

УДК 669.24:546.814-31

А. О. КОНАКОВ¹,
Т. Н. ВОРОБЬЕВА^{1,2}, Д. И. НАСОНОВА¹

**ВЛИЯНИЕ ЗОЛЯ ДИОКСИДА ОЛОВА НА ПРОЦЕСС
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ
И СВОЙСТВА МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛИ, ЦИНКЕ,
АЛЮМИНИИ И ИХ СПЛАВЕ**

¹ *Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

² *НИИ физико-химических проблем*

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

Изучено влияние добавки золя диоксида олова в пирофосфатный раствор электрохимического осаждения меди на закономерности роста, микроструктуру и защитную способность покрытий на стали, алюминии, цинке и цинк-алюминиевом сплаве. Подобраны условия осаждения из электролита, содержащего золь, плотных, мелкозернистых покрытий с хорошей адгезией, скоростью роста 7-11 мкм/ч и выходом меди по току до 91-99 %. Определено, что золь оказывает сильное влияние на микроструктуру и свойства покрытий, хотя содержание в них SnO₂ не превышает 1 мол. %. Покрытия, осажденные из электролита с добавкой золя, в отличие от полученных в его отсутствие характеризуются повышенной защитной способностью в 10 % растворе H₂SO₄. Показано, что при добавлении золя SnO₂ в фоновый электролит потенциал погружения стального электрода смещается в область отрицательных значений, при которых в отличие от электролита без этой добавки не происходит анодного растворения металла подложки. Этот факт объясняет причину электроосаждения плотных и равномерных покрытий в условиях отсутствия коррозии металла подложки в электролите меднения.

The effect of SnO₂ sol addition into diphosphate copper plating solution on the peculiarities of coatings deposition on steel, aluminium, zink and Zn—Al alloy, microstructure and protective ability of coatings has been studied. Conditions for electroplating of dense and fine-grained coatings with strong adhesion to a substrate at a rate of 7—11 μm/h and copper current efficiency 91—99 % were suggested. A strong influence of sol on the coatings microstructure and properties has been revealed despite of small SnO₂ content in the copper matrix not exceeding 1 mol. %. These coatings unlike those obtained in the absence of sol, are characterized by heightened protective ability in 10 % H₂SO₄ solution. It has been shown that the potential of steel electrode immersion into the background electrolyte in the presence of SnO₂ sol was shifted to the side of more negative values and in this region the anodic steel dissolution became impossible. This fact explains the reason of dense and level coatings deposition in the absence of the substrate metal corrosion in the copper plating electrolyte.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение меди; золь диоксида олова; пирофосфатный электролит; алюминий; цинк; сталь; коррозия.

Keywords: copper electrochemical deposition; tin dioxide sol; diphosphate electrolyte; aluminium; zinc; steel; corrosion.

Изделия из алюминия, цинка, железа и сплавов на основе этих металлов подвержены коррозии и не могут эксплуатироваться без защитных покрытий. Существует множество способов антикоррозионной защиты, таких как фосфатирование, хромирование, нанесение лакокрасочных или металлических покрытий. Последний способ в ряде случаев является предпочтительным, поскольку металлические покрытия помимо защитно-декоративных функций обеспечивают электропроводность, способность к пайке, сварке, износо- и термостойки [1]. Металлические покрытия можно наносить наплавкой, с использованием вакуумных технологий, однако осаждение из растворов — наименее материало- и энергозатратное. Среди возможных способов нанесения металлических покрытий из растворов наиболее широко применяется электрохимическое осаждение, поскольку в отличие от контактного вытеснения и химического восстановления обеспечивает высокую скорость роста, большую толщину покрытий и длительный срок эксплуатации электролитов. Трудности нанесения металлических покрытий главным образом связаны с высокой химической активностью алюминия, цинка, железа и их коррозией в используемых электролитах [1—3], а также с неконтролируемым протеканием контактного обмена [4]. В результате этих процессов качество покрытий и их адгезия к основе ухудшаются, а электролит выходит из строя главным образом из-за накопления в нем ионов металла подложки.

Качество покрытий принципиальным образом зависит также от однородности состава и структуры литейных сплавов. Наличие в них неметаллических включений, каверн — одна из главных причин неравномерности покрытий и их недостаточной адгезии к подложке.

Для подавления нежелательных процессов растворения металла подложки в электролитах, контактного вытеснения восстанавливаемого из раствора металла и повышения равномерности покрытий перед их осаждением наносят промежуточные слои. Так, распространение в гальванотехнике получила цинкатная обработка алюминия перед электрохимическим осаждением никеля, однако она далеко не всегда обеспечивает нужное качество покрытий, не позволяет варьировать природу осаждаемого металла [1]. Известен способ нанесения тонкого подслоя оксо- и гидроксидов алюминия [5]. В работе [6] предложен способ непосредственного химического никелирования алюминия для нанесения подслоя, но при этом мала стабильность раствора из-за высокой температуры и попадания в раствор алюминия. Все эти меры недостаточно эффективны в случае неоднородности состава и микроструктуры поверхности изделий.

Известны также процессы непосредственного электрохимического осаждения меди и никеля из слабощелочных не особенно агрессивных по отношению к активным металлам пиррофосфатных растворов. Эти растворы используют

в основном для осаждения на сталь [7]. Недостатки этих растворов - образование неравномерных и рыхлых покрытий с плохой адгезией, малая скорость осаждения металла.

Все перечисленные недостатки - следствие неравномерного зародышеобразования при катодном осаждении металла на неоднородную по составу, структуре и электрокаталитической активности поверхность изделия. Поэтому важно обеспечить высокую и одинаковую по всей поверхности катода скорость зародышеобразования как на начальной, так и на последующих стадиях электроосаждения. Обычно этого достигают, добавляя в электролиты вещества, выполняющие функции ПАВ [8]. К сожалению, наряду с блескообразующим действием такие добавки нередко уменьшают скорость осаждения покрытий, вызывают появление внутренних напряжений и хрупкость покрытий, что лишь отчасти нивелируется введением дополнительных добавок. В результате состав раствора трудно отслеживать и корректировать.

Структуру и, соответственно, свойства покрытий варьируют, проводя электрохимическое осаждение из электролитов-суспензий, содержащих ультрадисперсные частицы алмаза, оксидов металлов, таких как Al_2O_3 , WO_3 , TiO_2 и др. [9]. Получаемые композиционные покрытия обладают улучшенными функциональными свойствами в случаях, когда эти неметаллические частицы зарастают металлом без образования пор и каверн и не выкрашиваются из матрицы при механических воздействиях. Альтернативный вариант — осаждение композиционных покрытий из коллоидных электролитов, содержащих наночастицы гидратированных оксидов, обладающих способностью адсорбироваться на различных поверхностях [1, 10]. Недостаток таких электролитов - неустойчивость коллоидных частиц к агрегации и растворению в среде электролита. Достоинством в ряде случаев является проявление наночастицами, адсорбированными на поверхности катода, электрокаталитической активности, что обеспечивает их прочное окклюдирование в металлической матрице и даже нередко повышение скорости электроосаждения [10, 11]. Такое проявление невозможно, если наночастицы представляют собой диэлектрик, и наоборот, перспективно использование полупроводниковых оксидов, например диоксида олова.

Информации об использовании электролитов-коллоидов крайне мало. Так, имеются отрывочные данные о применении ультрадисперсных частиц диоксида олова (ГУ) для электроосаждения композиционных покрытий на основе никеля [11] и меди [12, 13]. 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, что важно для их эффективного включения в покрытия.

Цель данного исследования заключалась в определении влияния золя диоксида олова, вводимого в качестве добавки в электролит меднения, на зако-

номерности осаждения, микроструктуру и защитную способность медных покрытий на стали, алюминии, цинке, сплаве цинка с алюминием (ЦАМ).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Медные покрытия наносили на алюминиевую фольгу (99 % А1), электрохимически осажденные слои цинка, металлургический сплав ЦАМ (95 масс. % Zn, 4 масс. % А1) и листовую сталь марки 08кп. Для каждого типа подложки в ходе предварительного эксперимента были подобраны условия предварительной обработки, которые обеспечивали получение полублестящей поверхности и осаждение на ней равномерных покрытий с удовлетворительной адгезией.

После обезжиривания алюминиевую фольгу активировали 20 с в растворе, содержащем (г/дм³): NaOH — 12, NaNO₃ — 7, Na₂CO₃ — 14 при 60 °С согласно рекомендациям [14]. Цинк получали электрохимическим осаждением слоев толщиной 20 мкм на медную фольгу из электролита, включающего ZnO — 15 г/дм³, NaOH - 60 г/дм³, цинкамин - 10 см³/дм³, усилитель - 2 см³/дм³, рН 12,3 при плотности тока 2,5 А/дм² согласно рекомендациям [1]. Полученные образцы осветляли в 0,5 % растворе HNO₃ в течение 10-15 с, а непосредственно перед осаждением меди травили в 5 % растворе H₂SO₄ 40 с. Образцы ЦАМ после механической обработки (разрезание слитков, шлифовка и полировка поверхности) травили в течение 1 мин в растворе, включающем NaHSO₄ - 20 г/дм³ и NaF—2 г/дм³. Сталь подвергали электрохимической полировке в смеси концентрированных серной и фосфорной кислот [15] в объемном соотношении 1 : 3 при плотности тока 0,5 А/см². Образцы стали, алюминия, цинка и ЦАМ после подготовки к осаждению медных покрытий имели поверхность с одинаковой степенью блеска, оценивавшейся визуально.

Электрохимическое осаждение меди проводили при перемешивании из пиррофосфатного электролита, включающего (г/дм³): медный купорос — 40, пиррофосфат калия — 200 и сульфосалицилат натрия — 20, рН 8,2, рекомендованного в работе [16]. Пиррофосфатный электролит был выбран по причинам его простого состава и слабощелочной среды, что важно для предотвращения нерегулируемой коррозии металла подложки на начальных этапах электроосаждения.

В электролит вводили добавку золя SnO₂. Его синтезировали методом гидролиза SnCl₄· 5H₂O в растворе аммиака по методике, описанной в [13]. Частицы золя имели размеры 2-6 нм и были устойчивы в пиррофосфатном электролите по отношению к процессам агрегации и растворения.

Экспериментально подобранные оптимальные плотности тока при осаждении равномерных плотных покрытий с хорошей адгезией были равны 1,0 А/дм² в случае алюминия и ЦАМ и 0,5 А/дм² в случае цинка и стали. Оптимальная концентрация SnO₂ в электролите составляла $3,3 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (0,5 г/дм³ в пересчете на кристаллический диоксид олова, полученный после высушивания и прокаливания золя). При большем содержании SnO₂ в

электролите осаждение покрытий замедлялось или прекращалось, происходила пассивация медных анодов, покрытия становились матовыми.

Значения толщины покрытий определяли гравиметрически с точностью взвешивания $5 \cdot 10^{-5}$ г. Выход по току рассчитывали как отношение количества меди, осажденной на образец заданной площади, к рассчитанному по закону Фарадея исходя из количества прошедшего электричества. Морфологию поверхности покрытий изучали методом сканирующей электронной микроскопии СЭМ на приборе LEO 1420. Элементный анализ покрытий проводили методом энергодисперсионного анализа (EDX) на этом же приборе, используя приставку Rontec.

Коррозионные испытания образцов с покрытиями толщиной 6—7 мкм проводили в 10 % растворе H_2SO_4 в соответствии с ГОСТ 9.308-85, сопоставляя унос массы образцов при заданной длительности контакта с раствором. Кроме того, сопоставляли циклические вольтамперограммы (ЦВА), отражающие поведение электродов из исходных металлов (алюминия, цинка, ЦАМ и стали площадью 1 см²) в фоновом пирофосфатном электролите в отсутствие ионов меди с добавкой золя или без нее. ЦВА-кривые записывали в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 20 мВ \cdot с⁻¹ с помощью потенциостата ПИ-50-1.1. Использовали трехэлектродную ячейку со вспомогательным платиновым электродом и хлорсеребряным электродом сравнения (+ 0,201 В относительно НВЭ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Скорость осаждения, выход по току. Для каждой из изученных подложек была подобрана оптимальная плотность тока (j) электрохимического осаждения покрытий из электролита с добавкой золя диоксида олова или без нее. Критерием выбора являлось образование равномерных плотных полублестящих покрытий с хорошей адгезией толщиной до 30 мкм и более. Найдено, что покрытия наилучшего качества осаждаются при плотности тока 0,5 А/дм² на цинке и стали и 1,0 А/дм² — на алюминии и сплаве ЦАМ. Определено, что скорость роста покрытий при оптимальной j не зависит от природы подложки и наличия золя в электролите. С ростом j от 0,5 до 1,0 А/дм² скорость осаждения растет от 7 до 11 мкм/ч.

В табл. 1 приведены усредненные значения выхода по току за 1 ч осаждения. Наиболее высокий выход по току, равный 99 %, имеет место при осаждении медных покрытий на сталь и цинк при малой плотности тока 0,5 А/дм² из электролита с зодем. Наименьшее значение выхода по току 87 % наблюдается при осаждении покрытий на алюминий в отсутствие золя при повышенной до 1,5 А/дм² плотности тока. С увеличением плотности тока сверх оптимальных значений выход по току снижается в указанных пределах, что обусловлено интенсификацией выделения водорода и увеличением затрат электричества на его восстановление.

Таблица 1

Выход меди по току (%) при осаждении из пирофосфатного электролита в отсутствие золя диоксида олова или в его присутствии

Подложка		Алюминий		Цинк		ЦАМ	Сталь
$j, \text{А/дм}^2$		1,0	1,5	0,5	1,0	1,0	0,5
Покрытие	Си	91 ± 3	87 ± 5	96 ± 4	92 ± 2	89 ± 2	$98 \pm 1,5$
	Cu/SnO ₂	91 ± 3	95 ± 5	99 ± 1	95 ± 2	89 ± 6	$99 \pm 0,5$

Микроструктура покрытий. Содержание SnO₂ в покрытиях по данным EDX-анализа не превышает 1 %, т. е. находится на грани определения, но обнаруживается во всех образцах с покрытиями, осажденными из пирофосфатного электролита с добавкой золя. Следует подчеркнуть, что, несмотря на ничтожно малое содержание SnO₂ в композиционных покрытиях, этот оксид сильно влияет на их микроструктуру (рис. 1—4, табл. 2). Отметим, что рисунки иллюстрируют рельеф поверхности покрытий, полученных при оптимальных для каждой подложки плотностях тока, в то время как в таблице дано сопоставление гранулометрических характеристик покрытий, осажденных не только при оптимальной, но и при немного повышенной j .

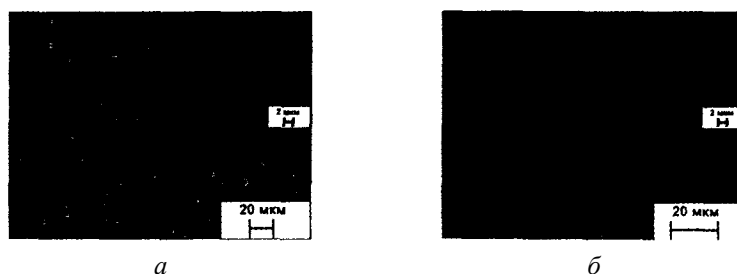


Рис. 1. СЭМ-фотографии поверхности медных (а) и композиционных (б) покрытий на алюминии, полученных при $j = 1,0 \text{ А/дм}^2$

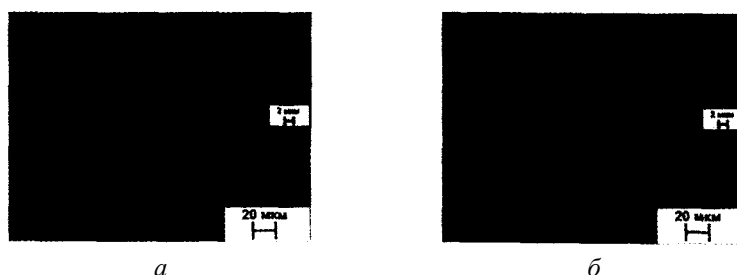


Рис. 2. СЭМ-фотографии поверхности медных (а) и композиционных (б) покрытий на цинке, полученных при $j = 0,5 \text{ А/дм}^2$

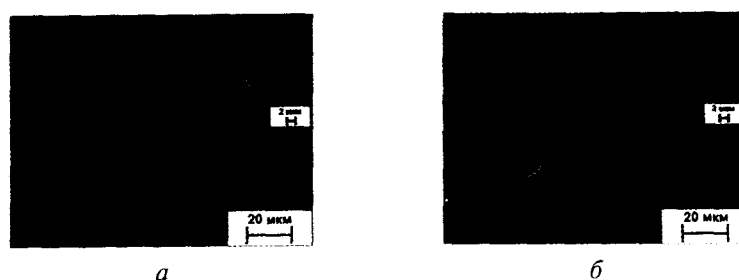


Рис. 3. СЭМ-фотографии поверхности медных (а) и композиционных (б) покрытий на ЦАМ, полученных при $j = 1,0 \text{ А/дм}^2$

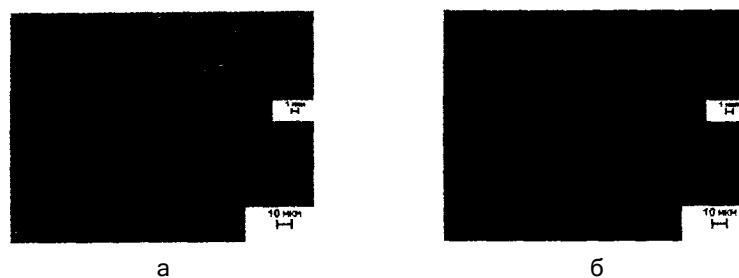


Рис. 4. СЭМ-фотографии поверхности медных (а) и композиционных (б) покрытий на стали, полученных при $j = -0,5 \text{ А/дм}^2$

Сопоставление морфологии поверхности медных покрытий толщиной 7-9 мкм, осажденных на алюминий, цинк, ЦАМ и сталь в отсутствие золя диоксида олова в электролите, свидетельствует о влиянии рельефа поверхности подложки на размеры зерен меди и их взаимное расположение. Исходные подложки из алюминия и сплава ЦАМ, несмотря на полублестящий вид, имеют менее гладкую поверхность по сравнению с цинком, электрохимически осажденным из электролита с блескообразующей добавкой, а также с электрохимически полированной сталью. Соответственно, медные покрытия на алюминии и сплаве ЦАМ более полидисперсны и крупнозернисты, чем на цинке и стали.

Повышение плотности тока, как правило, приводит к уменьшению средних размеров частиц меди, в то время как размеры наиболее крупных зерен при этом почти не меняются, а сами зерна представляют собой агломераты более мелких частиц, возможно, образующихся на неровностях исходной поверхности образцов. В случае осаждения покрытий на цинк повышение плотности тока от оптимального значения $0,5 \text{ А/дм}^2$ до $1,0 \text{ А/дм}^2$ приводит к появлению многочисленных пор, что может быть следствием усиления выделения водорода, о котором свидетельствует уменьшение выхода меди по току.

Покрытия, осажденные при наличии добавки диоксида олова в электролите, значительно более мелкозернистые по сравнению с образцами, полученными в ее отсутствие. Средние размеры зерен композиционных покрытий и раз-

ВЛИЯНИЕ ЗОЛЯ ДИОКСИДА ОЛОВА НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ Cu И СВОЙСТВА МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛИ, ЦИНКЕ, АЛЮМИНИИ И ИХ СПЛАВЕ

меры наиболее крупных частиц, как правило, в 2—4 раза меньше, чем в случае медных покрытий. Наиболее крупные образования часто представляют собой компактные агрегаты, состоящие из более мелких частиц.

Таблица 2

Гранулометрические характеристики медных и композиционных покрытий

Подложка	Плотность тока, А/дм ²	Наличие SnO_2 в электролите	Пределы размеров частиц, мкм	Средние размеры частиц, мкм	Примечания
Алюминий	1,0	-	1,0-8,0	4,0	
		+	0,5-4,0	2,0	Крупные частицы — агрегаты мелких
	1,5	-	0,2-9,0	4,0	
		+	0,3-4,0	2,5	Крупные частицы — агрегаты мелких
Цинк	0,5	-	0,2-3,0	1,0	
		+	0,2-1,5	0,5	
	1,0	—	0,2-5,0	0,5	Крупные частицы — агрегаты мелких
		+	0,1-1,5	0,3	Многочисленные поры диаметром 0,3 мкм
ЦАМ	1,0	-	0,5-8,0	2,0	
		+	0,1-7,0	0,5	
	1,5	—	0,2-7,0	0,8	Крупные частицы - агрегаты мелких
		+	0,1-7,0	0,2	Крупные частицы - агрегаты мелких
Сталь	0,5	-	0,1-0,8	0,4	
		+	0,1-0,5	0,2	Редкие крупные частицы до 3 мкм являются агрегатами мелких

Коррозионные испытания. Данные по уносу массы образцов алюминия, цинка, сплава этих металлов и стали с медными покрытиями, осажденными из пирофосфатного электролита в отсутствие золя диоксида олова и с этой добавкой, представлены в табл. 3. Осаждение проводили при оптимальных для каждой из подложек плотности тока (0,5 А/дм² в случае цинка и стали, 1,0 А/дм² в случае ЦАМ и алюминия) до толщины 6 мкм. При такой толщине покрытия уже обладают защитными свойствами, и вместе с тем легко проследить различия в защитной способности. Наименьший унос массы образцов с покрытиями,

осажденными в отсутствие золя, наблюдается в случае алюминия (0,3—0,7 г/м²); наиболее заметна коррозия в случае сплава ЦАМ (12,5—22,0 г/м²) за 30—60 мин испытаний. Нестойкость образцов ЦАМ с медными покрытиями в серной кислоте можно объяснить повышенной реакционной способностью самого сплава в сравнении с индивидуальными алюминием и цинком, а также наиболее рыхлой микроструктурой осажденных покрытий. Образцы стали с покрытиями занимают промежуточное положение (унос массы 9,3—12,5 г/м² за это же время), несмотря на нестойкость железа в разбавленной серной кислоте. Хорошая защитная способность медных покрытий на стали обусловлена их особой мелкозернистостью и плотностью, что в свою очередь связано с образованием на поверхности стали в результате ее электрохимической полировки тонких защитных слоев, судя по данным работы [15].

Полученные результаты свидетельствуют, что покрытия, осажденные из электролита в присутствии золя, на всех изученных подложках обладают повышенной защитной способностью. Унос массы образцов с этими покрытиями в 1,4—2,5 раза меньше, чем в случае покрытий, осажденных в отсутствие золя (табл. 3). Этот факт хорошо согласовывается с особенностями микроструктуры покрытий Си—SnO₂, которая отличается малыми размерами зерен, узким интервалом размеров и их плотной упаковкой.

Таблица 3

Унос массы (г/м²) образцов алюминия, цинка, сплава этих металлов и стали с медными покрытиями толщиной 6 мкм, осажденными в отсутствие золя диоксида олова (-) и с этой добавкой (+)

Al		Zn		ЦАМ		Сталь	
-	+	-	+	-	+	-	+
0,7	0,4	1,5	0,6	12,5	8,5	8,7	6,5

Как уже отмечалось, повышение плотности тока сверх оптимальной при осаждении медных покрытий независимо от наличия золя диоксида олова в растворе часто приводит к получению более рыхлых структур. Хотя средние размеры зерен уменьшаются за счет формирования массы мелких зерен, однако появляются зерна с размерами существенно выше средних, нередко увеличивается пористость покрытий. По данным коррозионных испытаний в таких случаях защитная способность покрытий понижается.

Ранее было найдено, что алюминий подвергается слабой коррозии в среде пирофосфатного электролита меднения [13,17]. Этот процесс протекает на начальных стадиях электрохимического осаждения меди, пока поверхность подложки не защищена слоем меди и является одной из причин получения пористых покрытий с недостаточной адгезией к подложке. Кроме того, известно, что накопление в электролите ионов алюминия является причиной пассивации электродов и неустойчивости электролита [1, 14]. В работах [12, 13] было показано, что

наночастицы порошкообразного диоксида олова, адсорбируясь на поверхности алюминия, в значительной степени защищают его от коррозии в электролите.

В данной работе порошок диоксида олова был заменен золом этого вещества и методом вольтамперометрии исследовано его влияние на поведение электродов из активных металлов в пирофосфатном электролите. На рис. 5 приведены циклические вольтамперограммы и их фрагменты с разверткой потенциала в катодную область начиная от потенциала погружения электрода из стали в фоновый электролит с золом или без него.

Потенциал погружения стального электрода в фоновый электролит с добавкой золя сдвигнут в катодную область и равен $-0,71$ В в отличие от $-0,35$ В в электролите без золя. При развертке потенциала в катодную область независимо от наличия золя в фоновом электролите регистрируется слабый катодный ток при потенциалах от $-0,71$ В до $-1,10$ В, который можно отнести к восстановлению оксидной пленки, образованной на стали в процессе ее электрохимической полировки. В области более отрицательных, чем $-1,10$ В, потенциалов катодный ток сильно возрастает в результате восстановления водорода (см. вставку на рис. 5).

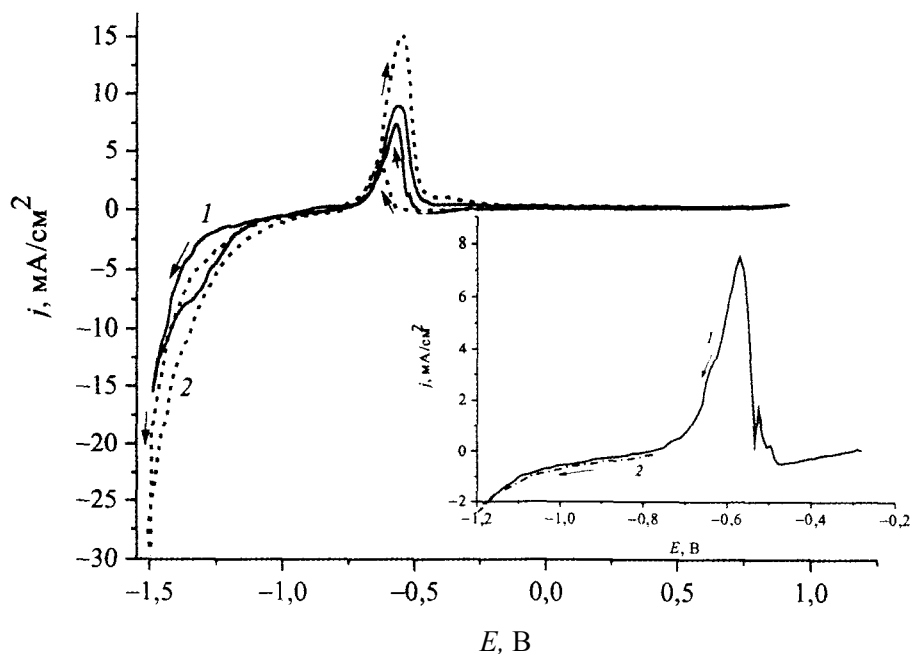


Рис. 5. Вольтамперограммы, иллюстрирующие поведение стального электрода в фоновом электролите в отсутствие золя диоксида олова (1) и в его присутствии (2)

Поведение стального электрода после погружения в фоновый электролит в отсутствие золя иное. В области потенциалов $-(0,35-0,71)$ В наблюдается

пик анодного тока, что свидетельствует об окислении стального электрода. При дальнейшей развертке в катодную область, как и в случае стального электрода в фоновом электролите с золей, наблюдается участок слабого катодного тока, за которым следует участок, соответствующий выделению водорода. Катодный ток восстановления водорода в присутствии золя несколько больше, чем в его отсутствие, однако на практике при осаждении покрытий эта область потенциалов не реализуется.

Обратная ветвь поляризационной кривой в случае электролита без золя практически полностью совпадает с кривой, записанной при развертке потенциала в прямом направлении. При потенциалах положительнее пика анодного окисления (более $-0,47$ В) анодный ток падает до нуля вплоть до $E = +1,0$ В. Ветви прямого и обратного скана почти совпадают.

Довольно неожиданным, на первый взгляд, является наличие пика анодного окисления при $-(0,35-0,71)$ В при записи обратной ветви поляризационной кривой в случае электролита с золей. Судя по отсутствию этого пика при развертке потенциала в катодном направлении, эта область потенциалов не достигается при погружении стального электрода в электролит с золей. Этот факт свидетельствует об отсутствии окисления стали в электролите в момент погружения в электролит, а также на самых начальных стадиях электроосаждения меди, когда в отсутствие золя происходит подтравливание поверхности подложки.

При дальнейшей развертке потенциала стального электрода от пика анодного окисления в область положительных потенциалов до $+1,0$ В, а затем в обратном направлении до $-0,35$ В ход поляризационных кривых в случае растворов с золей и без него совпадает. Пик анодного окисления стального электрода в электролите с золей начинается при более отрицательном электродном потенциале ($-0,63$ В вместо $-0,35$ В), чем в электролите без золя, и имеет вдвое меньшую высоту.

Результаты ЦВА-исследования свидетельствуют, что при введении золя в пиррофосфатный электролит коррозия подложки на начальных стадиях электроосаждения в существенной мере предотвращается. Данный эффект сходен с наблюдавшимся в работе [18] влиянием поверхностно-активных веществ на электроосаждение цинка из щелочного электролита.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность электрохимического осаждения медных покрытий с мизерным содержанием наночастиц диоксида олова (около 1 мол. %) из слабощелочного пиррофосфатного электролита с добавкой золя SnO_2 на поверхность стали, алюминия, цинка и цинк-алюминиевого сплава ЦАМ. Определено, что введение в электролит золя диоксида олова в количестве $0,5$ г/дм³ в пересчете на SnO_2 не влияет на скорость осаждения покрытий и либо не влияет на выход меди по току, равный 90—99 %, либо увеличивает его на 3—8 %. С ростом j от $0,5$ до $1,0$ А/дм² скорость осаждения растёт от 7 до 11 мкм/ч.

2. Найдено, что добавление золя SnO_2 в электролит оказывает сильное влияние на микроструктуру покрытия, делая ее более однородной, плотной и мелкозернистой. Средние размеры зерен меди при добавлении золя в электролит уменьшаются в два и более раз и составляют 0,2—2,0 мкм в зависимости от природы и морфологии поверхности подложки. Наиболее мелкозернисты покрытия на полированной стали.

3. Определено, что при оптимальной для каждой из подложек плотности тока (0,5 А/дм² в случае цинка и стали, 1,0 А/дм² в случае ЦАМ и алюминия) покрытия, осажденные из электролита в присутствии золя, обладают повышенной защитной способностью. Унос массы образцов с этими покрытиями в 10 % растворе H_2SO_4 в 1,4—2,5 раза меньше, чем в случае отсутствия золя в электролите.

4. Результаты ДВА-исследования свидетельствуют, что при введении золя в пирофосфатный электролит потенциал погружения стального электрода сдвигается в область отрицательных значений, при которых анодное окисление металла подложки не происходит. Это свидетельствует о предотвращении его коррозии на начальных стадиях электроосаждения и объясняет причину осаждения равномерных плотных покрытий из электролита с добавкой золя диоксида олова.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Гальванотехника. Справочник / под ред. А. М. Гинберга, А. Ф. Иванова, Л. Л. Кравченко. М.: Металлургия, 1987.
2. Халдеев Г. В. Структурная коррозия металлов. Пермь: РАН, Перм. гос. ун-т, 1994.
3. Djokic S. S. Cementation of Copper on Aluminum in Alkaline Solutions // J. Electrochem Soc. 1996. Vol. 143, № 4. P. 1300-1305.
4. Ивлин Я. В., Гудин Н. В. Кинетика совместного контактного обмена меди и олова на стали // Защита металлов. 1998. Т. 34, № 3. С. 330-333.
5. Лукомский Ю. Я., Прияткин Г. М., Мулина Т. В. [и др.]. Электролитическое осаждение металлов // Успехи химии. 1991. Т. 60. Вып. 5. С. 1077-1103.
6. Какарека А. С., Врублевская О. Н., Воробьева Т. Н. Химическое осаждение пленок Ni-W-P и Ni-P на алюминий как способ защиты алюминия от коррозии // Вестн. БГУ. Сер. 2. Химия, биология, география. 2011. № 1. С. 18—23.
7. Пурин Б. А. Электроосаждение металлов из пирофосфатных электролитов. Рига: Знание, 1975.
8. Лошкарев Ю. М., Говорова Е. М. Электроосаждение меди в присутствии блескообразующих и выравнивающих добавок. Обзор // Защита металлов. 1998. Т. 34. №5. С. 451-468.
9. Сайфуллин Р. С. Композиционные покрытия // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва им. Д. И. Менделеева. 1988. Т. 33. С. 138-146.
10. Кудрявцева И. Д., Селиванов В. Н. Высокопроизводительные малоотходные технологии электроосаждения металлов из электролитов-коллоидов // Гальванотехника и обработка поверхности. 1993. Т. 2. № 4. С. 33-36.

11. Свиридова Т. В., Свиридов Д. В. Синтез и свойства ультрадисперсных частиц $\text{MoO}_3/\text{SnO}_2$ и металл-матричных композитов на их основе // Свирьдовские чтения : сб. ст. Минск, 2011. Вып. 7. С. 85-92.
12. Насонова Д. И., Воробьева Т. Н. Осаждение на алюминий покрытий из пирофосфатного электролита меднения, содержащего наночастицы оксида олова(PbO) // Гальванотехника и обработка поверхности. 2012. Т. 20. № 2. С. 22—31.
13. Насонова Д. И., Воробьева Т. Н., Позняк С. К. Электрохимическое осаждение покрытий Cu-SnO_2 на алюминий // Свирьдовские чтения : сб. ст. Минск, 2013. Вып. 9. С. 121-131.
14. Ямпольский А. М., Ильин В. А. Краткий справочник гальванотехника. Л. : Машиностроение, 1981.
15. Hocheng H., Kao P. S., Chen Y. F. Electropolishing of 316L Stainless Steel for Anticorrosion Passivation // JMEPEG. 2001. Ы1. 10. P. 414—418.
16. Беленький М. А., Иванов А. Ф. Электроосаждение металлических покрытий. М.: Металлургия, 1988.
17. Строчак П. П., Воробьева Т. Н., Яловая Н. П. [и др.]. Оценка коррозионной стойкости алюминийсодержащих сплавов в пирофосфатных электролитах // Материалы Респ. науч.-техн. семинара «Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий», 6-7 дек. 2011 г., Минск, БГТУ. Минск: БГТУ, 2011. С. 98-100.
18. Горовая Е. Ю., Бобрикова И. Г., Селиванов В. Н. [и др.]. Влияние некоторых поверхностно-активных веществ на электроосаждение цинка из щелочного электролита // Вестн. науки ТГУ. 2013. Т. 23. № 1. С. 36-39.