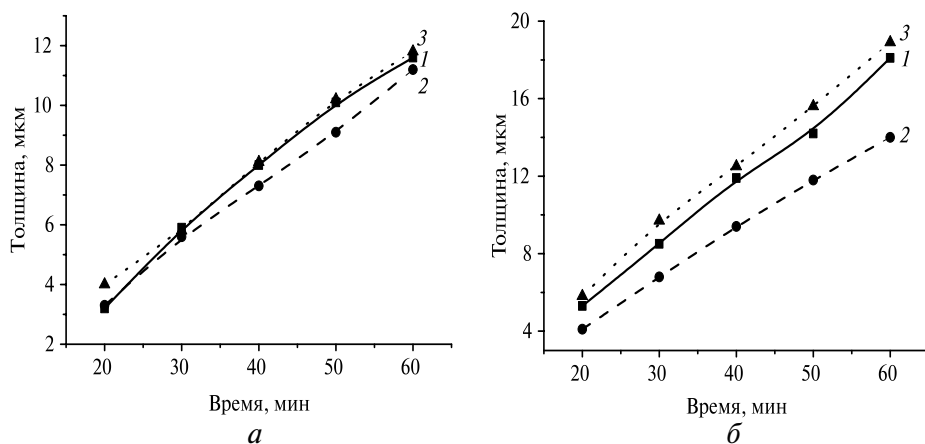


Рис. 3. Зависимость толщины покрытий от длительности осаждения при плотностях тока 1,0 (а) и 1,5 (б) А/дм²: 1 – медь; 2, 3 – Cu–SnO₂, образцы SnO₂ получены по методикам I и II соответственно

замедляет рост покрытий при плотности тока 1,5 А/дм² (19 против 14 мкм/ч). Напомним, что содержание SnO₂ в электролите различно: 1,0 г/дм³ в случае образца I и 0,5 г/дм³ в случае образца II. При большем содержании золя SnO₂ II происходит пассивация медных анодов. Осаждение композиционных покрытий происходит без их отслаивания вплоть до толщины 30 мкм и выше.

В табл. 1 приведены усредненные значения выхода по току за 1 ч осаждения. Выход по току при плотности тока 1,0 А/дм² сопоставим для всех покрытий. При повышении плотности тока до 1,5 А/дм² выход по току снижается во всех случаях, кроме электролита с добавкой золя SnO₂ II. В данном случае выход по току растет при увеличении плотности тока.

Таблица 1

Выход меди по току (%) при осаждении из пирофосфатного электролита в отсутствие частиц оксида олова или в их присутствии

| Образец | | Cu | Cu/SnO ₂ I | Cu/SnO ₂ II |
|------------------------------|-----|--------|-----------------------|------------------------|
| <i>i</i> , А/дм ² | 1,0 | 91 ± 3 | 93 ± 7 | 91 ± 3 |
| | 1,5 | 87 ± 5 | 82 ± 3 | 95 ± 5 |

По результатам EDX-анализа содержание SnO₂ в покрытиях не превышает 1 %. Следует подчеркнуть, что, несмотря на ничтожно малое содержание SnO₂ в композиционных покрытиях, этот оксид сильно влияет на их микроструктуру.

На рис. 4 представлены полученные методом СЭМ фотографии поверхности медных покрытий, осажденных из электролита в отсутствие добавки оксида олова и с добавками I и II. На поверхности покрытий, осажденных из пи-

рофосфатного раствора без добавок при плотности тока 1,5 А/дм², отчетливо различимы зерна округлой формы с размерами в пределах 1–17 мкм при среднем размере 6 мкм. Введение в электролит оксида олова I обуславливает получение более мелкозернистых покрытий. Размеры наиболее крупных зерен не превышают 13 мкм, а средние размеры составляют 6 мкм. Покрытия, полученные из электролита с добавкой II, наиболее мелкозернисты и однородны, агломераты отсутствуют. Средний размер зерен составляет 3 мкм.

Плотность тока влияет на микроструктуру покрытий. При ее снижении до 1,0 А/дм² средний размер зерен увеличивается на 1–2 мкм, число агломератов и их размеры возрастают. Так, разброс зерен по размерам в покрытиях с добавкой I, полученных при меньшей плотности тока, составляет 1÷20 мкм против 1÷13 мкм в покрытиях, полученных при большей плотности тока.

Данные по определению коэффициента трения и микротвердости покрытий толщиной 25÷30 мкм приведены в табл. 2. Расстояние, пройденное индентором за 1 цикл, составляет $8 \cdot 10^{-3}$ м.

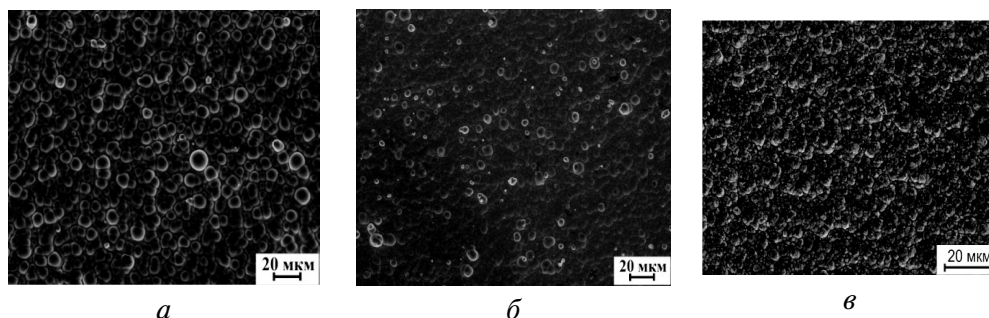


Рис. 4. СЭМ фотографии поверхности покрытий
($i = 1,5$ А/дм², толщина покрытий – 7–9 мкм):
а – медь; б, в – композиционные покрытия с добавкой SnO₂,
образцы I и II соответственно

Таблица 2

**Коэффициент трения медных и композиционных покрытий,
в зависимости от образца SnO₂ и плотности тока**

| Образец | i , А/дм ² | Коэффициент трения | Микротвердость (МПа) |
|------------------------|-------------------------|--------------------|----------------------|
| Cu | 1,0 | $0,20 \pm 0,05$ | 962 ± 25 |
| Cu/SnO ₂ I | | $0,20 \pm 0,05$ | 758 ± 56 |
| Cu/SnO ₂ II | | $0,10 \pm 0,05$ | 1062 ± 100 |
| Cu | 1,5 | $0,25 \pm 0,05$ | 827 ± 82 |
| Cu/SnO ₂ I | | $0,35 \pm 0,05$ | 859 ± 34 |
| Cu/SnO ₂ II | | $0,15 \pm 0,05$ | 1128 ± 114 |

Коэффициент трения колеблется в пределах 0,10–0,35. Наименьший коэффициент, равный 0,10±0,15, характерен для покрытий Cu/SnO_2 , осажденных из коллоидного раствора. Коэффициенты трения медных и Cu/SnO_2 (образец I) покрытий, осажденных при небольшой плотности тока 1,0 А/дм², одинаковы (0,20).

Наибольшая микротвердость характерна для покрытий с добавкой в электролит золя SnO_2 II, полученных при обеих плотностях тока. Их микротвердость на 10–27 % превышает микротвердость покрытий из меди. Микротвердость покрытий Cu/SnO_2 (образец I), осажденных при плотности тока 1,0 А/дм² на 20 % ниже, чем в случае покрытий из меди. Микротвердость композиционных покрытий, полученных при более высокой плотности тока, выше, чем при более низкой, в то время как в случае медных – наоборот. Факт повышенной микротвердости находится в корреляции с данными о микроструктуре покрытий: чем более однородная и мелкозернистая микроструктура покрытия, тем выше его микротвердость.

На рис. 5 приведена зависимость поляризационного сопротивления от времени проведения коррозионных испытаний. На начальном этапе до 10 ч эксперимента поляризационное сопротивление всех исследуемых образцов различается незначительно (в пределах 25–45 кОм), однако заметно, что более низким сопротивлением обладают медные покрытия, осажденные в отсутствие диоксида олова.

С ростом продолжительности испытаний от 30 до 50 ч поляризационное сопротивление увеличивается в случае всех образцов, за исключением медного, полученного при большой плотности тока 1,5 А/дм², характеризующегося наиболее грубозернистой пористой структурой и, по-видимому, вследствие этого наименьшим поляризационным сопротивлением. В случае композиционных покрытий, наоборот, наиболее значительное увеличение сопротивления с ростом длительности испытаний до 50 ч наблюдается для образцов, осажденных

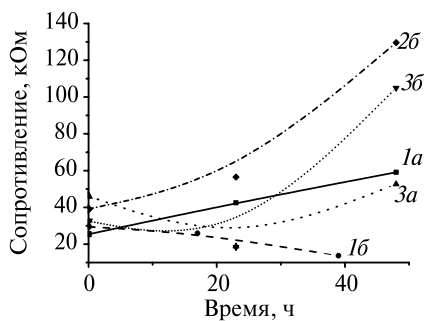


Рис. 5. Зависимость поляризационного сопротивления от времени проведения коррозионных испытаний:

медные (1а, 1б) и композиционные покрытия (2б – добавка I, 3а и 3б – добавка II), полученные при плотностях тока 1,0 А/дм² (1а, 3а) и 1,5 А/дм² (1б, 2б, 3б)

именно при этой плотности тока. Поляризационное сопротивление таких образцов достигает 105–110 кОм против 5–50 кОм в случае медных покрытий в отсутствие диоксида олова. Факт увеличения поляризационного сопротивления по мере роста длительности испытаний может быть объяснен образованием продуктов коррозии, затрудняющих доступ реагентов к поверхности алюминия сквозь поры в покрытиях, наблюдавшимся ранее в работе [12].

ВЫВОДЫ

1. Подобраны условия электрохимического осаждения композиционных покрытий $\text{Cu}-\text{SnO}_2$ на алюминий из слабощелочного пирофосфатного электролита

с добавкой порошкообразного SnO₂ в количестве 1,0 г/дм³ или золя SnO₂ в количестве 0,5 г/дм³ при плотности тока 1,0–1,5 А/дм² и температуре 50–60 °С, позволяющие получать равномерные, плотные, матовые покрытия с хорошей адгезией к алюминиевой подложке и толщиной вплоть до 30 мкм и более.

2. Показана устойчивость к коагуляции и растворению вводимых в электролит наночастиц золя и ультрадисперсного порошка диоксида олова, имеющих средние размеры 4 и 13 нм соответственно. Выявлено, что скорость осаждения покрытий из пиррофосфатного электролита, содержащего золь SnO₂, при $i = 1,5 \text{ А/дм}^2$ не уступает скорости осаждения из раствора без добавок и составляет 18 мкм/ч. Выход меди по току из электролита с добавкой золя при этой плотности тока составляет 90–100 %, что на 8 % превышает выход меди по току из электролита без добавок.

3. Определено, что SnO₂ включается в покрытия в количестве менее 1 %, однако оказывает сильное влияние на их микроструктуру, делая ее более однородной и мелкозернистой. Наиболее плотноупакованные и монодисперсные покрытия с размерами зерен 1–13 мкм осаждаются из пиррофосфатного электролита с добавкой золя II, в то время как размер зерен меди в случае осаждения из электролита без добавок составляет 1–17 мкм.

4. Показано, что изменение микроструктуры покрытий под влиянием добавки SnO₂ в электролит существенно влияет на их свойства. Наилучшим набором функциональных свойств обладают композиционные покрытия, осажденные из электролита с добавкой золя SnO₂ при плотности тока 1,5 А/дм². В отличие от медных покрытий они характеризуются пониженным коэффициентом трения (0,10 против 0,20), увеличенной на 27 % микротвердостью и повышенной не менее чем вдвое коррозионной устойчивостью в среде 3 % раствора NaCl.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Кудрявцева И. Д., Селиванов В. Н. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1993. Т. 2, № 4. С. 33–36.
2. Свиридова Т. В., Свиридов Д. В. // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2011. Вып. 7. С. 85–92.
3. Воробьева Т. Н., Бобровская В. П., Рева О. В. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1997. Т. 5, № 3. С. 26–35.
4. Kuznetsov V. V., Vorobyova T. N. // Trans. Inst. Met. Finish. 2006. Vol. 84, № 3. P. 159–161.
5. Химическое осаждение металлов из водных растворов / под ред. В. В. Свиридова. Минск : Университетское, 1987.
6. Шалкаускас М., Вашкевич А. Химическая металлизация пластмасс. Л. : Химия, 1985.
7. Treadwell W. // Helv. Chim. Acta. 1983. Vol. 6. P. 468–478.
8. Справочник по электрохимии / под ред. А. М. Сухотина. Л. : Химия, 1981.
9. Орехова В. В. Полилигандные электролиты в гальваностегии. Харьков : Вища шк., 1981.
10. Сайфуллин Р. С. Неорганические композиционные материалы. М. : Химия, 1983.
11. Ивашкевич Л. С. Рентгенографические методы в химических исследованиях. Минск : БГУ, 2001.
12. Насонова Д. И., Воробьева Т. Н. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2012. Т. 20, № 2. С. 22–31.

Поступила в редакцию 09.01.2013.