

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи

Махина Вера Сергеевна

**Разработка технологического процесса электролитического
бронзирования**

2.6 – Химическая технология

2.6.9 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Ваграмян Тигран Ашотович

Москва – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	10
1.1. Промышленное применение электрохимических бронзовых покрытий	10
1.2. Закономерности совместного осаждения металлов	11
1.3. Типы структуры гальванических сплавов	16
1.4. Электролиты для осаждения бронзовых покрытий.....	20
1.4.1 Простые электролиты бронзирования	21
1.4.1.1. Борфтористоводородный электролит	21
1.4.1.2. Сернокислый электролит	22
1.4.1.3. Сульфоновый электролит.....	25
1.4.2 Комплексные электролиты бронзирования (цианидные и бесцианидные) ...	27
1.4.2.1. Цианидсодержащие электролиты бронзирования.....	27
1.4.2.1.1. Цианидно-станнатный электролит	28
1.4.2.1.2. Цианидно-пирофосфатный электролит	32
1.4.2.1.3. Цианидно-фосфатный электролит.....	32
1.4.2.1.4. Цианидно-сульфостаннатный электролит.....	33
1.4.2.1.5. Цианидно-оксалатный электролит	33
1.4.2.1.6. Цианидно-ферратный электролит	34
1.4.2.1.7. Цианидно-фосфонатный электролит	35
1.4.2.2. Бесцианидные комплексные электролиты бронзирования.....	35
1.4.2.2.1. Оксалатный электролит	36
1.4.2.2.2. Тартратный электролит	38
1.4.2.2.3. Пирофосфатный электролит	39
1.4.2.2.4. Триполифосфатный электролит	40
1.5. Фосфорорганические соединения	42
1.5.1. Формирование комплексов НТФ.....	43
1.5.2. Электролиты на основе фосфорорганических соединений	47
1.5.2.1. Фосфоновый электролит меднения.....	47
1.5.2.2. Фосфоновый электролит бронзирования.....	48
1.6. Пассивация металлической поверхности в растворах фосфоновых кислот	52
1.6.1. Методы исследования процессов, протекающих на границе проводников 1-го и 2-го рода.....	56

1.6.2. Исследование пленок, формирующихся на поверхности катода методом импедансной спектроскопии.....	60
Заключение из обзора литературы	62
Глава 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	64
2.1. Приготовление рабочих растворов.....	64
2.2. Определение кислотности электролитов	64
2.3. Подготовка поверхности образцов	64
2.4. Методика тестирования электролита в угловой ячейке Хулла	64
2.5. Методика определения выхода по току	66
2.6. Анализ химического состава покрытий и растворов	66
2.7. Поляризационные измерения.....	67
2.8. Исследование электродных реакций методом импедансной спектроскопии..	68
2.9. Оценка условной константы устойчивости комплексов.....	70
2.10. Определение толщины пленок, формирующихся на поверхности электрода, методом эллипсометрии	71
2.11. Определение коэффициента преломления света в растворах	73
2.12. Определение состава пленки, формирующейся на поверхности электрода..	73
2.13. Определение микротвердости покрытий.....	74
2.14. Оценка адгезии покрытий	75
2.15. Определение фазового состава покрытий	75
2.16. Морфология поверхности покрытий.....	76
2.17. Определение шероховатости покрытий.....	77
Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	78
3.1. Изучение влияния состава электролита на состав сплав Cu-Sn.....	78
3.2. Оценка констант устойчивости комплексов нитрилотриметилфосфоновой кислоты с ионами меди (II) и олова (IV)	85
3.2.1. Оценка констант устойчивости комплексов нитрилотриметилфосфоновой кислоты с ионами меди (II)	85
3.2.2. Оценка констант устойчивости комплексов нитрилотриметилфосфоновой кислоты с ионами олова (IV).....	89
3.3. Изучение процесса электроосаждения сплава Sn-Cu на поверхности стали в растворах на основе НТФ	92
3.3.1. Электрохимические исследования	93
3.3.2. Исследование взаимодействия стали с компонентами электролита методом спектроскопии электрохимического импеданса	98

3.3.2.1. Исследование влияния перемешивания и нагрева раствора на возможность формирования пленки на поверхности катода.....	98
3.3.2.2. Исследование влияния концентрации металлов в растворе на формирование пленки на поверхности катода.....	103
3.3.3. Эллипсометрические измерения.....	115
3.3.4. Определение химического состава пленки, формирующейся на поверхности катода.....	117
3.4. Поляризационные исследования процессов разряда ионов меди и олова из электролитов на основе НТФ.....	119
3.5. Уточнение состава и рабочих параметров электролита.....	130
3.5.1. Состав.....	130
3.5.2. Влияние перемешивания.....	131
3.5.3. Температурный диапазон.....	132
3.5.4. Анодные процессы и корректировка электролита.....	133
3.5.4.1. Корректировка состава электролита при работе с нерастворимыми анодами.....	135
3.5.4.2. Корректировка состава электролита при работе со смешанной анодной системой.....	137
3.6. Свойства получаемых бронзовых покрытий.....	138
3.6.1. Морфология и шероховатость покрытий.....	138
3.6.2. Фазовый состав покрытий.....	141
3.6.3. Адгезия покрытий к стальной основе.....	143
3.6.4. Микротвердость покрытий.....	144
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	145
СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ.....	147
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	150
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	159
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	160
ПРИЛОЖЕНИЕ 3.....	161
ПРИЛОЖЕНИЕ 4.....	162
ПРИЛОЖЕНИЕ 5.....	163

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы.

Нанесение гальванических покрытий сплавами распространено в различных отраслях промышленности, особенно таких как приборостроение и машиностроение. Такие покрытия формируются за счет совместного осаждения нескольких металлов, благодаря чему они сочетают ряд новых положительных свойств.

Бронзы представляют собой двух- или многокомпонентные сплавы меди, в которых цинк или никель не являются основными легирующими элементами. В гальванотехнике в основном применяются покрытия на основе оловянных бронз. Такие покрытия получают путем совместного электрохимического осаждения меди и олова, при этом цвет и физико-химические свойства зависят от процентного содержания меди и олова в покрытии.

Гальванические бронзовые покрытия могут обладать рядом положительных качеств, характерных для литейных оловянных бронз, таких как пластичность, износостойкость, устойчивость к коррозии, паяемость, декоративный внешний вид и другие [1]. Электрохимически осаждённые бронзы применяются как в качестве декоративных покрытий, так и функциональных, например, в электронике и в изготовлении подшипников [2,3].

Наиболее востребованными для практического применения являются бронзовые покрытия с содержанием олова от 6 до 14%. Больше содержание олова в сплаве нежелательно, так как структура сплава становится многофазной, что ведет к резкому снижению вязкости и пластичности [4]. А меньшее содержание олова, в свою очередь, не позволяет существенно изменить физико-механические свойства покрытий сплавом относительно медных покрытий.

На сегодняшний день в промышленности для получения электролитических бронзовых покрытий преимущественно применяют цианидные электролиты, которые имеют хорошие технологические характеристики, но содержат сильнодействующие ядовитые вещества. Для замены токсичных цианидных растворов было разработано большое количество бесцианидных электролитов. Однако существу-

ет ряд причин, препятствующих их широкому промышленному применению, среди которых невысокая стабильность растворов при эксплуатации и узкий диапазон плотности тока, обеспечивающий необходимый состав сплава.

Интерес представляет разработка щелочных электролитов на основе фосфорорганических веществ, которые являются эффективными хелатирующими агентами и, как было установлено, связываются в устойчивые комплексы с ионами многих металлов. За счет хелатных свойств они могут быть эффективной заменой цианидных комплексов[5].

Степень разработанности темы.

Исследования электролитов на основе фосфоновых кислот для осаждения бронзы рассматривались в иностранных работах следующих авторов: U. Manz, S. Berger, K. Bronder, B. Weyhmüller и G. Wirth. В данных работах показана принципиальная возможность получения бронзовых покрытий из данного типа электролитов, однако сведения о свойствах осаждающихся покрытий и возможности промышленного использования фосфоновых электролитов бронзирования отсутствуют.

Кроме того, представленные в этих работах электролиты имеют сложный состав (за счет наличия нескольких групп комплексообразующих веществ (пирофосфаты, метансульфонаты, фосфонаты)), что значительно усложняет корректировку электролита. Помимо сложного состава, наличие в электролите пирофосфатов значительно снижает его стабильность в условиях высоких рабочих температур.

Цель работы.

Разработка технологического процесса электроосаждения бронзы из электролита на основе фосфоновых кислот, позволяющего осуществлять осаждение непосредственно на поверхность углеродистой стали.

Задачи работы.

Для достижения цели решались следующие задачи:

1. Оценка констант устойчивости комплексов, формируемых в щелочном растворе лиганда с ионами меди и олова

2. Изучение процесса разряда сплава из исследуемых растворов
3. Установление причины отсутствия контактного выделения меди из исследуемых растворов на стальной поверхности
4. Разработка растворов, позволяющих проводить процесс электроосаждения бронзовых покрытий
5. Определение рабочих параметров процесса электроосаждения для получения покрытий с заданным составом
6. Определение микротвердости, адгезионной прочности полученных покрытий и их сравнение с металлургической бронзой
7. Определение стабильности раствора и условий его корректировки

Научная новизна.

Установлено, что при электроосаждении бронзы из нитрилотриметилфосфонового (НТФ) электролита на поверхности стали и осаждаемого сплава образуется наноразмерная пленка, которая препятствует контактному выделению меди на углеродистой стали. Показано, что формирующаяся пленка изменяет кинетику разряда ионов меди и олова таким образом, что процесс включения меди в сплав деполяризуется в значительно меньшей степени, чем процесс включения олова. Выявлено, что образующаяся наноразмерная пленка включает в себя соединения одновалентной меди.

Теоретическая и практическая значимость.

Установлено, что образующаяся наноразмерная пленка оказывает положительное действие на совместный разряд меди и олова из щелочного электролита на основе нитрилотриметилфосфоновой кислоты.

Разработан стабильный щелочной бесцианидный электролит, позволяющий осаждать бронзовые покрытия равномерного состава с содержанием олова 8...14% в диапазоне плотностей тока 1...5 А/дм². Осаждение бронзовых покрытий из разработанного электролита можно проводить непосредственно на углеродистую сталь.

Методология и методы исследования.

Методологическая основа диссертации представлена анализом современной научной литературы по теме работы, а также общепринятыми методами проведения лабораторных исследований и обработки экспериментальных данных.

Положения, выносимые на защиту:

1. Оценка условных констант устойчивости комплексов, формируемых в растворах НТФ в щелочной среде с ионами меди (II) и олова (IV), и их влияние на сближение электродных потенциалов в отсутствии и присутствии поляризации
2. Влияние наноразмерных пленок, формирующихся на поверхности катода в щелочных растворах НТФ, на процесс электроосаждения бронзы
3. Результаты исследований физико-механических свойств бронзовых покрытий, осаждающихся из щелочных электролитов на основе НТФ
4. Результаты исследований стабильности щелочного электролита для осаждения бронзы на основе НТФ и возможность его корректировки

Степень достоверности полученных результатов подтверждается проведением исследований на современном оборудовании, а также хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных.

Апробация работы.

Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на международных конференциях: Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2021» (Минск, 2021 г.); Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2022» (Минск, 2022); Всероссийская конференция «Обработка поверхности и защита от коррозии», посвященная году науки и технологий в РФ и 100-летию высшего образования РХТУ им. Д.И. Менделеева (Москва, 2021); II-я Международная конференция «Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии», посвященная памяти профессора, заслуженного деятеля науки и техники РФ В.И. Вигдоровича (Тамбов, 2021); XIV Международная научно-практическая конференция «Образование и наука для устойчивого развития», посвященная 95-летию со дня рождения про-

фессора Г.А. Ягодина (Москва, 2022), VII International scientific conference INDUSTRY 4.0 – 2022 (Варна, 2022).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 11 научных работ, в том числе 3 статьи из них 2 статьи в изданиях, индексируемых в международных базы данных Web of Science и Scopus, и 1 статьи в издании, индексируемом в РИНЦ и входящем в перечень ВАК. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 7 работ в материалах всероссийских и международных конференций. Получено 2 патента РФ (Приложение 1, 2).

Объем и структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка работ, опубликованных автором. Общий объем работы 163 страницы, включая 69 рисунков, 16 таблиц, библиографию из 101 наименования и приложения.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Промышленное применение электрохимических бронзовых покрытий

Во многих отраслях, в том числе и в гальванотехнике, существует тенденция к вытеснению индивидуальных металлов их сплавами за счет более широкого спектра свойств по сравнению с чистыми компонентами. Электроосаждение сплавов является более сложным процессом по сравнению с осаждением индивидуальных металлов, так как требует большего контроля состава электролита и условий осаждения. В связи с чем разработка нового процесса осаждения сплава является сложной научно-технической задачей [6].

Бронза – это сплав на основе меди с добавлением таких легирующих материалов как олово, бериллий, кремний, алюминий и свинец. Также в небольших количествах могут применяться другие компоненты, например, железо, цинк или никель. И в зависимости от основного легирующего компонента бронзовые сплавы разделяют на несколько типов: оловянную, бериллиевую, кремнистую, мышьяковую, алюминиевую, железистую.

Широкое практическое применение в промышленности, как в качестве конструкционных материалов, так и в качестве гальванических покрытий, нашли оловянные бронзы, которые разделяют в зависимости от процентного содержания легирующего металла [7].

Медно-оловянные покрытия с содержанием олова 6...14% имеют приятный золотисто-желтый цвет. Они обладают достаточно высокой микротвердостью. Благодаря хорошим трибологическим свойствам бронзовые покрытия используются при изготовлении подшипников [7].

Покрытия бронзой с высоким содержанием олова 45...55% легко полируются, хорошо паяются, внешний вид и коэффициент отражения близки к серебру. Применяются как альтернатива никелевому подслою за счет цвета, хорошей коррозионной стойкости, пластичности осадка и сравнительно низкой цены [8]. По-

мимо этого, отмечается перспективность использования рассматриваемого сплава в микроэлектронике [2], а также в изготовлении литий-ионных аккумуляторов [9].

1.2. Закономерности совместного осаждения металлов

Первое упоминание в литературе о получении сплава путем электрохимического осаждения относится к 1841 году, а первое теоретическое обоснование этого процесса появляется только спустя более полувека в 1897 году в работах В. Нернста. В них изложена теория о возможности соосаждения сплава только в случае равенства равновесных потенциалов каждого из металлов. Позднее в 1923 году Фёрстер в своей работе делает выводы о том, что необходимым требованием для осаждения двух металлов одновременно является равенство электродных потенциалов восстановления индивидуальных металлов [10].

Равенство потенциалов разряда металлов можно представить следующим образом:

$$E = E^0(A) + [RT/n_a F] \cdot \ln(a_A) - \eta_A = E^0(B) + [RT/n_b F] \cdot \ln(a_B) - \eta_B, \quad (1)$$

где F – постоянная Фарадея, равная $96485,33 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$;

R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$;

T – абсолютная температура;

a_A и a_B – активности аквакомплексов ионов металлов A и B ;

$E^0(A)$ и $E^0(B)$ – стандартные потенциалы соответствующих ионно-металлических электродов;

n_A и n_B – валентность ионов металлов A и B ;

η_A и η_B – перенапряжение выделения соответствующих металлов из аквакомплексов.

Уравнение (1) описывает условия осаждения сплава с рядом ограничений. Оно справедливо для получения покрытий типа механическая смесь и подразумевает отсутствие взаимодействия металлов в осажденном сплаве, а также не учитывает изменения перенапряжения в зависимости от процесса выделения металла в сплав или в качестве индивидуальной фазы [10].

Однако в большинстве случаев электрохимические реакции совместного восстановления ионов являются сопряженными, и скорость разряда ионов в сплав

существенно отличается от скорости их отдельного восстановления. В этом случае необходимо учитывать термодинамические и кинетические факторы, влияющие на равновесные потенциалы.

При образовании сплава типа твердого раствора или химического соединения происходит изменение свободной энергии компонентов (энергии Гиббса ΔG), и, следовательно, равновесный потенциал каждого из металлов сдвигается в положительную сторону на величину

$$\Delta E_{\text{спл}} = \frac{\Delta G}{n \cdot F}, \quad (2)$$

где $\Delta E_{\text{спл}}$ – величина изменения равновесного потенциала за счет образования сплава; ΔG – изменение парциальной молярной энергии Гиббса компонента при осаждении сплава.

Таким образом, с учетом смещения равновесного потенциала, условие совместного разряда металлов на катоде для сплавов типа твердый раствор или химическое соединение принимает следующий вид:

$$E^0(A) + \Delta E_A + [RT/n_a F] \ln(a_A) - \eta_A = E^0(B) + \Delta E_B + [RT/n_b F] \ln(a_B) - \eta_B \quad (3)$$

Следует отметить, что приведенное равенство имеет символический характер и неприменимо в качестве формулы для расчетов. Это обусловлено рядом причин:

1. Величины E^0 для сплава и чистого металла отличаются, так как активность компонента в сплаве не равна единице. Изменение E^0 зависит от состава сплава, то есть от неизвестного соотношения парциальных токов соосаждающихся металлов при потенциале E .

2. Отсутствие полной информации о величине перенапряжения не позволяет определить роль таких важных факторов, как комплексообразование, ингибирующее действие ПАВ и влияние основы [10].

При сплавообразовании наряду с термодинамическими факторами, влияющими на равновесные потенциалы металлов, также важную роль играют другие факторы, такие как изменение природы, состояния и истинного размера поверхности электрода, на котором протекает реакция, изменение структуры и состава

двойного электрического слоя (ДЭС), а также влияние изменения концентрации компонентов в составе электролита и состояния ионов в растворе и приэлектродном слое.

Обычно равновесные потенциалы различных металлических электродов, как и области потенциалов выделения соответствующих металлов, могут сильно различаться (на 1 вольт и более). Близкие равновесные потенциалы в растворах простых солей имеют немногие пары металлов. Исходя из представленного выше равенства видно, что сближение потенциалов возможно за счет изменения катодного перенапряжения и активностей разряжающихся ионов.

Как правило, для достижения сближения потенциалов потенциал более положительного из двух металлов смещают в отрицательную область выделения. Добиться этого можно, используя ряд приемов или их комбинаций:

- применение растворов, концентрированных по электроотрицательному компоненту В и разбавленных по электроположительному компоненту А;
- выделение более электроположительного компонента (А) на предельном токе диффузии;
- введение в раствор поверхностно-активного вещества (ПАВ), тормозящего в большей степени разряд электроположительного компонента сплава;
- связывание металлов в комплекс посредством лигандов, вводимых в состав раствора [6].

Применение растворов, концентрированных по компоненту В и разбавленных по компоненту А.

Из приведенного ранее уравнения (3) следует, что при условии приближительного равенства значений стандартных потенциалов металлов сближение потенциалов выделения возможно путем уменьшения активности ионов металла с более электроположительным потенциалом и увеличения активности ионов металла с более электроотрицательным потенциалом [6]. Однако стандартные потенциалы металлов в большинстве своем значительно различаются и достичь существенного изменения потенциалов выделения металлов за счет снижения концентрации в растворе более благородного компонента представляется труднодо-

стижимым. Так, для смещения потенциала всего на 0,1...0,2 В требуется разбавление приблизительно на два порядка и более. Ярким примером является случай совместного осаждения олова и свинца из борфтористоводородного электролита, в котором изменение активности двухвалентных ионов в 10 раз вызывает смещение равновесного потенциала лишь на 29 мВ [11]. В связи с чем данный способ сближения потенциалов осаждаемых компонентов является наиболее ограниченным относительно других существующих приемов.

Выделение более электроположительного компонента (А) на предельном токе диффузии.

Соосаждение металлов с сильно отличающимися стандартными потенциалами возможно за счет обеднения прикатодного слоя раствора по ионам более электроположительного компонента А, т.е. концентрационной поляризации и увеличения перенапряжения переноса заряда для А.

Однако на практике применение этого метода возможно лишь при условии, что компонент с более электроположительным потенциалом содержится в осаждающемся сплаве в очень небольшом количестве (1...2%), иначе это приводит к образованию губчатых осадков [12].

Введение в раствор поверхностно-активного вещества (ПАВ).

Введение поверхностно-активных веществ в раствор может обеспечить сближение потенциалов выделения металлов под током. Согласно работам Фрумкина А.П., молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности катода и увеличивают расстояние между обкладками плотной части ДЭС, что приводит к повышению энергии активации реакции разряда металлов [13]. Однако необходимо чтобы для ПАВ выполнялись определенные требования, а именно, оно должно обладать избирательным ингибирующим действием в отношении одного из компонентов. Т.е. поверхностно-активное вещество должно обладать селективным действием и воздействовать на перенапряжение соосаждающихся металлов не в равной мере, что должно приводить к сближению потенциалов. На практике поверхностно-активное вещество подбирают таким образом, чтобы наибольшее тормозящее

воздействие на кинетику выделения металла приходилось на более электроположительный компонент и минимальное на электроотрицательный компонент [6].

Следует отметить, что введение поверхностно-активных веществ не только обеспечивает сближение потенциалов соосаждения металлов, но также может способствовать формированию мелкозернистой структуры покрытий [11].

Связывание металлов в комплекс посредством лигандов, вводимых в состав раствора.

Наиболее широко распространенным способом сближения потенциалов разряда металлов является применение комплексообразующих веществ. Лиганды, образуя комплексные соединения с ионами выделяемых металлов, могут значительно смещать значения их стандартных потенциалов, а также изменять активности и механизм разряда ионов [12]. Следует отметить, что комплексные соединения, формируемые с электроположительными металлами, как правило, имеют большие константы устойчивости и обеспечивают большую поляризуемость.

Каждая система индивидуальна и для реализации сближения потенциалов разряда металлов необходимо правильно подобрать лиганд. Подбор комплексообразующих лигандов проводят таким образом, чтобы уменьшить активность ионов и увеличить перенапряжение восстановления более электроположительного металла в большей степени, чем активность ионов и перенапряжение восстановления менее электроположительного металла.

К наиболее широко известным комплексообразователям относятся цианиды, аммиакаты, пирофосфаты, триполифосфаты, глюконаты, цитраты, аминокислота и некоторые другие соединения [6].

Помимо перечисленных выше существуют особые случаи электроосаждения сплавов, к которым относят подпотенциальное осаждение (*underpotential deposition*), индуцированное осаждение и аномальное осаждение.

Подпотенциальное осаждение происходит при потенциале положительнее равновесного. Индуцированным осаждением называют образование сплавов с металлами, которые не удается выделить в индивидуальном виде.

К аномальному осаждению относят случаи осаждения отрицательного компонента преимущественно перед положительным. Данное явление чаще всего связано с адсорбцией различных промежуточных соединений, блокирующих протекание одних процессов и ускоряющих другие [6].

Также стоит отметить влияние на осаждение сплава таких факторов как температура, перемешивание, плотность тока, нестационарные режимы электролиза и др. [14].

Таким образом, для сближения потенциалов выделения металлов следует учитывать суммарный результат протекания сложных процессов, которые приводят к изменению кинетики разряда ионов и сдвигу потенциала катода в ту или иную сторону.

1.3. Типы структуры гальванических сплавов

Сплавы могут быть однофазными или многофазными, то есть состоять из одной или более твердых фаз. Под многофазными подразумеваются системы с разным химическим составом или разными кристаллическими решетками, однофазные представляют из себя гомогенную систему.

Электрохимические сплавы принято подразделять на следующие типы: механическая смесь, твердый раствор, интерметаллические соединения, аморфные и смешанного характера.

Сплавы типа механической смеси — это двухфазная система из чистых компонентов с соответствующей кристаллической решеткой. Такие сплавы схожи с металлургическими сплавами эвтектического типа и состоят из мелких беспорядочно перемешанных кристаллов двух компонентов. Для каждой фазы параметры кристаллов будут отличаться по размеру и форме. Получение сплавов типа механической смеси возможно в случае наличия условий для отдельной нуклеации обоих металлов.

Поверхность сплава данного типа в любой момент времени состоит из участков двух типов, где металл А выделяется на своей поверхности, а металл В на своей. Таким образом, каждый процесс выделения металла протекает лишь на

части поверхности, соответствующей объемной доле данного металла в сплаве, а не на всей поверхности [6].

Сплавы типа твердых растворов имеют один тип кристаллической решетки, но межплоскостные расстояния могут быть изменены. Сплавы данного типа в свою очередь подразделяются на растворы замещения и внедрения. В сплавах типа твердые растворы в кристаллической решетке происходит замена атомов металла-растворителя атомами растворенного компонента. Для растворов внедрения атомы растворенного компонента занимают места между узлами решетки.

Сплавы типа интерметаллического соединения имеют кристаллическую решетку, отличную от решеток индивидуальных компонентов. Такие сплавы состоят из однотипных зерен и имеют упорядоченную структуру.

Зачастую свойства электроосажденных сплавов типа интерметаллическое соединения сильно отличаются от свойств индивидуальных компонентов, и, как правило, характеризуются высокой твердостью и низкой пластичностью. Стабильность таких сплавов зависит от изменения их энергии с составом, что напрямую связано со свойствами индивидуальных компонентов в твердом состоянии.

Сплавы аморфного типа являются предельным случаем твердых растворов. Аморфные сплавы формируются при соосаждении металлов с неметаллическими соединениями, которые благодаря различию в размерах атомов действуют как аморфизирующие добавки. Структуру сплавов аморфного типа невозможно охарактеризовать по форме и размеру зерен, так как определить четкие границы зерен сложно из-за отсутствия высокой дисперсности материала. За счет такого строения аморфные сплавы обладают высокой твердостью из-за отсутствия дислокаций и высокой коррозионной стойкостью из-за отсутствия границ зерен.

Однако стабильность данного типа сплава сильно зависит от температуры. Так, стабильные в нормальных условиях аморфные сплавы с ростом температуры переходят в равновесную кристаллическую форму с выделением фосфидов, оксидов и других соединений.

Сплавы смешанного характера – это многофазные системы, содержащие несколько разных фаз, например, состоящие из нескольких интерметаллидов или

из твердого раствора и интерметаллической фазы. Иногда эти сплавы классифицируют как механические смеси [6].

Прежде чем рассматривать структуру электроосажденных сплавов медь - олово, следует ознакомиться с фазами, присутствующими в термически подготовленных равновесных сплавах. Диаграмма равновесия медно-оловянных сплавов довольно сложна, поскольку содержит ряд различных фаз, некоторые из которых стабильны только при повышенных температурах (Рисунок 1). Согласно фазовым диаграммам, α -фаза и θ -фаза представляют собой почти чистую медь и олово соответственно. Однако в отличие от θ -фазы для α -фазы существует зависимость состава от температуры, так при 500°C в ней содержится порядка 15% олова, а при температуре 100°C содержание олова не превышает 1%. Также существуют так называемые промежуточные фазы β , γ , δ , ϵ и η , причем β -фаза и γ -фаза являются высокотемпературными и с остыванием претерпевают эвтектоидный распад [15].

Согласно фазовой диаграмме (Рисунок 2), желтая бронза, содержащая 6...15% олова, состоит из α -фазы (структура меди) и ϵ -фазы (интерметаллид Cu_3Sn), при более высоком содержании олова в структуре бронз образуется η -фаза, которая вызывает резкое снижение вязкости и пластичности сплава. Белая бронза, содержащая 45...55% олова, состоит из интерметаллических соединений Cu_3Sn и Cu_5Sn_6 (ϵ и η фазы), такие сплавы имеют более высокую твердость, но, как следствие, становятся более хрупкими [16].

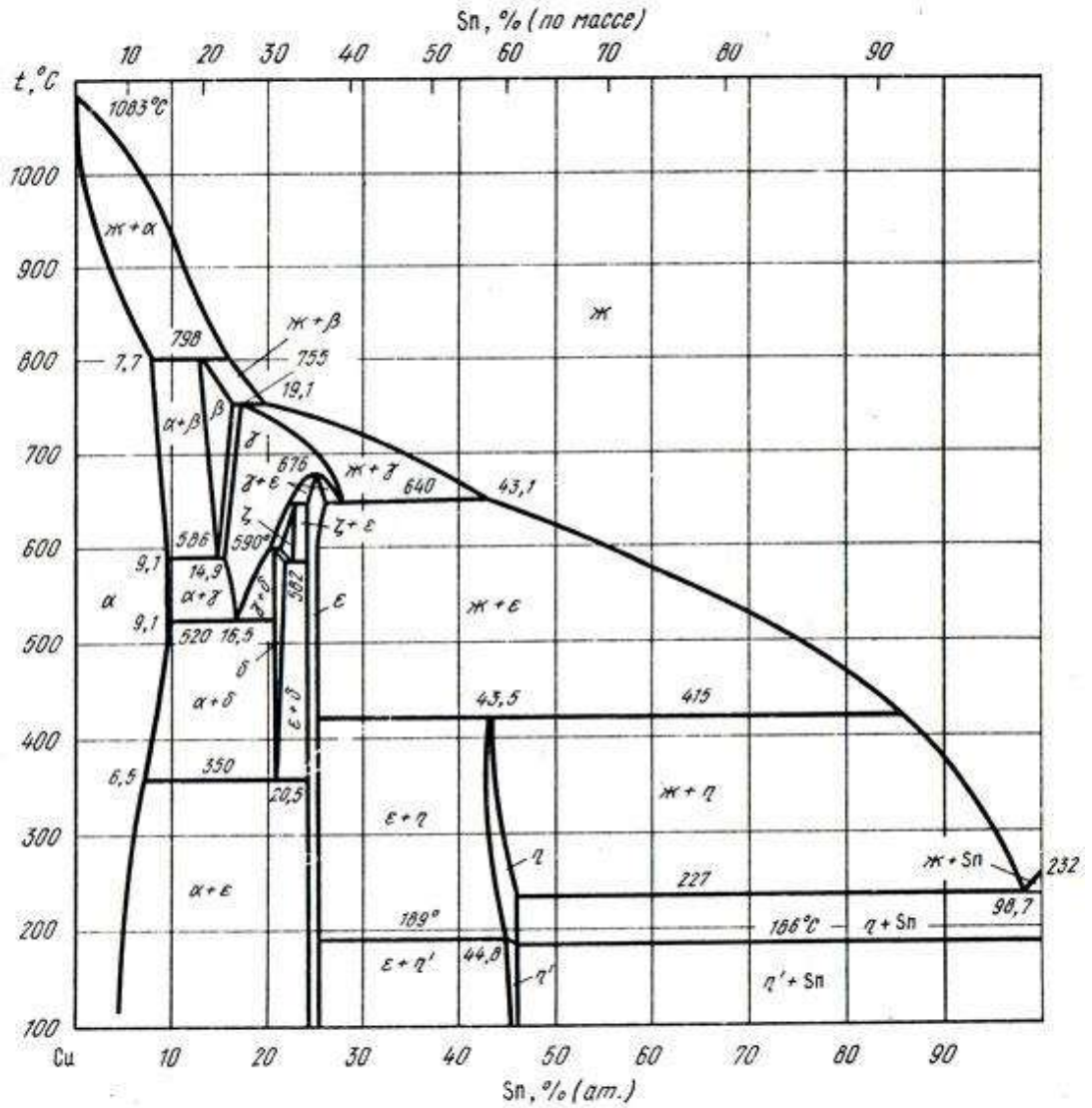


Рисунок 1— Диаграмма состояния системы медь-олово

Можно предположить, что в электроосажденных сплавах должны формироваться только фазы, стабильные при комнатной температуре. Однако, в своих работах по рентгеноструктурному исследованию электроосажденных сплавов медь-олово К. Бешард сделал вывод о существовании фаз в гальванических бронзах в более широком диапазоне, нежели в металлургических. Позднее это было подтверждено в работах Е. Рауба и Ф. Соттера [17]. Это объясняется тем, что электроосаждение не является равновесным процессом и, следовательно, можно осадить сплав, состоящий из фаз, которые обычно при комнатной температуре являются нестабильными (Рисунок 2).

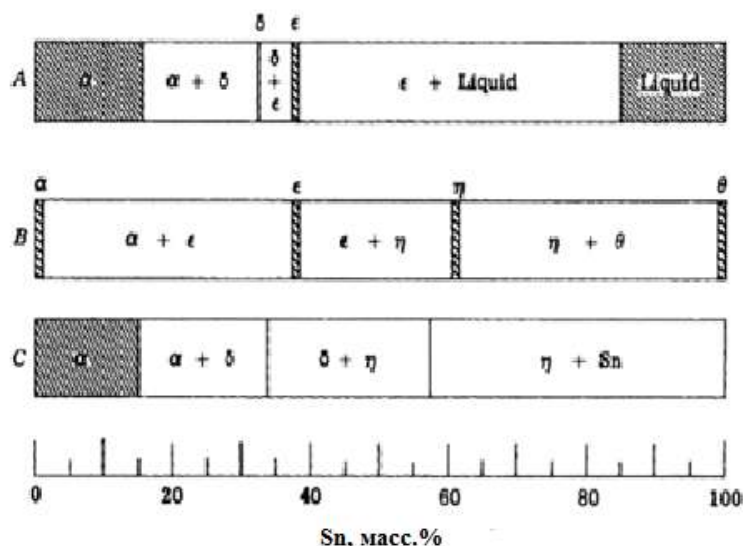


Рисунок 2 – Фазовая диаграмма медно-оловянных сплавов.

A - диаграмма равновесия для 500 °С

B - диаграмма равновесия для 100 °С

C - электроосажденные сплавы

1.4. Электролиты для осаждения бронзовых покрытий

Первое упоминание о возможности получения покрытий сплавом медь-олово приводится в работах М. Руольца в 1842 году. Разработанная Руольцем ванна бронзирования содержала медь в виде цианидного комплекса и станнат калия.

Однако активное исследование бронзовых покрытий началось только в середине XX века в результате острого дефицита никеля и попыток подобрать альтернативные покрытия, которые можно было бы наносить на сталь, а затем хромировать для получения декоративных защитных покрытий. В США в качестве альтернативы никелевым покрытиям в течение некоторого времени применялись покрытия белой латуни. Однако такие покрытия содержали порядка 25% меди и имели низкую коррозионную стойкость, из-за чего композитные покрытия из белой латуни и хрома было необходимо покрывать лаком для дополнительной защиты. В результате исследований, проведенных в Великобритании в начале 1950-х, было обнаружено, что бронзовые покрытия, содержащие от 10 до 15% олова, являются более подходящей заменой никелевых покрытий, чем белая латунь [16].

В связи с актуальностью получения бронзовых покрытий был проведен большой объем исследований, в результате которых были установлены оптималь-

ные условия функционирования процесса. Различные исследования [16, 30-39] показали важность тщательного регулирования содержания свободного цианида и свободного гидроксида в электролите бронзирования, также была отмечена необходимость эксплуатации ванн при повышенной температуре.

В 60-х годах начались исследования электролитов бронзирования, не содержащих цианид-ионы. Много внимания уделялось оксалатным, борфтористоводородным, сульфатным и пиррофосфатным электролитам. Хотя разработки бесцианидных электролитов и показали перспективные результаты, однако наиболее часто применяемым электролитом по-прежнему остается цианидно-станнатный.

Условно электролиты бронзирования можно разделить по типу соединений металлов в растворе на две основные группы: простые и комплексные. Под простыми подразумеваются электролиты, в которых металлы находятся в виде гидратированных ионов.

1.4.1 Простые электролиты бронзирования

Из простых электролитов бронзирования интерес представляют сульфатные, борфтористоводородные, перхлоратные, парафенолсульфоновые и некоторые другие.

1.4.1.1. Борфтористоводородный электролит

Одно из первых упоминаний о возможности осаждения бронзовых покрытий из борфтористоводородных электролитов встречается в работе Дж. Балахандра [18]. Автор сообщает о стабильном электролите, позволяющем получать покрытия бронзой не уступающие осадкам, полученным из цианидно-станнатных растворов. В состав такой ванны входили следующие компоненты (г/л): Sn (по мет.) – 31, Cu (по мет.) – 4...8, избыток борфтористоводородной кислоты, бета-нафтол и нафталинсульфо кислота (для обеспечения гладких покрытий). Осаждение проводили с использованием двойной анодной системы при температуре 23°C. Содержание меди в покрытиях составляло от 10 до 50%.

В более поздних публикациях описываются борфтористоводородные электролиты, содержащие тетрафторбораты меди и олова, борфтористоводородную

кислоту и ПАВ, такие как ортокрезол, резорцин и некоторые другие соединения [19]. Катодная плотность тока в таких электролитах не превышает $1,5 \text{ А/дм}^2$.

В работе [20] исследуется влияние ЭДТА в борфтористоводородный электролит, позволяющий получать желтую бронзу, содержащую 10...15% Sn. Исследуемый электролит имеет следующий состав: борфтористоводородная кислота (HBF_4) – 1М, тетрафтороборат меди ($\text{Cu}[\text{BF}_4]_2$) – 0,85М, Sn (по мет.) – 0,13...0,27 М, $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8$ – 0,04М.

Автор отмечает, что добавление к электролиту динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) приводит к увеличению катодного диапазона плотностей тока и смещению потенциала осаждения бронзовых покрытий в отрицательную область.

1.4.1.2. Сернокислый электролит

В одной из первых работ по сульфатным электролитам [21] автор описывает раствор, используемый более 100 лет для нанесения бронзовых покрытий на проволоку. Электролит содержит сульфат олова – 25 г/л, сульфат меди – 8 г/л и серную кислоту – 25 г/л. Получаемые осадки представляют собой сплав с соотношением Sn:Cu – 1:3.

В 50-е годы XX века авторами работы [22] было исследовано влияние добавления ПАВ на структуру и качество покрытий, осаждаемых из сульфатных электролитов. В качестве поверхностно-активных веществ использовали желатин, дифениламины, тимол и β -нафтол. Авторы отмечали получение тонких мелкокристаллических слоев бронзы с содержанием олова 10...80%.

В работе [23] автор исследовал влияние антиоксиданта (ЦКН-32), ПАВ (ОС-20) и блескообразующей добавки (А-2) на кинетику отдельного и совместного осаждения меди и олова из сульфатного электролита. Работу проводили с электролитами, содержащими следующие концентрации веществ (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ – 25, SnSO_4 – 35, H_2SO_4 – 120, ЦКН-32 – 1, K_2SO_4 – 20, ОС-20 – 15...30, БД А-2 – 4...12 мл/л. При плотности тока $0,5...2,5 \text{ А/дм}^2$ получали желтое бронзовое покрытие, содержащее 10...15% олова, при плотности тока $4...6 \text{ А/дм}^2$ осаждали белое бронзовое покрытие с содержанием 70...80% олова в покрытии.

В ходе исследования было выявлено, что данные органические добавки оказывает более сильное влияние на катодную поляризацию олова, чем меди. Так, кривая разряда меди в присутствии добавок смещается в более отрицательную область. На кривых раздельного осаждения олова (Рисунок 3) при использовании вышеперечисленных добавок наблюдается снижение площадки адсорбционного тока и увеличение катодной поляризации.

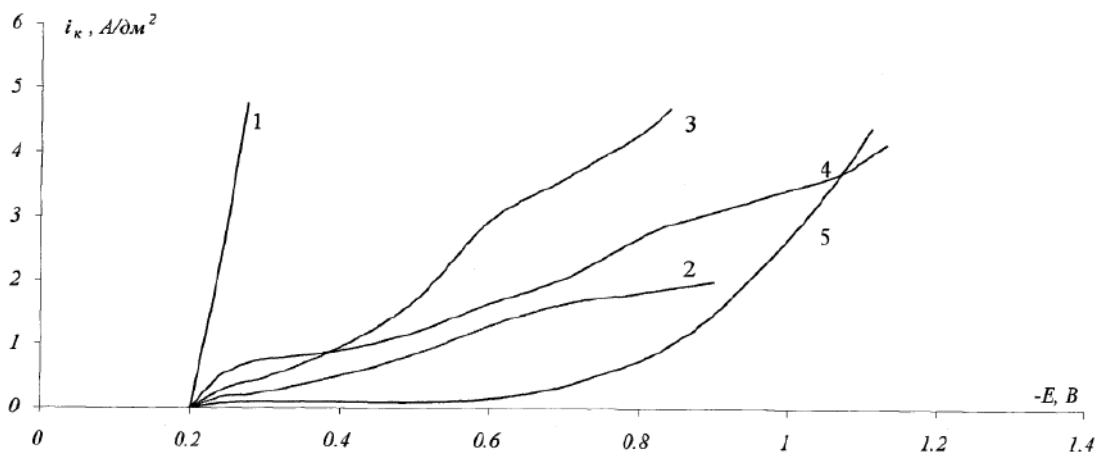


Рисунок 3 – Катодные поляризационные кривые осаждения олова из растворов (г/л):

1 – SnSO_4 (35), H_2SO_4 (120)

2 – SnSO_4 (35), H_2SO_4 (120), ЦКН-32 (1)

3 – SnSO_4 (35), H_2SO_4 (120), ЦКН-32 (1), K_2SO_4 (20)

4 – SnSO_4 (35), H_2SO_4 (120), ЦКН-32 (1), K_2SO_4 (20), ОС-20 (20)

5 – SnSO_4 (35), H_2SO_4 (120), ЦКН-32 (1), K_2SO_4 (20), ОС-20 (20), БД А-2 (10 мл/л)

t 18-25°C, $\text{pH} < 1$, скорость развертки 2мВ/с, при перемешивании

Процесс электроосаждения сплава Cu-Sn характеризуется сложным ходом поляризационной кривой (Рисунок 4 кр.1), что, по мнению автора, связано с изменением химического и фазового состава сплава при изменении потенциала. На основании катодных поляризационных и парциальных кривых, полученных из сульфатного электролита в присутствии органических добавок видно, что медь осаждается в сплав со сверхполяризацией (Рисунок 4 кр. 2, 4). Это можно объяснить тем, что на растущей поверхности бронзового осадка образуется более плотная пленка поверхностно-активных веществ, чем на поверхности чистой меди. Олово при осаждении в сплав выделяется со значительной деполяризацией (Рисунок 4 кр. 3, 5), что автор связывает с выделением свободной молярной энергии в результате химического соединения при формировании структуры сплава медь-олово.

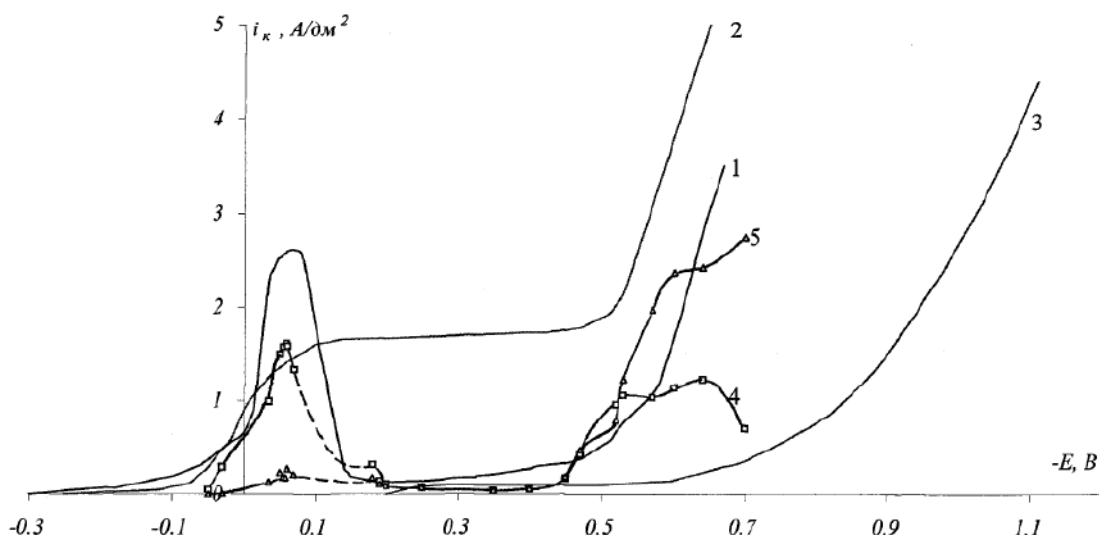


Рисунок 4 – Катодные поляризационные кривые и парциальные кривые, полученные при осаждении покрытий из сульфатного электролита (г/л):

1 – $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (25), SnSO_4 (35), H_2SO_4 (120), ЦКН-32 (1), K_2SO_4 (20), ОС-20 (20), БД А-2 (10 мл/л)

2 – $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (25), H_2SO_4 (120), ЦКН-32 (1), K_2SO_4 (20), ОС-20 (20), БД А-2 (10 мл/л)

3 – SnSO_4 (35), H_2SO_4 (120), ЦКН-32 (1), K_2SO_4 (20), ОС-20 (20), БД А-2 (10 мл/л)

4 – парциальная кривая Cu

5 – парциальная кривая Sn

t 18-25°C, pH <1, скорость развертки 2 мВ/с, при перемешивании

В работе [24] по осаждению сплава Cu-Sn исследовали сульфатный электролит, содержащий (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 30...50, SnSO_4 – 30...50, H_2SO_4 – 70...120, БС (бензиловый спирт) – 1...10 мл/л. Из предложенного сульфатного электролита в интервале катодных плотностей тока от 3 до 5 $\text{A}/\text{дм}^2$ осаждаются блестящие золотистые покрытия, содержащие 10...18% олова. Из анализа катодных поляризационных кривых (Рисунок 5) по мнению авторов следует, что восстановление ионов меди происходит при более положительных потенциалах, чем восстановление ионов олова. Так, разряд ионов меди при потенциалах отрицательнее 0 В идет на предельном диффузионном токе, а осаждение олова начинается при потенциалах отрицательнее -0,15 В. Также, на основании поляризационных кривых было подтверждено ингибирующее действие добавки на процесс электроосаждения. Из полученных данных видно, что разряд ионов меди происходит со сверхполяризацией, а олова с деполяризацией. Авторы объясняют сверхполяризацию выделения меди в сплав с наличием в составе электролита бензилового спирта, который в результате адсорбции на поверхности катода приводит к

уменьшению скорости процесса. А наблюдаемая значительная депполяризация олова, по мнению авторов, может быть связана с уменьшением его парциальной энергии, выделяющейся при образовании интерметаллических соединений, из которых состоят бронзы, осажденные из сульфатного электролита.

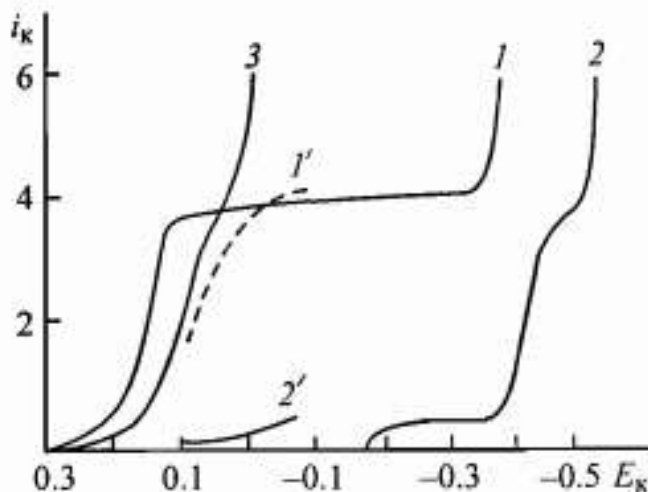


Рисунок 5 – Катодные поляризационные кривые и парциальные кривые, полученные при осаждении покрытий из сульфатного электролита (г/л):

1 – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (30), H_2SO_4 (90), БС (3 мл/л)

2 – SnSO_4 (30), H_2SO_4 (90), БС (3 мл/л)

3 – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (30), SnSO_4 (30), H_2SO_4 (90), БС (3 мл/л)

1' – парциальная кривая Cu

2' – парциальная кривая Sn

t 18–20°C, $\text{pH} < 1$, скорость развертки 2 мВ/с, без перемешивания

В работе [25] предложен электролит, позволяющий получать белые однородные бронзовые покрытия со следующими концентрациями основных компонентов (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 24,9, SnSO_4 – 18,9, H_2SO_4 – 147,2, ЭДФ (C₁₄H₃₂N₂O₄) – 60, триэтанолламин (C₆H₁₂N(OH)₃) – 10, этилендиамин (C₂H₄(NH₂)₂) – 0,002, тетрагидрат калия K₂S₄O₆ – 0,002. Осаждение из данного раствора проводят при комнатной температуре, $\text{pH} < 1$, в интервале катодных плотностей тока от 0,5 до 2 А/дм². Описываемый электролит позволяет получать осадки большой толщины.

1.4.1.3. Сульфоновый электролит

Ванны с серной и метансульфоновой кислотой обычно содержат множество добавок, которые в первую очередь способствуют расширению рабочего диапазона плотности тока и достижению более высокой стабильности электролита [26].

В работе [27] проведено исследование процесса электроосаждения сплава Cu-Sn из электролита на основе метансульфоновой кислоты в присутствии бензилового спирта. Предложен следующий состав (г/л): $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ – 95...100, SnSO_4 – 30, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 15...50, полиэтиленгликоль (PEG, MW8000) – 12 мл/л в качестве блескообразующей добавки, соль гидрохинонсульфоната – 20 мл/л, бензиловый спирт – 3 мл/л. Добавка спирта способствует осаждению олова, кроме того, действует как блескообразователь/выравниватель, позволяя устранить развитие шероховатой или дендритной поверхности.

Другой вариант электролита на основе метансульфоновой кислоты содержит перфторированное катионное поверхностно-активное вещество [28]. В работе предложен электролит следующего состава (г/л): SnSO_4 – 4...11, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 5...50, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ – 180...220, гидрохинон (в качестве антиоксиданта) – 1,1, фторсодержащая добавка ForaFac®1098 – 0,008...0,012 об.%. Осаждение из данного электролита проводят при температуре 20...25°C, величина pH раствора не превышает 1. Покрытия сплавом медь-олово получали в широком диапазоне плотностей тока. Из такого электролита можно получить осадки темно-серого (3...9% Cu), светло-коричневого (50...60% Cu) и золотисто-желтого цвета (70...80% Cu).

Из электролита на основе фенолсульфоновой кислоты [29] могут быть получены бронзовые покрытия, содержащие до 22% Sn в диапазоне плотностей тока 2...4 А/дм². Такие электролиты содержат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 15...50 г/л, SnSO_4 – 55 г/л, в качестве блескообразующих добавок ароматическое сульфированное производное Diphone VI (D6) – 8 г/л и бензиловый спирт – 3 мл/л. Катодные поляризационные кривые для Cu, Sn и сплава Cu-Sn (Рисунок 6), приведенные авторами, показывают, что осаждение меди начинается с 0,12 В и начиная с -0,26 В выходит на плато предельного тока, в то время как для олова потенциал начала разряда составляет -0,47 В.

Присутствие D6 (неионогенный ПАВ) оказывает сильное влияние на электрохимический процесс и увеличивает скорость включения Sn в сплав [29].

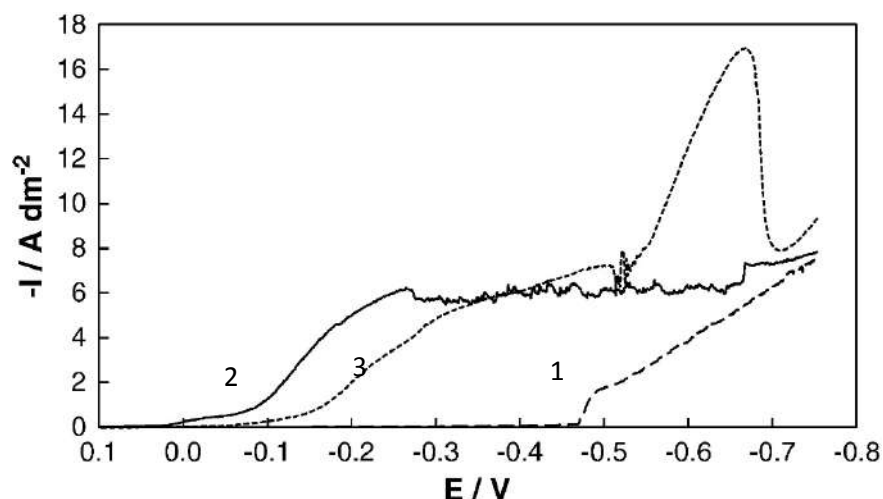


Рисунок 6 – Катодные поляризационные кривые, полученные при осаждении покрытий из феносульфонового электролита:

1 – 0,253M SnSO₄, 0,115M C₆H₅OSO₃H

2 – 0,126M CuSO₄, 0,115M C₆H₅OSO₃H

3 – 0,253M SnSO₄, 0,126M CuSO₄, 0,115M C₆H₅OSO₃H, D6 (8 г/л)

t 20-25, pH<1, скорость развертки 5 мВ/с, скорость ВДЭ 500 об/мин

Из простых электролитов большое внимание, как наиболее перспективные, получили сульфатные электролиты. Однако из-за ряда недостатков, таких как низкая электрохимическая стабильность и вытекающая из этого необходимость частого контроля состава электролита по основным компонентам, а также трудность в корректировке по Sn(II), применения в промышленности не нашли. Другие типы простых электролитов бронзирования, кроме схожих технологических недостатков, имеют более узкий диапазон рабочих плотностей тока, и также возможность их применения ограничивается высокой стоимостью и недоступностью реактивов.

1.4.2 Комплексные электролиты бронзирования (цианидные и бесцианидные)

Комплексные электролиты бронзирования можно разделить на цианидсодержащие и бесцианидные.

1.4.2.1. Цианидсодержащие электролиты бронзирования

В цианидсодержащих электролитах при связывании ионов металлов в комплексные соединения разной прочности наблюдается изменение как активности ионов, так и механизма их разряда. При формировании комплексов происходит изменение равновесного потенциала компонента, а также растет перенапряжение

разряда ионов металлов, что вызывает смещение потенциала выделения металлов в более электроотрицательную сторону. Как правило, комплексные соединения более электроположительных металлов имеют бóльшие константы устойчивости по сравнению с более электроотрицательными металлами, а чем прочнее формируемый комплекс, тем сильнее сдвиг потенциала в отрицательную область [30].

Впервые покрытия бронзой получили из цианидно-станнатных электролитов, в связи с чем для них были подробно исследованы оптимальные соотношения концентраций компонентов, условия осаждения и закономерности сплавообразования. Помимо цианидно-станнатных был исследован ряд электролитов, в которых медь присутствует в виде цианидного комплекса, а олово – в виде комплекса, отличного от станната. Из этой группы выделяют цианидно-пирофосфатные, цианидно-сульфостаннатные, цианидно-оксалатные электролиты и некоторые другие [16].

1.4.2.1.1. Цианидно-станнатный электролит

В наиболее распространенных цианидсодержащих электролитах бронзирования олово присутствует в виде комплексного станнат-иона $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$, а медь в виде комплексного цианид-иона $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$.

Цианид-ионы являются высокоэффективным лигандом для меди, формируя ряд комплексных ионов, таких как $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ и $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ (наиболее стабильные формы, встречающиеся в растворах). Стандартный потенциал восстановления одновалентной меди из некомплексных соединений составляет +0,53В, а при восстановлении меди из цианидного комплекса -0,43В, таким образом потенциал выделения меди смещается в сторону более электроотрицательных значений почти на 1В. В свою очередь олово с цианидом комплексных соединений не образует и в качестве лиганда для связывания олова в комплекс в цианидно-станнатных электролитах используют щелочь [16].

Большой вклад еще в начале XX века в исследование цианидно-станнатных электролитов внесли работы Р. Креманна [31] и В. Тредвелла [32]. В ходе данных исследований были определены потенциалы соосаждения металлов, изучено разложение электролитов, а также изучена микроструктура осаждаемых покрытий и

их твердость. Важной особенностью цианидных электролитов бронзирования является возможность осаждения сплава непосредственно на сталь.

Одной из основных проблем данного электролита, как и электролита щелочного оловянирования, является то, что при эксплуатации возможно образование ионов станнита, которые могут подвергаться диспропорционированию с образованием иона станната и металлического олова.

В связи с чем большое внимание уделялось исследованию влияния валентности ионов олова в растворе на качество формирующихся покрытий. В ходе работ авторы установили, что из электролитов, содержащих двухвалентное олово, получить покрытия удовлетворительного качества не удастся. Это было перепроверено и подтверждено другими исследователями в более поздних работах [33, 34].

В таблице 1 представлены ранние составы цианидных ванн бронзирования (№№1, 2) и наиболее распространенные для получения желтой (№№3...5) и белой (№№6...8) бронз. Основное различие в составе электролитов заключается том, что соотношение концентраций олова и меди для белой бронзы больше, чем для желтой. Все растворы содержат свободную щелочь и свободный цианид щелочного металла [16].

Наличие свободной щелочи в электролите является важным условием для получения качественных покрытий. Избыток щелочи необходим для обеспечения устойчивости комплекса четырехвалентного олова, поскольку в отсутствие свободного лиганда (щелочи) углекислый газ, содержащийся в воздухе, приводит к разложению станната и вызывает осаждение диоксида олова.

На основании ряда исследований была выявлена закономерность увеличения содержания олова в осадке при увеличении концентрации цианида в электролите и снижения его содержания при увеличении содержания щелочи в электролите. Причина этих эффектов заключается в том, что увеличение концентрации цианид-иона делает потенциал осаждения меди более отрицательным, но не влияет на потенциал выделения олова, в то время как увеличение концентрации гид-

роксида натрия делает потенциал осаждения олова более отрицательным, но не оказывает заметного влияния на разряд ионов меди.

Влияние свободного цианида и щелочи на процесс осаждения играет важную роль в промышленной эксплуатации электролита, так как для получения сплавов с оптимальными свойствами существует необходимость поддержания состава покрытий в узких пределах. Изменение концентраций свободного цианида или щелочи является более простым способом поддержания состава осаждаемой бронзы, чем изменение соотношений концентраций металлов в растворе. Однако у такого способа корректировки существует практический предел, так как с увеличением концентрации свободного цианида и щелочи выход сплава по току заметно снижается.

Таблица 1 – Цианидно-станнатные электролиты бронзирования

Состав ванны							%Sn в покр.
№	CuCN, г/л	Na ₂ SnO ₃ ·3H ₂ O, г/л	NaCN		NaOH своб., г/л	KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O, г/л	
			Общ., г/л	Своб., г/л			
<i>Ранние электролиты бронзирования</i>							
1	10	29	16	5	24	-	5-38
2	9	27	39 ^а	26 ^а	Изб. КОН	-	15
<i>Электролиты для осаждения желтой бронзы</i>							
3	35	38	54	15	7,5	-	10
4	15	15	45	28	7,5	-	16
5	40	20	65	20	7,5	-	15
<i>Электролиты для осаждения белой бронзы</i>							
6	11	90	27	16	16	-	40
7	11	94	27	15	10	37	45
8	20	103	37	15	10	37	40
а – калийные соли вместо натриевых солей.							

Увеличение выхода по току достигается путем повышения температуры электролита. Однако с ростом температуры увеличивается скорость разложения

цианидов. Таким образом оптимальная рабочая температура при осаждении бронзы из цианидных электролитов составляет 60 – 65°C. Рабочая плотность тока от 1 до 10 А/дм².

Поддержание концентраций ионов меди и олова в электролите возможно несколькими способами. При осаждении покрытий желтой бронзой возможно применение бронзовых анодов с содержанием олова не более 12%, так как аноды, содержащие порядка 50% олова, легко пассивируются и могут растворяться только при низких плотностях тока, при которых олово поступает в электролит в виде иона станнита, ухудшающего качество покрытий. В связи с чем часто используются медные аноды [35] с плотностью тока не более 1 или 2 А/дм², а олово добавляется в ванну в виде станната натрия или калия.

Для покрытий белой бронзой вместо анодов из сплава используются отдельные аноды из меди и олова. В данном случае плотность тока на каждом аноде не должна превышать определенных пределов, в противном случае они могут пассивироваться. Напряжение на оловянных анодах должно быть на 1 или 2 В выше, чем на медных анодах. Плотность тока на медных анодах держится в пределах 0,5...1 А/дм² и плотность тока на оловянных анодах 1,5...2 А/дм². Если плотность тока достигает 5 А/дм², эффективность анодного растворения олова падает примерно до нуля.

Авторы работы [36] исследовали влияние продуктов разложения электролита, формирующихся в ходе длительной работы, на состав и качество покрытий. Для любых цианидных электролитов характерно образование карбонатов. Было выявлено, что большое содержание карбоната в электролите для получения белой бронзы уменьшало напряжение в осадках и образование трещин. Но присутствие карбонатов в объеме электролита снижало катодный выход по току примерно в два раза.

В результате работы цианидного электролита образуются также и иные продукты разложения цианида, такие как цианат, мочевины и формиаты. В ходе исследований авторы обнаружили, что продукты разложения цианидов не оказали

заметного влияния ни на характер, ни на состав осадка, ни на катодный выход по току.

1.4.2.1.2. Цианидно-пирофосфатный электролит

В работе [16] приводятся составы растворов, содержащих олово в комплексах, отличных от станнатных. Такие ванны бронзирования имели следующий состав (г/л): KCN (свободный цианид) – 20...40, CuCN – 16...26, $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$ – 40...90, $SnSO_4$ – 3...12, KH_2PO_4 – 7...20, клей столярный – 0,1...0,5. Осаждение проводили из электролитов с pH 9 при плотности тока ~ 3 А/дм², температура составляла 60...85°C. Ортофосфат и клей необходимы для получения качественных блестящих покрытий, так как без них осадок получался губчатым и легко стирался с катода.

Путем изменения соотношения концентраций металлов в электролите были получены бронзовые покрытия с содержанием олова в покрытии от 10 до 45%. Авторы отмечают, что цианидно-пирофосфатный электролит имеет ряд преимуществ перед цианидно-станнатным, а именно: более стабильный электролит с большей выравнивающей способностью, из которого осаждаются более блестящие осадки с большей коррозионной стойкостью. Также было обнаружено, что в таких электролитах, в отличие от цианидно-станнатных, олово имеет более положительный потенциал и может контактно осаждаться на меди.

В работе [37] отмечается, что цианидно-пирофосфатный электролит имел очень хорошую выравнивающую способность. На поверхность с шероховатостью $\sim 0,3$ мкм осадили бронзовое покрытие (17...21% олова) толщиной 25 мкм с шероховатостью в $\sim 0,18$ мкм. Покрытие белой бронзой толщиной 25 мкм, нанесенное на поверхность с шероховатостью $\sim 0,51$ мкм, имело шероховатость всего 0,025 мкм.

1.4.2.1.3. Цианидно-фосфатный электролит

В патентной литературе [38] представлен цианидно-фосфатный электролит бронзирования, который имеет следующий состав (г/л): $Cu_3(PO_4)_2$ – 20, $Sn_3(PO_4)_2$ – 4; KCN – 60, декстрин – 3. Хотя медь и олово были добавлены в виде фосфатов, в действительности они могут находиться в иных комплексах. Медь, вероятно,

присутствует в виде сложного цианида, а олово, в свою очередь, либо в виде станнатного, либо станнитного комплекса. Декстрин использовался в качестве блескообразователя, рН ванны варьировался от 9 до 14.

1.4.2.1.4. Цианидно-сульфостаннатный электролит бронзирования

Еще одним типом электролита бронзирования, содержащим медь в виде комплексного цианида, является цианидно-сульфостаннатный электролит. Такие ванны были разработаны и исследованы в одной из ранних работ Тредвелла и Бекха [32].

Желтые бронзовые покрытия получали из электролитов следующего состава (г/л): CuCN – 9, $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – 27, NaS – 78, KOH – 28. Процесс осаждения проводили при температуре раствора 40°C при катодной плотности тока $1 \dots 2 \text{ A/дм}^2$ в отсутствие перемешивания и до 13 A/дм^2 при перемешивании. Покрытия из цианид-сульфостаннатного электролита имели хорошее качество, были твердыми, пластичными и без пор. Адгезия ко многим типам основных металлов, включая чугун, была хорошей.

Электролит содержал избыток сульфида натрия для превращения олова в сульфостаннат. Исследования показали, что сульфид-ион в растворе не вступал в реакцию с цианид-ионом с последующим образованием тиоцианата. Однако в своей работе авторы не смогли доказать, что олово действительно присутствовало в электролите в виде сульфостанната.

Исследования показали, что в данных электролитах олово имеет на $0,1 \dots 0,2 \text{ В}$ более положительный потенциал, чем медь, вследствие чего при низкой плотности тока осаждается только олово. Т.е. процесс характеризуется аномальным соосаждением компонентов сплава. Данное явление чаще всего связано с адсорбцией различных промежуточных соединений, блокирующих протекание одних процессов и ускоряющих другие [6].

1.4.2.1.5. Цианидно-оксалатный электролит

Было проведено исследование цианидсодержащих ванн, в которых олово находится в виде оксалата [32]. Электролит готовили в два этапа. Щелочной раствор цианида меди содержал (г/л): CuSO_4 – 50, KCN – 104, KOH – 70. К этому

раствору добавляли раствор олова, состоящий из K_2SnCl_6 - 82 г/л и $K_2C_2O_4$ - 37 г/л. Электролит работал при плотности тока от 1 до 2 А/дм² при 40°C. Из данного электролита получали желтое бронзовое покрытие, содержащее 14% олова, вход по току составлял 48%. Однако можно предположить, что из-за наличия в растворе значительного избытка щелочи, олово присутствовало в виде станната.

1.4.2.1.6. Цианидно-ферратный электролит

В работе [39] приведен цианидно-ферратный электролит следующего состава (г/л): $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ - 100...200, Cu_2Cl_2 - 30...40, $K_4Fe(CN)_6$ - 180...200, K_2CO_3 - 20...25, $NaOH$ - 15...20. Такой электролит позволяет получить бронзовые покрытия с содержанием 12...20% олова в диапазоне плотностей тока 0,5...1 А/дм².

Поляризационная кривая сплавообразования (Рисунок 7) для данного электролита имеет два перегиба при 0,75 А/дм² и 3,5 А/дм².

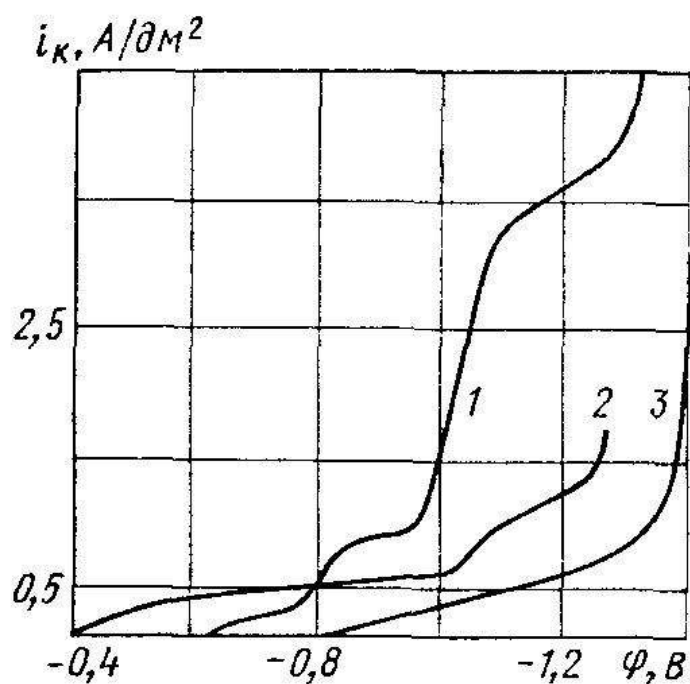


Рисунок 7 – Катодные поляризационные кривые, полученные при осаждении покрытий из цианидферратного электролита (г/л):

1 – $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (100), $CuCl$ (30), $K_4Fe(CN)_6$ (200), K_2CO_3 (20), $NaOH$ (17)

2 – $CuCl$ (30), $K_4Fe(CN)_6$ (200), K_2CO_3 (20)

3 – $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (100), $K_4Fe(CN)_6$ (200), K_2CO_3 (20), $NaOH$ (17)

t 60°C, pH 12, скорость перемешивания 500 об/мин

Первый соответствует восстановлению меди в цианидферратном электролите при катодной плотности тока равной 0,5 А/дм², а второй связан с обеднением прикатодного слоя разряжающимися ионами олова. Поляризационная кривая до

первого перегиба соответствует совместному катодному соосаждению меди и олова (золотистые осадки). Кривая выше этого перегиба характеризует выделение на катоде преимущественно олова (серые осадки), кривая выше второго перегиба соответствует преимущественному выделению водорода.

1.4.2.1.7. Цианидно-фосфонатный электролит

Предложен электролит [40], содержащий в качестве комплексообразующих веществ, помимо цианидов, фосфоновые кислоты. Из данного электролита получают белые, блестящие, стойкие к истиранию и коррозии сплавы медь-олово или медь-олово-цинк. Авторы приводят следующий состав электролита (г/л): Cu(II) – 5...25, Sn(IV) – 15...50, Zn(II) – 0,5...5, NaOH – 5...40, фосфовая кислота (из группы НТФ, ЭДТМП, ДТМП, ОЭДФ) – 5...50. Из данного электролита покрытия получали в диапазоне плотностей тока 0,01...10 А/дм² при рабочей температуре электролита 40...70°C. Авторы патента указывают, что комплексообразователи из группы фосфовых кислот необходимы для улучшения свойств полученных сплавов, таких как адгезия, устойчивость к истиранию и коррозионная стойкость.

1.4.2.2. Бесцианидные комплексные электролиты бронзирования

Необходимость соблюдения повышенных мер безопасности при работе с электролитами, содержащими сильнодействующие ядовитые вещества, а также нестабильность состава цианидных ванн, послужили причиной для разработки комплексных электролитов, не содержащих цианид-ионы.

В начале исследований, посвященных разработке комплексных бесцианидных электролитов, внимание уделяли электролитам на основе щавелевой кислоты. Впервые они были исследованы Б. Карри [41], а впоследствии и многими другими учеными, такими как Ф. Мазерс и С. Саудер [42], К. Бешард [43], Т. Инуи и С. Мацуо [44], Э. Оллард [45]. Э. Оллард успешно эксплуатировал электролит в течение нескольких недель, но в итоге электролит перестал функционировать.

В работах Т. Рама Чар [46] был представлен пирофосфатный электролит, Р. Кремманн [31] параллельно с цианидными исследовал тартратные электролиты.

На сегодняшний день известны следующие комплексные бесцианидные электролиты бронзирования: оксалатные, тарtratные, пирофосфатные, триполифосфатные и т.д.

1.4.2.2.1. Оксалатный электролит

Как упоминалось ранее, оксалатному электролиту уделялось большое внимание в исследованиях возможности осаждения сплава из бесцианидных ванн. Ионы меди и олова в оксалатном электролите присутствуют в виде следующих комплексных ионов: $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ и $\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$. Поскольку электролиты обычно содержат оксалат аммония, металлы присутствовали в виде куприоксалата и станнооксалата аммония.

В ранних исследованиях [43] предлагается электролит, который получают путем смешения двух растворов в различных пропорциях в зависимости от желаемой композиции сплава. Растворы содержат следующие компоненты (г/л): I) $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 - 5$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 - 55$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 15$; II) $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 - 5$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 - 55$, $\text{SnC}_2\text{O}_4 - 18$. Из смеси равных объемов растворов I и II при плотности тока $0,3 \text{ А/дм}^2$ при интенсивном перемешивании осаждалось покрытие, содержащее около 15% олова.

Автор отметил, что оксалатный электролит имеет ряд недостатков, которые препятствуют его промышленному применению. Первая сложность заключается в поддержании состава электролита, так как бронзовые аноды с высоким содержанием олова не растворяются в данном электролите, а при использовании нерастворимых анодов наблюдается интенсивное окисление оксалатов с образованием углекислого газа. Также проблемой является низкая растворимость оксалатов меди и олова, максимальное допустимое общее содержание ионов меди и олова в электролите составляет около $0,15 \text{ М}$. Кроме того, оксалатный электролит склонен к контактному осаждению меди на поверхности стали, что не позволяет получать покрытия с хорошей адгезией. Главный недостаток оксалатного электролита – нестабильность состава. При продолжительной работе происходит окисление ионов двухвалентного олова до четырехвалентного, при этом из оксалата олова (IV) осаждения олова не происходит. Таким образом, в разных работах авторы

приходят к общему мнению, что оксалатные электролиты позволяют получать покрытия хорошего качества, однако поддержание оптимального состава ванны является серьезной проблемой.

В современной литературе [47] предложен более стабильный щавелевокислый электролит для получения бронзового покрытия с содержанием олова 5–35%. Электролит имеет следующий состав (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 20...25, SnSO_4 – 3...10, аммоний щавелевокислый – 45...55, ацетат натрия – 10...20, желатин – 0,1...0,5, ванилин – 0,1...0,5; метиленовый синий – $5 \cdot 10^{-5}$... $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Процесс осаждения проводили при температуре 20°C в интервале плотностей тока 0,5...0,7 А/дм², рабочий рН раствора 5. Авторы отмечали, что введение добавок приводило к увеличению стабильности электролита и повышению блеска покрытий.

В работе [48] исследовали процесс электроосаждения сплава медь-олово из оксалатного электролита следующего состава (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 20, SnSO_4 – 6, аммоний щавелевокислый – 55, ацетат натрия – 20, желатин – 0,2, метиленовый синий – 0,05. Получение желтых бронзовых покрытий с содержанием 10...17% олова проводили при рН раствора 5, температуре 25°C в диапазоне плотностей тока 0,2...0,5 А/дм².

Поляризационная зависимость восстановления меди (2) показывает, что потенциал начала осаждения меди в стационарных условиях составляет -0,18 В, а предельный диффузионный ток составляет 0,9 А/дм² (Рисунок 8). В стационарных условиях (3) потенциал начала восстановления олова составляет -0,5 В, а предельный ток диффузии 2 А/дм². Анализ поляризационных зависимостей катодного восстановления сплава Cu-Sn (1) показал, что в стационарных условиях потенциал восстановления составляет -0,15 В, а предельный диффузионный ток -0,8 А/дм² [48]. Катодная кривая осаждения сплава смещена в электроположительную область на 30 и 400 мВ относительно кривых электроосаждения меди и олова соответственно. На основании поляризационных зависимостей можно сделать вывод, что при электроосаждении сплава из щавелевокислого электролита наблюдается существенный деполяризующий эффект. Авторы также исследовали влияние

ультразвука (40 Вт/дм^3) на процесс совместного осаждения меди и олова из указанного электролита и отмечали расширение рабочих плотностей тока.

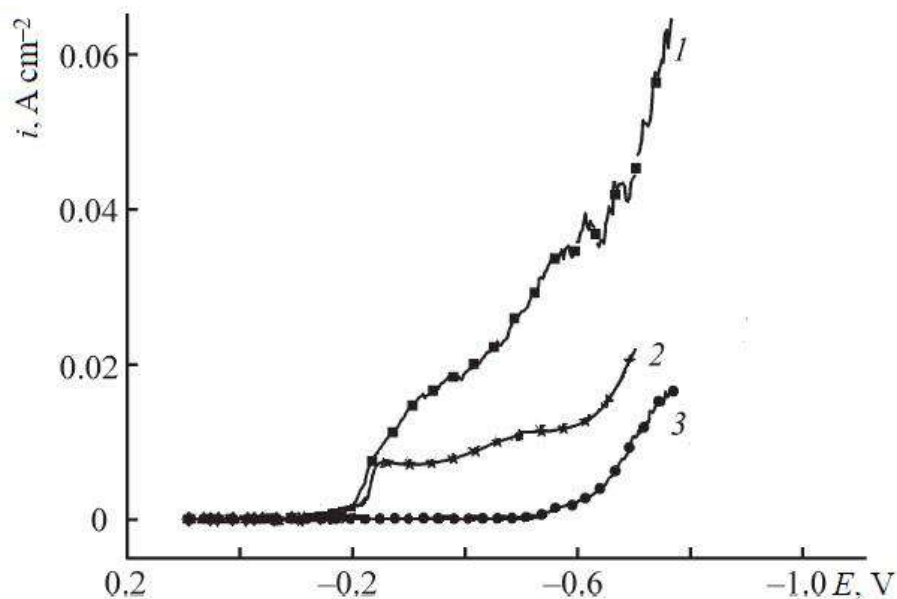


Рисунок 8 – Катодные поляризационные кривые, полученные при осаждении покрытий из щавелевокислого электролита (г/л):

1 – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (20), SnSO_4 (6), $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (55), $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$ (20), желатин (0,2), метиленовый синий (0,05)

2 – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (20), $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (55), $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$ (20), желатин (0,2), метиленовый синий (0,05)

3 – SnSO_4 (6), $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (55), $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$ (20), желатин (0,2), метиленовый синий (0,05)

t 25°C , pH 5, скорость развертки – 2 мВ/с, без перемешивания

1.4.2.2.2. Тартратный электролит

В работе [31] авторы довольно подробно исследовали щелочной тартратный электролит для осаждения бронзовых покрытий. Однако в результате исследований пришли к выводу, что данный электролит сильно уступает цианидным электролитам и его использование нерационально.

Винная кислота, как бидентатный лиганд, способна образовывать хелаты ионов Cu (II) в широком диапазоне pH. Ионы тартрата образуют стабильные комплексы с медью, что делает возможным восстановление ионов Sn (II), что, в свою очередь, приводит к образованию сплава Cu-Sn . Одной из основных трудностей, возникающих при работе тартратной ванны, является разложение тартрата при электролизе. Было установлено, что щелочной раствор тартрата, содержащий ионы меди, не разрушался при длительном хранении, а раствор тартрата, не содержащий меди или олова, не подвергался интенсивному анодному окислению. Однако в присутствии солей как меди, так и олова, щелочной раствор тартрата окис-

лялся на аноде с последующим выпадением в осадок соединений меди. Покрытия, полученные из тартратного электролита, характеризовались меньшей пластичностью по сравнению с покрытиями, получаемыми из цианидного электролита, и содержали до 1% кислорода.

1.4.2.2.3. Пирофосфатный электролит

В пирофосфатных щелочных электролитах разряд как ионов меди, так и ионов олова в сплав, происходит из пирофосфатных комплексов. Впервые о возможности получения бронзовых покрытий из данного типа электролита упоминается в работе Г. Лангбейна [49], однако состав ванны и условия работы приведены не были.

Из ранних исследований наиболее полные данные представлены в работе [46]. Авторы приводят электролит, содержащий $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – 60 г/л, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – 360 г/л, Na_2HPO_4 – 20 г/л, $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – 5...15 г/л. Фосфат натрия добавляют для предотвращения контактного осаждения. Осаждение проводят при рН электролита ~9, при температуре 60°C. В отсутствие перемешивания рабочая плотность тока составляет 0,4...1,1 А/дм², при перемешивании – до 8 А/дм². Покрытия, полученные из таких ванн, содержали от 5 до 85% олова. Повышение интенсивности перемешивания и увеличение температуры электролита приводило к росту содержания меди в покрытии. Увеличение концентрации пирофосфата в растворе способствовало снижению содержания меди в сплаве, что связано с формированием более прочного пирофосфатного комплекса с медью, нежели с оловом.

В работе приводятся сведения о том, что покрытия имели хорошее качество, мелкозернистую структуру и в зависимости от соотношения концентраций ионов Cu(II) и Sn(II) в растворе цвет покрытия варьировался от серебристо-белого до золотистого и далее медного цвета. Покрытия осаждали на меди и латуни, однако непосредственно на сталь осадить сплав не получилось.

В патенте [50] рекомендуется следующий состав пирофосфатного электролита (г/л): Cu(II) (мет.) – 13...18, Sn(II) (мет.) – 19...28, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – 300...400, трилон Б – 20...40, гидрохинон – 1...4. рН электролита составляет 8...8,35, температура 20...25°C, плотность тока 0,5...1,5 А/дм². Электролит характеризуется хорошей

рассеивающей способностью, осаждаемые покрытия плотные, гладкие, мелкокристаллические, золотисто-желтого цвета. При толщине 6...9 мкм покрытия беспористые и имеют хорошую адгезию к основе.

1.4.2.2.4. Триполифосфатный электролит

Еще одной большой группой бесцианистых комплексных электролитов являются триполифосфатные. Желтые матовые покрытия, содержащие 15...20 % олова, удавалось получить в интервале плотностей тока от 0,4 до 1 А/дм², при температуре 20...22°C и рН 5,8 в электролите следующего состава (г/л): CuSO₄·5H₂O – 24, SnCl₂ – 3, триполифосфат натрия – 200. Замена хлорида олова на сульфат и введение в состав раствора селеновокислого натрия в количестве 0,1...0,2 г/л приводит к существенному улучшению качества покрытия и расширению интервала рабочих плотностей тока до 2 А/дм² [51].

В работе [52] изучается полилигандный триполифосфатный-пирофосфатный электролит бронзирования. Электролит имеет следующий состав (г/л): CuSO₄·5H₂O – 5...20, SnSO₄ – 6...14, K₅P₃O₁₀ – 200...400, K₄P₂O₇ – 40...100. При плотности тока от 0,5 до 1,7 А/дм², температуре 18...20°C и рН 8,5...9,0 возможно получить полублестящие осадки белого цвета, содержащие 60...70% Sn.

Автор отмечает, что поляризационная кривая выделения сплава Cu-Sn (Рисунок 9 кр. 3) имеет сложный вид и имеет два участка спада тока. Также было исследовано влияние концентрации компонентов раствора на кинетику разряда сплава и индивидуальных металлов и было отмечено, что при различном содержании лигандов характер поляризационных кривых сохраняется.

Анализ поляризационных кривых разряда меди и олова показывают, что выделение индивидуальных металлов происходит с существенным торможением катодных процессов. При сопоставлении поляризационной кривой выделения меди с парциальной кривой (Рисунок 9 кр. 1, 4) видно, что выделение меди в сплав значительно облегчено по сравнению с отдельным ее осаждением при потенциалах положительнее перегиба на суммарной кривой и затруднено в более электроотрицательной области. При рассмотрении кривых для олова (Рисунок 9 кр. 2, 5)

отмечается, что выделение олова в сплав происходит с существенной деполяризацией.

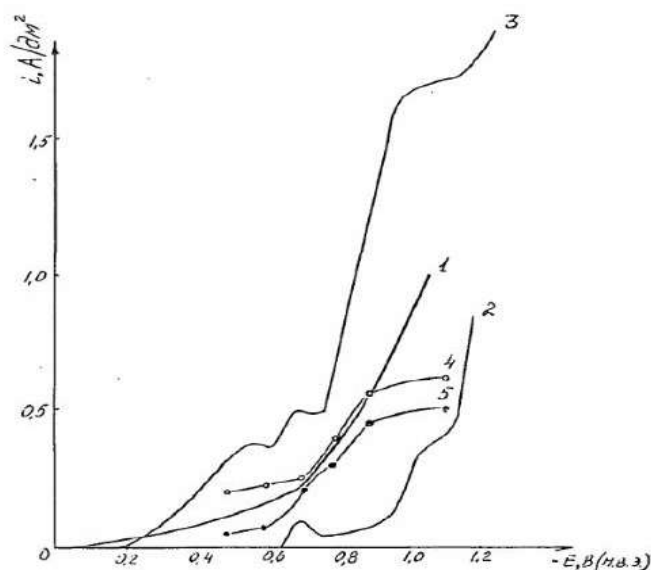


Рисунок 9 – Катодные поляризационные кривые и парциальные кривые, полученные при осаждении покрытий из триполифосфатного-пирофосфатного электролита (г/л):

1 – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (20), $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (400), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (100)

2 – SnSO_4 (10), $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (400), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (100)

3 – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (20), SnSO_4 (10), $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (400), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (100)

4 – парциальная кривая осаждения Cu в сплав

5 – парциальная кривая осаждения Sn в сплав

t 20⁰С, рН 9, скорость перемешивания 80 кач./мин.

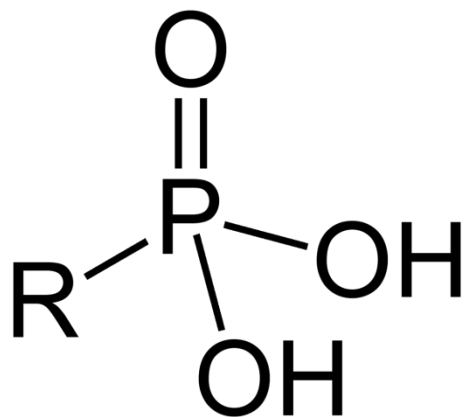
Из обзора литературы следует, что для некоторых комплексных электролитов бронзирования (например, смешанный пирофосфатный-триполифосфатный) процесс совместного разряда меди и олова значительно облегчен не только для индивидуального выделения олова, но и для индивидуального разряда меди.

Несмотря на то, что по исследованию бесцианидных комплексных электролитов бронзирования было проведено большое число работ, все они имеют ряд недостатков, не позволяющих широко применять их в промышленности. Наибольшее предпочтение отдается пиро- и триполифосфатным электролитам, главным недостатком которых является склонность к гидролизу до ортофосфатов, вследствие чего усложняется корректировка ванны и при длительной эксплуатации электролит подлежит полной или частичной замене.

1.5. Фосфорорганические соединения

Фосфоновые кислоты – тип фосфорсодержащих органических соединений с общей формулой $R-PO(OH)_2$ (Рисунок 10 А). Являются производными фосфористой кислоты и имеют связь «углерод-фосфор». Группа фосфоновых кислот включает в себя обширный список комплексонов, в том числе нитрилотриметилфосфовую кислоту (Рисунок 10 Б).

А



Б

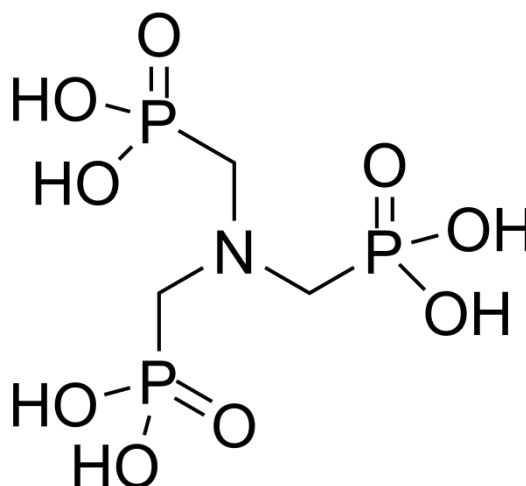


Рисунок 10. Структурная формула:

А – фосфоновая кислота, Б – нитрилотриметилфосфовая кислота (НТФ)

НТФ представляет собой белый кристаллический порошок, хорошо растворимый как в воде (может быть растворено до 100 г НТФ в 100 г воды), так и в кислотах и щелочах [53]. Термическая устойчивость водных растворов аминфосфоновых комплексонов довольно высока и сильно зависит от рН. В кислых растворах разложение 1,0М НТФ начинается при 125°C. Основными продуктами распада в интервале температур от 125 до 190°C являются N-метилиминодиметиленфосфононовая $CH_3N(CH_2PO_3H_2)_2$, иминодиметиленфосфононовая $NH(CH_2PO_3H_2)_2$, гидроксиметиленфосфононовая $HOCH_2PO_3H_2$ и фосфористая кислоты. Термолиз растворов НТФ при температуре более 200°C приводит к появлению новых продуктов распада: аминометиленфосфоновой и N,N-диметилиминометиленфосфоновой кислот, а также аминов, содержащих фрагменты CH_3-N и фосфорной кислоты. При рН=6 НТФ разлагается при температурах свыше 200°C, при рН=11 свыше 250°C [54].

1.5.1. Формирование комплексов НТФ

Нитрилотриметилфосфоновая кислота относится к комплексонам аминокислотного ряда, для которых в растворе характерно бетаиновое строение, что было подтверждено методом ядерно-магнитного резонанса. Кристаллические комплексы также имеют цвиттер-ионное строение. Исследования фосфонатных кислот (ИДФ, ИДУМФ, НТФ) рентгеноструктурным методом показали, что атом азота протонирован [55].

Таким образом, данные о строении фосфорсодержащих комплексонов в твердой фазе и в растворе указывают на наличие бетаиновой формы хелатов, причем в процессе диссоциации бетаиновый протон отщепляется последним.

Нитрилотриметилфосфоновая кислота является многоосновной кислотой, значения констант протонирования приведены в таблице 2 [56].

Принципиальным отличием комплексонов с фосфоновыми группами является наличие устойчивых протонированных комплексанатов MHL , тогда как у аминокислотных хелатов протонирование комплексоната осуществляется путем присоединения протона к атому азота и сопряжено с полным разрушением хелатной структуры. Так, для НТФ известны устойчивые комплексанаты MHL , MH_2L и MH_3L , где M – щелочно-земельные металлы, алюминий, железо, никель, медь, цинк и некоторые другие металлы [56].

Таблица 2 – Константы протонирования ($\lg K$) фосфорсодержащих комплексонов при 25°C и $\mu=0,1$

Комплексон	$\frac{[HL]}{[L][H]}$	$\frac{[H_2L]}{[HL][H]}$	$\frac{[H_3L]}{[H_2L][H]}$	$\frac{[H_4L]}{[H_3L][H]}$	$\frac{[H_5L]}{[H_4L][H]}$	$\frac{[H_6L]}{[H_5L][H]}$
ЭИДФ	12,42*	5,92*	4,70*	–	–	–
ИДУМФ	10,76**	5,57**	2,25**	2,0**	–	–
ГФ	10,80	6,37	5,01	2,00	1,73	–
НТФ	12,3*	6,66**	5,46*	4,30*	–	–
	12,1***	7,30***	5,86***	4,64***	1,5***	0,3***

* - при $\mu=1,0$ ** - при 20°C *** - данные из [54]

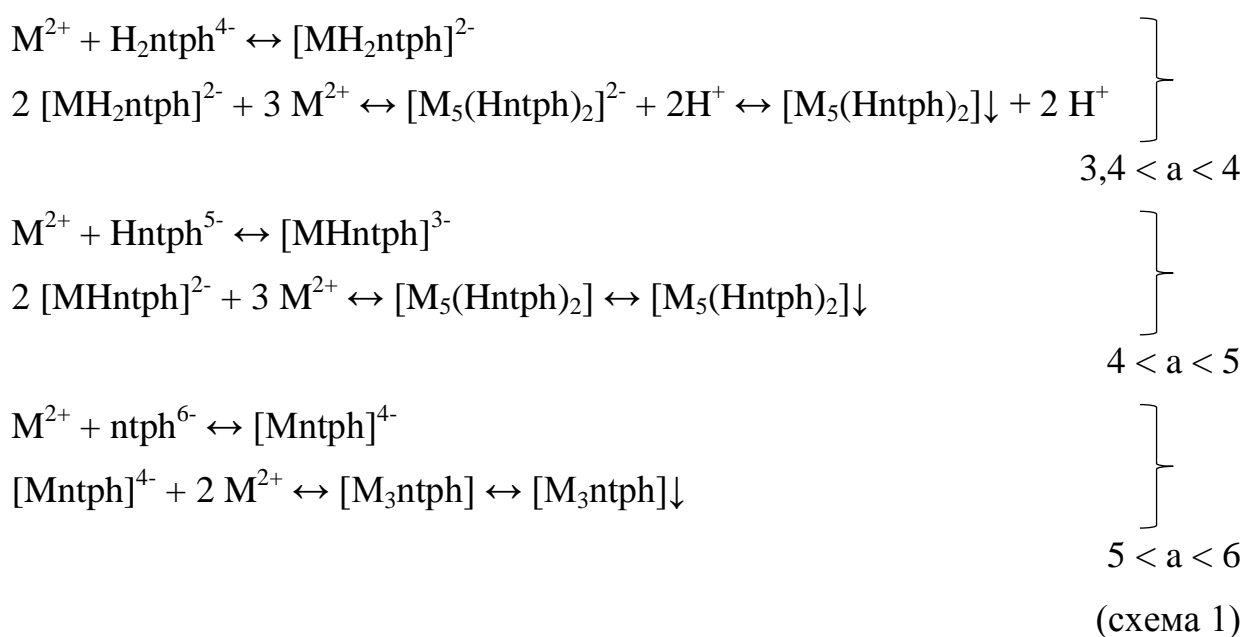
Еще одной особенностью протонированных комплексанатов аминокислотных лигандов является их склонность к протонированию при высоких значениях

ях pH. Например, комплексонат $[\text{MgHntph}]^{3-}$ образуется при $\text{pH}=9\dots 10$, а $[\text{CaH}_2\text{ntph}]^{3-}$ при $\text{pH}=8\dots 9$. Бипротонированные комплексы $[\text{MgH}_2\text{ntph}]^{2-}$ и $[\text{CaH}_2\text{ntph}]^{2-}$ образуются при $\text{pH}=6\dots 7$.

Взаимодействие нитрилотриметилфосфоновой кислоты с щелочноземельными катионами в разбавленных растворах при концентрации катиона порядка $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л и эквимолярном соотношении реагирующих компонентов приводит к образованию растворимых мооядерных комплексов в области $\text{pH}=4\dots 12$. При увеличении концентрации соли металла в системе или общем увеличении концентрации реагирующих компонентов происходит формирование малорастворимых полиядерных комплексов. Исследования кондуктометрическим методом указывают на наличие в водной фазе как поли-, так и мооядерных частиц.

В источнике [54] приводится предполагаемая схема (1) равновесий для гетерогенной системы (а – число молей КОН, приходящихся на 1 моль НТФ).

Отличительным свойством магния является образование этим катионом в области $2 < a < 5$ лишь водорастворимых мооядерных протонированных нитрилотриметиленфосфонатов. В отличие от щелочноземельных металлов бериллий образует с НТФ только полиядерные малорастворимые соединения. Наличие областей осадкообразования в известной степени затрудняет определение констант устойчивости комплексонатов НТФ [54].



Также следует отметить, что для данного типа лигандов характерно медленное установление равновесий, особенно в гетерогенных системах. Например, для системы железо (III) – НТФ достижение равновесия «раствор – осадок» при комнатной температуре требует не менее 4 суток, а у некоторых комплексонатов алюминия до двух-трех недель. Медленно устанавливаются равновесия и в гомогенных растворах. Пренебрежение указанным обстоятельством может привести к значительным погрешностям при определении констант устойчивости. На тенденцию к более активному формированию малорастворимых соединений влияют такие факторы, как увеличение соотношения металл : лиганд и понижение рН раствора [53].

В работе [57] приведены результаты масштабных исследований комплексов, формируемых нитрилотриметилфосфоновой кислотой и оксиэтилидендифосфоновой кислотой с рядом металлов. В первую очередь для данных кислот были получены константы протонирования, значения которых совпали с данными, представленными в ранее опубликованных работах. Также были получены значения констант устойчивости НТФ и ОЭДФ с некоторыми катионами металлов (Ca(II), Fe(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II)) в диапазоне рН 5...9. Из полученных данных видно, что, чем сильнее депротонирован комплекс, тем ниже константа устойчивости (Таблица 3).

Константы равновесия рассчитывали по данным, полученным методом потенциометрического титрования, которое проводили при $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ в 0,1 молярном растворе KNO_3 и в потоке очищенного азота. Расчет констант равновесия и констант устойчивости комплексов проводили по следующим формулам:

$$K_{Mn_iL}^{MH(i-1)L} = [MH_iL] / \{ [MH_{(i-1)}L][H^+] \} \quad (4)$$

$$\beta_{Mn_iL} = [MH_iL] / \{ [M][L][H^+]^i \} \quad (5)$$

Таким образом, в работе [57] приведены, в сущности, константы равновесия реакций комплексообразования с учетом концентраций всех реагентов в системе, в том числе и ионов водорода, которые в действительности не принимают участия в процессе комплексообразования. Также следует отметить, что в результате применения данных расчетных формул константы равновесия и константы

устойчивости комплексов с разной степенью депротонирования имеют различную размерность, что делает прямое сопоставление этих данных некорректным (Таблица 3).

Таблица 3 – Константы равновесия и устойчивости комплексов НТФ
(I=0.1M (KNO₃), t 25±0.5°C)

Me	Комплекс	НТФ	
		lg K	lg β
Cu(II)	ML	17.4 ± 0.2	
	MHL	6.36 ± 0.09	23.78 ± 0.06
	MH ₂ L	4.57 ± 0.06	28.36 ± 0.06
	MH ₃ L	3.46 ± 0.09	31.8 ± 0.1
	MH ₄ L	1.4 ± 0.6	33.3 ± 0.6
Zn(II)	ML	16.3 ± 0.2	
	MHL	6.1 ± 0.1	22.5 ± 0.1
	MH ₂ L	4.89 ± 0.05	27.3 ± 0.2
	MH ₃ L	4.0 ± 0.2	31.38 ± 0.05
	MH ₄ L	2.5 ± 0.2	33.8 ± 0.2
Ca(II)	ML	7.6 ± 0.2	
	MHL	8.9 ± 0.1	16.6 ± 0.1
	MH ₂ L	6.3 ± 0.07	22.9 ± 0.06
	MH ₃ L	5.1 ± 0.1	28.0 ± 0.1
	MH ₄ L	4.1 ± 0.4	32.1 ± 0.4
	M ₂ L	2.9 ± 0.4	10.5 ± 0.4

В работе [58] формирование комплексов меди (II) с нитрилотриметилфосфоновой кислотой изучено методом электронного парамагнитного резонанса. Также для формируемых комплексов определены константы устойчивости и области их существования (Таблица 4). Стоит отметить, что результаты, полученные авторами, свидетельствуют о формировании более устойчивых комплексов с ростом pH, что противоречит представленным ранее литературным данным [57].

Таблица 4 – Константы равновесия и устойчивости комплексов меди(II) с нитрилотриметилфосфоновой кислотой

Комплекс	lgKp	lgβ	pH
$[\text{CuH}_3\text{L}]^-$	-1,61	5,25	≤3,5
$[\text{CuH}_2\text{L}]^{2-}$	-4,92	8,08	3,5...5
$[\text{CuHL}]^{3-}$	-9,59	10,86	4,5...7,5
$[\text{CuL}]^{4-}$	-16,27	16,07	7,5...11,5
$[\text{Cu}(\text{OH})\text{L}]^{5-}$	-28,08	18,26	11,5...13
$[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$	-37,1	18,9	13<

Таким образом, существующие литературные данные показывают, что, несмотря на противоречивость данных о значениях констант устойчивости, НТФ является сильным лигандом, формирующим прочные комплексные соединения со многими катионами металлов [53...58].

1.5.2. Электролиты на основе фосфорорганических соединений

Фосфорорганические лиганды с большинством ионов металлов формируют устойчивые моноядерные и полиядерные комплексы. Применение в электролитах одной или нескольких фосфоновых кислот в качестве комплексообразующих соединений весьма актуально. Следует отметить, что фосфонатные комплексы устойчивы к воздействию температуры, в отличие от пиро- и триполифосфатных, которые разлагаются с образованием ортофосфата.

В современной литературе встречаются работы по химическому и электрохимическому осаждению металлов и сплавов из электролитов, содержащих фосфорорганические лиганды.

1.5.2.1. Фосфоновый электролит меднения

Электролиты меднения на основе фосфоновых кислот в промышленности давно известны.

В ранних работах [59] предложен бесцианидный электролит меднения, содержащий медь(II) в концентрации 1...5 масс.% (по металлу), нитрилотриметилфосфоновую кислоту (НТФ), K_2CO_3 . pH данного электролита варьировался в диапазоне 7...11,5, осаждение проводили при температуре 50...70°C и плотности то-

ка $0,5...15 \text{ А/дм}^2$. Однако при воспроизведении данного состава другие авторы сообщали о получении медных покрытий низкого качества, темного цвета и с высокой шероховатостью.

В другом источнике [60] приводится электролит меднения следующего состава (моль/л): Cu(II) – $0,05...1$, НТФ или ее растворимые соединения – $0,1...2$. Также авторы указывают на необходимость введения $0,01...0,2\text{М}$ вещества класса аминов из группы, включающей моноэтаноламин, диэтаноламин, триэтаноламин, N,N -диметилэтаноламин, этилендиамин, диэтилентриамин, триэтилентетраамин. Значение рН электролита в пределах $6,5...10$, температура $15...70^\circ\text{C}$, рабочий диапазон плотностей тока $0,25...2 \text{ А/дм}^2$. Автор указывает, что в результате электролиза получали светлое, гладкое, мелкокристаллическое медное покрытие розового цвета. Также в работе приводятся сведения о высокой рассеивающей способности электролита и высокой адгезии покрытия с основой.

В современной литературе [61] предлагается электролит на основе оксиэтилендифосфоновой кислоты, позволяющий получать качественные медные покрытия в широком диапазоне плотностей тока. Представлен следующий состав бесцианидной ванны меднения (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – $3...35$, ОЭДФ – $40...310$, 2-амино-1-бутанол – $0,1...2$, продукт синтеза диоксида кремния и гидроксида тетраметиламмония (в мольном соотношении $1:(1-7)$) – $0,05...1$. Значение рН электролита меднения в пределах $8,5...10$, осаждение проводят при температуре $20...70^\circ\text{C}$, рабочий диапазон плотностей тока $0,25...5 \text{ А/дм}^2$ при перемешивании барботированием. В результате осаждения получали гладкие, мелкокристаллические, блестящие медные покрытия. Указанный электролит имеет высокую рассеивающую способность и высокую адгезию к основе из разных металлов.

1.5.2.2. Фосфоновый электролит бронзирования

В работах [62, 63] предложены бесцианидные комплексные электролиты на основе нескольких производных фосфоновых кислот, позволяющие получать желтые и белые бронзовые покрытия и покрытия тройным сплавом Cu-Sn-Zn .

В качестве комплексообразователя используется одно или несколько соединений из группы гидроксифосфоновых, нитрилофосфоновых или аминфосфоно-

вых кислот: 1-аминометилфосфоновая кислота (AMP), аминотрисметиленфосфоновая кислота (ATMP), 1-аминоэтилфосфоновая кислота (AEP), 1-аминопропилфосфоновая кислота, ацетилфосфоновая кислота (APP), 2,2,2-трихлорэтилфосфоновая кислота, 1-амино-1-фосфонооктилфосфоновая кислота, 1-бензоиламино-2,2,2-трихлорэтилфосфоновая кислота, 1-бензоиламино-2,2-дихлорвинилфосфоновая кислота, 4-хлорфенилгидроксиэтилфосфоновая кислота, диэтилентриаминпентаметиленфосфоновая кислота (DTPMP), этилендиаминтетраметиленфосфоновая кислота (EDTMP), 1-гидроксиэтан 1,1-дифосфоновая кислота (HEDP), гидроксиэтиламинодиметиленфосфоновая кислота, гидроксиэтиламинодиметиленфосфоновая кислота (HDTMP), гидроксиметилфосфонометиламинометилфосфоновая кислота, 2,2,2-трихлор-1-(фуран-2-карбонил)аминоэтилфосфоновая кислота, их соли, полученные из них конденсаты или их комбинации. Концентрация фосфоновых кислот в электролите составляет 10...400 г/л, предпочтительно 50...150 г/л.

В электролит ионы меди, олова и цинка вводятся в виде солей из группы: пирофосфаты, карбонаты, гидроксид-карбонаты, гидрокарбонаты, сульфиты, сульфаты, фосфаты, нитриты, нитраты, галогениды, гидроксиды, оксид-гидроксиды, оксиды или их комбинации. Концентрация ионов меди в электролите может быть в диапазоне 0,2...10 г/л, концентрация ионов олова в диапазоне 1...30 г/л, концентрация ионов цинка в диапазоне 1...20 г/л.

Таким образом, в результате введения металлов в виде пирофосфатов в электролите появляется дополнительный комплексообразующий лиганд. Также авторы предлагают вводить в электролит пирофосфат в виде солей других металлов, в частности щелочных и щелочноземельных. В качестве дополнительных компонентов электролита авторы указывают дисульфидные соединения в количестве 0,01...10 г/л.

Кроме того, авторы предлагают вводить в электролит органические добавки, которые выполняют функции осветлителей, смачивающих агентов или стабилизаторов. Предпочтение отдается добавлению одного или нескольких соединений, выбранных из следующей группы: монокарбоновые и дикарбоновые кисло-

ты, алкансульфоновые кислоты и ароматические нитросоединения. В качестве стабилизаторов данных электролитов предлагают использование щавелевой кислоты, алкансульфоновых кислот или нитробензотриазолов или их смесей.

Значение pH электролита по настоящему изобретению сильно зависит от типа и количества используемых производных фосфоновой кислоты и устанавливается в диапазоне 6...14, предпочтительно от 8 до 12.

В соответствующем процессе электролитического нанесения декоративных слоев бронзового сплава электролиз предпочтительно производится при температуре в диапазоне от 20 до 70°C. Плотность тока находится в диапазоне от 0,01 до 100 А/дм² и зависит от типа установки. В способах нанесения покрытия на подвеску выбирают плотности тока в диапазоне от 0,2 до 10 А/дм², предпочтительно от 0,2 до 5 А/дм².

Для осаждения желтых бронзовых покрытий авторы предлагают электролит, содержащий (г/л): этилендиаминтетраметилфосфоновой кислоты (EDTMP) – 100, Cu₂P₂O₇·5H₂O – 4, Sn₂P₂O₇ – 5, Zn₂P₂O₇ – 3, метансульфоновой кислоты (стабилизатор) – 15. Осаждение проводят из электролита с pH 8 при температуре 50°C при плотности тока 0,5...1 А/дм² [62].

Также желтые бронзовые покрытия получали из электролита следующего состава (г/л): гидроксиэтиламинодиметилфосфоновой кислоты (HEMPA) – 120, CuSO₄·5H₂O – 2, SnSO₄ – 6, полиэтиленimina с низкой молекулярной массой – 0,1. Покрытия получали из электролита с pH 11 при температуре 60 °C при плотности тока в диапазоне 0,1...0,2 А/дм² [62].

Для получения покрытий белой бронзой авторы изобретения [62] приводят электролит содержащий (г/л): нитрилотриметилфосфоновая кислота (НТФ) – 50, K₄P₂O₇ – 100, лимонная кислота – 20, (CuOH)₂CO₃ – 4,2, Sn₂P₂O₇ – 8,66, Zn₂P₂O₇ – 4,5, KHCO₃ – 10, 6,6'-дитиодиникотиновая кислота – 0,5. Рабочее значение pH раствора 9, температура 60°C, рабочий диапазон плотностей тока 0,05...0,5 А/дм².

Также авторы приводят пример получения визуально бездефектных бронзовых покрытий [63] цвета серый антрацит с хорошими механическими свойствами. Осаждение проводят из электролита следующего состава (г/л): Cu₂P₂O₇·5H₂O –

0,5, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – 5, $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – 2, метансульфоновая кислота (стабилизатор) – 20, этилендиаминтетраметилефосфоновая кислота (EDTMP) – 80, нитрилотриметилфосфоновая кислота (НТФ) – 10. Осаждение покрытий проводили из раствора с pH 10 при температуре 50°C при плотности тока 0,1 А/дм².

В работе этих же авторов [64] сообщается, что содержание меди в покрытии сильно изменяется в зависимости от плотности тока. При низких плотностях тока покрытия имеют красноватый/коричневый цвет, а при более высоких – белый. В работе приводится следующий состав электролита (г/л): Cu(II) – 0,5, Sn(II) – 5, стабилизатор – 10, фосфоновая кислота – 100, органическая добавка -10 мл/л, pH электролита 10, температура 50°C. Для получения бронзовых покрытий более равномерного состава в электролит вводили серосодержащую добавку, которая работала как селективный хелатообразователь меди (Рисунок 11). Также в работе упоминается о том, что данный электролит имеет очень короткое время «жизни» относительно фосфонатных и метилсульфоновых электролитов бронзирования [64].

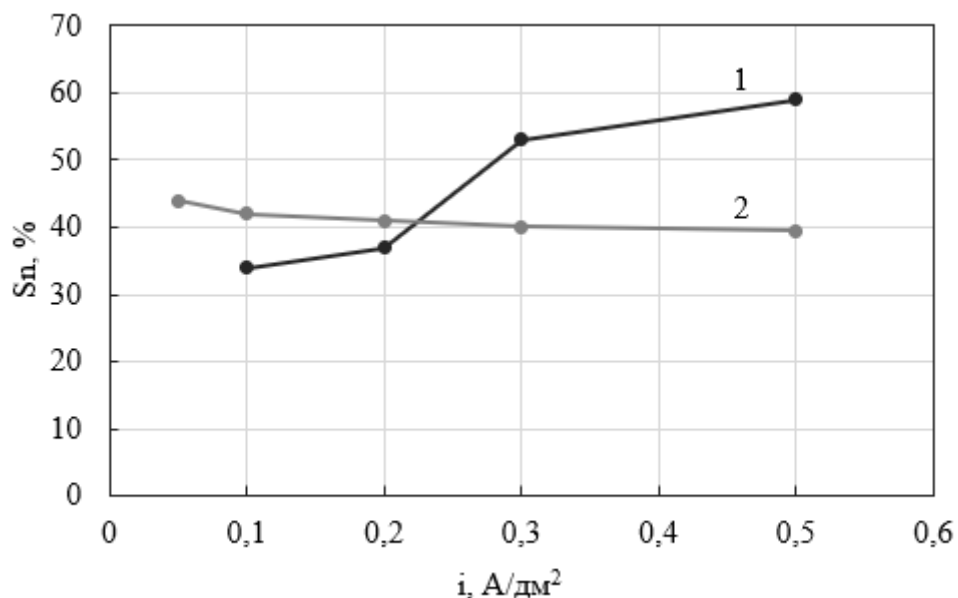


Рисунок 11 – Зависимость содержания олова от катодной плотности тока в покрытиях, осажденных из фосфонового электролита бронзирования (г/л):

1 – Cu(II) (0,5), Sn(II) (5), стабилизатор (10), фосфоновая кислота (100)

2 – Cu(II) (0,5), Sn(II) (5), стабилизатор (10), фосфоновая кислота (100), орг. добавка (10 мл/л)
t 50°C, pH 10, без перемешивания

Опираясь на литературные данные можно сделать вывод, что из электролитов на основе фосфоновых кислот возможно получение качественных как медных, так и бронзовых покрытий. Однако существующие фосфоновые электролиты бронзирования содержат дополнительные лиганды и органические добавки, без которых состав покрытий резко изменяется даже при небольших изменениях плотностей тока (Рисунок 11, кр. 1). Также авторы отмечали, что электролит имеет низкую стабильность.

Таким образом, актуальна разработка стабильного электролита на основе фосфоновой кислоты, позволяющего получать качественные покрытия равномерного состава в широком диапазоне плотностей тока.

1.6. Пассивация металлической поверхности в растворах фосфоновых кислот

Как упоминалось ранее, фосфоновые кислоты являются сильными хелатирующими агентами. В работе [65] авторы исследовали роль фосфонатных лигандов в ингибировании коррозии металлов. Авторы подтверждают влияние адсорбционных процессов в ингибировании коррозии железа и стали и приходят к выводу, что следует учитывать особенности химической структуры лиганда. В первую очередь необходимо подробно рассматривать процессы комплексообразования, протекающие между конкретными фосфорорганическими комплексонатами и комплексообразующими металлами, и принимать во внимание свойства образующихся при этом продуктов.

В работе [66] изучали влияние оксиэтилидендифосфонофой кислоты на коррозию стали в азрированном и перемешиваемом 0,3%-ном растворе NaCl. Было установлено, что при концентрации ОЭДФ 50...100 мг/л происходит замедление коррозионных процессов. После контакта с раствором стальной образец исследовали методом ИК-спектроскопии и обнаружили на поверхности α - и γ -FeOОН, а также группы POОН и P=O. Опираясь на полученные результаты, авторы сделали вывод о том, что на стальной поверхности формируется комплекс [Fe-ОЭДФ], который тормозит коррозию.

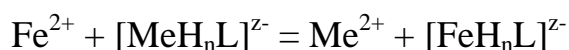
В работе [67] изучали влияние гександифосфоновой кислоты (ГДФ) на коррозию высокочистого железа в 0,5М H₂SO₄ при температуре 25°C и естественной аэрации. Наблюдалось, что чем дольше железо находилось в растворе, тем сильнее протекало ингибирование катодной и анодной реакций. Такое поведение авторы связывали с адсорбцией ГДФ на поверхности железа и включением фосфоната в образующийся на поверхности оксидный слой, что ведет к формированию более гомогенного и компактного покрытия.

При исследовании состава пленок, формируемых на стали в растворах фосфонобутантрикарбонной кислоты [68], авторы предположили, что механизм ингибирования коррозии ФБТК заключается в образовании на поверхности металла двухслойной пленки. Нижний слой состоит из оксидов и гидроксидов Fe²⁺, при окислении которых образуется верхний слой фосфоната Fe³⁺. Авторы указывают, что верхний слой остается проницаемым для кислорода, который, проникая через него, окисляет новые порции железа, а оно в свою очередь вновь реагирует с ФБТК.

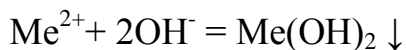
Также исследовали влияние введения катионов различных металлов на протекание коррозионных процессов на поверхности железа.

В работах [69, 70] авторы обнаружили, что при введении в раствор ОЭДФ ионов Ca²⁺ в соотношении 1 : 8 (Ca²⁺ к ОЭДФ) количество адсорбированного ОЭДФ на поверхности железа возросло в 8 раз.

В литературе [71] предложен механизм действия фосфонатов на сталь. При погружении в раствор стального образца в результате анодной реакции образуются ионы Fe²⁺, которые частично осаждаются в виде гидроксида и могут вступать в реакцию электрофильного замещения с присутствующими в растворе фосфонатами:



Сопряженная реакция восстановления кислорода, в результате которой происходит подщелачивание приэлектродного слоя за счет образования гидроксил-ионов, способствует осаждению труднорастворимого гидроксида Me(OH)₂, обеспечивающего защиту стали наряду с адсорбцией ингибитора:



Так, в соответствии с вышепредставленным механизмом, на поверхности стали после ее контакта с раствором, содержащим цинковый комплекс ОЭДФ, кроме гидроксидов железа обнаружили гидроксид цинка [66]. Авторы работы установили, что цинковый комплекс ОЭДФ является более эффективным ингибитором коррозии, чем сам комплексопат.

В другой работе [72] исследование было направлено на подтверждение формирования конверсионных пленок на стали в водном растворе нитрилотриметилфосфоновой кислоты в присутствии ионов Zn^{2+} и изучение механизма их формирования и коррозионной стойкости.

Для подтверждения формирования пленки использовали метод ИК-Фурье спектроскопии. Образцы, прошедшие обработку в растворах НТФ в присутствии и отсутствии Zn^{2+} , на ИК-спектрах продемонстрировали несколько заметных пиков, в то время как для чистой стали пиков не наблюдалось. Полученные результаты подтвердили наличие адсорбции молекул НТФ на поверхности холоднокатаной стали, и было отмечено, что присутствие ионов цинка мало влияет на характеристики инфракрасного поглощения поверхностной пленки.

Также была изучена микроструктура и морфология поверхности образующихся пленок. Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии показали, что совместное присутствие ионов Zn и НТФ оказало значительное влияние на микроструктуру поверхности и морфологию тонкой пленки, а также изменило механизм формирования пленки.

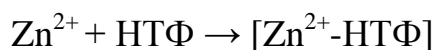
НТФ, как органическая кислота с сильной комплексообразующей способностью, подвергала стальной образец (CRS) коррозии. Образующиеся при этом ионы Fe^{2+} из-за наличия растворенного кислорода в растворе дополнительно окислялись с образованием ионов Fe^{3+} . Ионы Fe^{3+} , реагируя с НТФ, формируют хелаты НТФ- Fe^{3+} на границе сталь - раствор, и постепенно сорбируются на поверхности стального образца. Введение в раствор НТФ ионов цинка (Zn^{2+}) очевидно меняет механизм формирования пленки. На поверхности стального образца наблю-

дается голубая пленка, толщина которой составляет порядка 0,7 мкм. При определении элементного состава пленки НТФ-Zn было установлено, что элементы Zn и P были равномерно распределены по всей пленке, а их атомные проценты имели соотношение $Zn/P = 2:1$.

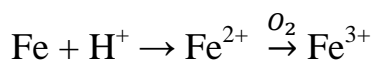
Определение более точного химического состава пленки было осуществлено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Исследования показали, что единственным отличием от чистой стали является наличие интенсивных пиков окисленного железа (Fe_2O_3 и $FeOOH$) и фосфоната железа (III). На спектрах, полученных из образцов, модифицированных в растворе НТФ с ионами Zn^{2+} , отмечались сильные пики азота, фосфора, кислорода, цинка, а пик железа почти полностью исчезал. В связи с чем авторы предположили, что пленка на стальной поверхности формировалась за счет совместного осаждения НТФ и Zn.

Исходя из проведенных исследований и существующих литературных данных, авторы предложили возможный механизм формирования пленок НТФ-Zn:

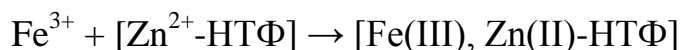
1. В водном растворе нитрилотриметилфосфоновой кислоты в присутствии ионов цинка Zn^{2+} формируются комплексы $[Zn^{2+}-НТФ]$:



2. При погружении стального образца в кислую среду его поверхность подвергалась коррозионным процессам с формированием иона Fe^{2+} , который впоследствии окислялся в присутствии растворенного кислорода до иона Fe^{3+} :



3. В результате взаимодействия ионов Fe^{3+} с комплексом НТФ с цинком $[Zn^{2+}-НТФ]$ формировался полиядерный комплекс $[Fe(III), Zn(II)-НТФ]$:



В работе [73] исследовалось ингибирующее действие ряда фосфоновых комплексонов (ОЭДФ, НТФ, ЭДТМФ) и их комплексов с катионами цинка (Zn^{2+}), никеля (Ni^{2+}), кобальта (Co^{2+}), олова (Sn^{2+}), алюминия (Al^{3+}) и магния (Mg^{2+}) на стальную поверхность в коррозионной среде. Лучше всего в качестве ингибиторов себя проявили комплексы ОЭДФ-Zn и НТФ-Mg. Также автор, используя различные методы (РФЭС, эллипсометрия и ряд электрохимических ис-

следований), установил, что в растворах, содержащих комплекс цинка с ОЭДФ, на поверхности низкоуглеродистой стали формируется тонкая защитная двухслойная пленка. Нижний слой состоит из гидроксида цинка, а верхний слой образует полимерную структуру из комплексов ОЭДФ с ионами Zn^{2+} и Fe^{2+} .

1.6.1. Методы исследования процессов, протекающих на границе проводников 1-го и 2-го рода

Одним из методов исследования процессов, протекающих в электрохимической системе, является метод электрохимического импеданса [74]. Метод основан на измерении отклика исследуемой электрохимической системы на слабые возмущения синусоидальным сигналом переменного напряжения с изменяемой частотой. Если электрохимическая система проявляет линейные свойства, то синусоидальный сигнал на выходе из системы имеет такую же частоту, что и на входе, но отличается по амплитуде и по фазе [75].

Метод спектроскопии импеданса нашел применение во многих областях (физика, электрохимия, материаловедение). С помощью данного метода возможно изучение процессов, протекающих на электродах, в том числе исследование границы раздела металлический электрод — электролит. Также метод спектроскопии импеданса позволяет установить механизм электрохимических реакций и изучить адсорбционные процессы на поверхности электродов [76].

Сила переменного тока определяется при заданном напряжении U не только тем сопротивлением R , которым обладает данная цепь при постоянном токе, но и наличием в этой цепи конденсаторов или катушек индуктивности. Иначе говоря, одна и та же цепь будет иметь различное сопротивление для постоянного и переменного тока. Сопротивление, которое данная цепь оказывает постоянному току, называется активным. Сопротивление, которое оказывает переменному току емкость или индуктивность, называется реактивным (соответственно емкостным или индуктивным). Полное сопротивление цепи переменному току, обозначаемое Z , в случае, когда цепь содержит реактивное и активное сопротивление, составляется из этих величин, но, строго говоря, не равно простой сумме этих сопротивле-

ний. Комплексное сопротивление в системе (Z), по которой протекает переменный ток, можно представить следующим выражением

$$Z = Z_0 \cdot \cos(\varphi) + Z_0 \cdot \sin(\varphi) \cdot \operatorname{ctg}(\omega t), \quad (6)$$

где Z_0 – отношение U_0/I_0 ; φ – разница фаз тока и напряжения (сдвиг фаз); ω – циклическая частота; t – время цикла.

Первое слагаемое постоянно для линейной цепи, так как не зависит от частоты измерения. Второе же слагаемое зависит от условий измерения и является функцией времени. Чтобы избежать данной зависимости импеданс часто представляют в виде комплексного числа, где первое слагаемое представляет собой частотно независимую действительную часть, а второе слагаемое – частотно зависимую мнимую часть импеданса [77].

Для большей наглядности импеданс системы принято представлять графически, и наиболее распространенными координатами являются координаты Боде и координаты Найквиста. Диаграмма Боде состоит из двух графиков. Первый демонстрирует логарифмическую амплитудно-частотную характеристику и имеет координаты логарифм частоты ($\lg \omega$) от модуля импеданса ($|Z| = Z_0$), а второй демонстрирует логарифмическую фазово-частотную характеристику и имеет координаты логарифм частоты от фазового сдвига (φ).

Диаграмма Найквиста представляет собой комплексную омическую плоскость, где по оси x откладывается действительная составляющая, а по оси y – мнимая составляющая импеданса (Рисунок 12). Диаграмму Найквиста (годограф импеданса) используют для интерпретации частотных зависимостей импеданса, для этого анализируется соответствие вида годографа изучаемой ячейки годографу определенной комбинации простейших электрических элементов (сопротивление, емкость и т.д.). Каждый элемент цепочки характеризует некий физический, химический или электрохимический процесс, протекающий в изучаемой системе [76].



Рисунок 12 – Годограф импеданса в координатах Найквиста

Основной проблемой при использовании метода импедансной спектроскопии является правильная интерпретация результатов, которая затрудняется тем, что схема, которая могла бы описать исследуемый процесс в виде комбинации сопротивлений и емкостей (эквивалентная схема), неизвестна [77]. Таким образом, для изучения любого исследуемого процесса построение импедансной модели, отражающей основные свойства системы и предсказывающей ее поведение при различных условиях, является первостепенной задачей. Такие модели должны нести не только количественную информацию о поведении системы в частотной области, но и информацию о физике процессов, протекающих в системе. Для обеспечения данных условий модель составляется из элементов, которые соответствуют физическому смыслу моделируемых с их помощью процессов. В связи с тем что электрохимический импеданс представляет собой соотношение между током и напряжением, выражение кинетических параметров исследуемых электрохимических процессов можно описать через элементы электрических схем: сопротивление (R), емкость (C) и индуктивность (L) [75].

Сопротивление (R) связывает протекающий через элемент ток и возникающее на нем падение напряжения. В электрохимических процессах данный элемент используют для: моделирования сопротивления электролита; изображения перехода зарядов через двойной электрический слой и моделирования эффективной скорости этого перехода; формального моделирования каких-либо пропорциональных соотношений [76].

Емкость (C), как элемент эквивалентной схемы, моделирует накопление зарядов. В более общем смысле данный элемент моделирует аккумулярование заряженных частиц, или задержку одного процесса по отношению к другому.

Индуктивность (L) отражает взаимосвязь энергии магнитного поля с соответствующим электрическим током. Как элемент эквивалентной схемы электрохимического процесса учитывает самоиндукцию соединяющих проводов, выводов ячейки и собственную индуктивность исследуемого объекта [77].

Кроме основных модельных элементов, представленных выше, при построении эквивалентной схемы также используются другие элементы. Одним из этих элементов является элемент Варбурга (W), который описывает импеданс идеальной линейной полубесконечной диффузии.

Также при моделировании схемы используют элемент постоянной фазы (CPE) [74]. Элемент интересен тем, что при определенных условиях может описывать классические элементы: емкость (C), сопротивление (R) и индуктивность (L) [76]. Импеданс элемента постоянной фазы можно выразить как

$$Z_{CPE} = A^{-1}(j\omega)^{-n}, \quad (7)$$

где A – фактор пропорциональности; n – экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение, $0 \leq |n| \leq 1$.

При $n = 1 - \varepsilon$ (при условии $0 \ll \varepsilon < 0,1 \dots 0,2$) элемент постоянной фазы проявляет себя как конденсатор (C) или конденсатор с неидеальной поверхностью.

При $n = 0 \pm \varepsilon$ элемент CPE описывает поведение чистого или искаженного резистора (R).

При $n = -1 \pm \varepsilon$ элемент постоянной фазы моделирует импеданс чистого или искаженного индуктивного элемента (L).

При $n = 0,5 \pm \varepsilon$ элемент CPE моделирует импеданс идеальной или деформированной диффузии (W).

При $n = -0,5 \pm \varepsilon$ элемент постоянной фазы приобретает свойства, которым достаточно трудно придать физический смысл. В общем случае это может быть неравновесный элемент, который накапливает индуктивную энергию, то есть проявляет способность намагничиваться [76].

Согласно литературным данным [77] элемент CPE применяют для моделирования неоднородности на границе электрод — электролит, например, при рассмотрении двойного электрического слоя на пористом электроде, поскольку элементом идеальной емкости (C) это описать невозможно. Так же данный элемент можно использовать для моделирования неравномерного протекания диффузии в объеме электролита.

Реальные электрохимические системы представляют собой совокупность элементарных процессов, протекающих на поверхности электрода, параллельно могут протекать различные химические, физические и электрические явления. Для достоверного описания реальных систем из отдельных элементов составляют модельные структуры.

Существует несколько основных типов моделей. Для описания процессов, протекающих на границе раздела фаз электрод-электролит, чаще всего используется *лестничная модель*. Такой тип модели описывает протекание последовательных, взаимно обусловленных процессов.

Модель Максвелла, состоящую из нескольких параллельных ветвей с индивидуальными структурами, применяют при описании систем, в которых протекает несколько параллельных процессов.

Модель Войта имеет структуру из последовательно связанных звеньев, каждое из которых моделирует конечную проводимость с соответствующей постоянной времени. Данный тип модели подходит для описания проводимости в объеме твердых поликристаллических электролитов, которым свойственна негомогенность [76].

1.6.2. Исследование пленок, формирующихся на поверхности катода, методом импедансной спектроскопии

В работе [78] представлены исследования методом электронной импедансной спектроскопии структуры и свойств пассивной пленки, формирующейся в водном растворе уксусной кислоты на поверхности нержавеющей стали.

Обычно при измерении импеданса нержавеющей стали наблюдаются такие особенности в поведении годографов, как вдавленная (сплюснутая) полуокруж-

ность и псевдоиндуктивность. Сплюснутая полуокружность демонстрирует неидеальный характер емкостной части годографа, в таких случаях для расчета номиналов конденсатор в эквивалентной схеме заменяют элементом постоянной фазы (CPE).

Псевдоиндуктивность на графиках Найквиста отображается как действительная составляющая импеданса по сравнению с отрицательным значением мнимой составляющей. Такое поведение годографов характерно для корродирующих систем [79, 80] или для протекания адсорбционных процессов на поверхности электрода [81].

Авторы исследовали влияние наложения потенциалов на поведение системы. При самой высокой внешней поляризации (1,4...1,6В) наблюдалось формирование псевдоиндуктивной петли. Это интерпретируется как образование на поверхности стали сорбционной пленки за счет адсорбции промежуточных продуктов (возможно, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_{\text{адс}}$).

При увеличении внешней поляризации диаграмма Найквиста принимала более сложную зависимость, что приводило к усложнению эквивалентной схемы за счет включения в нее новых элементов. В работе авторы приводят эквивалентную схему (Рисунок 13), на основе которой был сделан вывод о формировании многослойной пассивной пленки.

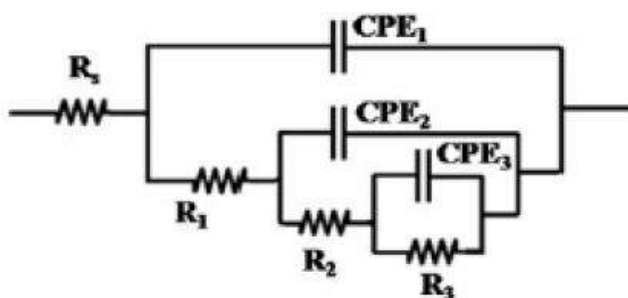


Рисунок 13 – Эквивалентная схема [78]

Авторы предполагают, что формирующаяся на поверхности пассивная пленка регулирует большую часть химических реакций, протекающих на поверхности, в том числе и скорость растворения, перенапряжение и обогащение легирующими элементами поверхности, что провоцирует репассивацию. Было обна-

ружено, что пассивные пленки аустенитной нержавеющей стали AISI 316 состоят из сложных оксидов и оксигидроксидов.

Заключение из обзора литературы

Из обзора литературы следует, что электроосаждение сплава медь-олово является актуальной темой, которой было посвящено множество исследовательских работ. Разработано большое количество электролитов, позволяющих осаждать бронзу, однако для большинства из них характерны такие недостатки как нестабильность раствора, трудности с поддержанием состава электролита, высокая токсичность компонентов или же узкий рабочий диапазон плотностей тока.

Современные исследования в областях физико-химического и электрохимического изучения комплексных соединений показали, что оксиэтилиденфосфовая кислота (ОЭДФ) и нитрилотриметилфосфовая кислота (НТФ) способны формировать прочные комплексы со многими металлами, а также являются доступными и малотоксичными реактивами. На основе фосфоновых кислот разработаны электролиты меднения, которые позволяют осаждать качественные мелкокристаллические покрытия. Благодаря своим технологическим характеристикам данные электролиты нашли применение в промышленности.

В литературе также встречаются сведения о разработке электролитов бронзирования на основе фосфоновых кислот, однако данные электролиты имеют нестабильный, сложный состав и включают в себя дополнительные лиганды и органические выравнивающие добавки, в отсутствии которых наблюдается резкое изменение состава покрытий даже при незначительном изменении плотности тока и длительной проработке.

Известно, что фосфоновые кислоты применяют в качестве ингибиторов коррозии черных и цветных металлов. Данное явление объясняется образованием на поверхности подложки плотных фосфатсодержащих гидратированных оксидных пленок, образующихся как с металлом подложки, так и с катионами металлов, предварительно введенных в раствор.

В целом, исходя из анализа литературных данных, можно сделать вывод о целесообразности разработки и более глубокого исследования электролитов на

основе фосфоновых кислот для осаждения сплава медь-олово заданного состава в широком диапазоне плотностей тока.

Глава 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Приготовление рабочих растворов

Для приготовления электролитов бронзирования в лабораторных условиях использовали реактивы квалификации «ХЧ», «ЧДА» и дистиллированную воду.

Навеску лиганда (НТФ или ОЭДФ) растворяли в небольшом объеме дистиллированной воды (50 г на 100 мл воды). рН полученного раствора доводили до значения 9,5...10 при помощи насыщенного раствора гидроксида калия. В раствор лиганда медленно приливали предварительно растворенную в воде навеску пятиводного сульфата меди, после чего доводили рН раствора до 10. Далее в раствор комплекса меди добавляли навеску метастанната натрия. После полного растворения соли метаоловянной кислоты рН раствора доводили до рабочего значения и доводили объём раствора до расчетного дистиллированной водой.

2.2. Определение кислотности электролитов

Кислотность электролитов определяли с помощью поверенного рН-метра «Анион 4100».

2.3. Подготовка поверхности образцов

Для нанесения покрытий использовались образцы из углеродистой стали 08пс. Непосредственно перед проведением эксперимента стальной образец обезжиривали венской известью и активировали в 10%-ном растворе серной кислоты. После каждой операции подготовки поверхности образец промывали дистиллированной водой.

2.4. Методика тестирования электролита в угловой ячейке Хулла

Угловая ячейка Хулла (Рисунок 14) использовалась в качестве наиболее быстрого способа определения зависимости качества покрытий от катодной плотности тока. Данный способ позволяет определить качество покрытий в широком диапазоне плотностей тока. Для того чтобы определить, каким плотностям тока соответствует тот или иной участок поверхности катода, использовалась специальная шкала для ячейки Хулла (Рисунок 15). Чтобы правильно трактовать данные следует учитывать токовую нагрузку.

В ходе исследований на ячейку с помощью источника постоянного тока АКПП-1122 подавался рабочий ток равный 0,5 А и 1 А, в результате чего удавалось оценить качество бронзовых покрытий в диапазоне плотностей тока 0,1...2,5 А/дм² и 0,1...5 А/дм² соответственно. Время осаждения составляло 15 мин при температуре 55...60°С и перемешивании сжатым воздухом. Для поддержания заданной температуры процесса осаждения сплава ячейка погружалась в термостат ЛБ-13. В качестве анода использовалась никелевая пластина марки Н0, в качестве катода - стальная пластина марки 08пс размером 100 × 70 мм.

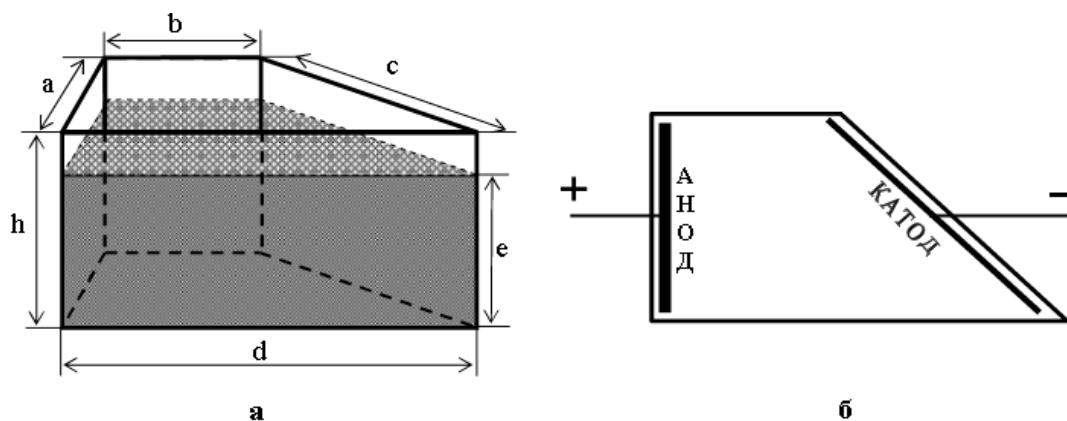


Рисунок 14 – Общий вид ячейки Хулла, а - общая схема; б - вид сверху

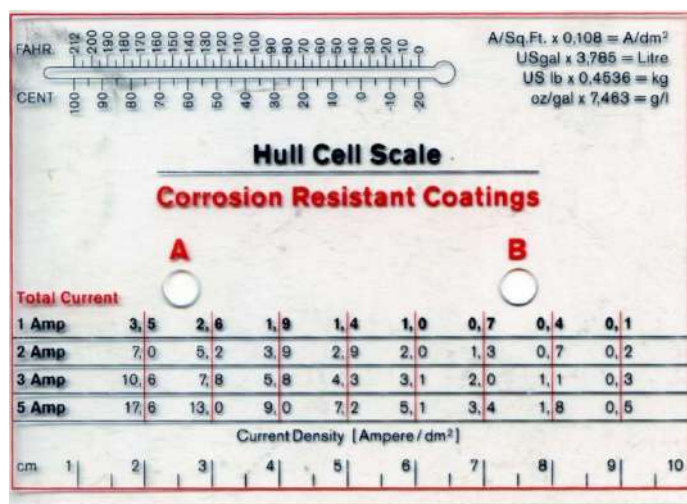


Рисунок 15 – Распределение плотностей тока на катоде ячейки Хулла

Оценка внешнего вида осажденных покрытий проводилась визуально. Если полученный осадок не имел видимых дефектов, то такое покрытие считалось удовлетворительным, а в случае наличия дефектов на поверхности покрытия оценивались как неудовлетворительные.

2.5. Методика определения выхода по току

Выход сплава по току определяли с помощью кулонометрического метода. Состав электролита кулонометра (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 150, H_2SO_4 – 50, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – 5 (мл/л). В качестве катода и анода использовали медь марки М1.

Электролиз проводился в термостатированной ячейке объемом 250 мл при температуре 55...60°C. В процессе осаждения покрытия электролит перемешивался механической мешалкой. В качестве катодов использовались образцы из стали 08пс площадью 0,01 дм², которые взвешивали до и после проведения электролиза на аналитических весах серии GR-200 (A&D) с точностью до 0,1 мг. В качестве анода использовали пластины из никеля марки Н0.

Выход по току (%) сплава Cu-Sn рассчитывали по формуле:

$$\text{ВТ} = \frac{\Delta m_{\text{спл}} \cdot q_{\text{Cu}}}{\Delta m_{\text{кул}} \cdot q_{\text{спл}}} \cdot 100, \quad (8)$$

где $\Delta m_{\text{спл}}$ – масса сплава, выделившегося на катоде, г;

$\Delta m_{\text{кул}}$ – привес массы на медном катоде кулонометра, г;

$q_{\text{спл}}$, q_{Cu} – электрохимические эквиваленты сплава и меди соответственно, (г/А·ч).

$$q_{\text{спл}} = \frac{q_{\text{Sn}} \cdot q_{\text{Cu}}}{q_{\text{Cu}} \cdot N_{\text{Sn}} + q_{\text{Sn}} \cdot N_{\text{Cu}}}, \quad (9)$$

где N_{Sn} , N_{Cu} – массовые доли олова и меди соответственно в сплаве.

2.6. Анализ химического состава покрытий и растворов

Химический состав бронзового покрытия и растворов исследовали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на энергодисперсионном спектрометре EDX-7000 (Shimadzu).

Для определения концентрации ионов меди и олова в электролите сравнивали спектры исследуемого образца со спектрами стандартных образцов с известной концентрацией компонентов.

Для трактовки полученных результатов использовали градуировочные графики. Для построения калибровочного графика готовили две серии растворов сравнения для меди (1, 3, 5, 7, 9 г/л) и олова (0,5, 1, 1,5, 2, 4, 6 г/л). По полученным данным строили калибровочные графики, откладывая по оси абсцисс задан-

ное значение концентрации металла в пробе раствора сравнения (ppm), а по оси ординат – соответствующие значения измеренных интенсивностей излучения (имп/с/мкА). Измерение интенсивности излучения отобранной из исследуемого раствора аликвоты проводили в пластиковых кюветах для жидкостей с майларовой плёнкой.

2.7. Поляризационные измерения

Поляризационные измерения осуществляли в термостатированной ячейке объемом 150 мл при помощи потенциостата ИРС-РгоМФ.

Снятие *катодных* и *анодных* поляризационных кривых проводили в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки 2 мВ/с. При снятии *катодных* кривых в качестве рабочих электродов использовали пластины площадью 1 см² из стали (08пс), меди (М1), олова (О1), а в качестве вспомогательного электрода использовали никелевые пластины (Н0).

При снятии *анодных* поляризационных кривых в качестве рабочих электродов были использованы пластины из меди, олова, бронзы (~10% олова) и никеля, а в качестве вспомогательного электрода применяли пластины из углеродистой стали марки 08пс. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М1 ($E_{(t=25^{\circ}\text{C})}=0,222$ В (С.В.Э.); $E_{(t=55^{\circ}\text{C})}=0,200$ В (С.В.Э.)).

Для исследования наличия замедленных стадий массопереноса применяли вращающиеся дисковые электроды марки ЕМ-04 и ВЭД-06. В качестве рабочего электрода использовался платиновый стержень диаметром 1мм, вмонтированный в изолирующую оболочку. Предварительно на платину наносили покрытие соответствующим металлом или сплавом толщиной 10 мкм. В качестве противоиэлектрода использовали платиновый электрод.

Оболочка вместе с платиновым электродом приводилась во вращение электромотором, вращение происходило вокруг вертикальной оси, проходящей строго через центр электрода. Дисковый электрод поляризовался от внешнего источника тока через скользящий токоподвод.

В исследуемом растворе кривые снимали в потенциодинамическом режиме при скорости вращения дискового электрода 100, 500, 850, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 об/мин и скорости развертки 2 мВ/с.

Для разложения суммарных поляризационных кривых на парциальные кривые проводили осаждение бронзовых покрытий в потенциостатическом режиме при разных значениях катодной плотности тока. Процесс осаждения проводили на потенциостате IPC-ProMF, пропущенное количество электричества для всех образцов было фиксированным и составляло 15 Кл. Электролиз вели в термостатированной ячейке объемом 150 мл, в качестве катода использовали образцы из стали 08пс с размером рабочей поверхности 1 см^2 , которые взвешивали до и после проведения электролиза для определения привеса массы. Затем определяли химический состав полученных покрытий и рассчитывали выход по току. Расчет выхода по току проводили по следующей формуле:

$$\text{ВТ} = \frac{\Delta m}{Q \cdot q_{\text{спл}}} \cdot 100, \quad (10)$$

где Δm – масса осажденного покрытия; Q – количество пропущенного электричества; $q_{\text{спл}}$ – электрохимические эквиваленты сплава (п.2.5).

2.8. Исследование электродных реакций методом импедансной спектроскопии

Для проведения импедансометрических исследований использовали потенциостатический комплекс IPC-Pro MF с блоком FRA-2. Частотные зависимости импеданса измеряли в потенциостатическом режиме при потенциалах открытой цепи с наложением гармонического сигнала амплитудой 10мВ в частотном диапазоне 0,13 Гц – 20 кГц.

Эксперимент проводили в трёхэлектродной электрохимической ячейке объемом 250 мл. В качестве рабочего электрода использовали образцы из углеродистой стали марки 08пс с односторонней рабочей поверхностью 1 см^2 . Непосредственно перед проведением эксперимента стальной образец шлифовали абразивной бумагой Р-1500 и полировали пастой ГОИ, после чего обезжировали венской известью и активировали в 5%-ном растворе серной кислоты. После каждой опе-

рации подготовки поверхности образец промывали дистиллированной водой. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод. Носик капилляра Луггина располагали вблизи поверхности рабочего электрода, стараясь сохранять одинаковое расстояние до электрода во всех экспериментах. Вспомогательным электродом служил платиновый анод площадью 3 см².

Эксперименты выполнялись при температуре растворов 20 и 55°C. Измерения проводились без перемешивания раствора, а также при механическом перемешивании с частотой вращения мешалки 700 об/мин.

Обработку полученных спектров импеданса и моделирование эквивалентных схем, адекватно отражающих экспериментальные зависимости, выполняли при помощи программ ZMonitor и DSC. Для одинаковых условий импедансные спектры повторяли не менее двух раз на свежеполированных образцах.

Для определения параметров процесса использовалась ступенчатая эквивалентная схема (Рисунок 16). Согласно литературным данным выбранная схема с достаточно высокой точностью может описывать протекание последовательных взаимообусловленных процессов, протекающих на границе проводников первого и второго рода [74, 78]. В лестничной схеме каждая пара элементов (R_n/CPE_n) соответствует протеканию определенной стадии. Если какая-либо из стадий отсутствовала, то соответствующая ей пара элементов исключалась из математической модели.

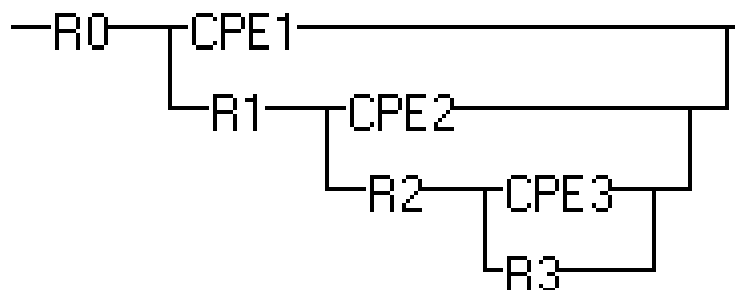


Рисунок 16 – Ступенчатая эквивалентная схема
 $R_0 \dots 3$ – резистор, $CPE_1 \dots 3$ – элемент постоянной фазы

Схема включает в себя: R_0 – сопротивление слоя электролита между рабочим электродом и электродом сравнения, R_1/CPE_1 – пара элементов, описываю-

щих стадию переноса заряда к внутренней стороне плотного слоя Гельмгольца ($R1$ – сопротивление переноса заряда, $CPE1$ – емкость двойного электрического слоя), $R2/CPE2$ – пара элементов, описывающих стадию накопления на поверхности электрода заряженных промежуточных продуктов ($CPE2$ – адсорбционная емкость). Использование для этих элементов отрицательных номиналов позволяет описывать поведение системы при появлении на годографах псевдоиндуктивных петель. Элементы $R3/CPE3$ используются для описания низкочастотной части годографов при появлении второй дуги, что отвечает стадии формирования пленки на поверхности электрода.

2.9. Оценка условной константы устойчивости комплексов

Оценка условной константы устойчивости комплексов, образующихся в щелочных растворах бронзирования с разным рН (11, 12, 13), была произведена на основе анализа результатов спектрофотометрии. Использовали метод молярных отношений, измерения проводили на спектрофотометрах СФ-2000 и СФ-104. В ходе работы исследовались растворы с разным соотношением металл/лиганд в диапазоне длин волн 190...1100 нм. В зависимости от изменения соотношения концентраций происходит изменение оптической плотности за счет комплексообразования.

На основании полученных данных в программе Microsoft Excel производили построение накопительных кривых (зависимость A от C_R/C_M при постоянной концентрации C_M). По полученным графикам проводили построение полиномы второго порядка, так как математическая модель наиболее четко показывает зависимость, сглаживая возможные погрешности измерений. По уравнению полиномы определяли предельное ($A_{\text{предел}}$) и реальное ($A_{\text{реал}}$) значение оптической плотности исследуемого раствора для различных длин волн (λ). Реальное значение оптической плотности определяли из расчета, что НТФ как полидентатный лиганд в процессе комплексообразования сразу насыщает координационную сферу иона металла, что приводит к образованию хелатов состава 1 : 1. Затем проводили серию расчетов [87]:

1. Определение степени диссоциации электролита

$$\alpha = \frac{A_{\text{пред}} - A_{\text{реал}}}{A_{\text{реал}}}, \quad (11)$$

где α - степень диссоциации электролита, $A_{\text{предел}}$ – предельное значение оптической плотности электролита, $A_{\text{реал}}$ – реальное значение оптической плотности электролита;

2. Определение константы диссоциации электролита

$$K_{\text{дис}} = \frac{c \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)}, \quad (12)$$

где $K_{\text{дис}}$ – константа диссоциации электролита, c – концентрация металла (лиганда) в электролите;

3. Определение условной константы устойчивости

$$\beta_{\text{усл}} = \frac{1}{K_{\text{дис}}}, \quad (13)$$

где $\beta_{\text{усл}}$ – условная константа устойчивости, $K_{\text{дис}}$ - константа диссоциации электролита.

По завершению данных расчетов получали значение условной константы устойчивости $\lg(\beta_{\text{усл}})$, в котором не учитывалась реакция гидролиза металлов. Для ее учета необходимо к $\lg(\beta_{\text{усл}})$ прибавить коэффициент побочной реакции гидролиза α [83]. Для проверки сходимости результатов весь процесс по определению условной константы устойчивости проводился 4 раза.

2.10. Определение толщины пленок, формирующихся на поверхности катода, методом эллипсометрии

Толщина пленок определялась эллипсометрическим методом с помощью эллипсометра SENreaseach 4.0 фирмы SENTECH с быстродействующим монохроматором.

Толщину формирующейся пленки определяли на стальных образцах марки 08пс. Предварительно стальной образец шлифовали абразивной бумагой Р-2000 и полировали пастой ГОИ. Непосредственно перед проведением эксперимента образец обезжиривали венской известью и активировали в 5%-ном растворе серной кислоты. Затем образец погружали на 15 минут в исследуемый раствор, содержащий нитрилотриметилфосфоновую кислоту и ионы металлов разной концентра-

ции, после чего образец промывали дистиллированной водой, высушивали и проводили измерение толщины. В качестве сравнения использовали аналогично подготовленный образец, который не погружали в исследуемые растворы.

Измерения *in situ* проводили в жидкостной ячейке (Рисунок 17). Жидкостная ячейка устанавливалась на предметный столик эллипсометра так, чтобы световой луч беспрепятственно проходил через окошки с обеих сторон. Затем в ячейку помещали предварительно подготовленный образец, после чего в ячейку заливали исследуемый раствор. Далее проводили серию измерений толщины формирующейся пленки с интервалом 2 минуты.



Рисунок 17 – Жидкостная ячейка

Измеряли значения эллипсометрических параметров Ψ и Δ от длины волны в спектральном диапазоне от 240 до 1000 нм при угле гониометра 70° . Для расчетов использовали модель, параметры которой (толщина d , показатель преломления n_2) по измеренным значениям Ψ и Δ (т.н. называемая обратная задача эллипсометрии) рассчитывала компьютерная программа прибора в соответствии с подобранной математической моделью. Вычисленный результат считался действительным, если результат параметров физической модели соответствовал математической модели и не выходил за границы установленных погрешностей [84...86].

2.11. Определение коэффициента преломления света в растворах

Для определения толщины пленок методом эллипсометрии в жидкостной ячейке необходимы значения коэффициентов преломления света в исследуемых растворах. Для измерения показателя преломления света был использован Рефрактометр ИРФ-22 (Рисунок 18).

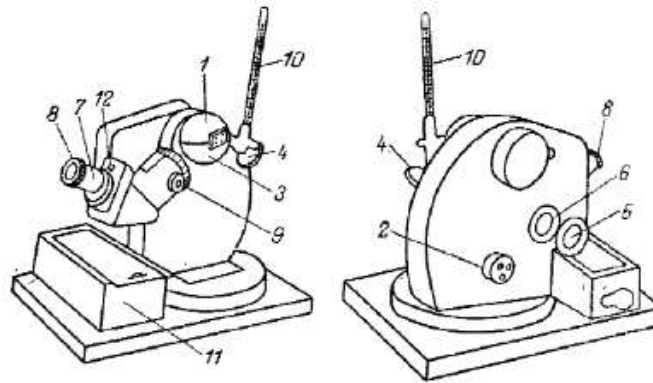


Рисунок 18. Общий вид рефрактометра ИРФ-22:

1 – верхнее полушарие измерительной головки; 2,9 – маховички; 3 – нижнее полушарие измерительной головки; 4 – осветительное зеркало; 5 – зеркало для освещения шкалы; 6 – окошко; 7 – зрительная труба; 8 – окуляр; 10 – термометр; 11 – ящичек; 12 – гнездо для ключа

Для измерения коэффициента преломления света на поверхность измерительной призмы, расположенной в измерительной головке, шприцом наносилась исследуемая жидкость, после чего измерительная головка закрывалась. Исследуемая жидкость наносилась в таком объеме, чтобы заполнить зазор между зеркальной и измерительной призмами, излишки раствора вытекали через специальный желобок в измерительной головке. Следующим этапом в определении коэффициента преломления света в жидкости являлась настройка осветительного зеркала таким образом, чтобы отраженный свет был направлен на окно измерительной головки. С помощью большого маховика фиксировалась граница света и тени, а затем совмещалась граница раздела с перекрестием сетки. В случае нечеткости изображения границы резкость наводили окуляром [87].

2.12. Определение состава пленки, формирующейся на поверхности катода

Рентгенофотоэлектронные спектры поверхностных слоев регистрировали с помощью спектрометра OMICRON ESCA+. Рабочее давление в камере поддерживалось не выше $8 \cdot 10^{-10}$ бар. Источником рентгеновского излучения служил

алюминиевый анод (энергия излучения 1486.6 эВ и мощность 300 Вт), энергия пропускания анализатора была порядка 20 эВ.

Сканируя весь диапазон энергий от нуля до максимальной энергии источника излучения, получали обзорный спектр, в котором представлены все элементы исследуемого образца. В дальнейшем выбирали самые интенсивные линии интересующих элементов и рассчитывали относительное содержание элементов в образце путем определения интегральной интенсивности спектров, с учётом коэффициентов чувствительности [88].

Разложение спектров на составляющие проводили в программе UNIFIT 2009 после вычитания фона, определённого по методу Ширли [89]. Положение пика определяли с точностью ± 0.1 эВ. Соотношения элементов вычисляли, используя интегральные интенсивности под пиками с учётом сечений фотоионизации σ соответствующих электронных оболочек [90], с введёнными поправками, которые получены при анализе соединений с известной стехиометрией. Интегральные интенсивности пиков РФЭ-спектров были определены в программе Unifit.

Образцы для исследований методом РФЭС представляли собой медные (М0) и стальные (08пс) пластины размером 10×15 мм. Образцы погружали в исследуемый электролит и выдерживали 20 минут. После образцы тщательно промывали дистиллированной водой, отмывали в ультразвуковой ванне и переносили в камеру предварительной откачки спектрометра.

2.13. Определение микротвердости покрытий

Измерение микротвердости проводили на микротвердомере DuraScan 70 фирмы emcotest. При измерении микротвердости полученных бронзовых покрытий в качестве индентора использовалась алмазная пирамидка Виккерса – правильная четырехгранная алмазная пирамида с углом при вершине 136° [91].

Значение микротвердости по Виккерсу рассчитывается следующим отношением:

$$HV = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2}, \quad (14)$$

где P – величина нагрузки в кг; d – среднее арифметическое длины обеих диагоналей отпечатка после снятия нагрузки в мм; α – угол при вершине между противоположными гранями пирамиды, равный 136° .

При измерении микротвердости бронзовых покрытий величина нагрузки составляла 0,1 кгс, продолжительность выдержки под нагрузкой 10 секунд.

2.14. Оценка адгезии покрытий

Прочность сцепления бронзовых покрытий с толщиной 10 мкм со стальной подложкой определялась методом нанесения сетки царапин (метод рисок) [92].

На поверхность покрытия острием наносили сетку из 3...5 параллельных рисок, расстояние между рисками составляло 2...3 мм. При нанесении сетки царапин острие доходило до основного металла, а угол острия к поверхности составлял 30° . Адгезия считалась хорошей, если в результате проведения испытания не наблюдалось полного или частичного отслоения покрытия от подложки.

2.15. Определение фазового состава покрытий

Определение фазового состава бронзовых покрытий проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ARL EQUINOX 100 фирмы Termo Scientific. Бронзу осаждали на анодированный титан, что позволяло отделить покрытие от подложки для дальнейшего исследования. Покрытие тщательно перетирали в агатовой ступке до порошкообразного состояния с дисперсностью $\sim 1...5$ мкм. Время съемки дифрактограммы образца составляло 15 минут.

В результате анализа были получены дифрактограммы, из которых были определены углы дифракции (2θ), при которых наблюдаются максимумы интерференции. Зная угол отражения рентгеновского луча, по формуле Вульфа-Брегга можно рассчитать межплоскостное расстояние в кристалле:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (15)$$

где d – межплоскостное расстояние, θ – угол скольжения, λ – длина волны, n – порядок дифракционного максимума.

Полученные дифрактограммы позволяют определить параметры элементарной ячейки кристаллов. Элементарную ячейку можно описать несколькими параметрами, количество которых зависит от сингонии. Из справочных данных из-

вестно, что для бронзы в основном характерна кубическая сингония, для описания которой необходим только один параметр. Для расчета параметра элементарной ячейки использовали следующее уравнение:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}, \quad (16)$$

где h, k, l – индексы Миллера (индексы отражающих плоскостей кристалла), a – значение длины ребра ячейки, d_{hkl} – межплоскостное расстояние.

Данное уравнение также можно записать следующим образом:

$$Q_{hkl} = AN, \quad (17)$$

где $Q_{hkl} = \frac{10000}{d^2}$, $A = \frac{10000}{a^2}$ – определяемый параметр индицирования, N – сумма квадратов трех простых целых чисел ($h^2+k^2+l^2$).

В приведенном уравнении неизвестным являлся параметр элементарной ячейки, а h, k, l – целочисленные значения, индивидуальные для каждого межплоскостного расстояния.

Для того чтобы определить A в уравнение подставляли все возможные значения N , которые образуют ряд, соответствующий ($h^2+k^2+l^2$): 1, 2, 3, 4, 5 и т.д. Начинали с минимального значения индексов Миллера (hkl) равного (001) и вычисляли A . В случае правильного значения для первой линии рассчитывали другие возможные значения $Q_{расч}$ и сравнивали с экспериментальными величинами. Если значения не совпадали, то расчеты повторяли с более сложными значениями индексов Миллера. Критерием правильности нахождения индексов Миллера и параметров элементарной ячейки являлось хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных значений d_{hkl} [93].

2.16. Морфология поверхности покрытий

Морфологию поверхности осажденных бронзовых покрытий толщиной 15 мкм исследовали с помощью инвертированного металлографического микроскопа ICX 41M (SIAMS) по методу светлого поля. Микрофотографии размером 125×150 мкм были получены с помощью объектива Soptor 100×/0,9 ВD DIC. Для увеличения глубины резкости рельефного изображения использовали апертурную диафрагму.

2.17. Определение шероховатости покрытий

Для измерения шероховатости поверхности осажденных покрытий использовали оптический 3D-профилометр Superview W1 (CHOTEST TECH INC). На стальную подложку (08пс) наносили бронзовое покрытие толщиной ~15 мкм. Ввиду значительной шероховатости исходной прокатной стали (максимальная высота неровности Rz 6,2 мкм, Ra 1,25 мкм) перед нанесением покрытий поверхность образца подвергали механическому шлифованию до значения шероховатости Ra ~0,21 мкм, Rz ~1,4 мкм (соответствует 9 классу шероховатости). Измерение параметров шероховатости проводили в соответствии с ГОСТ Р ИСО 4287-2014 на базовой линии длиной 0,8 мм с помощью объектива Nikon CF Plan 50×/0,55 DI EPI. Для проверки сходимости результатов измерения проводили не менее пяти раз.

Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

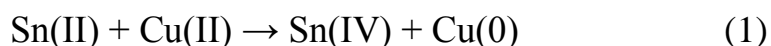
3.1. Изучение влияния состава электролита на состав сплав Cu-Sn

Для определения состава электролита, обеспечивающего электроосаждение сплава медь-олово, исследовалось влияние таких факторов как pH раствора, концентрация лиганда и соотношение концентраций Cu:Sn в электролите. Олово в электролит вводили в виде солей двухвалентного (SnSO_4) и четырехвалентного ($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) олова, медь в виде сульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). В качестве лиганда использовали оксиэтилидендифосфоновую кислоту (ОЭДФ) и нитрилотриметиленфосфоновую кислоту (НТФ).

В РХТУ им. Д.И. Менделеева ранее был разработан щелочной бесцианидный электролит меднения, позволяющий получать качественные покрытия при соотношении концентрации лиганда к концентрации металлу 8:1 соответственно [61]. В связи с чем на начальном этапе подбора состава электролита придерживались аналогичного соотношения. Концентрация лиганда (НТФ или ОЭДФ) составляла 1М, а суммарная концентрация металлов (Cu, Sn) составляла 0,125М.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что из исследуемых электролитов вне зависимости от температуры электролита в отсутствии перемешивания осаждаемые покрытия при плотности тока выше 0,25 А/дм² были темными, мажущимися, шероховатыми и имели плохую адгезию с подложкой, что, вероятно, связано с диффузионными ограничениями вследствие низкой концентрацией ионов металла в электролите. В связи с чем все дальнейшие исследования проводили в условиях перемешивания, которое осуществляли с помощью механической мешалки.

Электролиты на основе ОЭДФ с использованием двухвалентного олова в данном исследовании не изучались из-за их неустойчивости вследствие протекания реакции перехода олова в четырехвалентное состояние и восстановления меди:



Применение четырехвалентных ионов олова предотвращает протекание данной реакции, однако содержание олова в покрытиях, получаемых из таких электролитов, не превышало 4% при всех исследованных условиях осаждения (Рисунок 19). При более высоких плотностях тока содержание олова в покрытии составляло 15% и более, однако такие покрытия были темными, мажущимися, шероховатыми и имели плохое сцепление с основой.

Повышение концентрации ионов олова в электролите до 0,6М позволило незначительно повысить содержание олова в покрытии, так при плотности тока 1 А/дм² осажденное покрытие содержало 5% олова. При более высоких плотностях тока покрытия удовлетворительного качества получать не удавалось, они были темными мажущимися и имели плохую адгезию к основе.

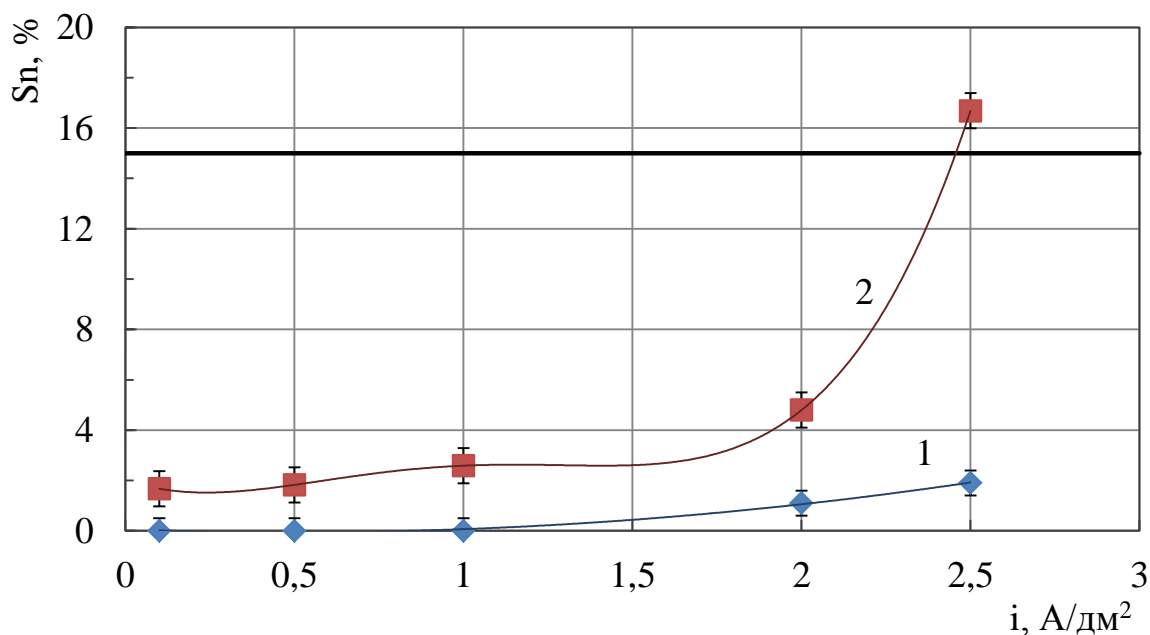


Рисунок 19 – Зависимость содержания олова в покрытии от плотности тока при осаждении из электролита: 1М ОЭДФ, 0,095М Cu(II), 0,03М Sn(IV)
 1 – pH 11
 2 – pH 13
 t 55⁰C, перемешивание

Таким образом, экспериментально было установлено, что в исследованных условиях оксиэтилидендифосфоновая кислота не является лигандом, обеспечивающим хорошее качество покрытия, и ее использование в электролитах бронзирования сопряжено с существенными затруднениями. Вероятно, это может быть связано с тем, что ОЭДФ формирует недостаточно прочные комплексы с ионами

меди, вследствие чего разряд ионов меди протекает со значительно большей скоростью, нежели разряд ионов олова.

Электролиты на основе НТФ с использованием ионов двухвалентного олова позволяли получать желтые бронзовые покрытия, однако наблюдалась сильновыраженная зависимость состава получаемых покрытий от катодной плотности тока. Так из электролита, содержащего 1М НТФ, 0,11М Cu(II) и 0,015М Sn(II), покрытия требуемого состава (8...14% Sn) получали в узком диапазоне плотностей тока (0,5...1 А/дм²) (Рисунок 20, кр.1).

Стоит отметить, что основным недостатком электролита являлся узкий рабочий диапазон pH, составляющий 9...9,5. Столь узкий диапазон обусловлен тем, что при pH ниже 9 осаждаемые покрытия содержали только медь, а при pH выше 9,5 наблюдалось протекание реакции (1).

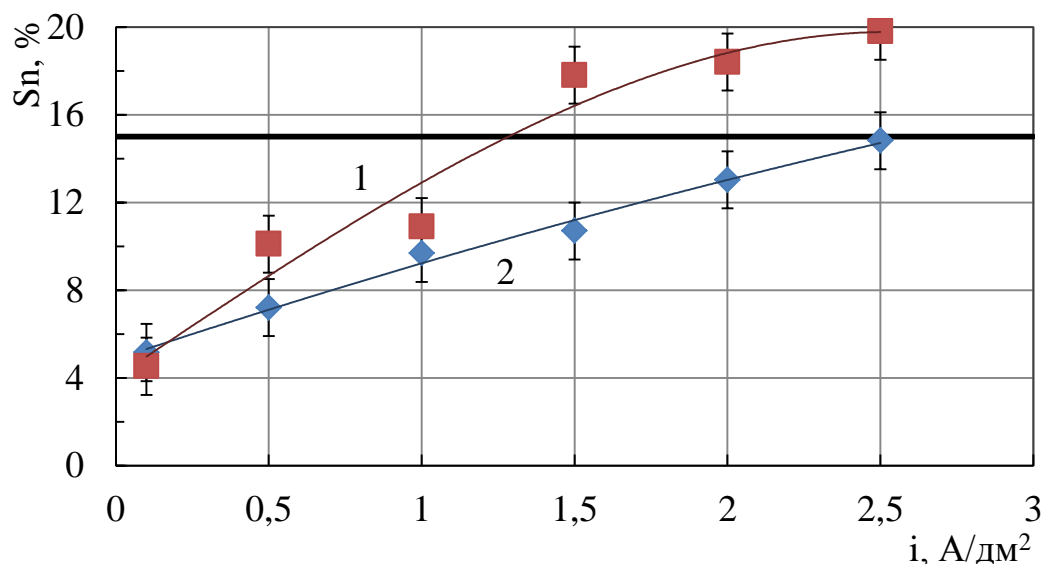


Рисунок 20 – Зависимость содержания олова в покрытии от плотности тока при осаждении из электролита: 1М НТФ, 0,11М Cu(II), 0,015М Sn
 1 – Sn(II), pH 9,5
 2 – Sn(IV), pH 11
 t 55⁰С, перемешивание

Применение солей четырехвалентного олова в электролитах на основе нитротриметилфосфоновой кислоты также позволяли получать бронзовые покрытия с содержанием олова 8...14% (Рисунок 20, кр.2), при этом электролит был более стабилен ввиду отсутствия возможности протекания реакции (1). Также сле-

дует отметить более широкий диапазон плотностей тока, в котором удавалось получить покрытия требуемого качества и состава.

Таким образом, для дальнейших исследований были выбраны электролиты на основе нитрилотриметилфосфоновой кислоты и соединений олова (IV). Составы исследованных электролитов приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Составы исследуемых электролитов

НТФ, М	Cu (II), М	Sn(IV), М	pH
1/ 0,5/ 0,25	0,11	0,015	10÷13
	0,095	0,03	10÷13
	0,08	0,045	10÷13

При снижении концентрации лиганда в электролите до 0,5М наблюдалось расширение диапазона рабочих плотностей тока, обеспечивающего возможность получения покрытий с содержанием олова от 5 до 15% (Рисунок 21, кр.2). Понижение концентрации НТФ в электролите до 0,25М приводило к осаждению покрытий, содержащих не более 2...3% олова (Рисунок 21 кр.3).

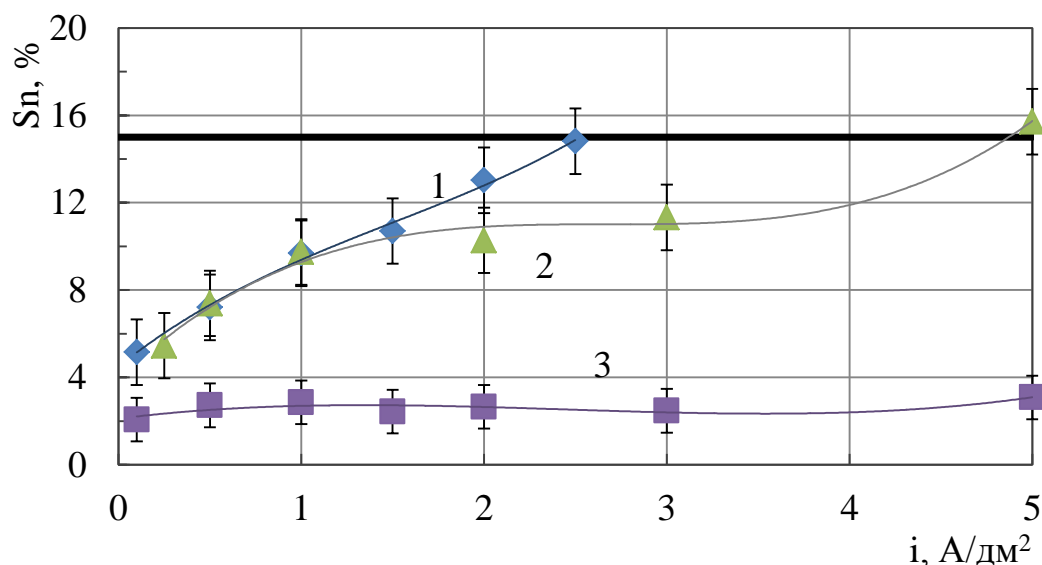


Рисунок 21 – Зависимость содержания олова в покрытии от катодной плотности тока при осаждении из электролита: НТФ, 0,11М Cu(II), 0,015М Sn(IV)

1 – 1М НТФ, 2 – 0,5М НТФ, 3 – 0,25М НТФ

pH 11, t 55⁰C, перемешивание

Увеличение концентрации олова в электролите, содержащем 1М НТФ, приводило к снижению верхней границы диапазона плотностей тока до 1 А/дм² (Ри-

сунок 22, кр.1). При увеличении концентрации ионов олова в электролите, содержащем 0,5М НТФ наблюдалось снижение верхней границы диапазона плотностей тока до 1,5 А/дм², в котором можно было получить желтые бронзовые покрытия, содержащие до 15% олова (Рисунок 22, кр.2). В области низких плотностей тока происходило увеличение содержания олова в покрытии до 8...10%. Увеличение концентрации ионов олова в электролите, содержащем 0,25М нитрилотриметилфосфоновой кислоты, увеличивало содержание олова в покрытии (Рисунок 22, кр.3), однако ухудшалось качество полученных покрытий – вместо золотистых осаждались покрытия темно-фиолетового цвета.

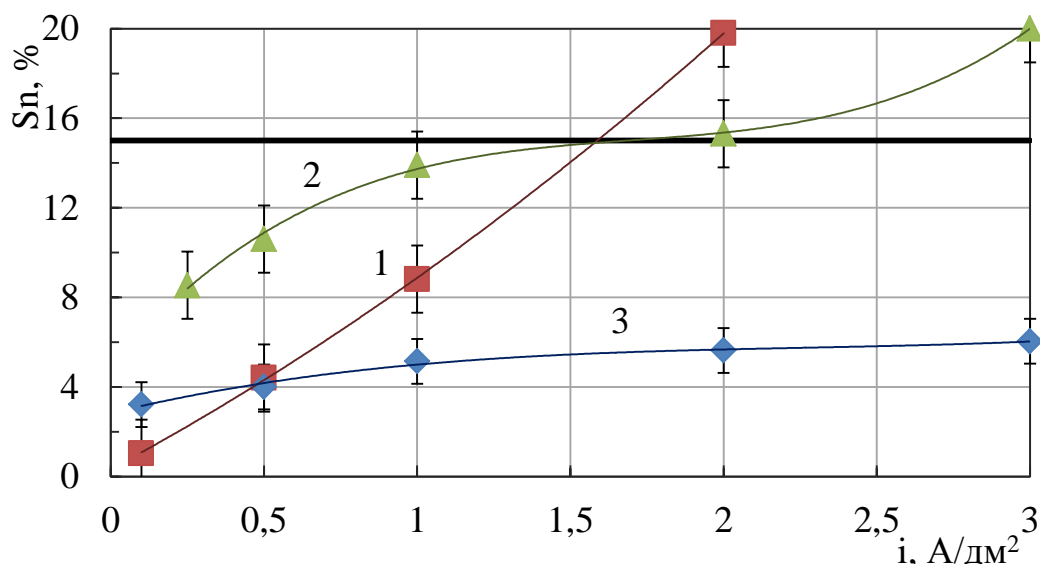


Рисунок 22 – Зависимость содержания олова в покрытии от катодной плотности тока при осаждении из электролита: НТФ, 0,08М Cu(II), 0,045М Sn(IV)
1 – 1М НТФ, 2 – 0,5М НТФ, 3 – 0,25М НТФ
рН11, t 55⁰С, перемешивание

На основании результатов, полученных в ходе исследования влияния состава электролита на качество и состав осажденных покрытий, было принято решение отказаться от дальнейшего исследования электролитов с концентрацией лиганда 1М и 0,25М. Для отказа от концентрации 0,25М НТФ причиной послужило недостаточно высокое содержание олова в покрытиях и их низкое качество. Из электролитов с концентрацией нитрилотриметилфосфоновой кислоты 1М удавалось получить желтые бронзовые покрытия требуемого состава в очень узком диапазоне плотностей тока. Кроме того, НТФ является шестиосновной кислотой, что требует значительного количества щелочи для ее нейтрализации и доведения

pH электролита до рабочих значений. Таким образом, для дальнейших исследований были выбраны электролиты, содержащие 0,5М НТФ, при суммарной концентрации металлов 0,125М. Выбор суммарной концентрации металла обоснован тем, что с увеличением концентрации сужался диапазон рабочих плотностей тока, а осажденные покрытия имели фиолетовый цвет и со временем растрескивались.

Из результатов, полученных при изучении влияния pH электролита на состав покрытий, видно, что с увеличением pH с 10 до 11 наблюдается рост содержания олова в составе покрытия (Рисунок 23, кр.1, 2). Вероятно, это может быть связано с тем, что при pH 10 нитрилотриметилфосфоновая кислота формирует недостаточно прочные комплексы с ионами меди, в результате чего скорость разряда меди несколько больше скорости разряда олова. Согласно литературным данным [58] при $\text{pH} \geq 11$ начинают формироваться более прочные комплексы НТФ с ионами меди, ввиду чего, вероятно, скорости разряда ионов меди и олова находятся в соотношении, позволяющем осаждать покрытия с более высоким содержанием олова.

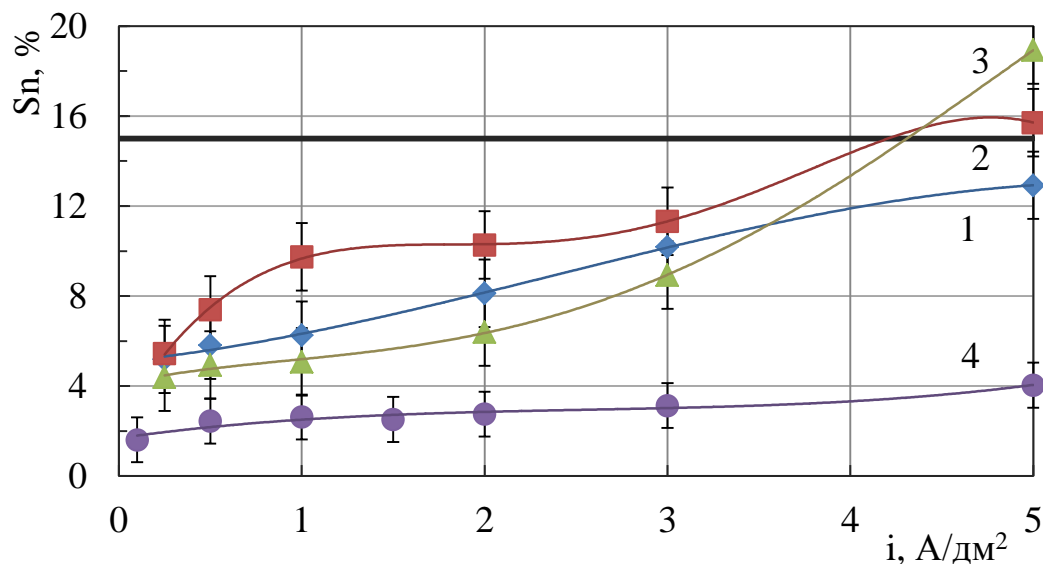


Рисунок 23 – Зависимость содержания олова в покрытии от катодной плотности тока при осаждении из электролита: 0,5М НТФ, 0,11М Cu(II), 0,015М Sn(IV)

1 – pH 10; 2 – pH 11

3 – pH 12; 4 – pH 13

t 55°C, перемешивание

Однако, несмотря на формирование более прочных комплексов ионов меди и НТФ в растворе с ростом pH до 12 (Рисунок 23, кр.3) наблюдается снижение

концентрации олова в покрытии в диапазоне плотностей тока $0,5 \dots 3 \text{ А/дм}^2$. Такая зависимость может быть связана с тем, что увеличение концентрации щелочи приводит к формированию более прочных гидроксокомплексов олова, в результате чего скорость разряда ионов олова снижается. Следует отметить, что покрытия, осажденные из электролита с рН 12 при плотностях тока выше 3 А/дм^2 были темными, мажущимися, плохо сцепленными со стальной основой. В электролитах с рН 10 и рН 11 качественные покрытия удавалось осаждать при плотностях тока до 4 А/дм^2 .

При исследовании влияния соотношения концентраций меди и олова в электролите на состав осаждаемых покрытий было отмечено, что при увеличении концентрации ионов олова в электролите зависимость состава сплава от плотности тока усиливается (Рисунок 24).

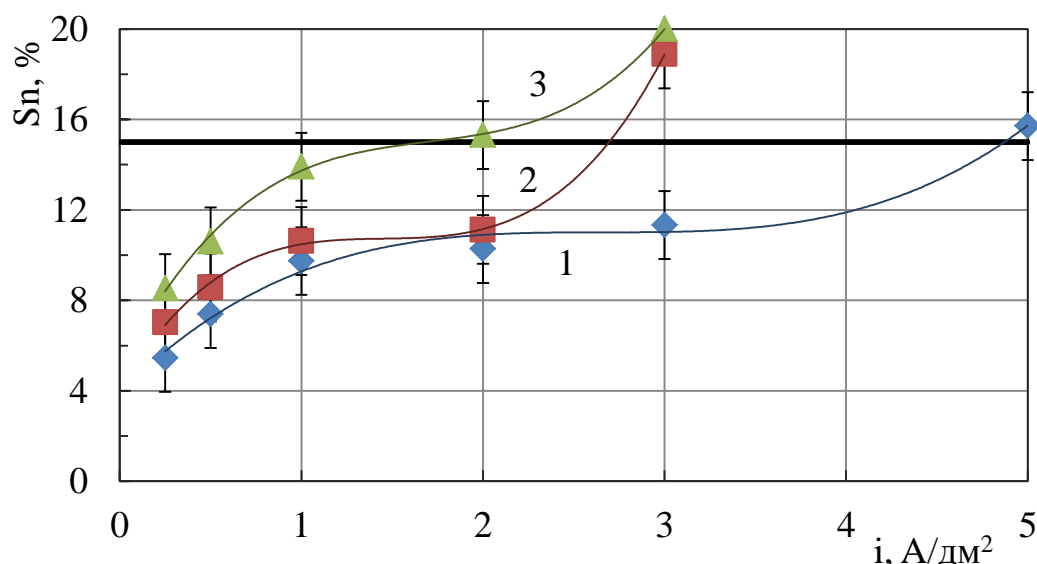


Рисунок 24 – Зависимость состава бронзовых покрытий от плотности тока

1 – $0,5 \text{ М НТФ}$, $0,11 \text{ М Cu(II)}$, $0,015 \text{ М Sn(IV)}$

2 – $0,5 \text{ М НТФ}$, $0,095 \text{ М Cu(II)}$, $0,03 \text{ М Sn(IV)}$

3 – $0,5 \text{ М НТФ}$, $0,08 \text{ М Cu(II)}$, $0,045 \text{ М Sn(IV)}$

рН11, $t 55^{\circ}\text{C}$, перемешивание

Так, для электролитов содержащих $0,015 \text{ М}$ олова (Рисунок 24, кр.1,2), качественные покрытия удавалось осаждать при плотностях тока до 4 А/дм^2 , в то время как в электролите, содержащем $0,03 \dots 0,045 \text{ М}$ олова, не удавалось осадить покрытия хорошего качества при плотностях тока выше 2 А/дм^2 (Рисунок 24, кр.3). Такая зависимость может быть связана с тем, что с увеличением концентрации

ионов олова при фиксированном значении рН изменяется соотношение олова и щелочи, которая выступает в качестве лиганда, в результате чего олово легче разряжается в сплав.

При увеличении концентрации металлов в электролите с сохранением их соотношения удастся получить покрытия, содержащие 8...12% олова, однако такие покрытия были неудовлетворительного качества, а именно хрупкими и не соответствовали цвету желтой бронзы.

Следует отметить, что выход по току сплава в исследуемом интервале концентраций металлов и рН составлял не менее 95%.

3.2. Оценка констант устойчивости комплексов нитрилотриметилфосфоновой кислоты с ионами меди (II) и олова (IV)

Существующие литературные данные по константам устойчивости комплексов меди с НТФ довольно противоречивы, а данные по комплексам НТФ с оловом отсутствуют [57, 58], в связи с чем были проведены исследования по оценке условных констант устойчивости комплексов, формируемых НТФ с ионами меди и олова в щелочной среде (рН 11...13).

Определение прочности комплексов для ионов меди и олова проводили методом оптической спектроскопии, основанной на измерении оптической плотности растворов в широком диапазоне длин волн. Стоит отметить, что аппарат условных констант устойчивости позволяет оценить равновесие комплексообразования в реальных системах, что и представляет наибольший интерес для практики.

3.2.1. Оценка констант устойчивости комплексов нитрилотриметилфосфоновой кислоты с ионами меди (II)

Спектрофотометр СФ-2000 позволяет определять оптическую плотность в диапазоне 190...1000 нм. Для определения рабочего диапазона длин волн, в котором происходит изменение спектров, исследовались следующие растворы:

1. 0,05М НТФ, рН-11;
2. 0,05М НТФ; 0,005М Cu(II), рН-11.

При сопоставлении полученных спектров наблюдается явное отличие спектра для раствора, содержащего медь, от раствора, содержащего только лиганд в УФ и ближнем ИК диапазоне (Рисунок 25). Для комплексов НТФ с медью наиболее приемлемой областью изучения является ближний ИК диапазон. В связи с чем, дальнейшие исследования для комплексов, образующихся в растворах лиганда с медью, проводилось в диапазоне от 700 нм до 1000 нм.

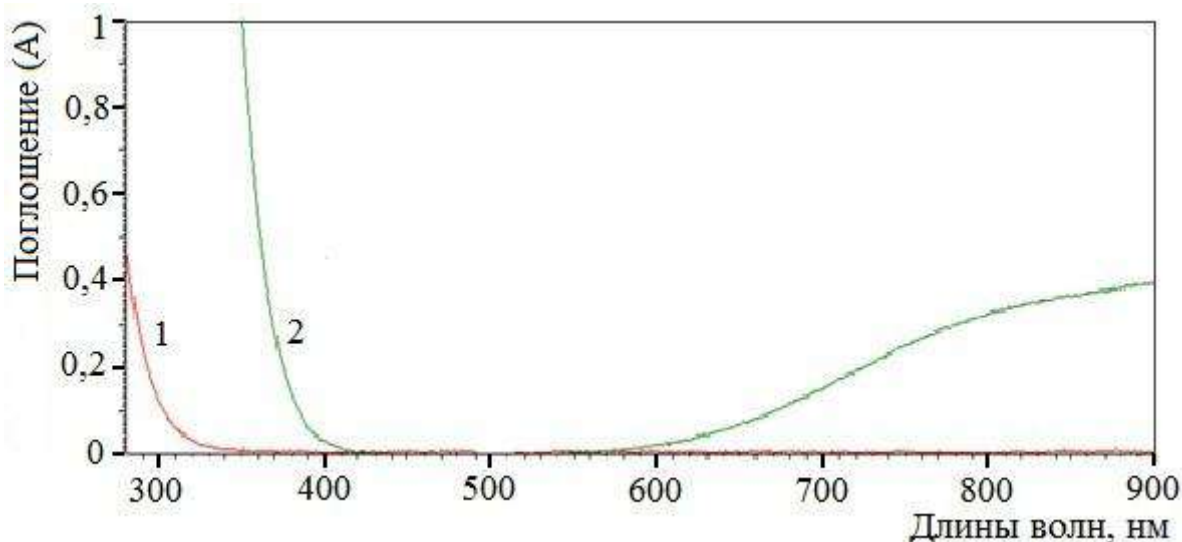


Рисунок 25 – Спектры поглощения растворов

1 - 0,05М НТФ, рН 11

2 - 0,05М НТФ; 0,005М Cu(II), рН 11

Раствор сравнения – водный раствор NaOH (10^{-3} М)

Для определения констант устойчивости использовали метод молярных отношений в спектрофотометрическом варианте. В ходе работы исследовали растворы с разным соотношением концентраций металл/лиганд, где переменной концентрацией является концентрация НТФ, так как медь при концентрации большей, чем НТФ в щелочной среде, гидролизуеться и образует осадок. Концентрация меди в растворах была константой (0,005М), а концентрация НТФ изменялась (от 0,005М до 0,1М). Растворы исследовались при рН 11, 12, 13. Затем для данных растворов определялось поглощение в широком диапазоне длин волн относительно водного раствора NaOH (Рисунок 26).

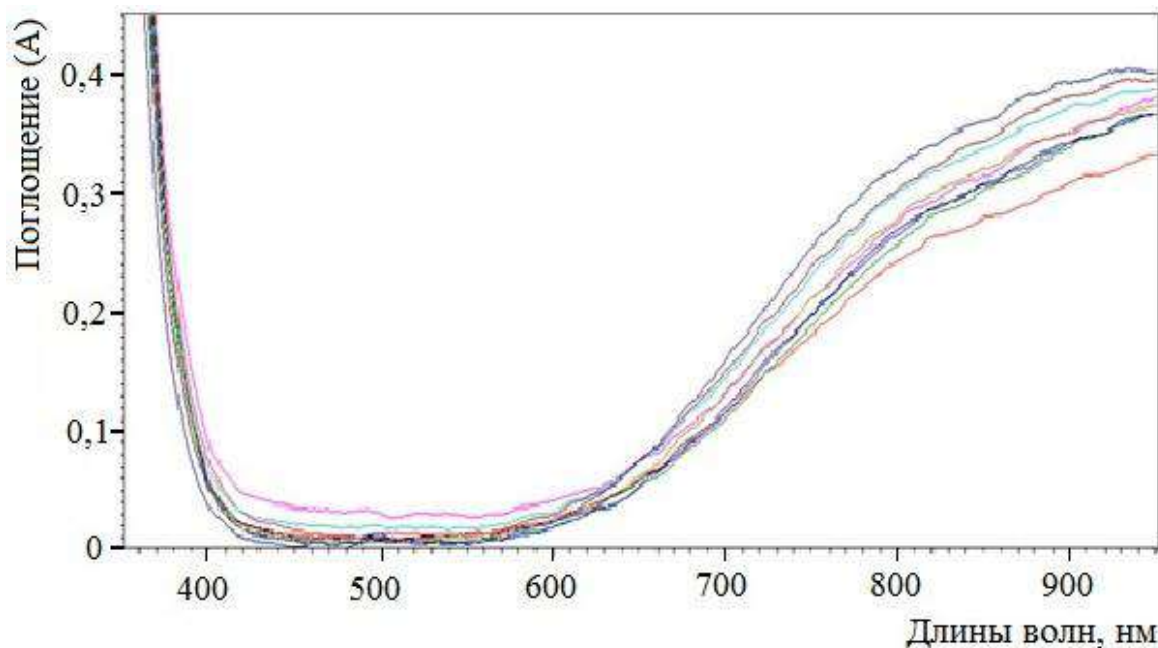


Рисунок 26 – Спектры поглощения растворов с разным соотношением концентраций НТФ и ионов меди (II)
 Раствор сравнения – водный раствор NaOH (10^{-3} М)

В диапазоне 700...950 нм наблюдается некоторая закономерность, а именно: самая нижняя линия соответствует НТФ/Cu=1, самая верхняя соответствует НТФ/Cu=20, то есть оптическая плотность возрастает с увеличением соотношения концентраций лиганда и металла. На основании полученных данных были построены кривые насыщения для нескольких длин волн (Рисунок 27). Для накопительных кривых были построены полиномы 2-го порядка.

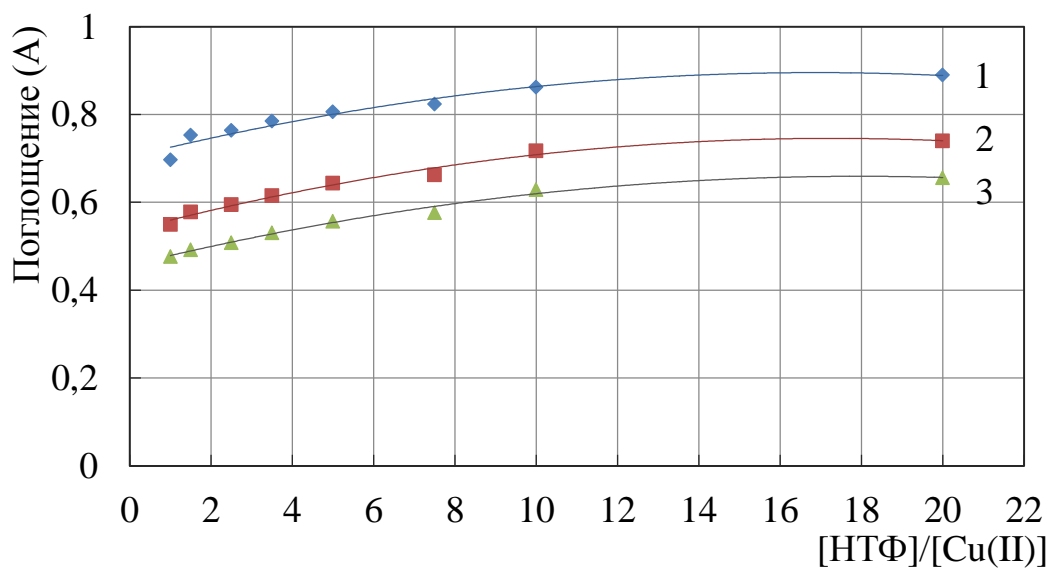


Рисунок 27 – Кривые насыщения
 1 – 820 нм, 2 – 760 нм, 3 – 740 нм

Затем, в соответствии с представленными ранее методиками, были выполнены серии расчетов, позволившие оценить значения условной константы устойчивости. При расчетах учитывали протекание побочной реакции гидролиза ($\lg\alpha(\text{M}, \text{OH})$).

Для проверки сходимости результатов весь процесс по определению условной константы устойчивости проводился 4 раза. Полученные результаты приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Условные константы устойчивости комплексов меди(II) с НТФ при разных pH

№ эксп.	pH 11		pH 12		pH 13	
	$\lg\beta_{\text{усл}}$	$\lg\beta_{\text{усл}} + \lg\alpha(\text{M}, \text{OH})$	$\lg\beta_{\text{усл}}$	$\lg\beta_{\text{усл}} + \lg\alpha(\text{M}, \text{OH})$	$\lg\beta_{\text{усл}}$	$\lg\beta_{\text{усл}} + \lg\alpha(\text{M}, \text{OH})$
1	3,15	5,85	3,90	7,60	6,90	11,60
2	4,01	6,71	3,90	7,60	5,62	10,32
3	3,75	6,45	4,17	7,87	6,58	11,28
4	3,54	6,24	3,76	7,46	6,12	10,82
Σ	$3,61 \pm 0,57$	$6,31 \pm 0,57$	$3,93 \pm 0,27$	$7,63 \pm 0,27$	$6,30 \pm 0,88$	$11,00 \pm 0,88$

Полученные результаты демонстрируют, что при депротонировании комплекса происходит увеличение его устойчивости, что согласуется с данными, представленными в работе [58]. Следует отметить, что отличие найденных оценок констант устойчивости комплексов Cu(II) от литературных данных связано в нашем случае с учетом побочных реакций гидролиза ионов металла и протонирования лиганда.

В работе [57] приведены, в сущности, константы равновесия реакций комплексообразования с учетом концентраций всех реагентов в системе, в том числе и ионов водорода, не принимающих участия в процессе комплексообразования. Также эти константы, как ранее рассматривалось в п. 1.4.1, имеют иную размерность от рассчитанных нами условных констант устойчивости, что делает прямое сопоставление условных констант устойчивости и констант равновесия в работе [57] некорректным. Расчеты показывают, что учет упомянутых побочных реакций

в константах, приведенных в работе [56], приводит к цифрам и размерностям констант, не противоречащим нашим оценкам.

3.2.2. Оценка констант устойчивости комплексов нитрилотриметилфосфоновой кислоты с ионами олова (IV)

Для оценки значений условных констант устойчивости комплексов, формируемых в растворах нитрилотриметилфосфоновой кислоты в присутствии олова, проводились действия аналогичные оценке констант устойчивости комплексов НТФ с ионами меди.

В первую очередь были проведены работы по определению рабочего диапазона длин волн, в котором происходит изменение спектров исследуемых растворов:

1. 0,05M НТФ, pH-11
2. 0,005M Sn (IV), pH-11
3. 0,05M НТФ; 0,005M Sn (IV), pH-11.

На основании полученных данных было установлено, что все составляющие изучаемой системы (НТФ, Sn, NaOH) имеют спектры поглощения в одном диапазоне длин волн, а именно в УФ-диапазоне (190...300). Такое поведение компонентов значительно усложняет исследование системы (раствор 3), так как трудно оценить причину происходящего изменения спектра: вследствие суммирования оптических плотностей всех компонентов или вследствие формирования комплексов.

В случае, если компоненты смеси не взаимодействуют друг с другом, то суммарная кривая спектров для растворов 1 и 2 должна быть близка со спектром раствора 3. Однако в результате математических вычислений в программе «Сканирование для спектрофотометра СФ-2000» было определено, что спектр поглощения раствора 3 значительно превышает суммарный спектр поглощения его компонентов. Это свидетельствует о взаимодействии компонентов раствора и возможно указывает на формирование комплекса нитрилотриметилфосфоновой кислоты с ионами олова.

Затем для определения условной константы устойчивости были исследованы растворы с разным соотношением концентраций металла к лиганду. Концентрация нитрилотриметилфосфоновой кислоты является постоянной и составляет 0,0005М, а концентрация ионов олова изменяется (0,0001...0,0015М). С увеличением концентрации ионов олова пик спектра увеличивался, при этом происходило его смещение в сторону больших длин волн (Рисунок 28).

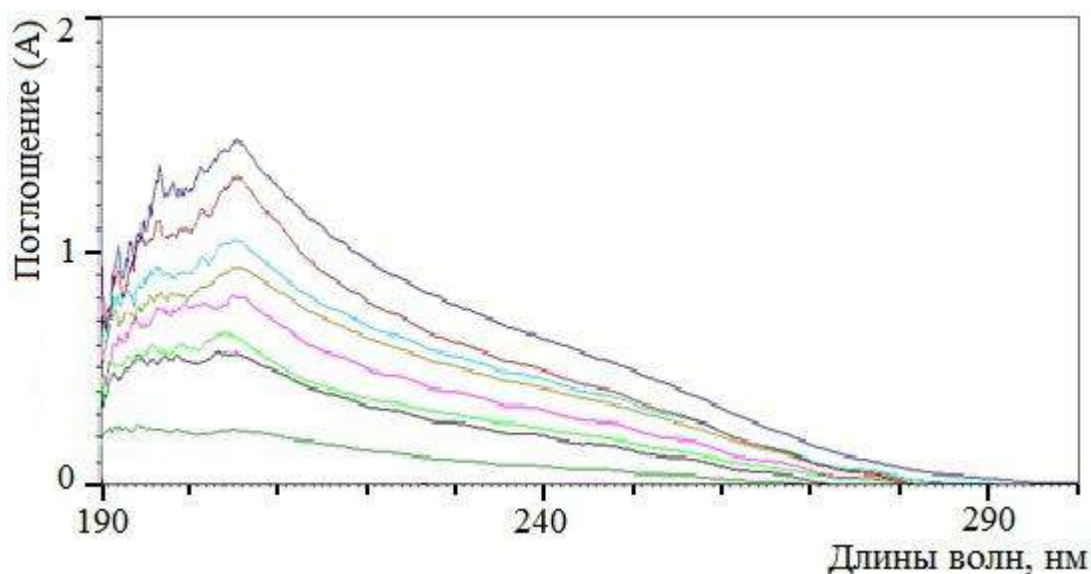


Рисунок 28 – Спектры поглощения растворов с разным соотношением концентраций НТФ и ионов олова (IV)

Раствор сравнения – водный раствор NaOH (10^{-3} М)

Такой батахромный сдвиг также свидетельствует о формировании комплексов нитрилотриметилфосфоновой кислотой с ионами олова. Следует отметить, что с увеличением концентрации ионов олова в растворах в отсутствие НТФ, пик спектра увеличивался, но не смещался по оси длин волн.

На основании полученных данных были построены кривые насыщения для нескольких длин волн (Рисунок 29). Для накопительных кривых были построены полиномы 2-го порядка, что позволяло определить предельные и реальные оптические плотности системы. Затем выполнялись серии расчетов, позволившие оценить значения условной константы устойчивости. Однако учесть побочную реакцию гидролиза четырехвалентного олова не удалось, так как литературные данные для него отсутствуют. Результаты приведены в таблице 7.

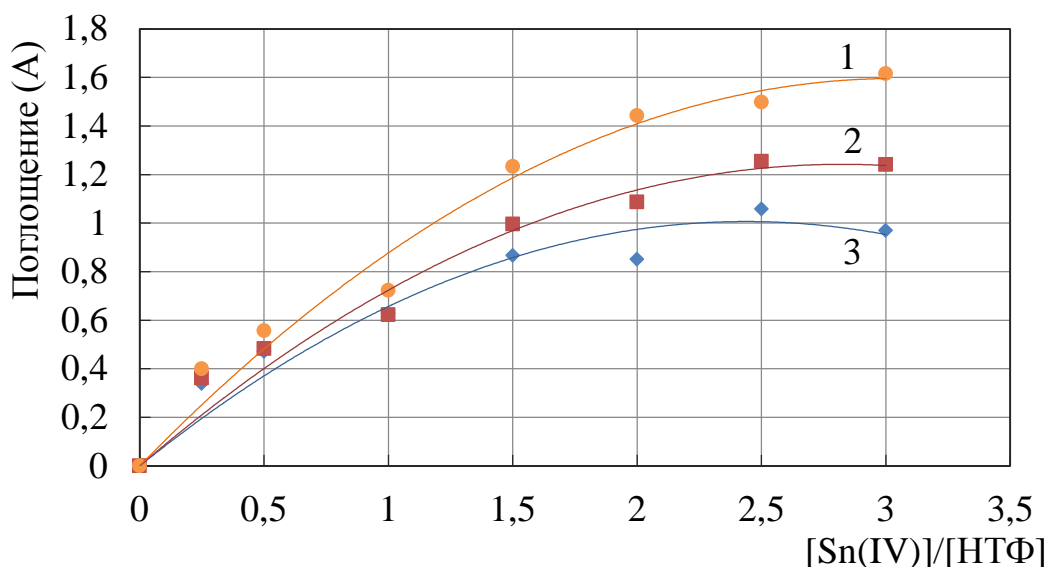


Рисунок 29 – Кривые насыщения
1 – 200 нм, 2 – 205 нм, 3 – 210 нм

Полученные результаты оценки условных констант устойчивости (Таблицы 6, 7) демонстрируют, что с ростом pH раствора наблюдается увеличение устойчивости формирующихся комплексов как меди, так и олова. Причем константы устойчивости комплексов меди без учета побочных реакций гидролиза возрастают в большей степени, чем для комплексов олова. Это объясняется тем, что медь является d-элементом, в связи с чем склонна к формированию более прочных комплексов в сравнении с другими металлами, в том числе и с оловом.

Таблица 7 – Условные константы устойчивости комплексов олова (IV) с НТФ при разных pH

№ эксп.	lg($\beta_{\text{усл}}$)		
	pH 11	pH 12	pH 13
1	2,69	3,02	3,33
2	2,45	2,69	3,37
3	2,45	2,87	3,14
4	2,65	3,01	2,91
Σ	$2,56 \pm 0,27$	$2,9 \pm 0,33$	$3,19 \pm 0,45$

Можно предположить, что с увеличением pH роль побочной реакции гидролиза олова будет возрастать, и следовательно условные константы устойчивости комплексов олова в исследуемом растворе будут иметь более высокие значе-

ния. Таким образом, комплексы электроположительного металла (Cu) ненамного прочнее комплексов электроотрицательного (Sn), что, исходя из общепринятых представлений [6], указывает на низкую вероятность их соосаждения из изучаемых растворов. Тем не менее, следует отметить, что оптическая спектрофотометрия позволяет работать с растворами с концентрацией компонентов $10^{-5} - 10^{-3}$ М, тогда как реальные рабочие растворы имеют более высокую концентрацию, в связи с чем формируемые комплексы могут иметь более сложную структуру и большую устойчивость.

Возможность осаждения бронзы напрямую связана с подбором pH, при котором комплексы, формируемые в растворе с ионами олова, будут менее прочными, чем комплексы нитрилотриметилфосфоновой кислоты с ионами меди.

3.3. Изучение процесса электроосаждения сплава Sn-Cu на поверхности стали в растворах на основе НТФ

При нанесении медных и медьсодержащих гальванических покрытий на стальную основу существует опасность контактного осаждения меди при погружении детали в электролит до наложения катодной поляризации. Выделяющаяся контактно медь отрицательно влияет на адгезию осаждаемого покрытия, ухудшая его сцепление со стальной основой. Вместе с тем, при контактном обмене электролит загрязняется ионами железа, что может отрицательно сказаться на работе электролита, особенно если речь идет об электроосаждении сплавов.

Связывание ионов меди в комплексные соединения является наиболее распространенным способом решения проблемы ее контактного осаждения на стальные детали в электролитах меднения. Тем не менее, на практике даже при эксплуатации распространенных в промышленности бесцианидных комплексных электролитов рекомендуется загружать детали под током. Это указывает на то, что формируемые комплексы могут оказаться недостаточно прочными, чтобы до конца предотвратить контактное выделение меди на стальной поверхности. Следует отметить, что согласно литературным данным, константы устойчивости фосфорорганических комплексов меди сопоставимы с константой устойчивости пиро-

фосфатного комплекса меди [57], для которого характерно контактное выделение меди на стали.

В ходе работы с исследуемым щелочным электролитом на основе нитрило-триметилфосфоновой кислоты в рабочей области рН было отмечено, что на поверхности стального электрода не наблюдается контактного выделения меди даже при длительной выдержке стали в электролите в отсутствие поляризации. При этом, исходя из литературных данных о константах устойчивости комплексов меди, вероятность контактного осаждения существует.

Однако также известно [65...73], что при контакте стали с нитрилотриметилфосфоновой кислотой на ее поверхности может формироваться тонкая пленка. Для подтверждения формирования пленки на поверхности электрода при контакте с электролитом был проведен ряд исследований.

3.3.1. Электрохимические исследования

Для оценки поведения стали в растворах лиганда были измерены бестоковые потенциалы при двух температурах (20° и 55°С) в неподвижном электролите и при его перемешивании (Рисунок 30, 31).

Для многокомпонентной системы, поверхность которой неоднородна по составу (кроме металла могут присутствовать частицы осажденной меди или участки, покрытые адсорбционной пленкой и пр.), бестоковый стационарный потенциал является компромиссным потенциалом отдельных ее элементов и зависит от относительной доли анодных и катодных участков.

На хронопотенциограмме видно (Рисунок 30, кр. 1), что в растворе лиганда в отсутствии ионов меди потенциал стального электрода смещен на 200 мВ в отрицательную область по сравнению с фоновым раствором (черная пунктирная линия на Рисунке 30). При перемешивании раствора наблюдается еще более сильный сдвиг потенциала электрода в отрицательную область на 300 мВ (Рисунок 30, кр. 2). Наблюдаемое смещение потенциала в отрицательную область, по видимому, указывает на уменьшение концентрации ионов железа в прикатодной области, что может быть связано с образованием на поверхности стального электрода равновесной пленки и формированием ионами железа комплексов с НТФ.

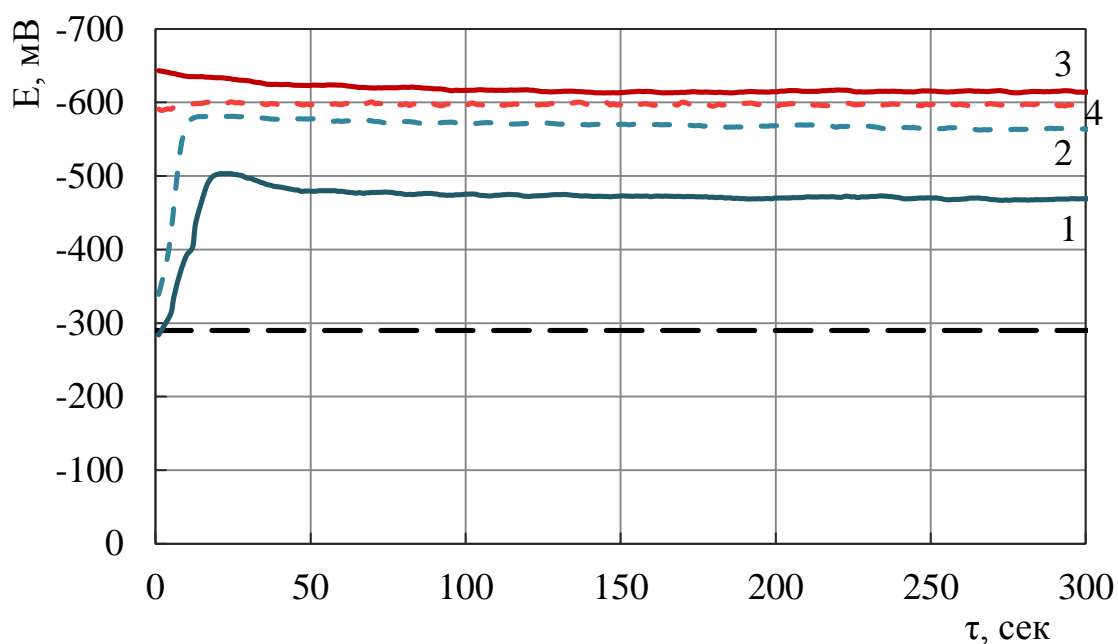


Рисунок 30. Хронопотенциограммы стального электрода в растворе:

0,25М НТФ, рН 10

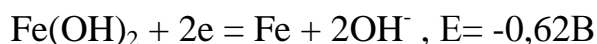
1, 2 – 20°C; 3, 4 – 55°C

1, 3 – без перемешивания

2, 4 – при перемешивании

При повышенной температуре 55°C электролита в отсутствие перемешивания бестоковый потенциал еще сильнее сдвигается в отрицательную область (~300мВ) и его стабилизация наступает быстрее. Это подтверждает высказанное ранее предположение о восстанавливающем влиянии НТФ на сталь. Очевидно, что повышение температуры на 35°C способствует ускорению взаимодействия лиганда с металлом. При перемешивании, как холодного, так и нагретого растворов, потенциал электрода практически сразу стабилизируется, что может быть обусловлено устранением диффузионного контроля по доставке лиганда к поверхности и ускорением связывания ионов железа в комплексные соединения.

Следует отметить, что полученные значения потенциалов стального образца в щелочном растворе НТФ при 55°C близки к теоретически рассчитанному потенциалу образования гидроксида железа (II) при рН 10:



Можно предположить, что в формировании равновесной пленки в исследуемом растворе принимают участие ионы Fe^{2+} .

Введение в исследуемый раствор ионов меди оказывает значительное влияние на потенциал стального электрода (Рисунок 31). Из представленных хронопотенциограмм видно, что во всех изученных условиях присутствие ионов меди в растворе лиганда приводит к значительному смещению потенциала в положительную область относительно раствора без ионов меди (Рисунок 30). Однако потенциалы системы остаются отрицательнее, чем для медного электрода в этом растворе (Рисунок 31, черная пунктирная линия). При этом контактного восстановления меди на поверхности стали визуально не наблюдается.

Следует отметить, что потенциал стали в щелочном растворе НТФ при 20°C в присутствии ионов меди близок к потенциалу образования гидроксида железа (III):



Другими словами, присутствие в электролите ионов Cu(II) оказывает окислительное действие на поверхность стали. Отсутствие видимых осадков металлической меди на поверхности указывает, что в присутствии НТФ происходит ее восстановление до Cu⁺ и связывание с лигандом.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать предположение о том, что наблюдаемое смещение потенциала в растворе НТФ в присутствии ионов меди при 20°C может быть связано с участием Fe³⁺ в образовании пленок на поверхности катода.

При нагревании раствора до 55°C происходит увеличение скорости окисления железа ионами меди, что вероятно способствует замещению иона меди в комплексе НТФ на ион железа, вследствие чего ускоряется процесс формирования пленки на поверхности электрода. В отличие от опытов в растворах НТФ (Рисунок 30), перемешивание в растворах в присутствии ионов меди практически не дает существенной разницы в стационарных потенциалах как при 20°C, так и при 55°C. Однако, как и в ранее исследуемой системе, перемешивание обеспечивает более быстрое достижение стационарного потенциала при каждой из температур, что может быть связано с отсутствием диффузионных ограничений по ионам меди (0,11М Cu(II)) в растворе НТФ.

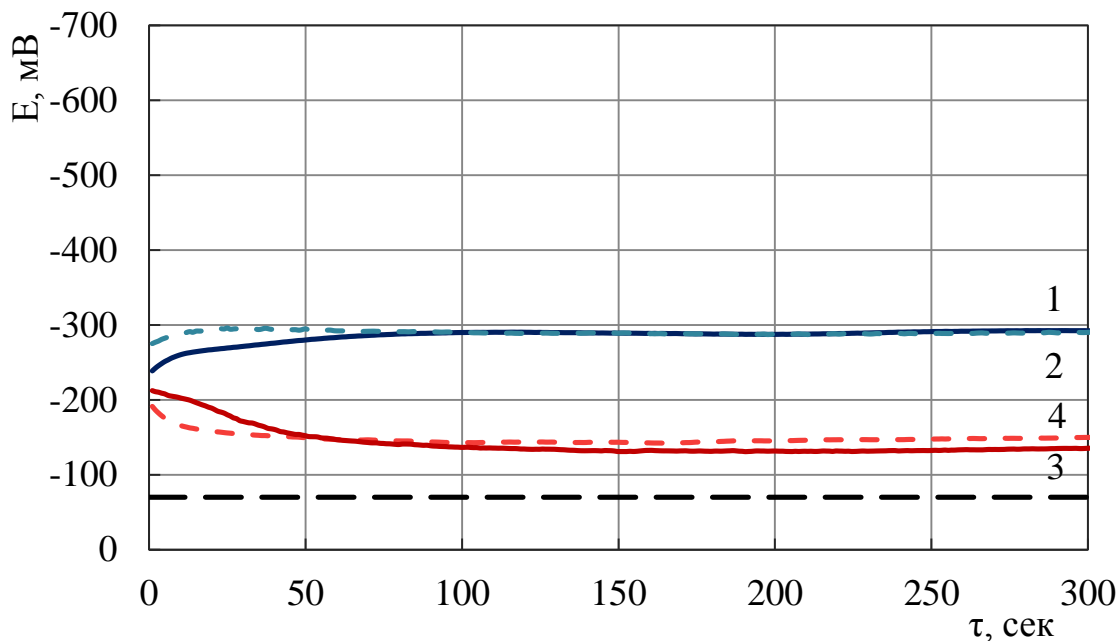


Рисунок 31 – Хронопотенциограммы стального электрода в растворе:

0,25М НТФ, 0,11М Cu(II), pH 10

1, 2 – 20°C; 3, 4 – 55°C

1, 3 – без перемешивания

2, 4 – при перемешивании

Для этих же растворов были построены поляризационные кривые в Тафелевских координатах на участке вблизи стационарного потенциала (Приложение 5). На основании этих кривых были определены токи коррозии системы (Таблица 8). Для щелочного раствора НТФ при 20°C перемешивание практически не влияет на ток коррозии, однако он возрастает при повышении температуры до 55°C. Перемешивание в нагретом растворе также способствует повышению тока коррозии. Таким образом, нагрев раствора НТФ и его перемешивание облегчают перенос заряда.

Таблица 8 – Ток коррозии стального электрода в щелочных растворах НТФ

Состав раствора		Ток коррозии, mA/cm ²			
c(НТФ), М	c(Cu ²⁺), М	t 20°C		t 55°C	
		без перемеш.	перемеш.	без перемеш.	перемеш.
0,25	0	0,054	0,051	0,065	0,072
0,25	0,11	0,031	0,035	0,034	0,012

Рост величины тока коррозии сопровождается смещением потенциала коррозии в область более отрицательных значений, что согласуется с выше приведенными опытами по измерению бестокового потенциала стального электрода в этом растворе (Приложение 3).

Введение ионов меди в раствор НТФ приводит к резкому снижению скорости коррозионных процессов (Таблица 8, Рисунок 32). Перемешивание холодного раствора, как и в опытах без ионов меди, не оказывает существенного влияния на коррозионный ток. Однако при перемешивании нагретого до 55°C раствора происходит значительное снижение тока коррозии. В отсутствие нагревания рост тока коррозии сопровождается смещением потенциалов коррозии в отрицательную сторону, а при нагревании потенциал коррозии практически не изменяется при всех изученных условиях.

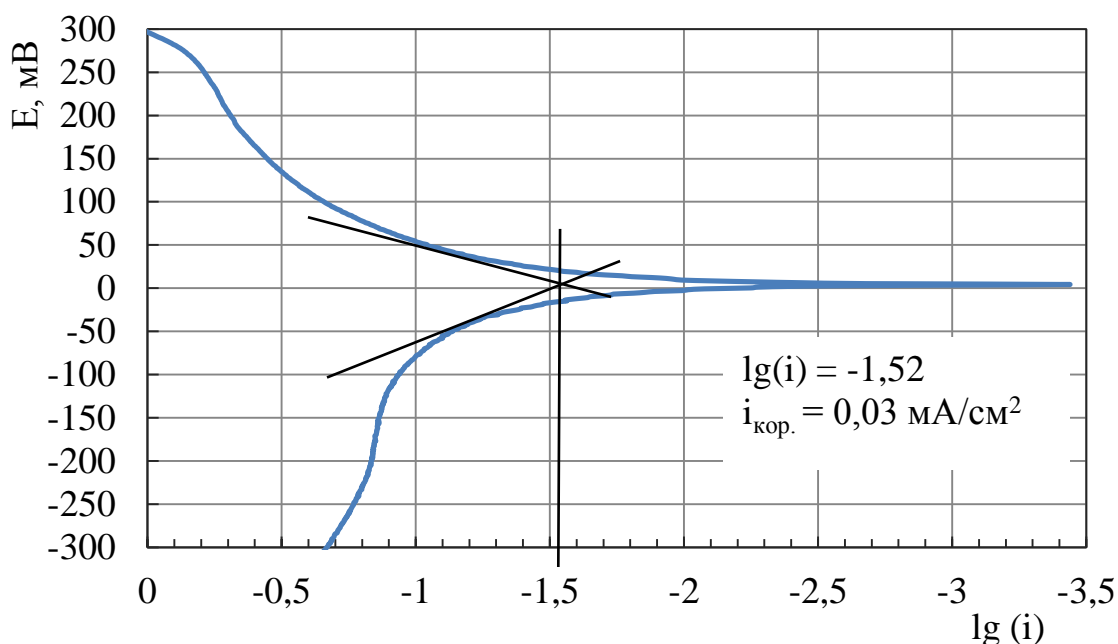


Рисунок 32 – Диаграммы коррозии стального электрода в растворе:
0,25М НТФ, 0,11М Cu^{2+}
 t 20°C, pH 10, без перемешивания

Таким образом, на основании проведенных экспериментов можно предположить, что в присутствии ионов меди в растворе с нитрилтриметилфосфоновой кислотой наблюдается образование пленки, которая тормозит процесс коррозии.

3.3.2. Исследование взаимодействия стали с компонентами электролита методом спектроскопии электрохимического импеданса

Метод спектроскопии электрохимического импеданса получил широкое распространение для исследования процессов, протекающих на границе раздела фаз в электрохимических системах. Данный метод позволяет не только оценить коррозионную стойкость металла в условиях влияния различных факторов, но и получить информацию о предполагаемом механизме реакций, протекающих на исследуемом металле.

3.3.2.1. Исследование влияния перемешивания и нагрева раствора на возможность формирования пленки на поверхности катода

Методом импедансной спектроскопии было исследовано влияние температуры и перемешивания на стальной электрод при потенциале открытой цепи. Таким образом, были получены диаграммы Найквиста для щелочных растворов НТФ с ионами меди и в их отсутствии при температурах 20°C и 55°C, а также при перемешивании и в его отсутствии.

На рисунке 34 представлены диаграммы Найквиста, полученные в растворе, не содержащем ионы меди, при потенциале открытой цепи, из которых видно, что перемешивание и нагрев раствора оказывают сильное влияние на характер годографа.

Чем ниже частота, при которой проводили измерение импеданса, тем ближе полученный модуль импеданса к поляризационному сопротивлению при постоянноточковой поляризации. В данных исследованиях наиболее низкая частота составила 0,13 Гц. Таким образом, на диаграмме Найквиста, полученной при потенциале открытой цепи, чем более высокому сопротивлению по действительной оси отвечает её правый низкочастотный конец (чем шире петля годографа по оси $Z Re$), тем ниже скорость коррозионных процессов, протекающих на поверхности стального электрода.

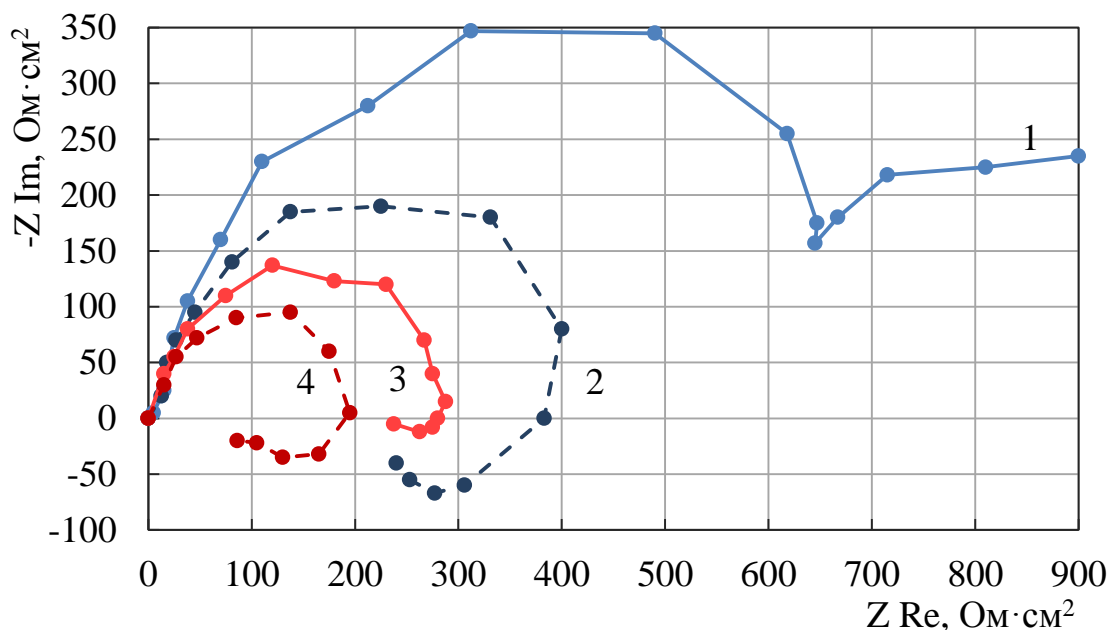


Рисунок 34 – Диаграммы Найквиста для раствора:

0,25М НТФ, рН 10, $\Delta E=0$

1, 2 – 20°C; 3, 4 – 55°C

1, 3 – без перемешивания

2, 4 – при перемешивании

Таким образом, самая низкая скорость коррозионных процессов и наибольшие затруднения при переносе заряда через границу раздела фаз наблюдаются в холодном растворе в отсутствие перемешивания (Рисунок 34, кр.1). По форме этого годографа видно, что перенос заряда в области низких частот затрудняется, вероятно в следствии диффузионных факторов, связанных с осложнением перехода ионов железа в раствор в отсутствие перемешивания.

Из литературных данных [94] известно, что железо в области рН 10 окисляется либо с образованием иона Fe^{2+} , либо иона $FeOH^+$ (Рисунок 35).

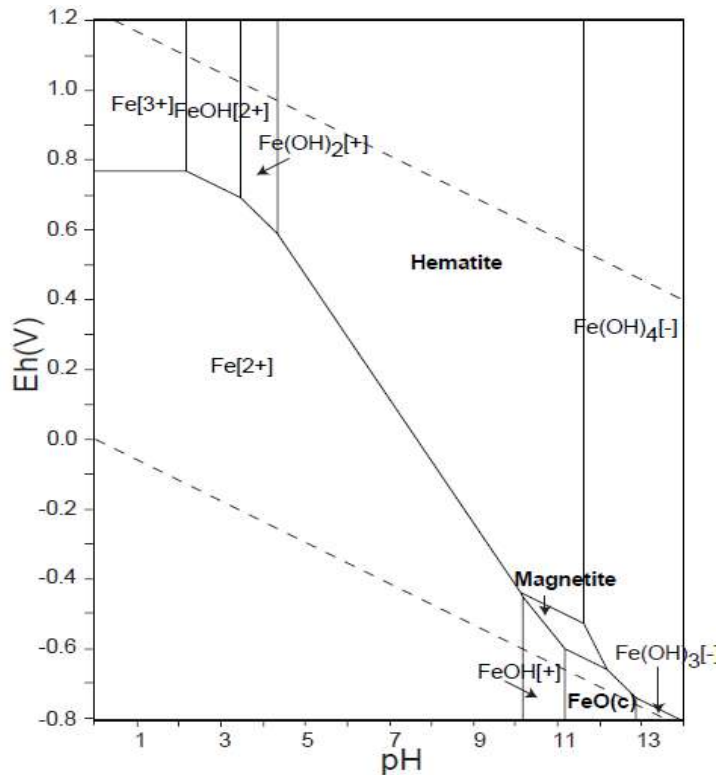


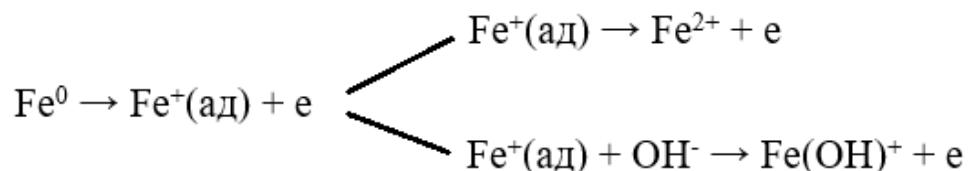
Рисунок 35 – Диаграмма Пурбе для системы Fe-O-H

В условиях коррозии с кислородной деполяризацией в щелочной среде возможно дополнительное защелачивание приэлектродного слоя, что может приводить к образованию на поверхности стали пленок гидроксида железа. Появление гидроксидной фазы с пониженной электропроводностью на поверхности электрода вызывает рост поляризационного сопротивления в низкочастотной части диаграммы, что согласуется с появлением на годографе второй полуокружности в области низких частот (Рисунок 34, кр.1).

Перемешивание раствора приводит к снижению радиуса годографа, то есть происходит ускорение коррозионных процессов (Рисунок 34, кр.2), что также подтверждается ростом тока коррозии. Таким образом облегчается перенос заряда за счет отвода продуктов коррозии с поверхности металла из приэлектродного слоя и доставке к поверхности лиганда. В результате перемешивания продукты окисления железа отводятся вглубь раствора и, вероятно, формируют комплексы с нитрилотриметилфосфоновой кислотой.

Следует отметить, что в отличие от кривой 1 на рисунке 34 на годографе, полученном в растворе при перемешивании (Рисунок 34, кр.2), в низкочастотной области формируется четко выраженная псевдоиндуктивная петля. Согласно ли-

тературным данным, это может быть связано с замедленным протеканием электрохимических процессов через промежуточные стадии и адсорбционным равновесием на поверхности электрода продуктов этих реакций [82]. В исследуемом случае возможны, например, следующие стадии окисления железа:



Таким образом, при перемешивании облегчается отвод от поверхности гидроксид-ионов, образующихся в результате защелачивания приэлектродного слоя, и, как следствие, адсорбированные промежуточные продукты коррозии ($\text{Fe}^+(\text{ад})$) с меньшей скоростью формируют гидроксидные пленки, по сравнению с раствором без перемешивания. То есть в данном случае заметное снижение радиуса годографа свидетельствует о снижении коррозионной стойкости стали в данной системе при перемешивании раствора.

Характер годографов, полученных при нагревании (Рисунок 34, кр.3,4) полностью идентичен годографу в холодном растворе при перемешивании. Очевидно, что повышение температуры способствует ускорению реакции окисления железа и одновременно может увеличивать растворимость продуктов коррозии, что еще сильнее сказывается на уменьшении дуги годографа (Рисунок 34, кр.3), еще сильнее эти эффекты проявляются при перемешивании (Рисунок 34, кр.4). Таким образом, нагрев раствора облегчает перенос заряда и увеличивает скорость коррозии стали в большей степени, чем перемешивание холодного раствора.

Характер диаграмм Найквиста, полученных из щелочного раствора НТФ в присутствии ионов меди, имеет значительное отличие от поведения годографов, полученных в растворе без ионов меди (Рисунок 36). Прежде всего, за счет присутствия ионов меди в растворе значительно уменьшается радиус дуг годографов, что указывает на ускорение коррозионных процессов в системе, при этом в нагретом растворе это ускорение более существенно (Рисунок 36, кр. 3, 4).

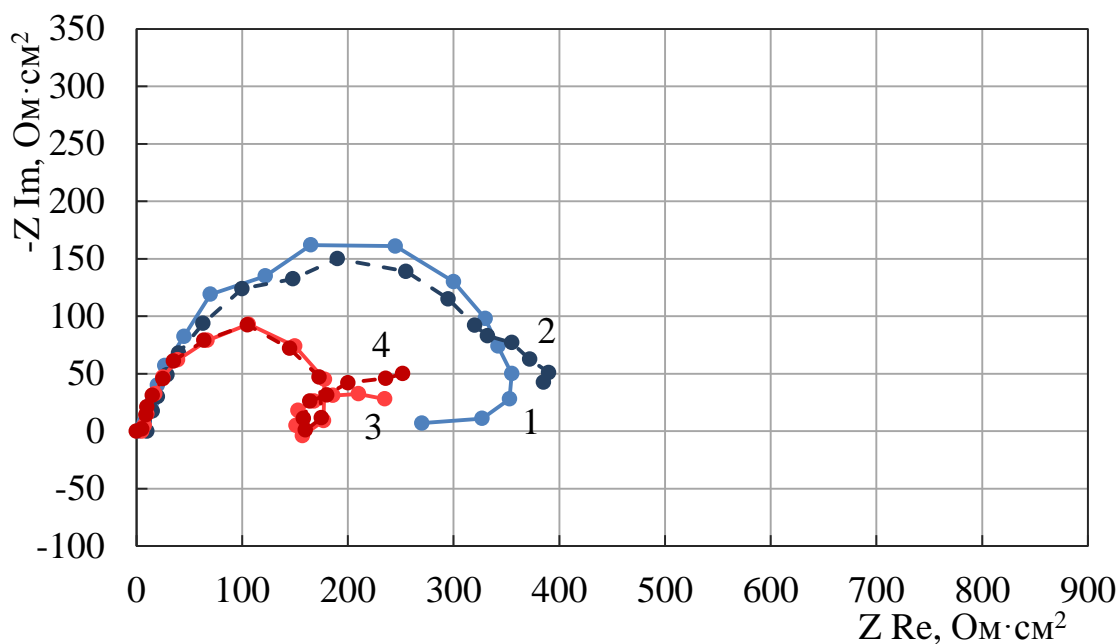


Рисунок 36 – Диаграммы Найквиста для раствора:

0,25M НТФ, 0,11M Cu(II), pH 10, $\Delta E=0$

1, 2 – 20°C; 3, 4 – 55°C

1, 3 – без перемешивания

2, 4 – при перемешивании

Следует отметить, что в присутствии ионов меди перемешивание практически перестает оказывать заметное влияние на годографы, что может быть объяснено отсутствием диффузионных ограничений по ионам меди в растворе (и/или отсутствием диффузии продуктов взаимодействия раствора с металлом). Стоит заметить, что в опытах по определению бестокового потенциала (Рисунок 31), также наблюдается отсутствие влияния перемешивания раствора на данную систему.

Основные отличия в поведении системы при разных температурах в присутствии ионов меди наблюдаются в низкочастотной области. На годографах, полученных в холодном растворе (Рисунок 36, кр. 1, 2), наблюдаются псевоиндуктивные петли, свидетельствующие о замедленном протекании на поверхности стали релаксационных процессов через стадии адсорбции. В горячем растворе низкочастотные петли преобразуются в так называемую неразрешенную вторую полуокружность, как и в холодном растворе НТФ без перемешивания (Рисунок 34, кр. 1), что может указывать на изменение характера проводимости и формирование устойчивых пленок на поверхности электрода.

3.3.2.2. Исследование влияния концентрации металлов на формирование пленки на поверхности катода

Для электролита бронзирования на основе нитрилотриметилфосфоновой кислоты были получены диаграммы Найквиста при разных величинах катодной поляризации электрода (Рисунок 37). Эти опыты могут дать информацию о механизме процессов, влияющих на коррозионную устойчивость стали в данных системах. Как отмечалось ранее, из литературы известно, что появление на годографах псевдоиндуктивных петель в низкочастотной области может указывать на замедленную стадию накопления на поверхности электрода адсорбированных полупродуктов реакции взаимодействия металла и электролита.

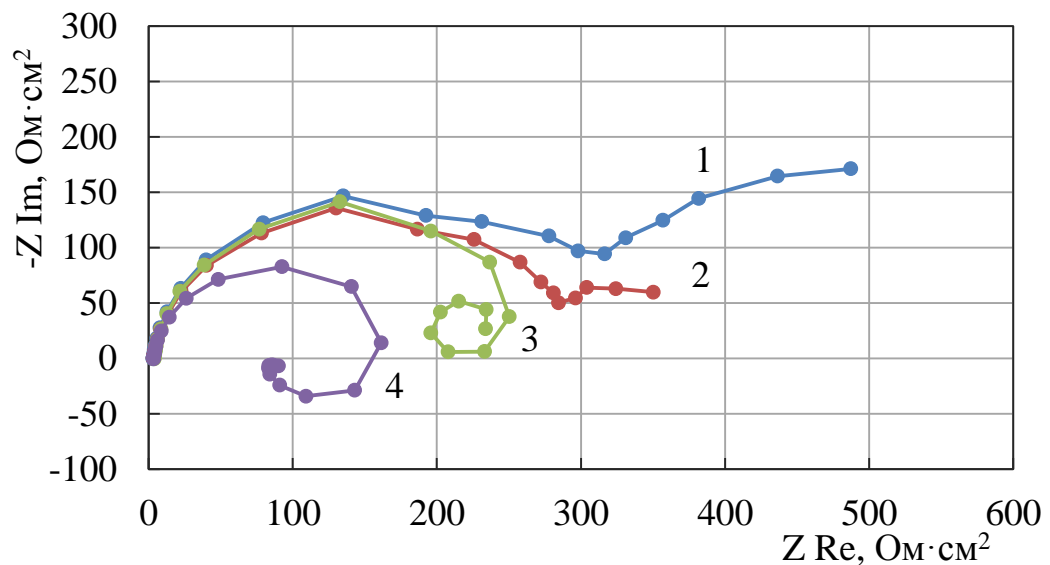


Рисунок 37 – Диаграммы Найквиста для электролита (0,5М НТФ, 0,11М Cu, 0,015М Sn) при катодной поляризации различной величины

1 – $\Delta E = 0$ мВ, 2 – $\Delta E = 20$ мВ

3 – $\Delta E = 40$ мВ, 4 – $\Delta E = 60$ мВ

pH 11, t 55°C, перемешивание

При анализе данных диаграмм Найквиста следует помнить, что если измерение проводили при потенциале открытой цепи радиус годографа обратно пропорционален току коррозии, то при катодной поляризации радиус годографа определяется током катодного процесса. Таким образом, если с ростом катодного потенциала происходит повышение плотности тока, значит, следует ожидать снижение поляризационного сопротивления и уменьшения радиуса годографов. По величине этих радиусов уже нельзя судить о коррозионной устойчивости

электрода, но можно судить об интенсивности электрохимических реакций на нем, вызванных внешней поляризацией.

Условно процесс разряда иона меди из изучаемого электролита может быть описан следующей последовательностью стадий:

1. Перенос комплексного иона к поверхности катода.
2. Разрушение комплексного иона с освобождением катиона меди, который в виду достаточно высокого рН образует гидроксид или $\text{Cu}(\text{OH})^+$ с последующей сорбцией его на поверхности.
3. Присоединение первого электрона с образованием одновалентной меди и дальнейший разряд до металла.

По-видимому, в зависимости от величины приложенной поляризации, реакция восстановления комплексного иона меди может завершиться либо на стадии образования соединений одновалентной меди, либо на стадии разряда до металла.

Предположение о протекании процессов через стадии накопления заряженных полупродуктов на поверхности электрода косвенно подтверждается тем, что на годографах при катодной поляризации наблюдаются псевдоиндуктивные петли. Выбранная эквивалентная схема (Рисунок 16) дает высокую степень совпадения с экспериментальными данными только в случае использования отрицательных номиналов для второй пары элементов R/СРЕ для формального моделирования псевдоиндуктивных петель, которые соответствуют стадии накопления заряженных полупродуктов.

Для того чтобы оценить влияние каждого компонента системы на суммарный процесс были получены диаграммы Найквиста в фоновом растворе, в растворах, содержащих четырехвалентное олово, и в растворах, содержащих только ионы меди. Измерения проводили как при потенциалах открытой цепи, так и при катодной поляризации различной величины.

Годографы, полученные в фоновом растворе, состоят из одной емкостной дуги в высокочастотной области, отвечающей переносу заряда к внутренней стороне плотного слоя Гельмгольца, и псевдоиндуктивной петли в низкочастотной части годографа, которая, согласно литературным данным [74, 78], отвечает

накоплению на поверхности электрода заряженных полупродуктов (Рисунок 37, 38).

Было отмечено незначительное влияние рН на вид годографов. Так диаграммы Найквиста, полученные из растворов как с рН 10, так и с рН 11 (Рисунок 37), практически не отличаются друг от друга.

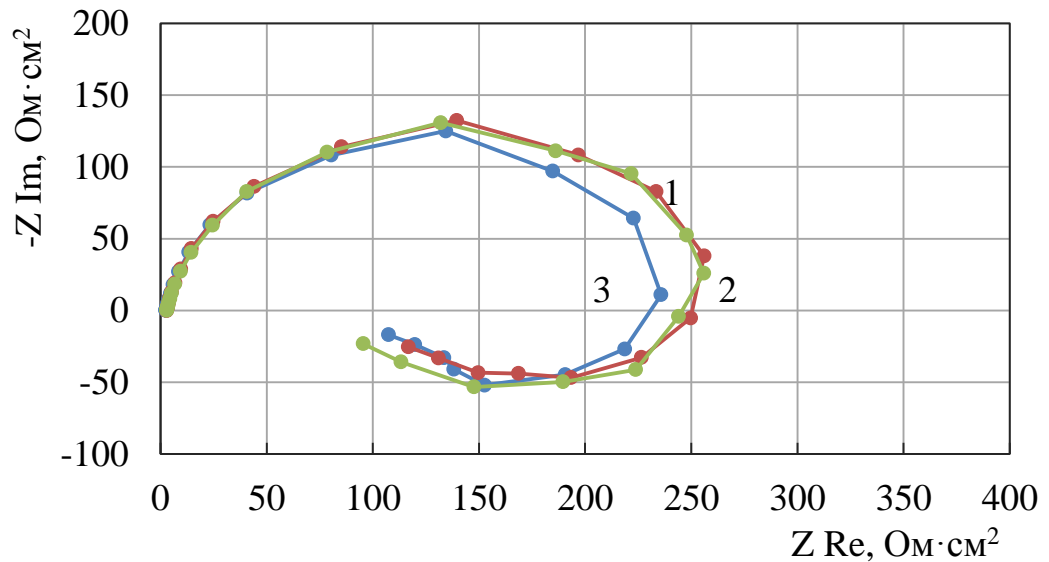


Рисунок 37 – Диаграммы Найквиста при поляризации различной величины
0,5М НТФ, рН 11
1 – $\Delta E = 0$ мВ, 2 – $\Delta E = 20$ мВ, 3 – $\Delta E = 40$ мВ
 t 55°C, перемешивание

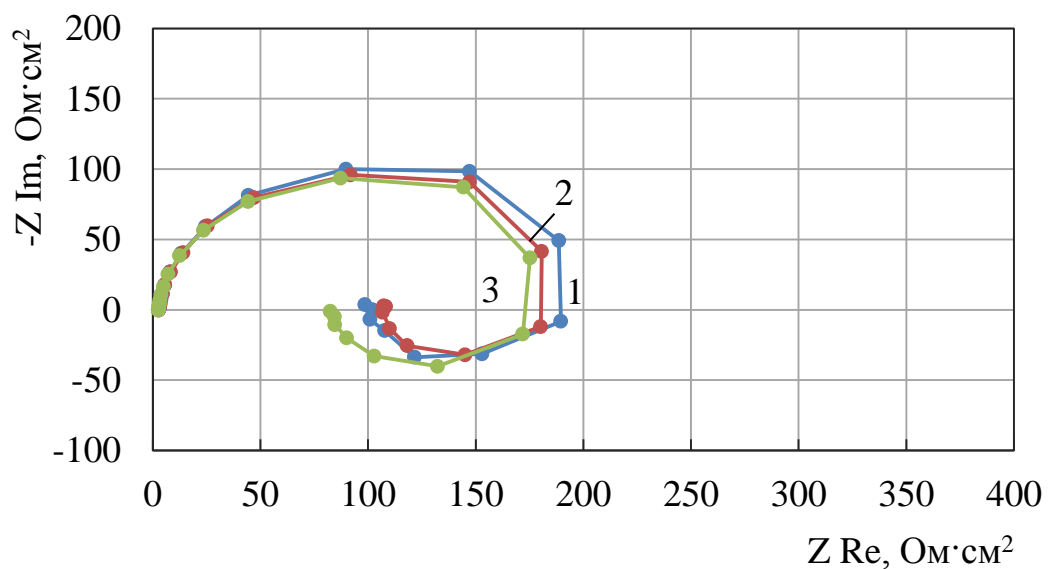


Рисунок 38 – Диаграммы Найквиста при поляризации различной величины
0,5М НТФ, рН 12
1 – $\Delta E = 0$ мВ, 2 – $\Delta E = 20$ мВ, 3 – $\Delta E = 40$ мВ
 t 55°C, перемешивание

Дальнейшее увеличение рН раствора (Рисунок 38) приводит к уменьшению радиуса высокочастотной дуги. Наложение катодной поляризации не оказывает заметного влияния ни на характер годографа, ни на импеданс системы.

Стоит отметить, что ни в зависимости от рН раствора НТФ, ни при наложении внешней поляризации, признаков формирования пленки, т.е. второй дуги, в исследуемом диапазоне не наблюдается.

Введение ионов олова в раствор (Рисунок 39) не оказывает существенного влияния ни на характер годографа, ни на импеданс системы. Наложение внешней поляризации приводит к уменьшению радиуса годографов, как для фонового раствора, так и для раствора, содержащего ионы олова.

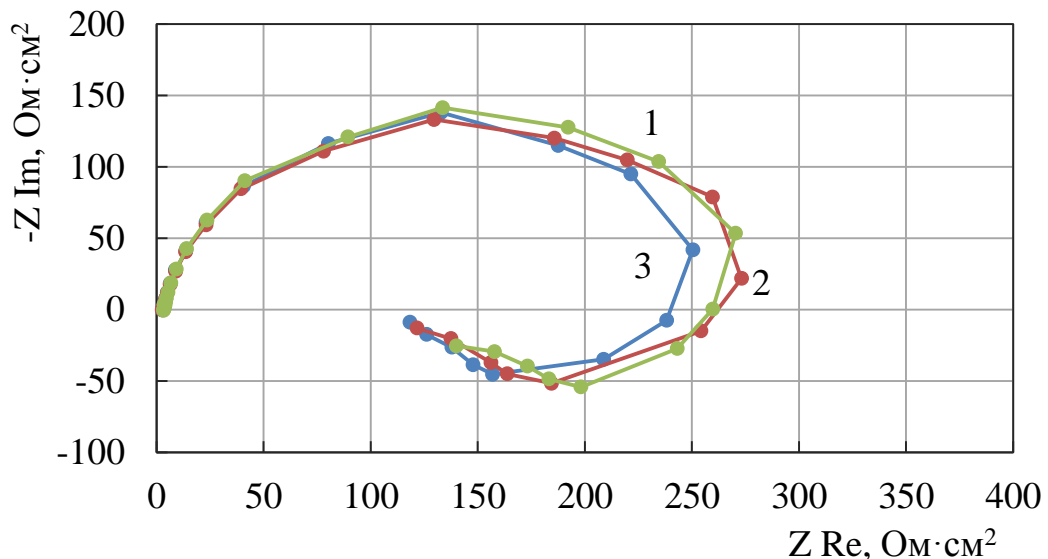


Рисунок 39 – Диаграммы Найквиста для раствора (0,5М НТФ 0,015М Sn(IV)) при поляризации различной величины
1 – $\Delta E = 0$ мВ, 2 – $\Delta E = 20$ мВ, 3 – $\Delta E = 40$ мВ
рН 11, t 55°C, перемешивание

С использованием эквивалентной схемы, представленной выше (Рисунок 16), были рассчитаны константы времени для каждой стадии процесса формирования пленки на поверхности катода (Таблица 9). Следует отметить, что при расчете использовали только 2 пары элементов (R1/CPE1, R2/CPE2). Если третья пара элементов включалась в расчет, то полученные постоянные времени составляли порядка тысячи секунд (и более), что в разы превышает длительность эксперимента. Из чего следует, что для фонового раствора и раствора, содержащего олово, стадия формирования пленки отсутствует, или протекает с чрезвычайно малой

скоростью и не оказывает какого-либо заметного влияния на характер полученных годографов.

Таблица 9 – Постоянные времени для щелочного раствора НТФ и раствора НТФ с ионами олова

Состав раствора		ΔE , мВ	τ_1 , мс	τ_2 , с
НТФ, М	Sn(IV), М			
0,5	0	0	85,3	1,8
		20	88,7	1,1
		40	89,8	0,687
0,5	0,015	0	96,4	1
		20	101,5	1,1
		40	89,4	0,785

Стоит отметить, что увеличение концентрации ионов олова в растворе при фиксированном рН, приводит к уменьшению радиуса высокочастотной дуги, что может быть связано с увеличением числа зарядов в системе (Рисунок 40).

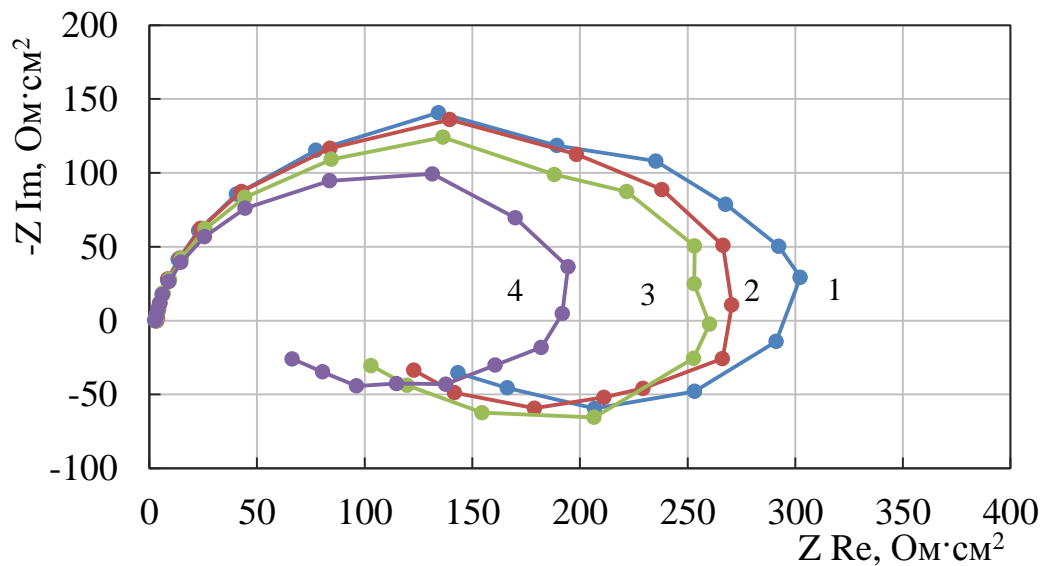


Рисунок 40 – Диаграммы Найквиста для растворов с разной концентрацией олова

1 – 0,5М НТФ

2 – 0,5М НТФ, 0,015М Sn(IV)

3 – 0,5М НТФ, 0,03М Sn(IV)

4 – 0,5М НТФ, 0,045М Sn(IV)

рН 11, t 55°C, перемешивание, $\Delta E = 0$ мВ

Весьма существенным является факт, что введение ионов олова в раствор не приводит к изменению характера годографа в целом: во всех рассмотренных случаях наблюдается псевдоиндуктивная петля, отвечающая накоплению на поверхности электрода адсорбированных полупродуктов, при этом отсутствует вторая полуокружность, которая указывала бы на формирование пленки. Скорее всего, такое поведение оловосодержащих растворов обусловлено тем, что соединения четырехвалентного олова устойчивы в растворе в изученном диапазоне рН (Рисунок 41) и не образуют нерастворимых соединений в отличие от меди [94].

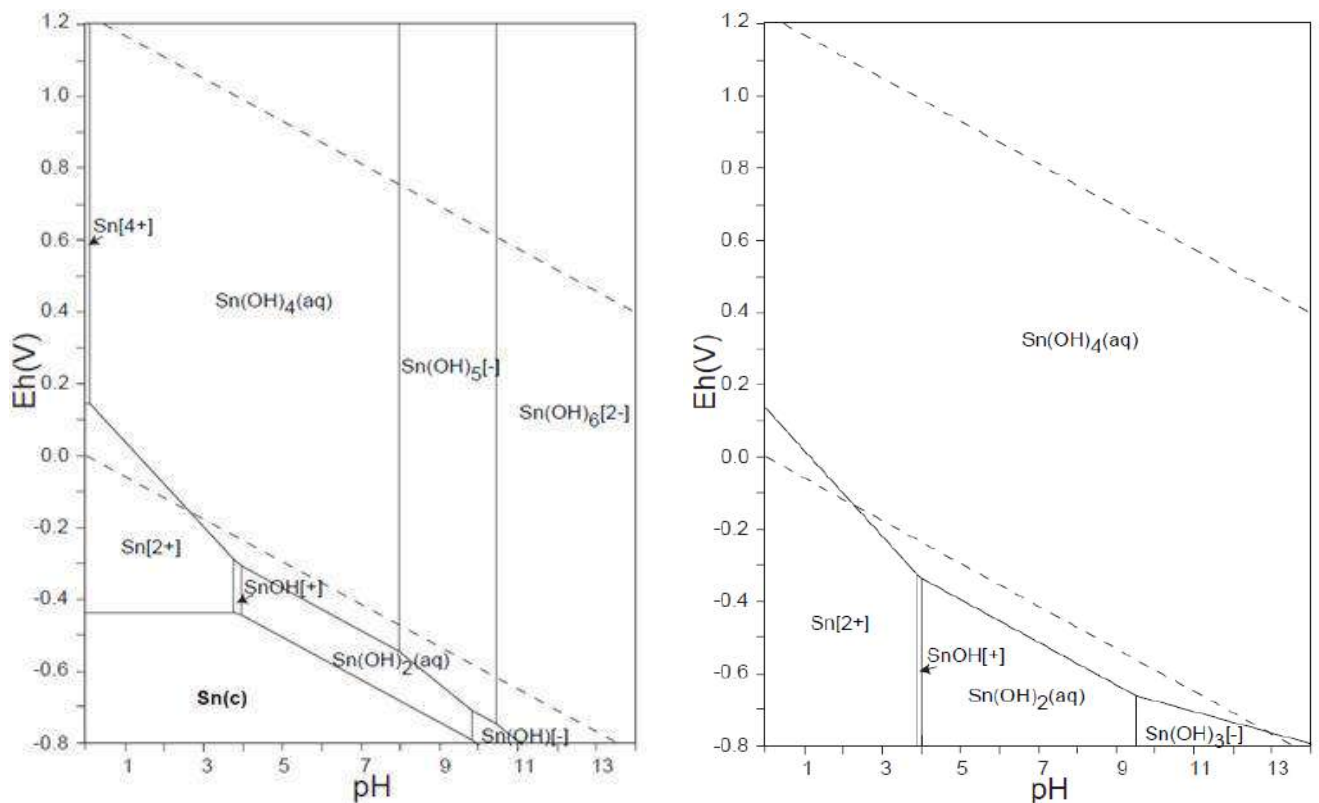


Рисунок 41 – Диаграмма Пурбе для системы Sn-O-H

Для годографов, полученных из растворов, содержащих только ионы меди, отсутствуют ярко выраженные псевдоиндуктивные петли, характерные для растворов, содержащих только ионы олова (Рисунок 42...44). При отсутствии внешней поляризации годографы характеризуются наибольшим радиусом высокочастотной дуги и во всех случаях годограф описывает только перенос заряда к внутренней стороне плотного слоя Гельмгольца. И четких признаков, указывающих на формирование плотных пленок, нет, за исключением самого низкочастотного конца годографа (Рисунок 42...44, кр.1).

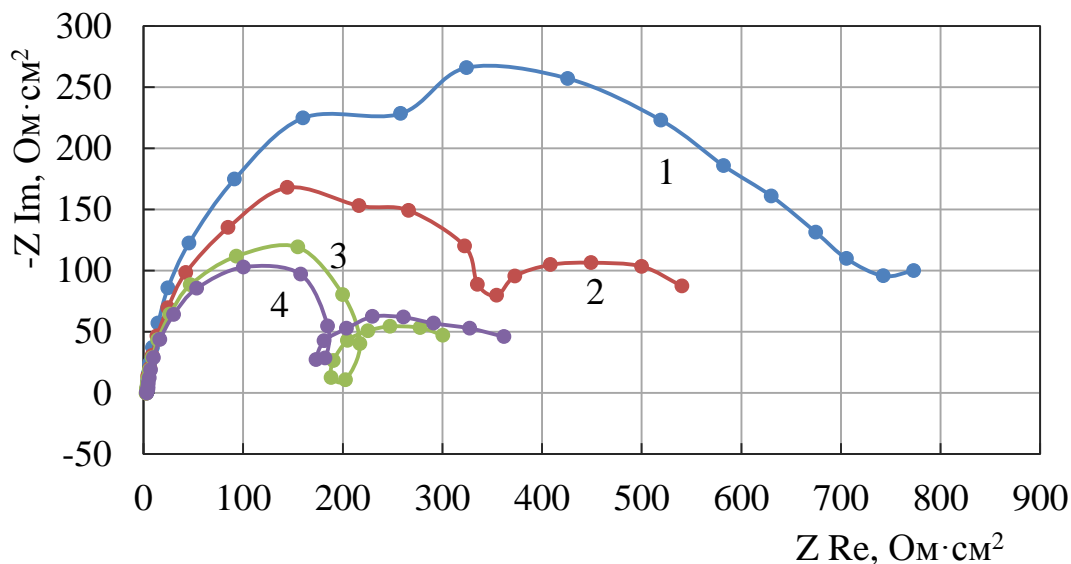


Рисунок 42 – Диаграммы Найквиста для раствора 0,5М НТФ, 0,11М Cu при поляризации различной величины
 1 – $\Delta E = 0$ мВ, 2 – $\Delta E = 20$ мВ
 3 – $\Delta E = 40$ мВ, 4 – $\Delta E = 60$ мВ
 рН 11, t 55°C, перемешивание

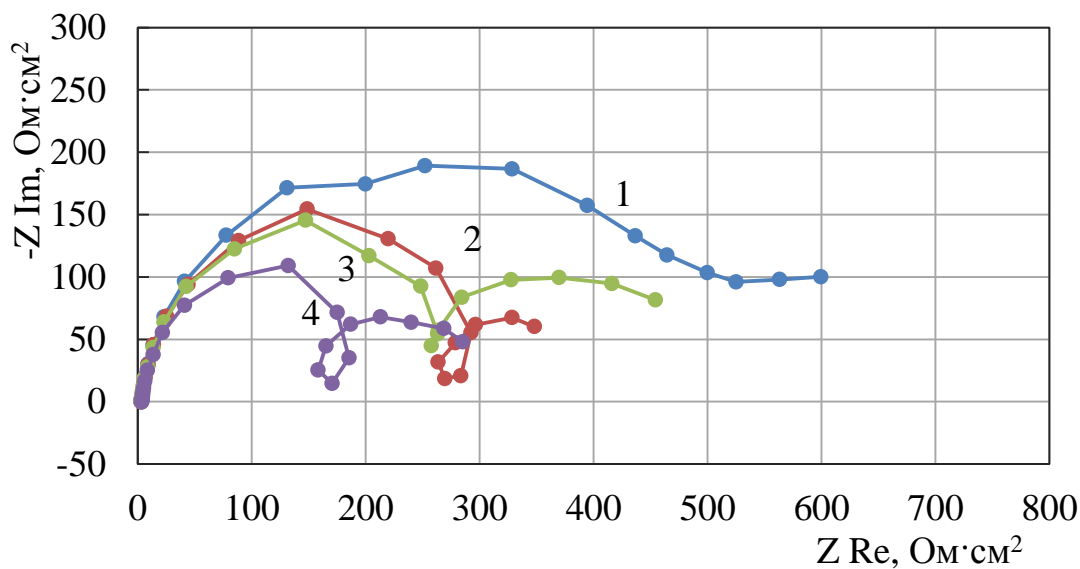


Рисунок 43 – Диаграммы Найквиста для раствора 0,5М НТФ, 0,095М Cu при поляризации различной величины
 1 – $\Delta E = 0$ мВ, 2 – $\Delta E = 20$ мВ
 3 – $\Delta E = 40$ мВ, 4 – $\Delta E = 60$ мВ
 рН 11, t 55°C, перемешивание

При наложении катодной поляризации видна однозначная закономерность. Поляризация приводит к увеличению числа зарядов в ДЭС, что увеличивает его емкость и снижает поляризационное сопротивление, о чем свидетельствует уменьшение радиуса высокочастотной дуги. Кроме того, при концентрациях меди в растворе 0,11М и 0,095М по мере роста катодной поляризации более четко про-

рисовывается вторая полуокружность, отвечающая за формирование пленки (Рисунок 42...43, кр. 2...4).

При дальнейшем снижении концентрации меди в растворе (0,08М) процесс наименее ярко выражен и признаки второй дуги проявляются только при самой высокой поляризации.

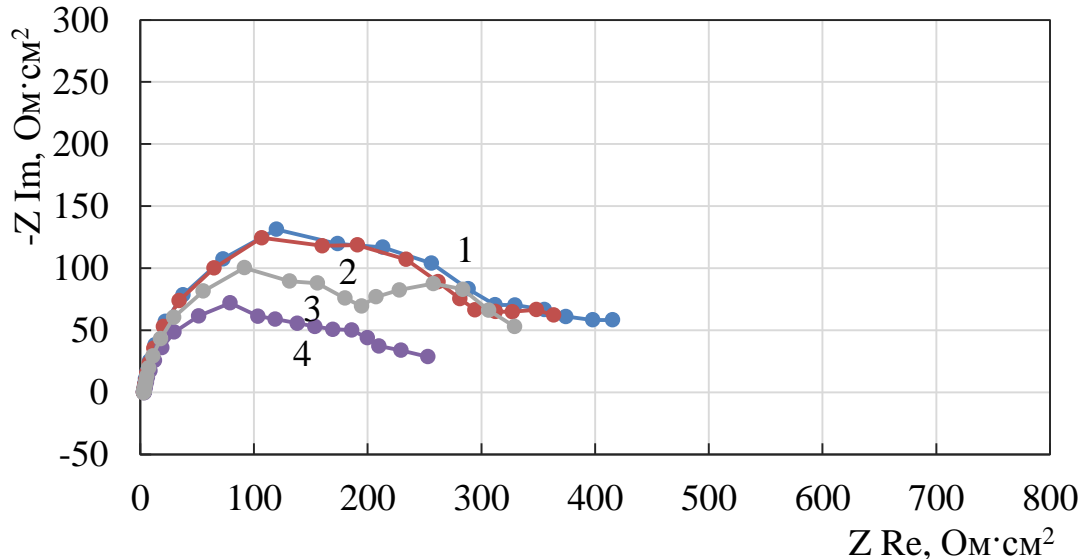


Рисунок 44 – Диаграммы Найквиста для раствора 0,5М НТФ, 0,08М Cu при поляризации различной величины
 1 – $\Delta E = 0$ мВ, 2 – $\Delta E = 20$ мВ
 3 – $\Delta E = 40$ мВ, 4 – $\Delta E = 60$ мВ
 рН 11, t 55°C, перемешивание

Из представленных годографов были рассчитаны постоянные времени (Таблица 10). Из полученных результатов видно, что только при концентрации меди 0,095...0,11М и только при высоких значениях поляризации вторая стадия, т.е. накопление заряженных полупродуктов на поверхности, сопоставима с другими стадиями процесса. Во всех остальных случаях данная стадия является лимитирующей. Поэтому на годографах отсутствуют признаки наличия полупродуктов, т.е. они только образуются и сразу же вступают в реакцию образования пленки.

Таблица 10 – Постоянные времени для щелочного раствора НТФ (рН 11) при разных концентрациях меди

c (Cu(II)), М	ΔE , мВ	τ_1 , мс	τ_2 , мс	τ_3 , с
0,11	0	61,3	-	0,398
	20	90,9	-	3,3
	40	82,5	156,5	2,96
	60	79,1	101,4	2,02
0,095	0	74	-	6,7
	20	93,8	459	4
	40	98,2	-	3,7
	60	83,9	199	1,85
0,8	0	73,3	-	4,6
	20	109,5	-	6,4
	40	91	-	2,5
	60	77,3	-	1,76

Из полученных данных для изученных растворов видно, что медьсодержащие комплексы участвуют в реакции пассивации стального электрода. Постоянная времени для каждого раствора при разной концентрации меди с увеличением катодной поляризации уменьшается, что указывает на увеличение скорости протекания данной реакции. В связи с чем можно предположить, что образующаяся пленка становится более прочной.

Сравнение диаграммам Найквиста, полученных из электролита бронзирования на основе НТФ, с диаграммами, полученными в растворах, содержащих только один из металлов, показывает, что присутствие олова в растворе совместно с медью оказывает существенное влияние на поведение системы (Рисунок 45...47).

Прежде всего за счет увеличения числа зарядов в системе снижается радиус высокочастотной дуги. При увеличении концентрации ионов олова с 0,015М до 0,03М (Рисунок 45...46, кр.1) сильно сокращается или почти исчезает низкочастотная дуга, т.е. процесс формирования пленки сильно тормозится. При увели-

чении катодной поляризации на диаграммах Найквиста достаточно четко наблюдается формирование псевдоиндуктивной петли (Рисунок 45...47, кр.2,3,4).

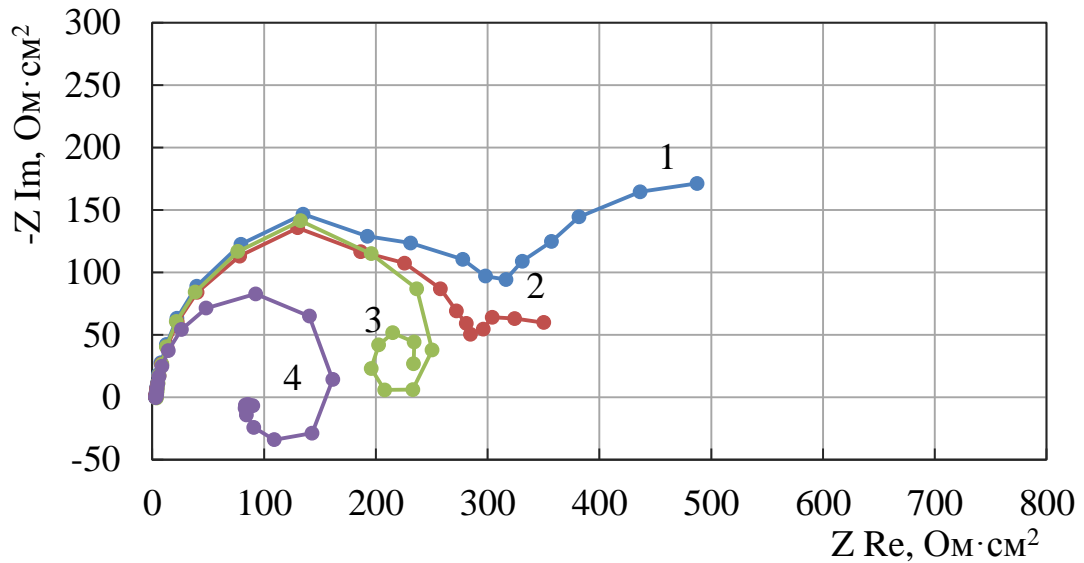


Рисунок 45 – Диаграммы Найквиста для раствора 0,5М НТФ, 0,11М Cu 0,015М Sn при поляризации различной величины
 1 – $\Delta E = 0$ мВ, 2 – $\Delta E = 20$ мВ
 3 – $\Delta E = 40$ мВ, 4 – $\Delta E = 60$ мВ
 рН 11, t 55°C, перемешивание

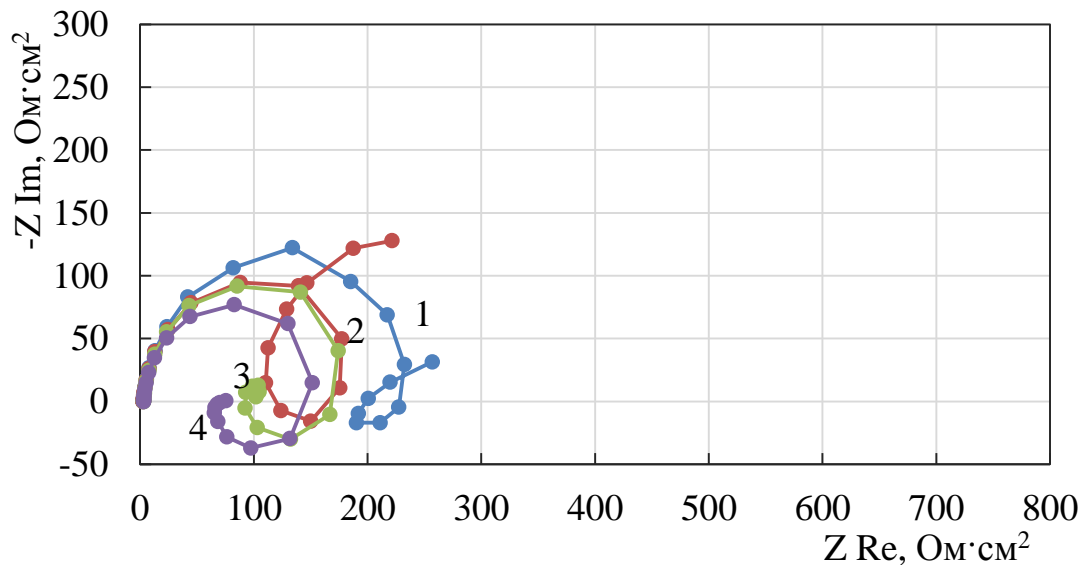


Рисунок 46 – Диаграммы Найквиста для раствора 0,5М НТФ, 0,095М Cu 0,03М Sn при поляризации различной величины
 1 – $\Delta E = 0$ мВ, 2 – $\Delta E = 20$ мВ
 3 – $\Delta E = 40$ мВ, 4 – $\Delta E = 60$ мВ
 рН 11, t 55°C, перемешивание

При увеличении концентрации ионов олова до 0,045М (Рисунок 47) поведение системы практически идентично поведению системы, содержащей только ионы олова, и по отсутствию низкочастотных дуг можно предположить, что форми-

рование пленки на поверхности электрода тормозится или отсутствует, и основным является процесс накопления полупродуктов на поверхности катода.

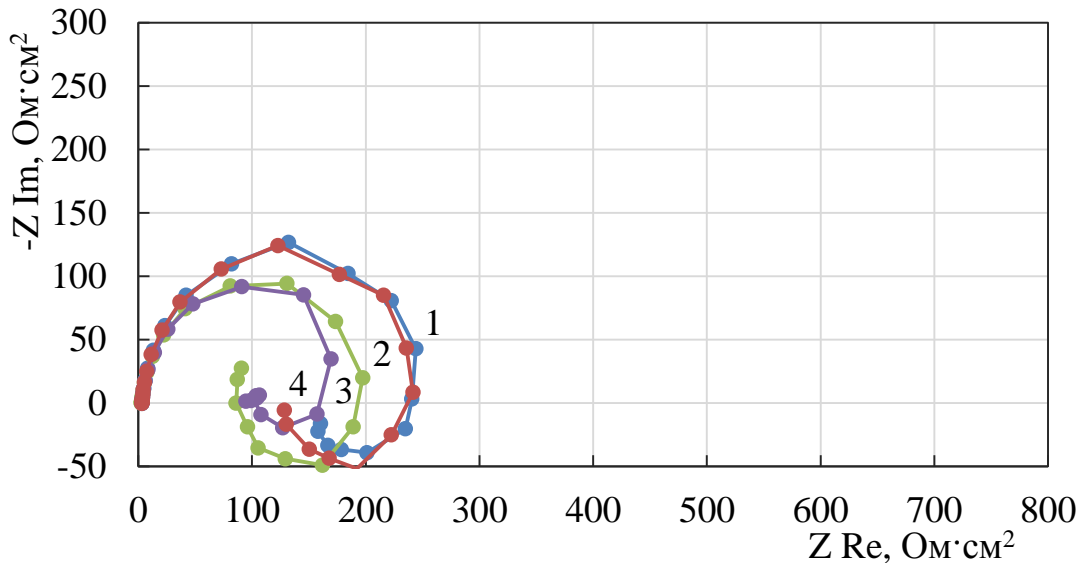


Рисунок 47 – Диаграммы Найквиста для раствора 0,5М НТФ, 0,08М Cu 0,045М Sn при поляризации различной величины
 1 – $\Delta E = 0$ мВ, 2 – $\Delta E = 20$ мВ
 3 – $\Delta E = 40$ мВ, 4 – $\Delta E = 60$ мВ
 рН 11, $t = 55^\circ\text{C}$, перемешивание

Данные постоянных времени, рассчитанных для годографов, полученных из электролита бронзирования на основе НТФ, указывают на то, что постоянная времени для стадии накопления заряженных полупродуктов имеет более значимую величину по сравнению с растворами, содержащими только медь (Таблица 11). В первую очередь это характерно для растворов с низкой концентрацией меди (0,08М) и высокой концентрацией олова (0,045М). Для других растворов при всех исследованных потенциалах электрода скорость данной стадии сопоставима со скоростью образования пленки.

По мере роста концентрации олова скорость стадии формирования пленки снижается. При концентрации олова 0,45М данная стадия, также как и для растворов, содержащих только ионы олова, является лимитирующей. Таким образом, с ростом концентрации олова в электролите вторая стадия накопления на поверхности электрода заряженных полупродуктов имеет значения сопоставимые с остальными стадиями процесса.

Таблица 11 – Постоянные времени для щелочного электролита на основе НТФ (рН 11) при разных концентрациях металлов

c (Cu(II)), М	c (Sn(IV)), М	ΔE , мВ	τ_1 , мс	τ_2 , с	τ_3 , с
0,11	0,015	0	88,9	-	12,6
		20	89,6	-	6,03
		40	91,53	0,420	3,3
		60	69,5	0,138	-
0,095	0,03	0	78,9	0,675	4,4
		20	69,3	0,163	5,8
		40	74,8	0,256	0,788
		60	63,3	0,277	0,124
0,08	0,045	0	81	1,2	-
		20	86,7	1,2	-
		40	78,8	0,119	-
		60	74	0,404	-

Таким образом, результаты исследований методом импедансной спектроскопии позволяют сделать вывод о том, что на поверхности стального электрода в растворах нитрилотриметилфосфоновой кислоты формируется пленка. Можно предположить, что в растворах НТФ для осаждения бронзовых покрытий пленка в основном формируется за счет присутствия в электролите ионов меди, а ионы олова тормозят данный процесс.

Данное предположение не противоречит данным о величинах емкости двойного электрического слоя, рассчитанными для годографов, полученных при потенциале открытой цепи с помощью эквивалентной схемы (Таблица 12).

Из таблицы 12 видно, что наименьшая емкость двойного электрического слоя ($33,5 \text{ мкф/см}^2$) наблюдается в растворах НТФ с ионами меди. Согласно литературным данным, емкость двойного электрического слоя зависит от его строения, шероховатости поверхности электрода и расстояния между обкладками. Можно предположить, что, чем меньше емкость двойного электрического слоя, тем больше толщина формирующейся пленки [74]. Введение ионов олова, как в

фоновый раствор, так и в раствор, содержащий ионы меди, приводит к увеличению емкости ДЭС, что может указывать на формирование пленки меньшей толщины. Уменьшение концентрации ионов меди и увеличение концентрации ионов олова в растворе также приводит к увеличению емкости.

Таблица 12 – Емкость двойного электрического слоя, формирующегося на поверхности стального электрода в растворах на основе НТФ

	C, мкф/см ²		
Концентрации веществ Раствор	НТФ – 0,5М Sn(IV) – 0,015М Cu(II) – 0,11М	НТФ – 0,5М Sn(IV) – 0,03М Cu(II) – 0,095М	НТФ – 0,5М Sn(IV) – 0,045М Cu(II) – 0,08М
НТФ	53,4		
НТФ+Sn	54,8	50,6	52,8
НТФ+Cu	33,5	44,6	50,2
Электролит	47,7	49,7	50,6

Полученные результаты косвенно подтверждают гипотезу об участии ионов меди в формировании пленки и замедлении ее образования в присутствии ионов олова в растворе.

3.3.3. Эллипсометрические измерения

Для подтверждения гипотезы о формировании тонкой пленки на поверхности электрода при контакте с электролитом были проведены эллипсометрические измерения.

Полученные результаты показали, что при погружении стали в раствор НТФ как в присутствии ионов меди и/или олова, так и в растворах без металлов, происходит формирование наноразмерной (тонкой) пленки. В присутствии ионов меди наблюдается формирование пленки наибольшей толщины (~20 нм). Введение олова в растворы на основе НТФ приводит к формированию пленки меньшей толщины (Рисунок 48). Данный эффект наблюдается как при введении олова в раствор НТФ, так и при введении в раствор, содержащий НТФ с ионами меди. В предыдущем разделе, на основании косвенных данных о характере изменения годографов импеданса, было сделано предположение о том, что наличие олова в

растворе может тормозить процесс образования пленки. Прямые эллипсометрические эксперименты подтверждают данную гипотезу.

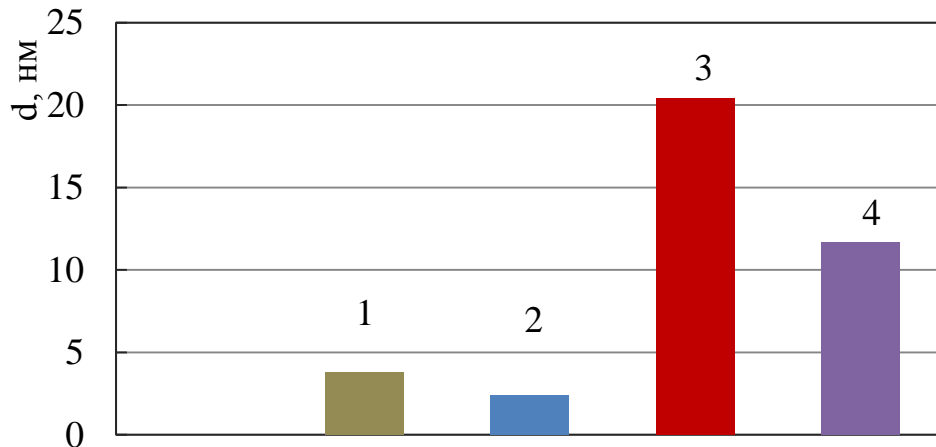


Рисунок 48 – Толщина пленки, формирующейся в исследуемых растворах на стали
 1 – 0,5М НТФ
 2 – 0,5М НТФ, 0,015М Sn
 3 – 0,5М НТФ, 0,11М Cu
 4 – 0,5М НТФ, 0,11М Cu, 0,015М Sn
 pH 11, t 55°C, перемешивание, τ – 20 мин

Так же была определена толщина пленок, формирующихся на поверхности меди, олова и бронзы в результате длительного погружения в электролит (Рисунок 49). Было установлено, что пленка наибольшей толщины формируется на медной подложке, а наименьшей на олове. Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что формирование тонкой пленки тормозится не только за счет ионов олова, находящихся в растворе, но и в случае присутствия олова в составе электрода.

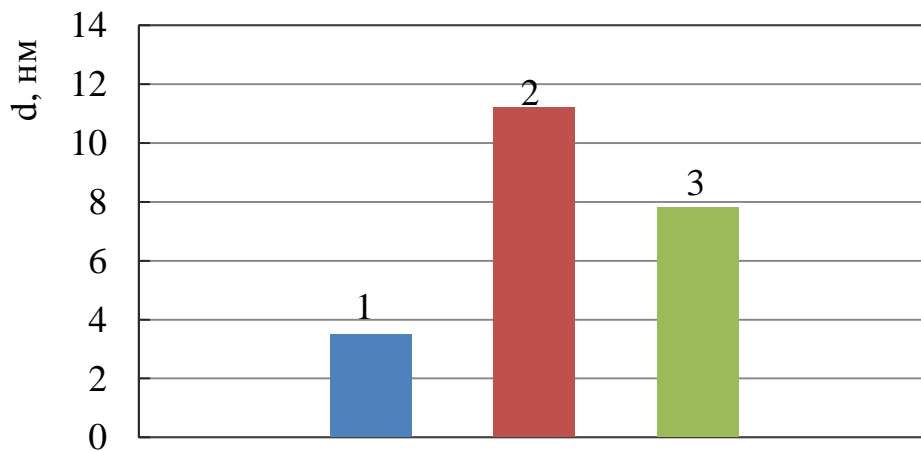


Рисунок 49 – Толщина пленки, формирующейся в электролите (0,5М НТФ, 0,11М Cu, 0,015М Sn) на поверхности разных металлов
 1 – Олово, 2 – Медь, 3 – Бронза
 pH 11, t 55°C, перемешивание, τ – 20 мин

Формирование наноразмерной пленки также было зафиксировано в результате эллипсометрических измерений *in situ* (Рисунок 50). Предварительно подготовленный образец помещали в жидкостную ячейку с исследуемым раствором и в течение 10 минут проводили несколько измерений толщины пленки.

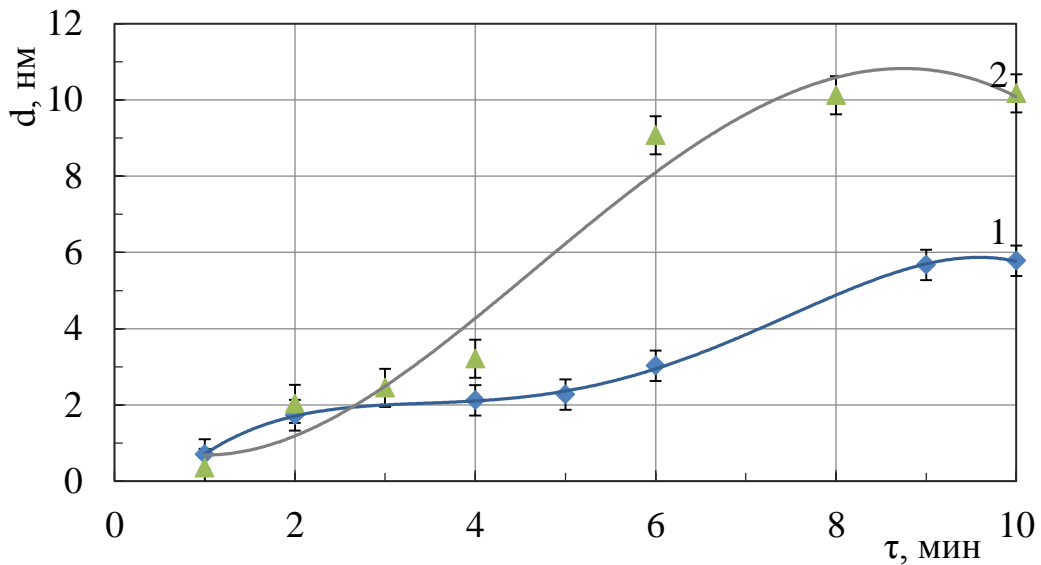


Рисунок 50 – Зависимость толщины пленки на стали от времени выдержки в растворах:

1 – 0,5М НТФ

2 – 0,5М НТФ, 0,11М Cu, 0,015М Sn

pH 11, t 55°C, без перемешивания, ΔE=0

Из полученных результатов измерений видно, что с увеличением времени выдержки стального образца в растворе НТФ и в электролите толщина пленки возрастает, а затем стабилизируется.

3.3.4. Определение химического состава пленки, формирующейся на поверхности катода

Состав наноразмерной пленки, формирующейся на поверхности стального электрода в электролите (0,5М НТФ, 0,11М Cu(II), 0,015М Sn(IV)), был изучен методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Полученные результаты РФЭС анализа показывают, что в состав пленки входят следующие элементы: кислород, азот, углерод, фосфор, калий, железо, медь. Таким образом, в состав пленки, помимо компонентов, содержащихся в стали, входят соединения одновалентной меди. Эти результаты подтверждают, что ионы меди участвуют в образовании наноразмерной пленки на поверхности углеродистой стали.

Кроме того, присутствие в пленке азота и фосфора указывает на то, что в формировании пленки принимают участие молекулы нитрилотриметилфосфоновой кислоты. Это, в частности, может объяснять образование псевдоиндуктивных петель на диаграммах Найквиста, полученных в растворах, не содержащих меди. Поэлементный результат анализа пленки, формирующейся на поверхности стального электрода, приведен в таблице 13.

Таблица 13 – Результаты РФЭС анализа пленки, формирующейся на стальном электроде при бестоковом потенциале

Элемент	Содержание, % ат.
Углерод	62,2
Кислород	27,4
Азот	3,3
Фосфор	0,8
Железо	4,1
Медь	1,5
Олово	0,27

Также был определен состав наноразмерной пленки, формирующейся на поверхности меди при погружении в электролит нагретый до 55°C, как в отсутствии внешней поляризации (при бестоковом потенциале), так и в процессе электроосаждения покрытия (Таблица 14). Время погружения образцов составляло 15 минут.

Полученные результаты показывают, что как при бестоковом потенциале, так и при малых и при больших плотностях тока, в составе наноразмерной пленки присутствует одновалентная медь. При этом чем выше плотность тока, тем меньше одновалентной меди фиксируется в составе пленки. Также как и при анализе стального образца, отмечается наличие азота и фосфора, что указывает на участие лиганда в формировании пленки.

Таблица 14 – Результаты РФЭС анализа пленки, формирующейся на медном электроде при разных плотностях тока

Пик элемента		Содержание, % ат.		
		$i=0$ А/дм ²	$i=0,01$ А/дм ²	$i=2$ А/дм ²
Углерод	C-C	33	29,8	26,8
	CN,C-O	7,3	9,2	8,6
	C(O)O	4,1	3,9	3,8
Азот	C≡N	1	0,2	0,4
	NH	1,5	1,7	1,3
Кислород	SnO ₂	0,4	1,2	1,7
	Oxides	9,9	11,4	9,8
	C=O	5,7	10,3	11
	C-O	2,4	3,1	3,7
	H ₂ O	0,7	1,3	1,8
	P(O)O	5,2	5,2	4,5
Фосфор	P(O)O	0,7	0,6	0,6
Медь	Cu	6,5	1,7	9
	Cu ₂ O	19,4	12,2	8,2
Олово	Sn	-	-	1
	SnO _x	2,2	8,2	7,8

3.4. Поляризационные исследования процессов разряда ионов меди и олова из электролитов на основе НТФ

Для изучения кинетики разряда компонентов сплава из исследуемых растворов были получены индивидуальные поляризационные кривые меди и олова, кривые осаждения сплава и выделения водорода (Рисунок 51...53).

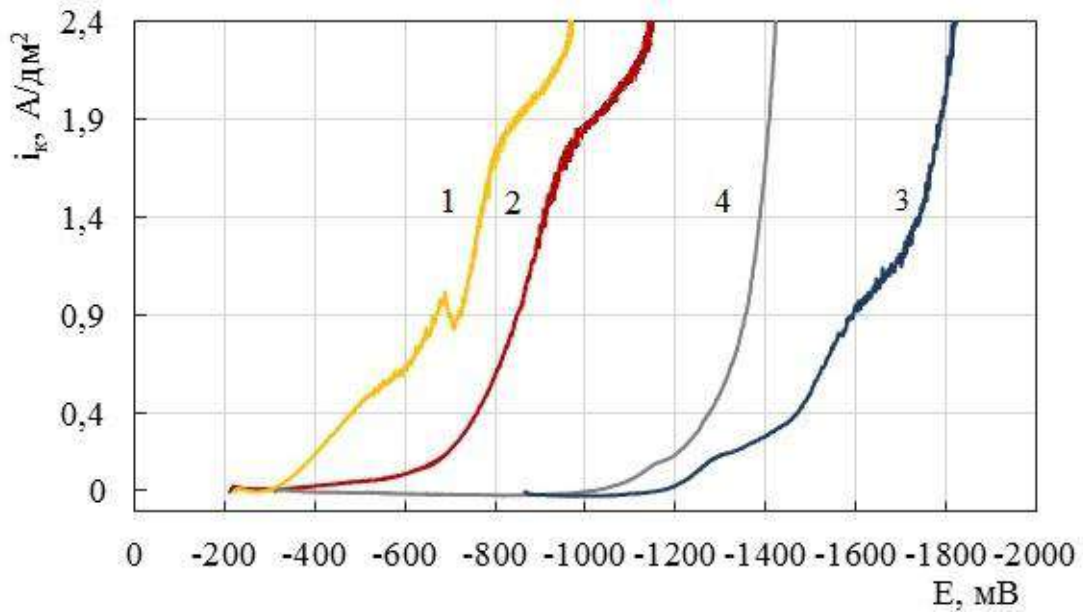


Рисунок 51 – Катодные поляризационные кривые осаждения сплава (1), меди (2), олова (3) и выделения водорода (4) из растворов, содержащих:

1 – 1М НТФ, 0,11М Cu(II), 0,015М Sn(IV)

2 – 1М НТФ, 0,11М Cu(II)

3 – 1М НТФ, 0,015М Sn(IV)

4 – 1М НТФ

pH 11, t 55°C, перемешивание, скорость развертки – 2 мВ/с

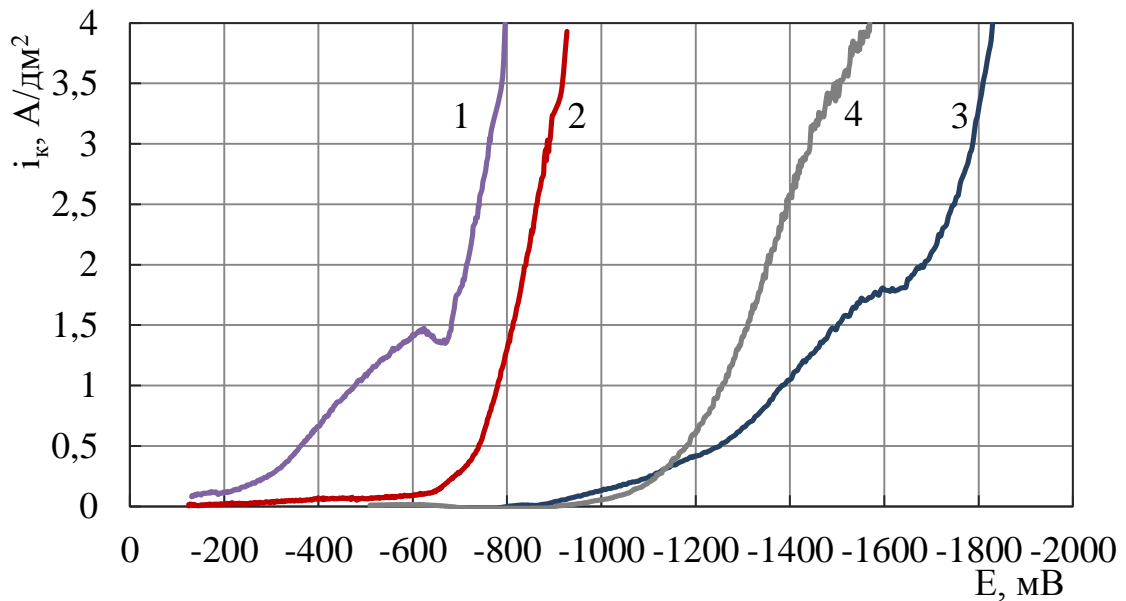


Рисунок 52 – Катодные поляризационные кривые осаждения сплава (1), меди (2), олова (3) и выделения водорода (4)

1 – 0,5М НТФ, 0,11М Cu(II), 0,015М Sn(IV)

2 – 0,5М НТФ, 0,11М Cu(II)

3 – 0,5М НТФ, 0,015М Sn(IV)

4 – 0,5М НТФ

pH 11, t 55°C, перемешивание, скорость развертки – 2 мВ/с

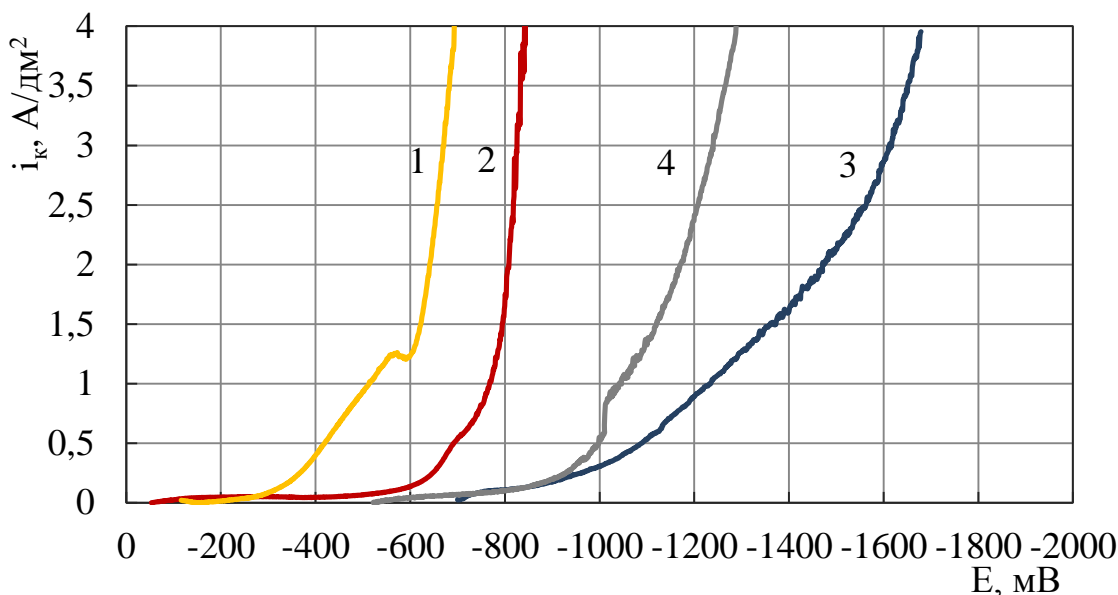


Рисунок 53 – Катодные поляризационные кривые осаждения сплава (1), меди (2), олова (3) и выделения водорода (4)

1 – 0,25M НТФ, 0,11M Cu(II), 0,015M Sn(IV)

2 – 0,25M НТФ, 0,11M Cu(II)

3 – 0,25M НТФ, 0,015M Sn(IV)

4 – 0,25M НТФ

pH 11, t 55°C, перемешивание, скорость развертки – 2 мВ/с

Как видно из рисунков 51...53 при связывании ионов меди и ионов олова в комплексные соединения с нитрилотриметилфосфоновой кислотой существенного сближения потенциалов металлов не наблюдается. Вместе с тем поляризационная кривая совместного разряда меди и олова сильно деполяризована по отношению к индивидуальным кривым. Следует отметить, что изменение концентрации лиганда в пределах 0,25...1M не оказывает заметного влияния ни на сближение потенциалов меди и олова, ни на взаимное расположение кривых (Рисунок 51...53).

Изменение pH электролита при постоянных концентрациях металлов и лиганда также не оказало существенного влияния на разницу стационарных потенциалов меди и олова (Рисунок 54). Однако увеличение pH электролита в диапазоне от 5 до 13 приводит к поляризации процесса разряда обоих металлов. При этом при pH ниже 10 наблюдается отсутствие сплавообразования и осаждаются только медь, в то время как более щелочные электролиты позволяют получать покрытия, содержащие и медь, и олово.

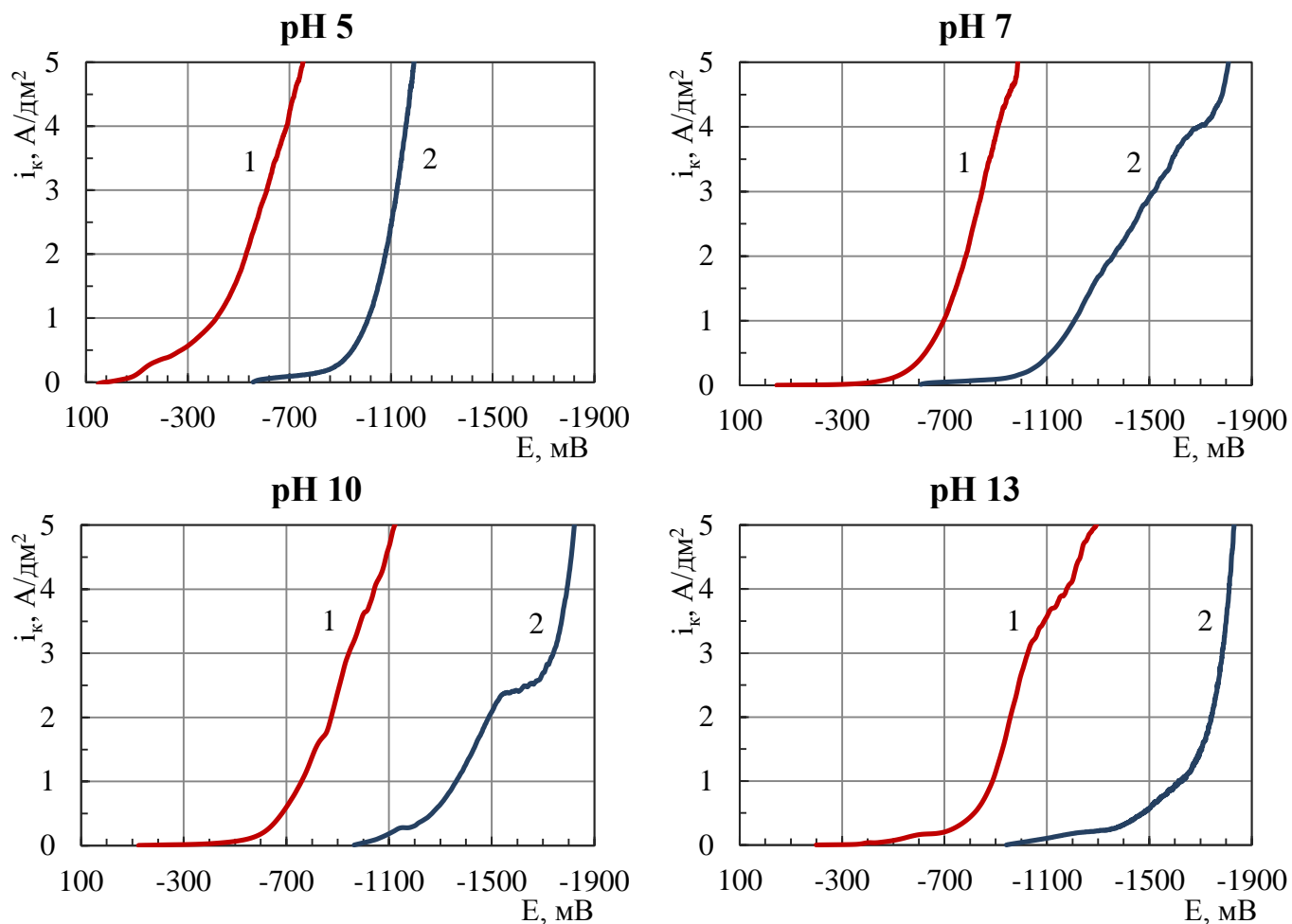


Рисунок 54 – Катодные поляризационные кривые восстановления меди (1) и олова (2) при разных pH

1 – 0,5М НТФ, 0,11М Cu(II)

2 – 0,5М НТФ, 0,015М Sn(IV)

t 55°C, перемешивание, скорость развертки – 2 мВ/с

В результате исследования влияния соотношения концентраций металлов при постоянной концентрации лиганда на разряд индивидуальных металлов было выявлено, что изменение концентраций в исследованном диапазоне (Cu(II) – 0,11...0,08М, Sn(IV) – 0,015...0,03М) не оказывает существенного влияния как на положение кривых, так и на их характер (Рисунок 55, кр. 2, 2', 2'', 3, 3', 3'').

Наибольшее влияние изменение соотношений концентраций металлов оказало на поляризационные кривые совместного разряда меди и олова (Рисунок 55, кр. 1, 1', 1''). Предположительно характерный для кривой разряда сплава пик обусловлен процессом, протекающим при разряде меди в сплав, так как при уменьшении концентрации меди величина тока в рассматриваемых пиках также снижается. Такой характер кривых в процессе разряда меди наблюдается только в усло-

виях конкурирующего разряда ионов меди и олова, поскольку на индивидуальных кривых разряда меди подобных пиков не наблюдаются.

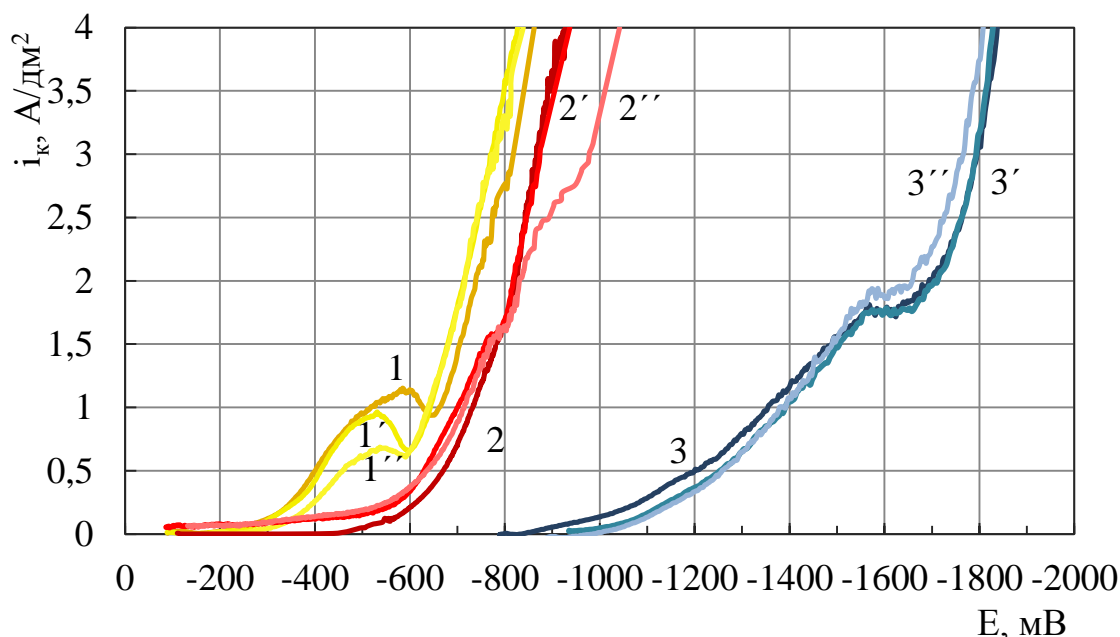


Рисунок 55 – Катодные поляризационные кривые осаждения сплава (1, 1', 1''), меди (2, 2', 2''), олова (3, 3', 3'')

1 – 0,5М НТФ, 0,11М Cu(II), 0,015М Sn(IV)

1' – 0,5М НТФ, 0,95М Cu(II), 0,03М Sn(IV)

1'' – 0,5М НТФ, 0,08М Cu(II), 0,045М Sn(IV)

2 – 0,5М НТФ, 0,11М Cu(II)

2' – 0,5М НТФ, 0,095М Cu(II)

2'' – 0,5М НТФ, 0,08М Cu(II)

3 – 0,5М НТФ, 0,015М Sn(IV)

3' – 0,5М НТФ, 0,03М Sn(IV)

3'' – 0,5М НТФ, 0,045М Sn(IV)

pH 10, t 55°C, перемешивание, скорость развертки – 2 мВ/с

Согласно представленным ранее результатам, на поверхности электрода в растворах на основе нитрилотриметилфосфоновой кислоты образуется наноразмерная пленка, формирование которой тормозится при введении в раствор ионов олова и увеличении его концентрации. Возможно, появление пика на кривой совместного разряда меди и олова обусловлено процессами, приводящими к изменению структуры и состава тонкой пленки на поверхности электрода, а уменьшение величины пика происходит вследствие снижения толщины формируемой пленки.

В результате исследования влияния концентрации лиганда, pH раствора и соотношения концентрации металлов в данных электролитах на кинетику разряда сплава было установлено, что сближения потенциалов отдельного осаждения

меди и олова не наблюдается. Тем не менее, поляризационная кривая разряда сплава во всех случаях заметно деполяризована по отношению к индивидуальным кривым металлов, что вероятно связано с процессом сплавообразования. Аналогичные явления при электроосаждении сплава медь-олово описаны в исследовательских работах, посвященных бесцианидным электролитам на основе неорганических фосфорных лигандов [52].

При разложении суммарной поляризационной кривой на парциальные, установлено, что они значительно деполяризованы относительно индивидуальных кривых, причем кривая олова деполяризована в большей степени (Рисунок 56).

Величины деполяризации составляют от 100 до 300 мВ для меди и от 200 до 440 мВ для олова. Вероятно, такая значительная деполяризация достигается не только за счет изменения энергии Гиббса в результате сплавообразования (обычно составляет приблизительно несколько десятков мВ [16]), но и за счет облегчения процесса электроосаждения меди и олова в сплав в присутствии наноразмерной пленки, формирующейся на поверхности катода.

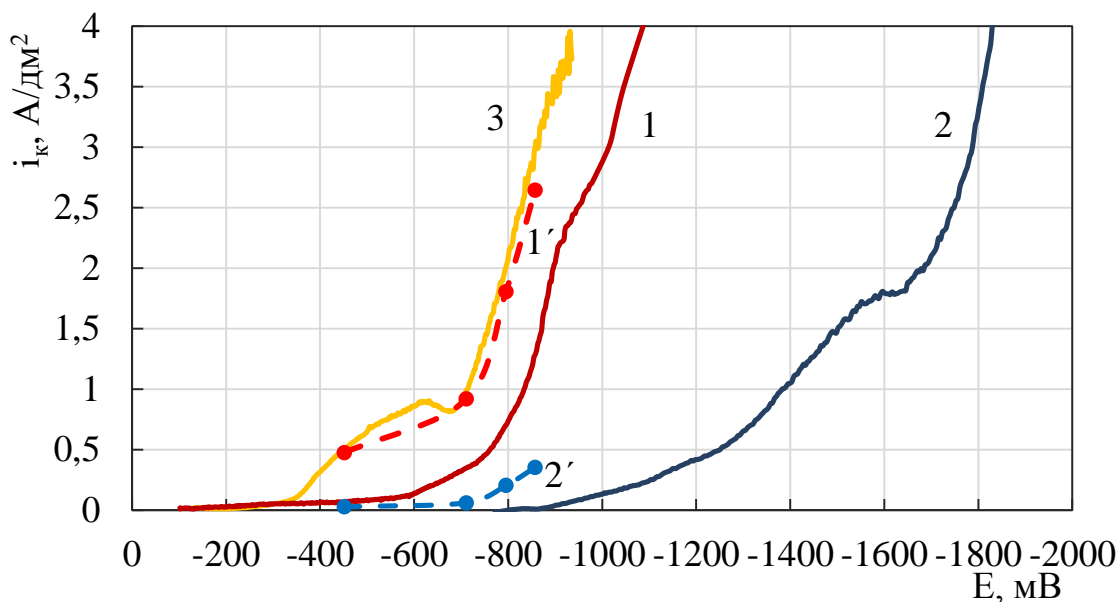


Рисунок 56 – Суммарные и парциальные поляризационные кривые

1 – 0,5М НТФ, 0,11М Cu(II)

2 – 0,5М НТФ, 0,015М Sn(IV)

3 – 0,5М НТФ, 0,11М Cu(II), 0,015М Sn(IV)

1' – парциальная кривая разряда ионов меди

2' – парциальная кривая разряда ионов олова

t 55°C, перемешивание, скорость развертки – 2 мВ/с

Согласно литературным данным, сдвиг потенциала при соосаждении сплавов может быть связан с материалом подложки, на которой происходит осаждение. В работе [95] проводили осаждение металлов на различные катоды и установили, что осаждение металла на подложку, в которую он может диффундировать при комнатной температуре с образованием сплава, происходит при более положительном потенциале, чем при осаждении на подложку из осажденного металла. В работах [96...98] при нанесении цинка на медный катод и магния на катоды из висмута, кадмия и алюминия, наблюдали сдвиги потенциала на 0,3 В относительно потенциала осаждения на подложку из того же металла.

При снятии катодной поляризационной кривой разряда ионов олова на медном электроде было установлено, что процесс восстановления олова протекает легче, чем при разряде олова на оловянной подложке (Рисунок 57, кр. 3, 4). Такая значительная деполяризация процесса разряда олова, по-видимому, обусловлена наличием фазы меди на поверхности электрода.

При снятии катодной поляризационной кривой разряда меди на олове было отмечено, что она деполяризована относительно кривой, полученной на медном электроде (Рисунок 57, кр.1). Наличие пика на кривой 1 (Рисунок 57), вероятно, может быть связано с тем, что в начальный момент времени скорость разряда меди на олове значительно выше, чем при разряде на медь, а по мере зарастания поверхности электрода разряжающейся металлической медью перенапряжение разряда возрастает, вследствие чего скорость процесса резко снижается. Дальнейший ход кривых разряда меди на оловянном катоде и на медном совпадают (Рисунок 57, кр.1, 2).

Таким образом, представленные данные свидетельствуют о том, что наличие фазы одного из металлов на поверхности катода является деполяризующим фактором процесса разряда другого металла.

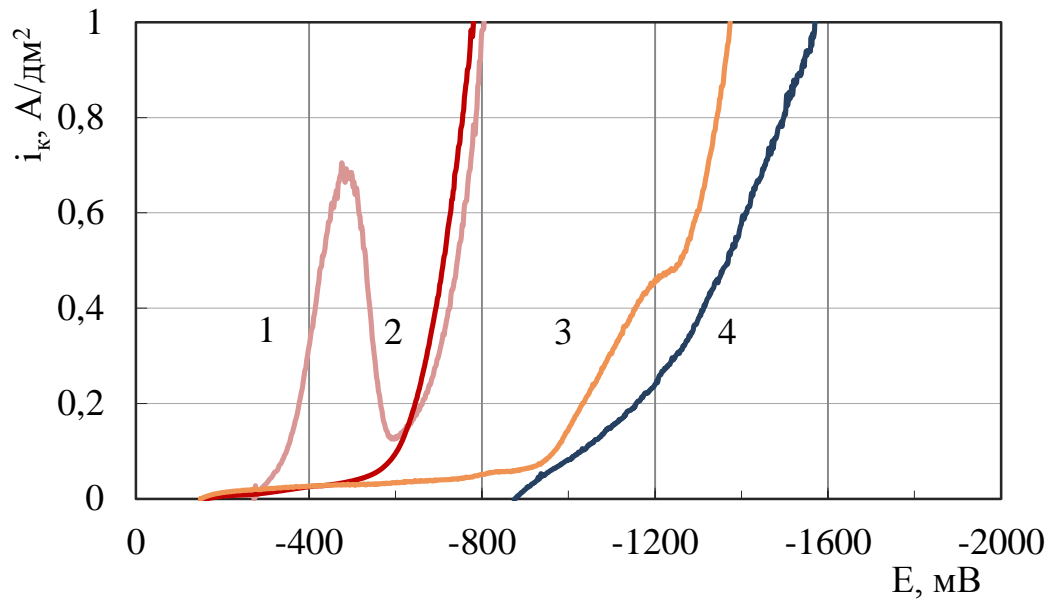


Рисунок 57 – Катодные поляризационные кривые разряда олова и меди на различных подложках
 1, 2 – 0,5М НТФ, 0,11М Cu(II)
 3, 4 – 0,5М НТФ, 0,015М Sn(IV)
 1, 4 – оловянная подложка
 2, 3 – медная подложка
 t 55°C, перемешивание, скорость развертки – 2 мВ/с

Как было отмечено ранее, только в условиях перемешивания удавалось получать бронзовые покрытия с содержанием 8...14% Sn в широком диапазоне плотностей тока. Это может указывать на то, что процесс совместного разряда меди и олова протекает с диффузионными ограничениями. Для исследования кинетики электродного процесса применяли вращающийся дисковый электрод.

На катодной поляризационной кривой разряда меди в отсутствие перемешивания (Рисунок 58, кр.1) в области -0,9...-1,2В наблюдается площадка задержки тока. При скорости вращения 100 об/мин данная площадка появляется при более высокой плотности тока, а при перемешивании раствора со скоростью 500...850 об/мин данная площадка исчезает (Рисунок 58 кр.3,4). При скоростях вращения свыше 500...850 об/мин в исследуемом диапазоне плотностей тока перемешивание оказывает незначительное влияние на смещение поляризационных кривых восстановления меди (Рисунок 58).

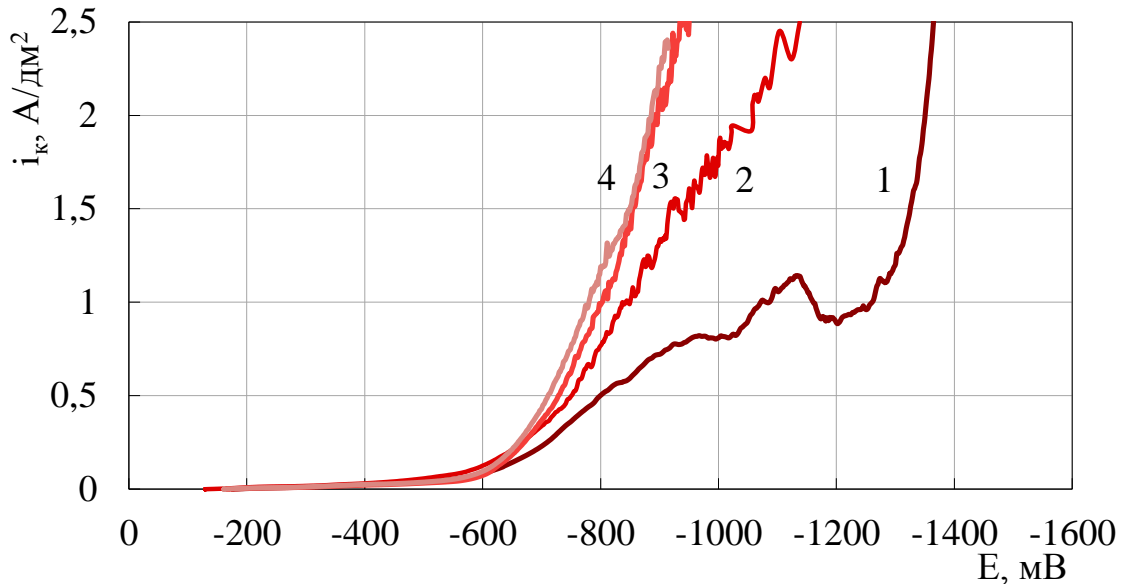


Рисунок 58 – Поляризационные кривые разряда меди, снятые при различных скоростях вращения дискового электрода (об/мин) в растворе
 0,5М НТФ, 0,11М Cu(II)
 1 – 0; 2 – 100; 3 – 500; 4 – 850
 pH 11, t 55°C, скорость развертки – 2 мВ/с

На процесс разряда олова диффузионные ограничения оказывает менее выраженное влияние (Рисунок 59). Увеличение скорости перемешивания снижает перенапряжение разряда олова, а при скоростях вращения 500-850 об/мин перемешивание перестает оказывать значительное влияние на вид катодных поляризационных кривых.

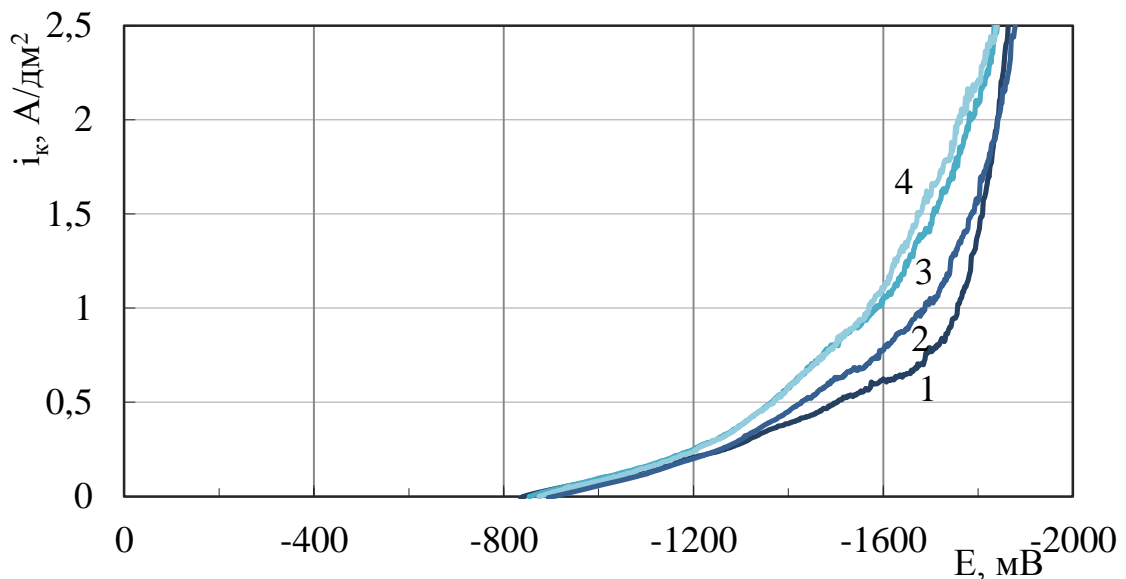


Рисунок 59. Поляризационные кривые разряда олова, снятые при различных скоростях вращения дискового электрода (об/мин) в растворе
 0,5М НТФ, 0,015М Sn(IV)
 1 – 0; 2 – 100; 3 – 500; 4 – 850
 pH 11, t 55°C, скорость развертки – 2 мВ/с

Характер катодных поляризационных кривых совместного разряда меди и олова имеет более сложный характер по сравнению с поляризационными кривыми осаждения индивидуальных компонентов (Рисунок 60). На катодных поляризационных кривых разряда сплава, вне зависимости от скорости перемешивания, в диапазоне $-0,1 \dots -0,7\text{В}$ наблюдаются две площадки задержки тока.

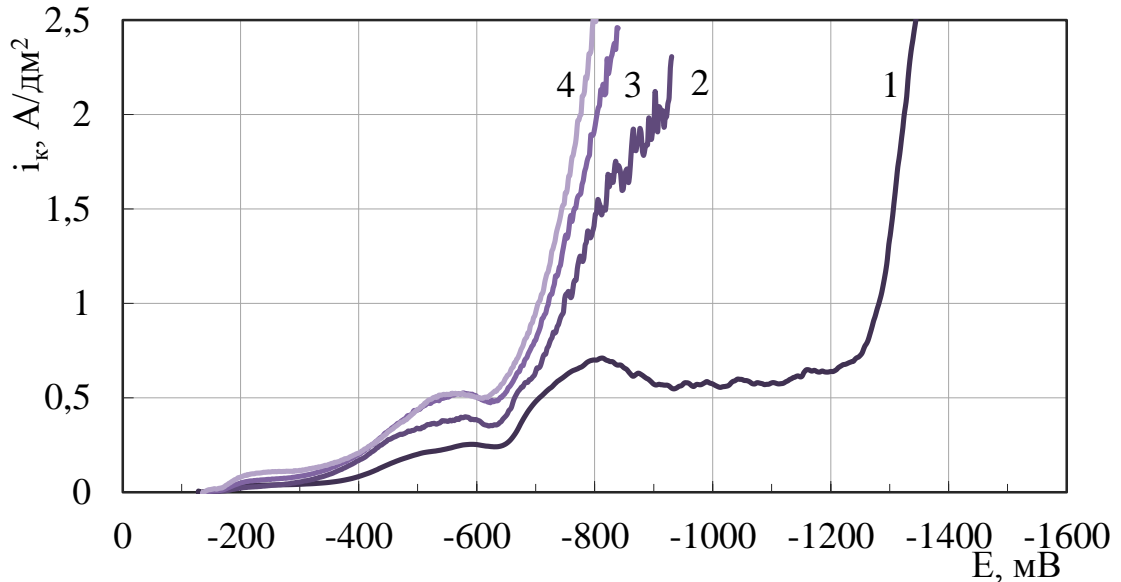


Рисунок 60 – Поляризационные кривые разряда сплава, снятые при различных скоростях вращения дискового электрода (об/мин) в растворе $0,5\text{М НТФ}$, $0,11\text{М Cu(II)}$, $0,015\text{М Sn(IV)}$
 1 – 0, 2 – 100, 3 – 500, 4 – 850
 $\text{pH } 11$, $t \ 55^\circ\text{C}$, скорость развертки – 2 мВ/с

Эти площадки можно интерпретировать следующим образом. При низких плотностях тока в первую очередь начинает восстанавливаться медь, которая, согласно полученным ранее результатам (Рисунок 57), способствует деполяризации процесс разряда олова. Таким образом, вероятно, первая площадка при низких плотностях тока обуславливается началом процесса восстановления олова.

Рост плотности тока после первой площадки можно интерпретировать следующим образом: медь начинает разряжаться на свежесосажденном олове. Появление второй площадки, по-видимому, описывает результирующую скорость двух конкурирующих процессов: торможение разряда меди и ускорение разряда олова.

Третья площадка наблюдается на поляризационной кривой разряда сплава только в отсутствии перемешивания (Рисунок 60, кр.1) в диапазоне $-0,8 \dots -1,2\text{В}$. Причиной появления данной площадки, вероятно, может являться наличие диф-

фузионных ограничений, по отводу анионов из прикатодной области в объем раствора. Данное предположение подтверждается тем, что данная площадка не наблюдается на кривых, полученных при скорости перемешивания электролита 100-850 об/мин.

Для электролита бронзирования и раствора, содержащего только ионы меди, были получены катодные поляризационные кривые при более высоких скоростях перемешивания – от 1000 об/мин до 5000 об/мин (Рисунок 61, 62).

Было отмечено, что с ростом скорости вращения катода процесс разряда сплава заметно облегчается и значительно увеличивается интервал плотностей тока, в котором удается осаждать бронзу, что связано с уменьшением диффузионных ограничений.

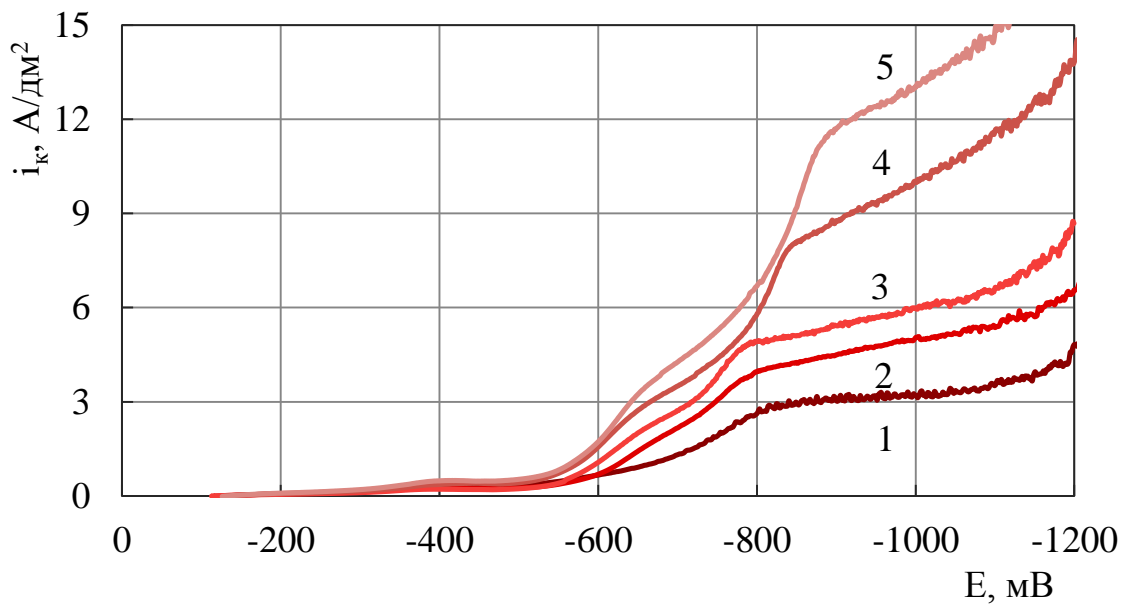


Рисунок 61 – Поляризационные кривые разряда меди, снятые при различных скоростях вращения дискового электрода (об/мин) в электролите 0,5М НТФ, 0,11М Cu(II)
1 – 1000, 2 – 2000, 3 – 3000, 4 – 4000, 5 – 5000
рН 11, t 55°C, скорость развертки – 2 мВ/с

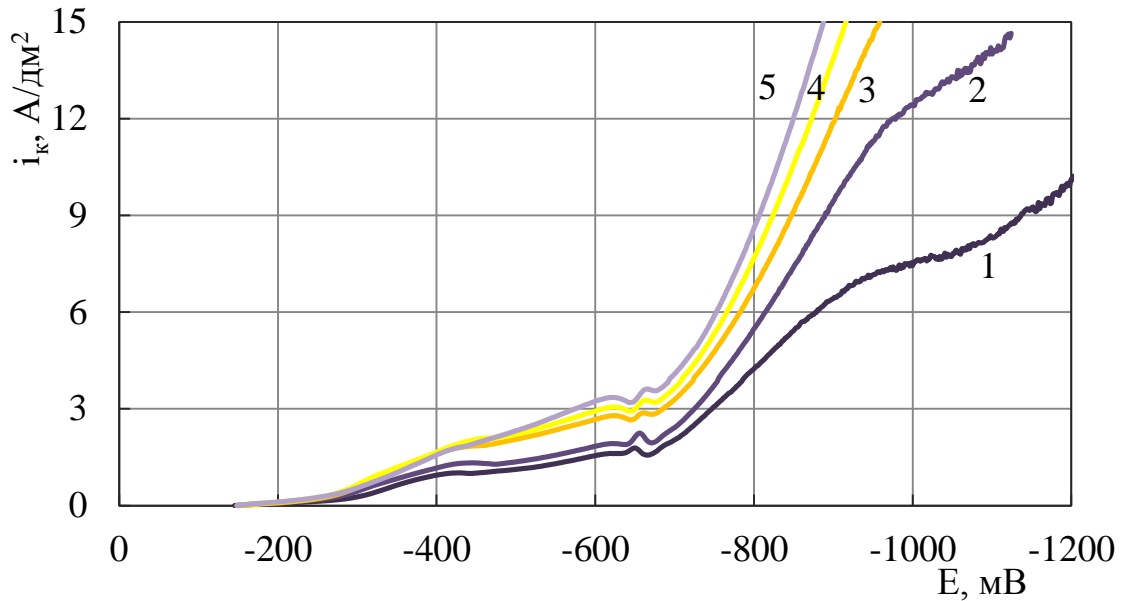


Рисунок 62 – Поляризационные кривые разряда сплава, снятые при различных скоростях вращения дискового электрода (об/мин) в электролите 0,5М НТФ, 0,11М Cu(II), 0,015М Sn(IV)
 1 – 1000, 2 – 2000, 3 – 3000, 4 – 4000, 5 – 5000
 pH 11, t 55°C, скорость развертки – 2 мВ/с

3.5. Уточнение состава и рабочих параметров электролита

3.5.1. Состав

В ходе проведенных исследований, результаты которых были представлены ранее, было установлено, что концентрация нитрилотриметилфосфоновой кислоты в электролите бронзирования, обеспечивающая осаждение сплава с содержанием олова 8...14% в наиболее широком диапазоне плотностей тока, составила 0,5М. Это обусловлено тем, что при более высокой концентрации резко снижался рабочий диапазон плотностей тока, а при более низкой концентрации ухудшалось качество получаемых покрытий. Концентрация металлов в электролите при этом составила 0,11М для меди и 0,015М для олова. Это связано с тем, что увеличение концентрации олова в покрытиях, полученных из электролитов с иным соотношением концентраций металлов, происходило более резко с ростом плотности тока. Наилучшее значение pH раствора 11, так как при более высоком pH, при данной концентрации металлов в электролите, содержание олова в осажденных покрытиях снижалось.

3.5.2. Влияние перемешивания

Для электролита, показавшего лучшие результаты из исследованных, было проведено исследование влияния перемешивания на изменение диапазона плотностей тока, в котором обеспечивалось получение качественных желтых бронзовых покрытий с содержанием олова 8...14%. Исследование проводили в ячейке объемом 250 мл с помощью магнитной мешалки при скоростях перемешивания 100 об/мин, 500 об/мин, 1000 об/мин, 1200 об/мин. Для данных скоростей перемешивания был рассчитан критерии Рейнольдса (1215; 6075; 12150; 14580), который позволил определить, что перемешивание соответствует турбулентному режиму.

На рисунке 63 показано влияние перемешивания в процессе электроосаждения на состав сплава. Установлено, что в отсутствии значительного перемешивания получение сплава возможно только в узком диапазоне плотностей тока. Так, при минимальной скорости перемешивания равной 100 об/мин (Рисунок 63, кр.1), получение желтых покрытий возможно в довольно узком диапазоне плотностей тока ($1...2 \text{ А/дм}^2$), при росте плотности тока осажденное покрытие содержало более 15% олова и было неудовлетворительного качества.

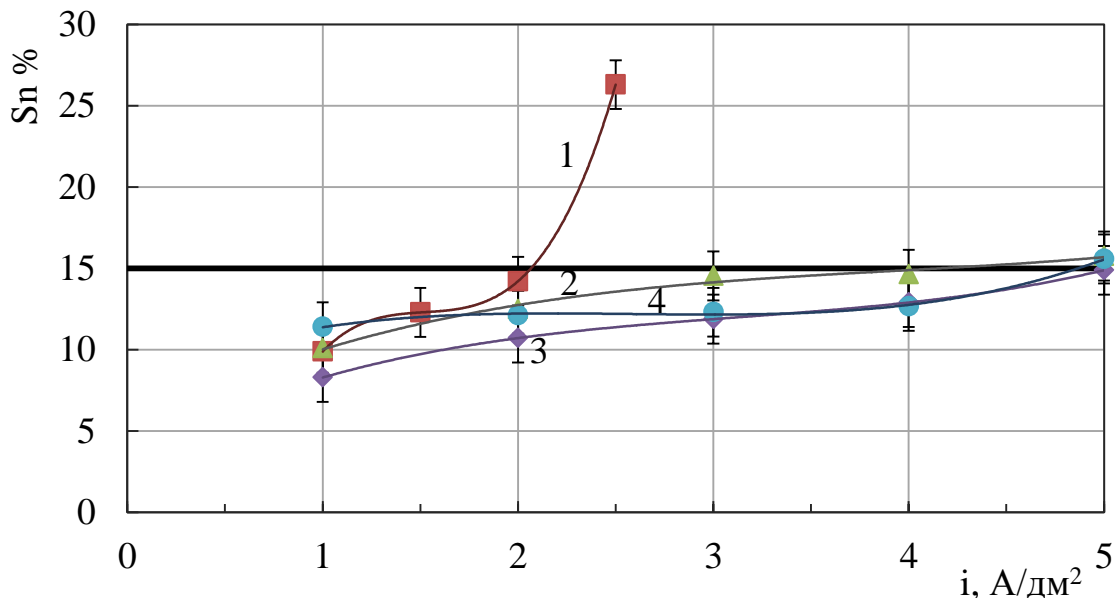


Рисунок 63 – Зависимость содержания олова в сплаве от катодной плотности тока при различных скоростях перемешивания
 0,5М НТФ, 0,11М Cu, 0,015М Sn
 рН 11, t 55°C

1 - 100 об/мин, 2 - 500 об/мин, 3 - 1000 об/мин, 4 - 1200 об/мин

С ростом скорости перемешивания до 500...1000 об/мин (Рисунок 63, кр.2,3) наблюдается постепенное расширение диапазона плотностей тока, в котором удается получить качественные покрытия желтой бронзы, содержащей 8...14% олова. Наиболее широкий диапазон плотности тока (1...5 А/дм²), в котором возможно осаждение качественных бронзовых покрытий, достигается при скорости перемешивания более 1000 об/мин (Рисунок 63, кр.4). Следует отметить, что при самой высокой скорости перемешивания наблюдается наиболее равномерная зависимость содержания олова в покрытии от плотности тока.

Таким образом, было установлено, что для данного электролита интенсивное перемешивание является необходимым условием эксплуатации, поскольку оно позволяет использовать более широкий диапазон плотностей тока, получать более равномерные и качественные покрытия, вследствие снижения диффузионных ограничений.

3.5.3. Температурный диапазон

Для выбранного состава электролита было проведено уточнение допустимых температурных режимов для получения качественных покрытий. Осаждение покрытий проводили при температурах (°С): 20, 30, 40, 50, 55, 60, 70, 80.

Следует отметить, что покрытия, содержащие более 15% олова, были темными, мажущимися, шероховатыми и имели плохое сцепление с основой. При температуре 20...30°С диапазон плотностей тока, в котором можно было получить желтые бронзовые покрытия, составлял 0,25...2 А/дм². Однако даже при данных плотностях тока полученные покрытия были неудовлетворительного качества: неоднородные по цвету, хрупкие и шероховатые. С ростом температуры увеличивался диапазон плотностей тока, в котором удается получить покрытия требуемого состава и качества (Рисунок 64). Из полученных данных видно, что только при температурах выше 55°С возможно осаждение покрытий, содержащих 8...14% олова, во всем исследованном диапазоне плотностей тока.

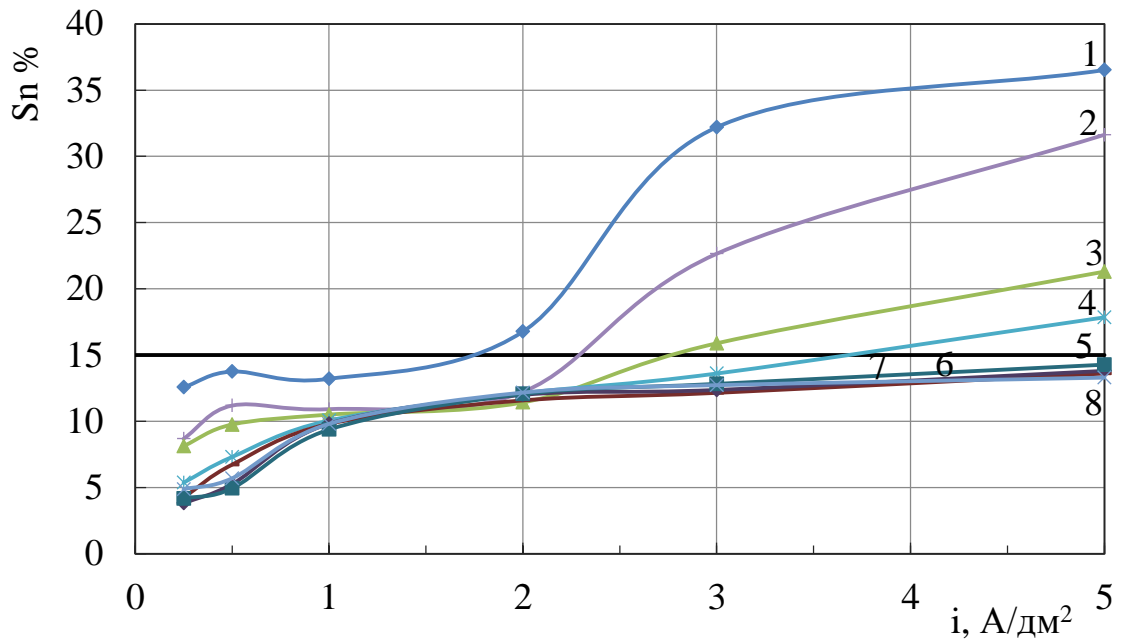


Рисунок 64 – Зависимость содержания олова в сплаве от катодной плотности тока при различных температурах электролита для раствора:

0,5M НТФ, 0,11M Cu, 0,015M Sn

pH 11, перемешивание

Температура, °C: 1 - 20; 2 - 30; 3 - 40; 4 - 50; 5 - 55; 6 - 60; 7 - 70; 8 - 80

В связи с этим рекомендуемый диапазон температур составил 55...65°C, поскольку дальнейшее повышение температуры не оказывало существенного влияния на качество и состав полученных покрытий.

3.5.4. Анодные процессы и корректировка электролита

Для разработки способов корректировки электролита предварительно были исследованы анодные процессы на растворимых и нерастворимых анодах. При снятии анодных поляризационных кривых в качестве анодов использовали медь, олово, бронзу и никель (Рисунок 65).

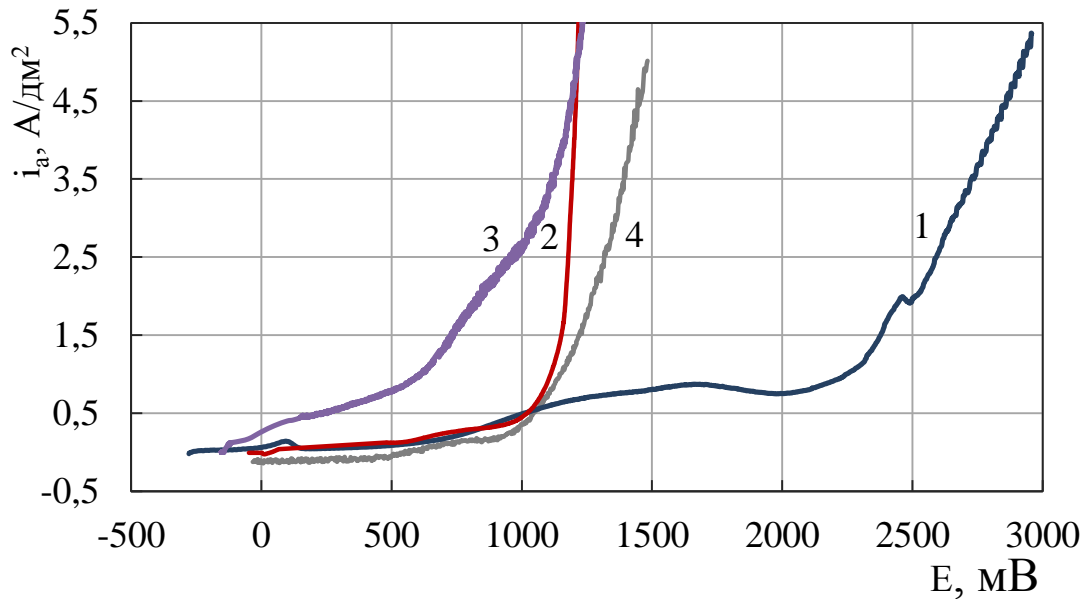


Рисунок 65 – Анодные поляризационные кривые, снятые в растворе:
0,5М НТФ, 0,11М Cu(II), 0,015М Sn(IV), pH-11

1 – Оловянный анод

2 – Медный анод

3 – Бронзовый анод (~10%Sn)

4 – Никелевый анод

t 55°C, перемешивание, скорость развертки – 2 мВ/с

В результате проведенных исследований было установлено, что самым простым вариантом является использование нерастворимого никелевого анода для проведения процесса электроосаждения сплава из щелочного электролита, что обусловлено рядом недостатков при использовании растворимых анодов.

Оловянные аноды могут растворяться с образованием станнита, что ухудшает качество бронзовых покрытий и приводит к нестабильности состава электролита. Известно, что в станнатных электролитах оловянирования преимущественно применяются нерастворимые аноды [1].

Бронзовые аноды при высоких плотностях тока пассивируются, а при низких плотностях тока растворяются с образованием двухвалентного олова [16]. Для исследуемого электролита анодный выход бронзы (10% Sn) по току при плотности тока 0,5...1А/дм² составляет ~80%, а при более высоких плотностях 2...4 А/дм² снижается до ~30%.

Недостатком медного анода является необходимость использования дополнительного нерастворимого анода для предотвращения увеличения концентрации меди в электролите и поддержания соотношения металлов в электролите, что вле-

чет за собой необходимость использования двух источников тока. Для медного электрода в представленном электролите анодный выход по току при плотностях тока $0,5 \dots 4 \text{ А/дм}^2$ находится в диапазоне $95 \dots 100\%$.

3.5.4.1. Корректировка состава электролита при работе с нерастворимыми анодами

В электролите, показавшем наилучшие результаты из исследованных, была проведена серия экспериментов по определению возможности длительной эксплуатации электролита с нерастворимыми анодами.

При пропускании через исследуемый электролит количества электричества равного $5 \text{ А} \cdot \text{ч/л}$ содержание олова в покрытии снизилось с 12% до 8% (Рисунок 66). Наблюдаемое снижение содержания олова в покрытии очевидно связано с расходом компонентов электролита в ходе его продолжительной эксплуатации с нерастворимыми анодами. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа отобранной пробы электролита показали, что концентрация меди в электролите составила $\sim 40\%$ от первоначальной, а концентрация олова $\sim 65\%$.

Из литературы [99-101] известно, что нитрилотриметилфосфоновая кислота в результате окисления может разрушаться до формиата, ортофосфата и более простых фосфоновых кислот.

Опираясь на литературные данные и данные рентгенофлуоресцентного анализа были рассчитаны количества металлов и лиганда, необходимые для корректировки состава электролита после пропускания через него количества электричества равного $5,5 \text{ А} \cdot \text{ч/л}$ (г/л): НТФ – 50, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 20, $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – 2. Данная корректировка позволила поднять содержание олова в покрытии с 8% до $\sim 12\%$.

В дальнейшем для поддержания состава бронзы на уровне $10 \dots 12\% \text{ Sn}$ корректировку состава электролита проводили после протекания $3 \dots 4 \text{ А} \cdot \text{ч/л}$. Для корректировки концентрации меди и НТФ в электролит вводили 85 мл/л концентрата следующего состава (г/л): НТФ – 340, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 190. Вводимая концентрация лиганда зависит от концентрации меди, исходя из соотношения лиганда к

меди не менее 1,5:1, а также от уноса электролита вместе с образцами. Олово ($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) вводилось в виде навески в концентрации 1,5 г/л.

Таким образом, в результате проведенных исследований была подтверждена возможность эксплуатации электролита с использованием нерастворимого анода и возможность восстановления его эксплуатационных свойств путем корректировки до пропускания 20 А·ч/л электричества.

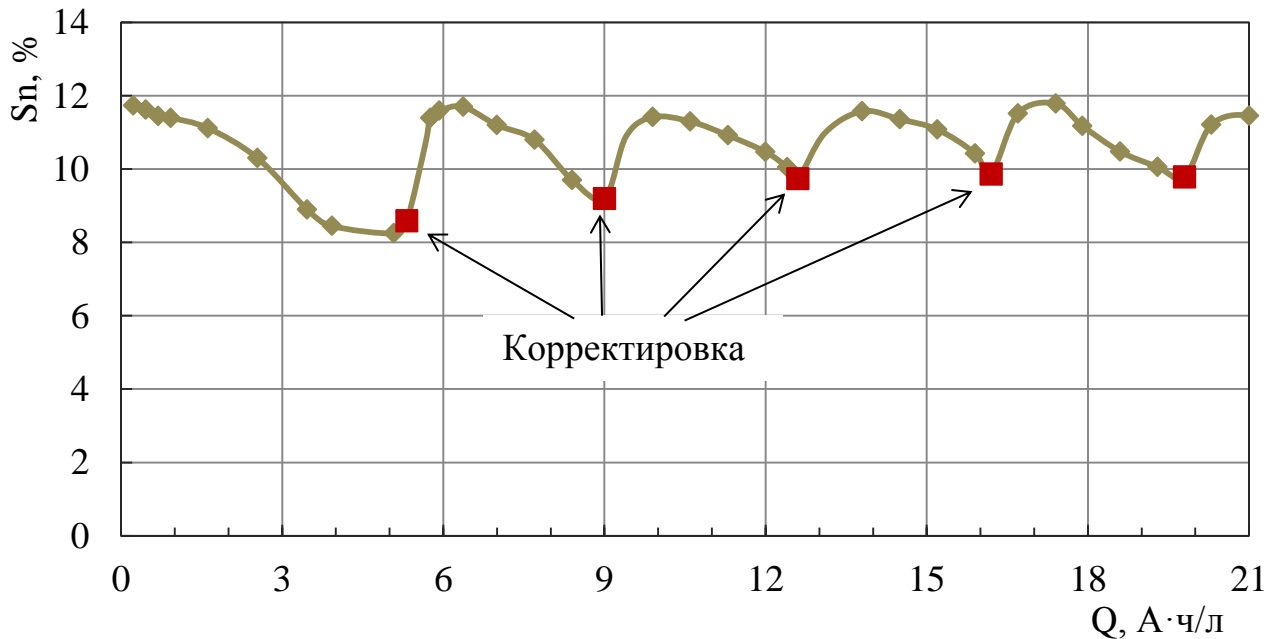


Рисунок 6б – Изменение содержания Sn в покрытии в ходе эксплуатации раствора с нерастворимыми (никелевыми) анодами и корректировкой по НТФ, Cu(II) и Sn(IV)
 0,5М НТФ, 0,11М Cu, 0,015М Sn
 pH 11, t 55°C, перемешивание, $i = 2 \text{ А/дм}^2$

После пропускания количества электричества 20 А·ч на литр электролита с корректировкой его состава (мета-станнатом натрия и раствором НТФ с сульфатом меди) наблюдалось сужение допустимого интервала катодных плотностей тока и ухудшалось качество покрытий. После последующих корректировок состава электролита происходило помутнение раствора, увеличивалась шероховатость и снижалась адгезия осажденных покрытий, что связано с увеличением концентрации НТФ и сульфатов в электролите.

Для увеличения срока службы электролита было предложено использование комбинированной анодной системы, позволяющей исключить необходимость введения солей меди и НТФ при корректировке состава электролита.

3.5.4.2. Корректировка состава электролита при работе со смешанной анодной системой

Разработана комбинированная анодная система для электроосаждения бронзы, позволяющая избежать корректировок состава электролита по меди. Анодная система состоит из растворимых (медных) и нерастворимых (никелевых) анодов, подсоединенных к автономным источникам тока.

Растворимыми анодами могут быть медные пластины, площадь которых в 4 раза превышает площадь катодов. Нерастворимыми анодами являются никелевые пластины, площадь которых составляет 0,5...1 от площади катодов.

При рабочей катодной плотности тока на ванне бронзирования 2...3 А/дм² ток, подаваемый на растворимые аноды, должен составлять 80...90% от суммарного катодного тока, а ток, подаваемый на нерастворимые аноды – 10...20% от суммарного катодного тока.

По результатам анализа содержания меди в электролите бронзирования производится корректировка путем плавного изменения соотношения токов, подаваемых на растворимые и нерастворимые аноды: при уменьшении концентрации меди увеличивают долю тока, подаваемого на растворимые аноды, а при увеличении концентрации меди в растворе увеличивают долю тока, подаваемого на нерастворимые аноды.

Применение растворимых медных анодов позволяет полностью исключить необходимость корректировки электролита по меди при длительной эксплуатации. В процессе работы комбинированной анодной системы происходит снижение концентрации олова в электролите, что оказывает влияние на состав осаждаемого сплава. Для корректировки содержания олова в электролите после пропускания каждые 1,5...2 А·ч/л вводили в электролит объемом 1 литр 1 грамм олова в виде навески мета-станната натрия (Рисунок 67). Одновременно проводилась корректировка по нитрилотриметилфосфоновой кислоте путем введения 4 г/л НТФ, нейтрализованной до рН 11 калиевой щелочью. Необходимость введения лиганда связана с его уносом из электролита вместе с образцами, а также незначительным его разрушением в процессе электролиза.

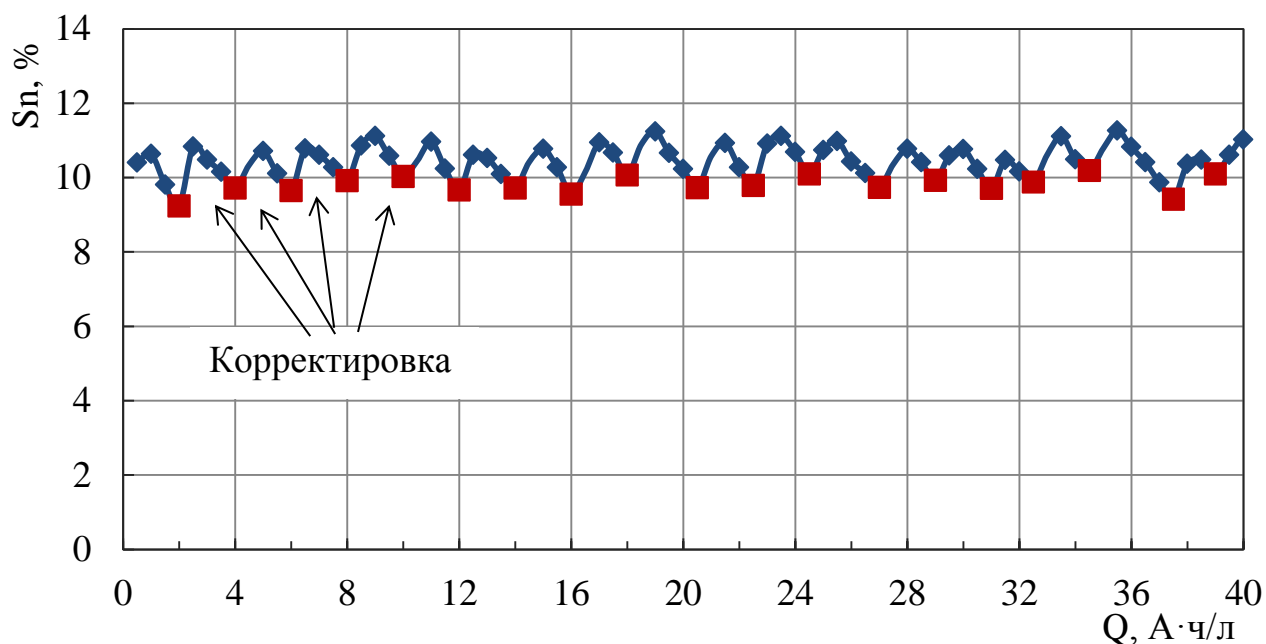


Рисунок 67 – Изменение содержания Sn в покрытии в ходе эксплуатации раствора с комбинированной анодной системой и корректировкой по НТФ и Sn(IV)
 0,5М НТФ, 0,11М Cu, 0,015М Sn
 pH 11, t 55°C, перемешивание, $i = 2 \text{ А/дм}^2$

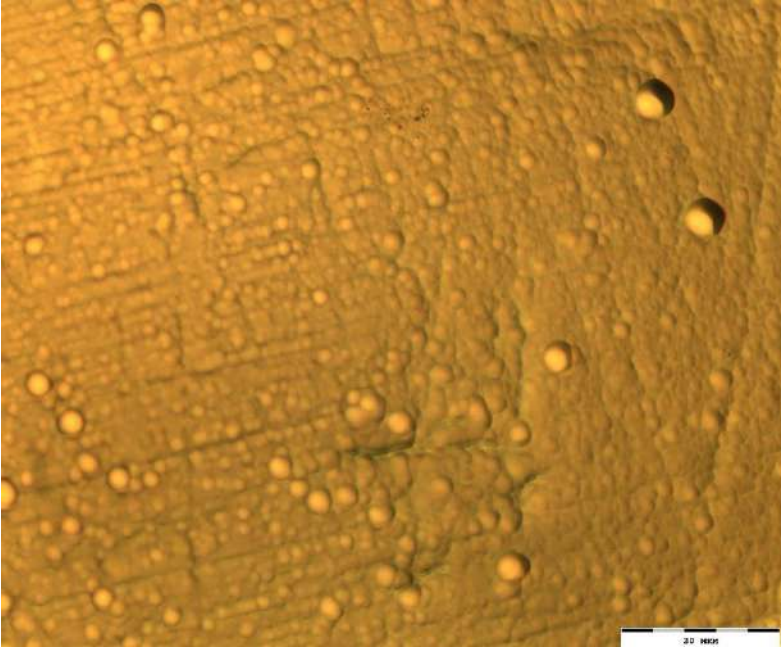
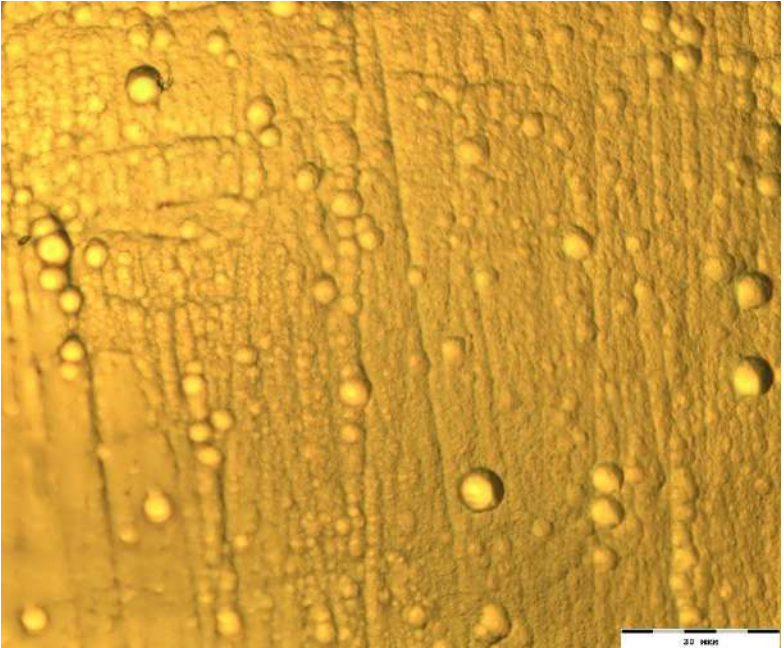
При использовании комбинированной анодной системы в электролите бронзирования и корректировке его состава по олову путем введения $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ удавалось осаждать качественные бронзовые покрытия после пропускания электричества равного 40 А·ч/л.

3.6. Свойства получаемых бронзовых покрытий

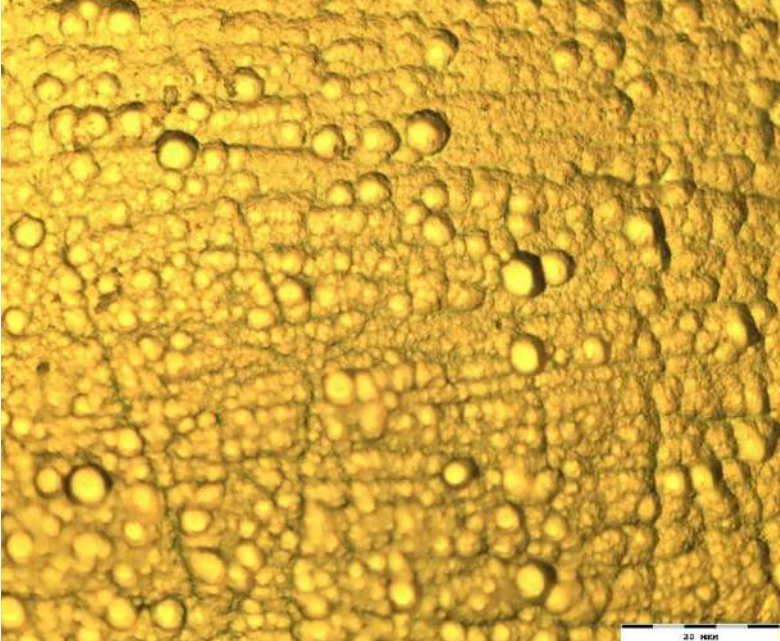
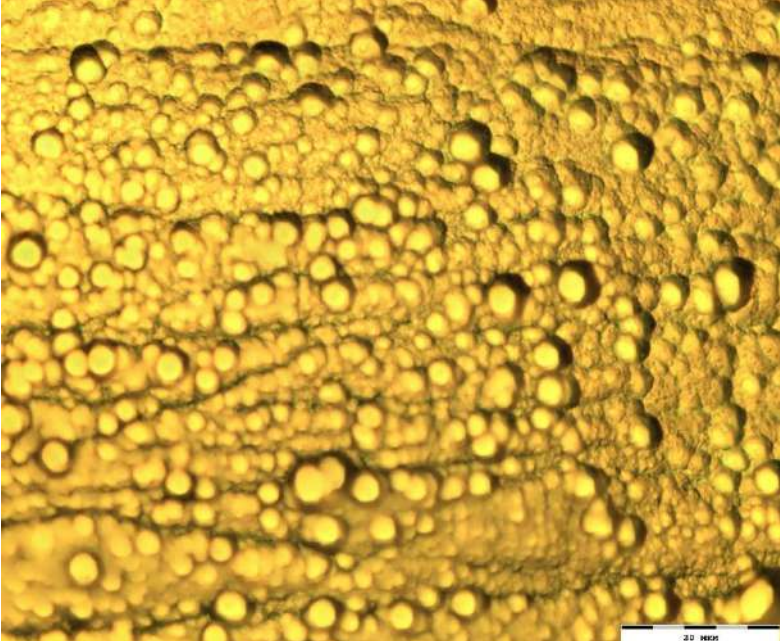
3.6.1. Морфология и шероховатость покрытий

Была исследована морфология покрытий, полученных из исследуемого электролита, при разных плотностях тока (Таблица 15). Осажденные покрытия (15 мкм) имеют золотистый цвет и характеризуются отсутствием трещин на поверхности, что свидетельствует об отсутствии внутренних напряжений. На поверхности бронзовых покрытий наблюдаются гладкие и блестящие полусферические выступы. Данные позволяют предположить, что морфологический тип полученных бронзовых осадков соответствует «соматоидным» структурам. Согласно литературе [6] данный тип роста характерен для электрокристаллизации в условиях ингибирования и при наличии фазовых или коллоидных пленок на поверхности.

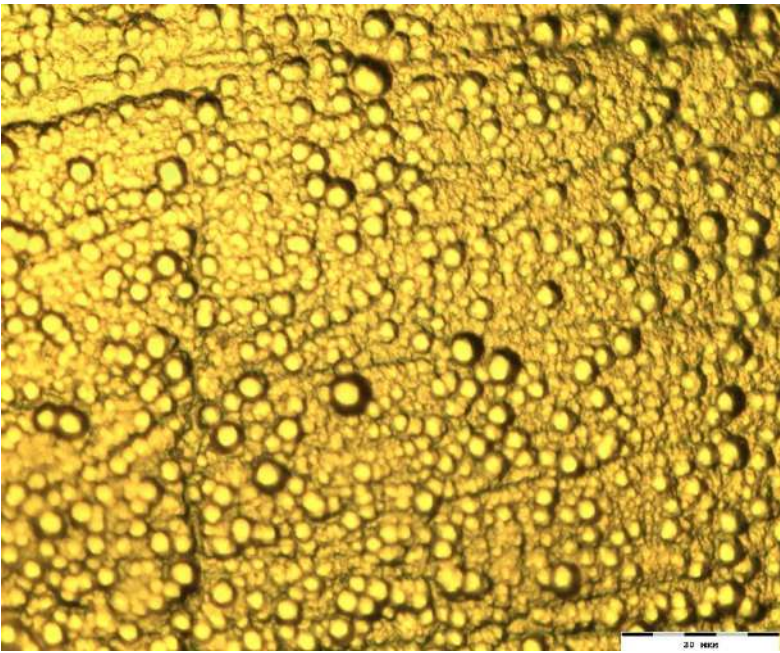
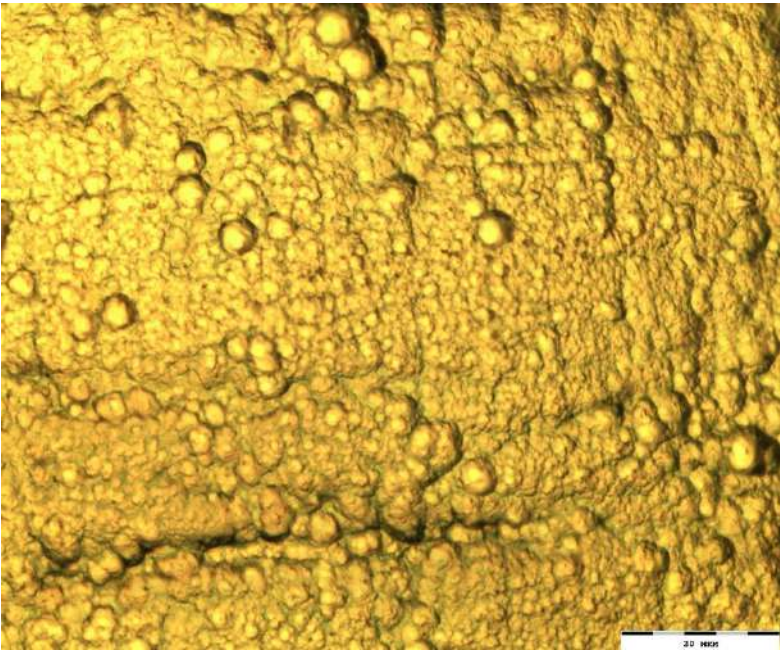
Таблица 15 – Внешний вид и шероховатость покрытий при разных
плотностях тока

i_k , А/дм ²	Sn, %	Ra, мкм	Rz, мкм	Фотография поверхности (125×150 мкм)
0,5	8,1	0,23	1,9	
1	12,2	0,22	1,2	

Продолжение Таблицы 15

i_k , А/дм ²	Sn, %	Ra, мкм	Rz, мкм	Фотография поверхности (125×150 мкм)
2	12,6	0,24	1,2	
3	12,1	0,24	1,45	

Продолжение Таблицы 15

i_k , А/дм ²	Sn, %	Ra, мкм	Rz, мкм	Фотография поверхности (125×150 мкм)
4	12,6	0,28	1,5	 A scanning electron micrograph showing a surface with numerous small, rounded, hemispherical protrusions. The protrusions are densely packed and vary slightly in size. A scale bar in the bottom right corner indicates 20 micrometers.
5	13,2	0,25	1,46	 A scanning electron micrograph showing a surface with larger, more irregular and rounded protrusions compared to the previous sample. The protrusions are more prominent and have a rougher appearance. A scale bar in the bottom right corner indicates 20 micrometers.

С увеличением плотности тока количество полусферических выступов на поверхности бронзовых покрытий возрастает, в связи с чем наблюдается увеличе-

ние шероховатости. Параметр среднего арифметического отклонения профиля R_a с ростом плотности тока изменяется в диапазоне $0,2 \dots 0,3$ мкм, а параметр высоты неровности профиля R_z увеличивается с $1,2$ до 2 мкм. На основании полученных результатов можно предположить, что покрытия не имеют антивыравнивающих свойств, т.е. повторяют рельеф подложки.

3.6.2. Фазовый состав покрытий

Был проведен сравнительный анализ фазового состава покрытий, полученных из исследуемого электролита, и металлургической оловянной бронзы (Рисунок 68).

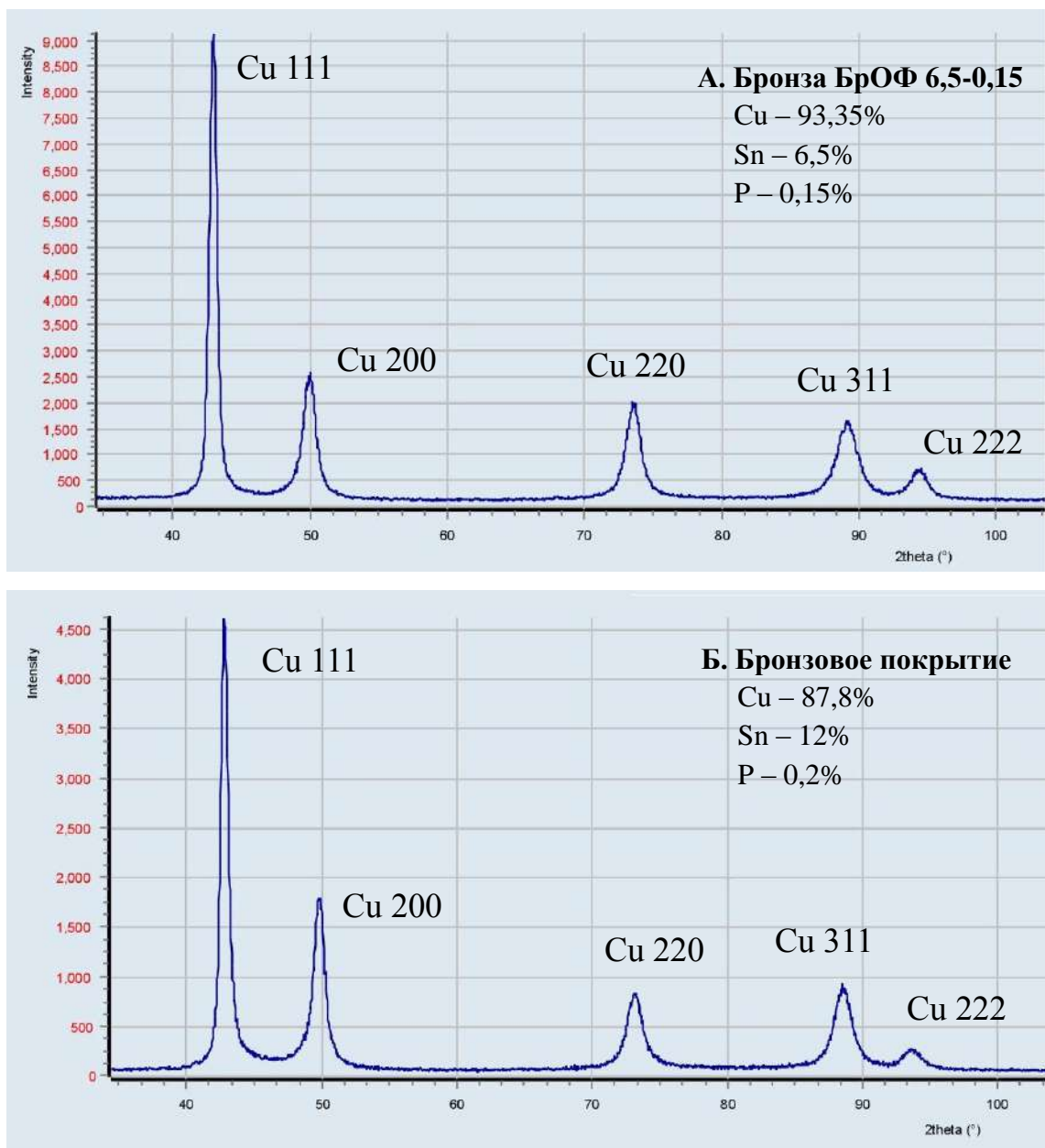


Рисунок 68 – Рентгеновские дифрактограммы
 А – металлургическая бронза БрОФ 6,5-0,15

Б – электролитически осажденное покрытие бронзой из электролита
 0,5М НТФ, 0,11М Cu(II), 0,015М Sn(IV)
 pH 11, t 55°C, перемешивание, $i = 2 \text{ A/дм}^2$

Из полученных результатов видно, что для электрохимически осажденной бронзы и для металлургической бронзы спектры рентгеновских дифрактограмм совпадают. Из литературы известно, что металлургическая бронза с содержанием 6...8% олова состоит из α -фазы. Таким образом, можно утверждать, что покрытия, формируемые в процессе осаждения из разработанного электролита, преимущественно состоят из α -фазы, то есть по фазовому составу соответствует металлургической бронзе.

3.6.3. Адгезия покрытий к стальной основе

Обычно при погружении стального образца в медьсодержащие электролиты, в случае когда лиганд не образует достаточно прочных комплексов с ионами меди, на его поверхности происходит контактное выделение меди, что приводит к ухудшению адгезии покрытия к основе. Однако в исследуемых растворах на основе нитрилотриметилфосфоновой кислоты за счет образования наноразмерной пленки на поверхности стали контактное выделение меди не происходит. Покрытие желтой бронзой, осажденное из разработанного электролита на подложку из углеродистой стали марки 08пс, выдерживает испытание на адгезию в соответствии с ГОСТ 9.302 (Рисунок 69).

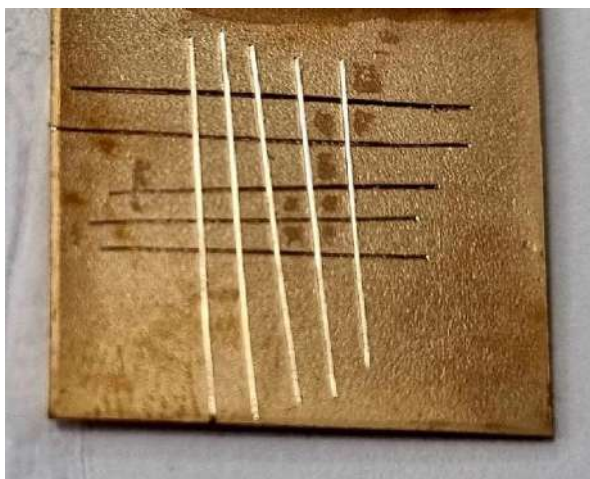


Рисунок 69 – Фотография поверхности бронзового покрытия с сеткой царапин (метод рисок)

3.6.4. Микротвердость покрытий

Для покрытий толщиной 10 мкм, осажденных из электролита, содержащего 0,5М НТФ, 0,11М Cu(II), 0,015М Sn(IV), была определена микротвердость по Виккерсу (Таблица 16). В результате измерений было установлено, что покрытия толщиной 15 мкм характеризуются несколько большей микротвердостью, чем металлургическая бронза марки БрОФ6,5-0,15.

Таблица 16 – Сравнение микротвердости бронзовых покрытий и металлургической бронзы

Бронза	δ , мкм	P, кг	HV, ГПа
БрОФ6.5-0.15	-	0,1	1,2 ÷ 1,4
Покрытие	15	0,1	1,65 ÷ 1,85

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения исследований был разработан щелочной электролит на основе НТФ для получения бронзовых покрытий с содержанием олова 8...14% в диапазоне плотностей тока 1...5 А/дм². Разработаны режимы для корректировки электролита. Дальнейшие перспективы разработки темы исследования связаны с проведением промышленных испытаний на устойчивость электролита, отработкой процессов утилизации сточных вод, с более детальным исследованием физико-механических свойств покрытий и микрораспределения бронзовых покрытий на сложнопрофильной поверхности.

Выводы:

1. Разработан бесцианидный щелочной электролит на основе нитрилотриметилфосфоновой кислоты, позволяющий получать покрытия желтой бронзой с содержанием 8...14% олова в широком диапазоне плотностей тока (1...5 А/дм²) при температуре 55...65°C и при механическом перемешивании.
2. Установлено, что в растворах бронзирования на основе НТФ в щелочной области рН на поверхности электрода формируется наноразмерная пленка толщиной 10...15 нм. Показано, что формирующаяся пленка преимущественно состоит из соединений одновалентной меди.
3. Установлено, что формирующаяся на поверхности электрода в разработанном электролите пленка способствуют совместному разряду меди и олова при электроосаждении сплава, несмотря на отсутствие сближения стационарных потенциалов металлов при раздельном осаждении.
4. Показано, что присутствие ионов олова в растворах бронзирования на основе НТФ приводит к уменьшению толщины формирующейся наноразмерной пленки.
5. Методом рентгеноструктурного анализа выявлено, что бронзовые покрытия, осаждающиеся в разработанном электролите, имеют строение, аналогичное металлургической бронзе марки БрОФ6,5-0,15.
6. Определено, что микротвердость бронзовых покрытий (1,65...1,85 ГПа) несколько выше, чем микротвердость металлургической бронзы марки БрОФ6,5-0,15 (1,2...1,4 ГПа).

7. Показано, что процесс электроосаждения бронзовых покрытий можно реализовать как с применением нерастворимых (никелевых) анодов, так и при комбинировании медных и никелевых анодов.

8. Разработаны и опробованы режимы корректировки электролита для работы с нерастворимыми и комбинированными анодами. Разработанный технологический процесс внедрен на производственных предприятиях ООО ПК «НПП СЭММ» и ООО НПП «Фликс» (Приложение 4, 5).

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

В изданиях, индексируемых в международных базах цитирования

Web of Science и Scopus:

1. Serov A.N. A study of sorption phenomena on steel surface in solution of aminotris(methylenephosphonic acid)/ A.N. Serov, N.S. Grigoryan, V.S. Makhina, T.A. Vagramyan, A.A. Abrashov, V.E. Kasatkin, I.A. Arkhipushkin // International journal of corrosion and scale inhibition.–2021. –V. 10.–№3.–P.932-942. DOI: 10.17675/2305-6894-2021-10-3-7
2. Serov A.N. The possible use of tin ion discharge inhibition in bronze electroplating from an electrolyte based on nitrilotrimethylphosphonic acid / A.N. Serov, V.S. Makhina, T.A. Vagramyan, V.E. Kasatkin, N.A. Asnis // International journal of corrosion and scale inhibition. – 2022. – V.11. – №2.– P.594-605. DOI: 10.17675/2305-6894-2022-11-2-9

В периодических изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Махина В.С. Закономерности осаждения сплава медь-олово из щелочных электролитов / В.С. Махина, А.Н. Серов, Н.А. Аснис, Т.А. Ваграмян, В.В. Кузнецов // Химическая промышленность сегодня. – 2022.– №1.– С.36-43.
2. Махина В.С. Электролит бронзирования на основе гидроксокомплексов нитрилотриметилфосфоновой кислоты / В.С. Махина, К.А. Красавина, Н.А. Аснис, Т.А. Чуднова, Т.А. Ваграмян, А.П. Жуков // Химическая промышленность сегодня.– 2023.– №1.– С.39-44.

В материалах тезисов докладов:

1. Махина В.С., Серов А.Н., Ваграмян Т.А. Электроосаждение сплава медь-олово из электролитов на основе фосфоновых кислот // Инновационные материалы и технологии: материалы международной научно-технической конференции молодых ученых. – Минск, 2021. – С.482-485.
2. Махина В.С., Серов А.Н., Ваграмян Т.А., Французова Т.П. Щелочные бесцианидные электролиты бронзирования на основе фосфоновых кислот // Успехи в химии и химической технологии, Том XXXV, №5. – Москва, 2021. – С.70-71.

3. Махина В.С., Серов А.Н., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. Сорбционные явления на поверхности стали в растворах нитрилотриметилфосфоновой кислоты // Сборник материалов II Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии» – Тамбов, 2021. – С.113-117.
4. Махина В.С., Серов А.Н., Французова Т.П., Ваграмян Т.А. Совершенствование щелочного бесцианидного электролита бронзирования // Инновационные материалы и технологии: материалы международной научно-технической конференции молодых ученых. – Минск, 2022. – С.347-350.
5. Махина В.С., Серов А.Н., Ваграмян Т.А. Поведение стали в щелочных растворах нитрилотриметилфосфоновой кислоты // Инновационные материалы и технологии: материалы международной научно-технической конференции молодых ученых. – Минск, 2022. – С.359-362.
6. Махина В.С., Серов А.Н., Французова Т.П., Ваграмян Т.А. Бесцианидный электролит для осаждения покрытий сплавом медь-олово на основе нитрилотриметилфосфоновой кислоты // Образование и наука для устойчивого развития: материалы XIV международной научно-практической конференции, посвященной 95-летию со дня рождения профессора Г.А. Ягодина. – Москва, 2022. – С.106-109.
7. Makhina V.S., Serov A.N., Vagramyan T.A. Sorbption phenomena on the surface of steel in solutions of nitrilotrimethylphosphonic acid // VII International scientific conference INDUSTRY 4.0, V.7., Issue 3. – Varna, 2022. – P.93-94.

Патенты:

1. Пат. 2762501 С1 Российская Федерация, С2D 3/58. Щелочной электролит для электролитического осаждения оловянной желтой бронзы / Махина В.С., Серов А.Н., Французова Т.П., Ильина А.К., Ветрова О.Б., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" - № 2021113837/05; заявл. 17.05.2021; опубл. 21.12.2021 . Бюл.№ 36. – 6 с.
2. Пат. 2775069 С1 Российская Федерация, С25D 3/58. Способ электролитического осаждения желтой оловянной бронзы / Махина В.С., Серов А.Н., Мазурова

Д.В., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" - № 2021135943/05; заявл. 07.12.2021; опубл. 28.06.2022. Бюл. № 19.– 7с.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рева О. В., Михалюк С. А., Богданова В. В. Защитные бронзовые гальванопокрытия: перспективы использования повышения надежности и сроков эксплуатации аварийно-спасательной техники //Вестник Командно-инженерного института МЧС Республики Беларусь. – 2010. – №. 1 (11). – С. 56-64.
2. Padhi D. et al. Electrodeposition of copper–tin alloy thin films for microelectronic applications //Electrochimica acta. – 2003. – V. 48. – №. 8. – P. 935-943.
3. Тростянская Е. Б., Колачев Б. А., Сильвестович С. И. Новые материалы в технике //М.: Химия. – 1964. – 656 с.
4. Иванов В. Н. Словарь-справочник по литейному производству //М.: Машиностроение. – 1990. – Т. 384. – С. 11.3.
5. Дятлова Н. М. Комплексоны и комплексонаты металлов/ Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов //М.: Химия. – 1988. – 544 с.
6. Гамбург Ю. Д., Зангари Д. Теория и практика электроосаждения металлов: монография/пер. с англ //ЮД Гамбург. М.: Бином, Лаборатория знаний. – 2019. – 441 с.
7. Денисова Э.И., Карташов В.В., Рычков В.Н. Прикладное материаловедение: Материалы и сплавы: учебное пособие. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2018 – 216 с.
8. Грилихес С.Я., Тихонов К.И. Электролитические и химические покрытия. Теория и практика //учебник/ С.Я. Грилихес, К.И. Тихонов. –Л.: Химия. – 1990. – 288 с.
9. Pu W. et al. Electrodeposition of Sn–Cu alloy anodes for lithium batteries //Electrochimica Acta. – 2005. – V. 50. – №. 20. – P. 4140-4145.
10. Винокуров Е.Г. Модельные представления для описания и прогнозирования электроосаждения сплавов / Е. Г. Винокуров, В. В. Бондарь. – М.: ВИНТИ РАН, 2009. – 164 с.

11. Ноянова Г.А. Электроосаждение сплава Cu-Sn из сульфатных электролитов: Дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 05.17.03 / Ноянова Галина Анатольевна. – М., 1999. – 154 с.
12. Томилов А.П. Прикладная электрохимия: учеб. для вузов – 3-е изд. – М.: Химия, 1984. – 520 с.
13. Фрумкин А. П., Багоцкий В. С, Иоффе З. А., Кабанов В. П. Кинетика электродных реакций. – М.: МГУ, 1952. – 28 с.
14. Кудрявцев Н.Т. (ред.). Прикладная электрохимия: Учебное пособие. – М.: Химия, 1975. — 551 с.
15. Поликарпова Н.П., Боева В.В. Металлографическое исследование микроструктуры и свойств цветных сплавов на основе меди и алюминия: Учебное пособие – Волгоград: Изд. ВолГУ – 2019. – 40 с.
16. Brenner A. Electrodeposition of alloys: principles and practice. – New York: Academic pressing. – 1963. – p.714
17. Raub E., Sautter F. The structure of electrodeposited alloys. XII. The copper-tin alloys // *Metalloberflache*. – 1957. – V. 11. – P. 249-252.
18. Balachandra J. Electrodeposition of copper-tin alloys from fluoborate bath // *Current Science*. – 1951. – V. 20. – №99. – P.11.
19. Ефремова Л.А., Иванов А.Ф. Электроосаждение медно-оловянных сплавов из нецианистых электролитов и их свойства. – В сб.: Электролитические покрытия сплавами. Мат. семинара. – М.: МДНТП, 1975. – С. 196-199.
20. Maizelis A. Contact exchange in tetrafluoroborate-EDTA electrolyte for Cu-Sn alloy deposition // *Materials Today: Proceedings*. – 2019. – V.6. – P.135-140.
21. Richter H.W. Immersion "brass" coatings on steel // *Metal Finishing*. – 1953. – V.51. – №5. – P. 66-67.
22. Лошкарёв М. А., Гречухина М. П. Адсорбционная химическая поляризация и катодное осаждение сплавов из некомплексных электролитов // *Журнал физической химии*. – 1950. – Т. 24. – №. 12. – С. 1502-1510.

23. Ле Хюэ Хыонг. Электроосаждение сплава Cu-Sn из сульфатных электролитов с добавками: Дис. на соискание ученой степени к.х.н.: 05.17.03. – Москва, 2003. – 163 с.
24. Медведев Г. И., Макрушин Н. А., Иванова О. В. Электроосаждение сплава медь-олово из сульфатного электролита // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77. – №. 7. – С. 1120-1122.
25. Jung M., Lee G., Choi J. Electrochemical plating of Cu-Sn alloy in non-cyanide solution to substitute for Ni undercoating layer // *Electrochimica Acta*. – 2017. – V. 241. – P. 229–236.
26. Walsh F.C., Low C.T.J. A review of developments in the electrodeposition of copper–tin alloys // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – V.304. – P. 246-262.
27. Bengoa L.N., Pary P., Conconi M.S., Egli W.A. Electrodeposition of Cu- Sn alloys from a methanesulfonic acid electrolyte containing benzyl alcohol // *Electrochimica Acta*. – 2017. – V. 256. – P. 211-219.
28. Low C. T. J., Walsh F. C. Electrodeposition of tin, copper and tin–copper alloys from a methanesulfonic acid electrolyte containing a perfluorinated cationic surfactant // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – V. 202. – №. 8. – P.1339-1349.
29. Bengoa L.N., Tuckart W.R., Zabala N., Prieto G., Egli W.A. Bronze Electrodeposition from an Acidic Non-cyanide High Efficiency Electrolyte: Tribological Behavior // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – V. 253. – P. 241–248.
30. Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. – М.: АН СССР, 1959. – 206 с.
31. Kremann R. et al. Zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen und deren metallographische und mechanische Untersuchung: II. Mitteilung: über Versuche zur Abscheidung von Kupfer-Zinnbronzen // *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*. – 1914. – V. 35. – P. 219-288.
32. Treadwell W.D., Beck E. Über elektrolytische Bronzfällung // *Zeitschrift für Electrochemie*. – 1915. – V.21. – P. 374-380.
33. Baier S., Macnaught D.J., The electrodeposition of bronze using bronze anodes // *J. Electrodepositors Technical Society*. – 1936. – V. 11. – № 1. – P.1-14.

34. Федотьев Н.П., Вячеславов Н.М., Орлова Е.И. Электролитическое осаждение высокооловянных бронз // Журнал прикладной химии – 1950. – Т.23 – С. 380-384.
35. The electroplating of copper-tin alloy / Technical Data Sheet of Metal and therm corporation. – 1956. – № 135.
36. Angles R.M., Jones F.V., Price J.W., Cuthbertson J.W. The electrodeposition of speculum // J. Electrodepositors Technical Society. – 1946. – V.21. – P. 19-44.
37. Safrane W.H., Neil K.W.J., Sellbac D.E. Bronze plating // Solves design and corrosion problem of steel. – 1953. – V.133. – № 25. – P.102-109.
38. Yoneda T., A method of plating copper-tin alloy / Japanese Patent №130 440. – 1939.
39. Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении – М.: Машиностроение, 1979. – 298с.
40. Ing.W.Garhofer Gesellschaft m.b.H. 1220 Wien // Deposition of Cu, Sn, Zn coatings on metallic substrates, WO2015039152A1, 26.03.2015.
41. Curry B.E. Electrolytic precipitation of bronzes // The Journal of Physical Chemistry. – 1906. – V.10. – №. 7. – P.515-520.
42. Mathesr F.C., Sowde S., Bronze plating // Transactions of the American Electrochemical Society. – 1920. – V.37. – P.525-528.
43. Bechard C. The electrodeposition of bronze using bi-metallic anodes // Journal Electrodepositors Technical Society. – 1936. – V.11. – P.15-22.
44. Inui T., Matsu S. A study of alloy plating. Electroplating of copper-tin alloys // Journal of Japan Institute of Light Metals. – 1953. – V.17. – P.191-194.
45. Ollard E.A. Electrodeposition of bronze. Discussion // Journal Electrodepositors Technical Society. – 1936. – V.11. – P. 209.
46. Char T. L. R., Electroplating from the pyrophosphate bath. // Electrodeposition of Alloys, Electroplating and Metal Finishing. – 1957. – V.10. – P.391-392.
47. Патент RU 2487967 С1. Щавелевокислый электролит для осаждения сплава медь-олово / Виноградов С.Н., Глебов М.В. – 2013.
48. Kasach A.A., Kurilo I.I., Kharitonov D.S., Radchenko S.L., Zharskii I.M. Effect of Sonochemical Treatment Modes on the Electrodeposition of Cu-Sn Alloy from Oxalatic

Acid Electrolyte // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2018. – V.91. – №4. – P. 591-596.

49. Langbein G. Electrodeposition of Metals. // Philadelphia, Pennsylvania: Henry Carey Baird, 1913. – 363 p.

50. Patent RU2133306 C1. Электролит для нанесения покрытий из медно-оловянного сплава / Бадретдинова А.Л. – 1999.

51. Тютин К.М., Космодамианская Л.В. Применение электрохимических покрытий сплавами в функциональной гальванотехнике // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева – 1988. – Т. 33. – № 2. – С. 149.

52. Одинокова И.В. Электроосаждение белой бронзы из триполифосфатнопирофосфатного электролита: Дис. на соискание кандидата химических наук: 05.17.03 / РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 1996.

53. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.

54. Никитина Л.В. Комплексные соединения алюминия и элементов второй группы с НТФ: Дис. кандидата химических наук 02.00.01 / ИРЕА. – М., 1976. – 221 с.

55. Школьникова Л.М., Порай-Кошиц М.А., Дятлова Н.М. Строение аминополикарбонновых и аминополифосфоновых комплексонов. Роль водородных связей. // Проблемы кристаллохимии. М.:Наука. – 1986. – С.32-87.

56. Martell A.E., Smith R.M. Critical Stability Constants. // London: Plenum Press, 1982. – V.5. – 18 p.

57. Deluchat V., Bollinger J.-C., Serpaud B., Caillet C. Divalent cations speciation with three phosphonate ligands in the pH-range of natural waters // Talanta. – 1997. – V. 44. – №5. – P. 897-907.

58. Мухаметшина Р.М., Морозов В.И. Металлопокрытия на основе комплексных соединений с нитрилтриметиленфосфоновой кислотой // Строительные материалы и изделия. – 2019. – Т.4. – С. 359-367.

59. Patent US №3475293. Electrodeposition of metals / Haynes R.T., Irani R.R., Langguth R.P. – 1969.

60. RU2334831C2. Электролит меднения / Львовский В.М., Афонин Е.Г. – 2006.

61. RU 2 652 328 C1. Электролит для электролитического осаждения меди / Писарев А.С., Серов А.Н., Желудкова Е.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Калинкина А.А., Архипов Е.А., Ваграмян Т.А. – 2018.
62. Patent US № 0147696 A1. Copper-tin electrolyte and methods for depositing bronze layers / Bronder K., Weyhmuller B., Hintersteinenber A., Oberst F., Berger S., Lauster M. – 2010.
63. Patent 20160348259A1. Deposition of copper-tin-zinc alloys from an electrolyte / Bronder K., Berger S., Weyhmueller B., Manz U. – 2016.
64. Manz U., Berger S., Bronder K., Leyendecker K., Weyhmüller B., Wirth G. Cyanide-Free Electroplating of Cu-Sn Alloys // NASF Surface Technic White Papers. – 2013. – V. 77. – № 11. – P.1-8.
65. Кузнецов Ю.И., Раскольников А.Ф. Роль природы лиганда в ингибировании коррозии металлов фосфонатами // Защита металлов. – 1992. – Т. 28. – № 5. – С. 707-724.
66. Sekine I., Hirakawa Y. Corrosion inhibition of mild steel in various aqueous solutions: part 1 // Corrosion. 1986. V. 42. № 25. P. 272.
67. Helmy A. M. A., Migahed M. A., Morsi M. A. Electrochemical behaviour of some pyrimidine derivatives: polarographic reduction of 1, 3-dimethyl-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) pyrimidinetrione and its substituted 5-phenylazo derivative // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1995. – Т. 388. – №. 1-2. – С. 109-114.
68. Ashcraft R., Bohnsack G., Holm R. The mechanism of corrosion inhibition and transition to underdeposit corrosion // Materials performance. – 1988. – V.27. – № 2. – P. 31-42.
69. Varallyai L, Karman F.H., Kalman E. The effect of calcium ion in the adsorption of phosphonci acid on an iron electrode studied by the radiotracer method // 7th European Symposium corrosion inhibitors, Ferrara. – 1990. – V.2. – P. 973-977.
70. Hubert L., Garcia C, Kohler N. Inhibition by HEDP of carbon steel corrosion in calcium containing natural water// 9th European Symposium corrosion inhibitors, Ferrara. – 2000. – V.2. – P. 835-842.

71. Кузнецов И. Ю., Трунов Е. А. О механизме ингибирующего действия цинкофосфонатов в нейтральных средах // Журнал Прикладной Химии – 1984. – Т. 57. – № 3. – С. 498-503.
72. Yan R., He W., Zhai T., Ma H. Corrosion protective performance of amino trimethylene phosphonic acid-metal complex layers fabricated on the cold-rolled steel substrate via one-step assembly // Applied Surface Science. – 2018. – V. 442. – P. 264-274.
73. Зинченко Г.В. Ингибирование коррозии стали композициями фосфонатов и окислителей: Дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 05.17.03 / Москва, 2006. – с.163.
74. Электрохимический импеданс / З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б.С. Савова-Стойнова, В.В. Елкин. – М.: Наука, 1991. – 336 с.
75. Графов Б.М. Электрохимические цепи переменного тока / Б.М. Графов, Е.А. Ушке. – М.:Наука, 1973. – 128 с.
76. Импедансная спектроскопия: теория и применение: учеб. пособие / [Ю.В. Емельянова, М.В. Морозова, З.А. Мхайловская, Е.С. Буянова]; под общ. ред. Е.С. Буяновой. – Екатеринбург: Изд-во Урал.ун-та, 2017. – 156 с.
77. Импедансная спектроскопия электролитических материалов: учеб. пособие / Буянова Е.С., Емельянова Ю.В. – Екатеринбург: Изд-во Урал.ун-та, 2008. – 70 с.
78. Mahato N., Singh M.M. Investigation of Passive Film Properties and Pitting Resistance of AISI316 in Aqueous Ethanoic Acid Containing Chloride Ions using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) // Electrochimica Acta. – 2011. – V. 29. – № 4. – P. 233-251.
79. Epelboin I., Keddam M., Takenouti H. Use of impedance measurements for the determination of the instant rate of metal corrosion //Journal of Applied Electrochemistry. – 1972. – V. 2. – №1. – P. 71-79.
80. MacFarlane D. R., Smedley S. I. The dissolution mechanism of iron in chloride solutions //Journal of the Electrochemical Society. – 1986. – V.133. – №. 11. – P. 2240-2244.

81. Silverman D.C. Corrosion rate estimation from pseudo-inductive electrochemical impedance response // *Corrosion*. – 1989. – V.45. – P. 824-827.
82. Булатов М.И. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. – 5 изд., перераб. и доп. / Булатов М.И., Калинин И.П. – Л.:Химия, 1968. – 384 с.
83. Пешкова В.М. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии: Учеб. пособие для ун-тов. / Пешкова В.М., Громова М.И. – М.: Высшая школа, 1976. – 280 с.
84. Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет, пер. с англ. - М.: Мир, 1981. – 584 с.
85. Громов В. К. Введение в эллипсометрию. – Л.: Изд. ЛГУ, 1986. – 190 с.
86. Эллипсометрия. Теория, методы, приложения: сб. науч. тр. / ред. К. К. Свитащев, А. С. Мардежов, АН СССР. – Новосибирск: Наука, 1991. – 253 с.
87. Рефрактометр ИРФ-22. Описание и руководство к пользованию. – 1959. – с.23
88. Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Muilenberg G. E. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. – Eden Prairie: Perkin Elmer Corporation, Minnesota, 1979. – 190 p.
89. Shirley D.A., High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. // *Physical Review B*. – 1972. – V.5. – № 12. – P. 4709-4714.
90. Scofield J.H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 1976. – V 8. – № 2. – P.129 -137.
91. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. – Москва: Изд-во стандартов, 1976. – 33 с.
92. ГОСТ 9.302-88. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. – Москва: ИПК Изд-во стандартов, 1988. – 38 с.
93. Бушуев Н.Н. Рентгенофазовый анализ и рентгенография неорганических веществ: учеб. пособие/ Бушуев Н.Н., Егорова А.Н. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2019. – 76 с.

94. Naoto Takeno Atlas of Eh-pH diagrams - Intercomparison of thermodynamic databases. Open File Report of GSJ, no. 419, Geological Survey of Japan, AIST (2005).
95. Dannenberg K. Über kathodische Polarisation und Bildung von Legierungen. // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1901. – №38 – P.609-629.
96. Полукаров Ю.М., Горбунова К.М. Некоторые вопросы теории электроосаждения сплавов. Методы расчета сдвига потенциала ионного разряда за счет энергии смещения при сплавообразовании. // Журнал физической химии. – 1956. – Т. 30. – №3. – с.516-521.
97. Полукаров Ю.М., Горбунова К.М. Некоторые вопросы теории электроосаждения сплавов. Исследование смещения потенциалов разряда ионов при образовании сплава. // Журнал физической химии. – 1956. – Т.30. – № 4. – с.871-877.
98. Полукаров Ю.М., Горбунова К.М. Некоторые вопросы теории электроосаждения сплавов. Об условиях объединения потенциала эволюции металлов за счет энергии, выделяющейся при образовании сплавов. // Журнал физической химии. – 1956. – Т.30. – № 4. – с. 878-881.
99. Schowanek D., Verstraete W. Hydrolysis and free radical mediated degradation of phosphonates. // Journal of Environmental Quality. – 1991. – V. 20. – №. 4. – P. 769-776.
100. Lindsay Smith J.R., Croft S., Gilbert B.C., Stell L.K., Sanderson W.R. Mechanisms of peroxide stabilization. An investigation of some reactions of hydrogen peroxide in the presence of aminophosphonic acids //Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2. – 1992. – №. 2. – P.153-160.
101. Nowack B., Stone A. T. Degradation of nitrilotris (methylenephosphonic acid) and related (amino) phosphonate chelating agents in the presence of manganese and molecular oxygen //Environmental science and technology. – 2000. – V. 34. – №. 22. – P.4759-4765.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2762501

Щелочной электролит для электролитического
осаждения желтой оловянной бронзы

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" (РХТУ им. Д.И. Менделеева) (RU)*

Авторы: *Махина Вера Сергеевна (RU), Серов Александр Николаевич (RU), Французова Тамара Павловна (RU), Ильина Анастасия Константиновна (RU), Ветрова Ольга Борисовна (RU), Абрашов Алексей Александрович (RU), Григорян Неля Сетраковна (RU), Ваграмян Тигран Ашотович (RU)*

Заявка № 2021113837

Приоритет изобретения 17 мая 2021 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 21 декабря 2021 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 17 мая 2041 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*



Документ подписан электронной подписью
Сергейчук Владислав Владимирович ИСР/К/А/С/А/21080928118
Идентификатор: Ильяев Григорий Петрович
Действителен с 18.05.2021 по 15.01.2035

Г.П. Ильяев

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2775069**Способ электролитического осаждения желтой оловянной бронзы**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева" (РХТУ им. Д. И. Менделеева) (RU)*

Авторы: *Махина Вера Сергеевна (RU), Серов Александр Николаевич (RU), Французова Тамара Павловна (RU), Ильина Анастасия Константиновна (RU), Ветрова Ольга Борисовна (RU), Абрашов Алексей Александрович (RU), Григорян Нелля Сетраковна (RU), Ваграмян Тигран Ашотович (RU), Мазурова Диана Викторовна (RU)*

Заявка № **2021135943**Приоритет изобретения **07 декабря 2021 г.**

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации **28 июня 2022 г.**

Срок действия исключительного права

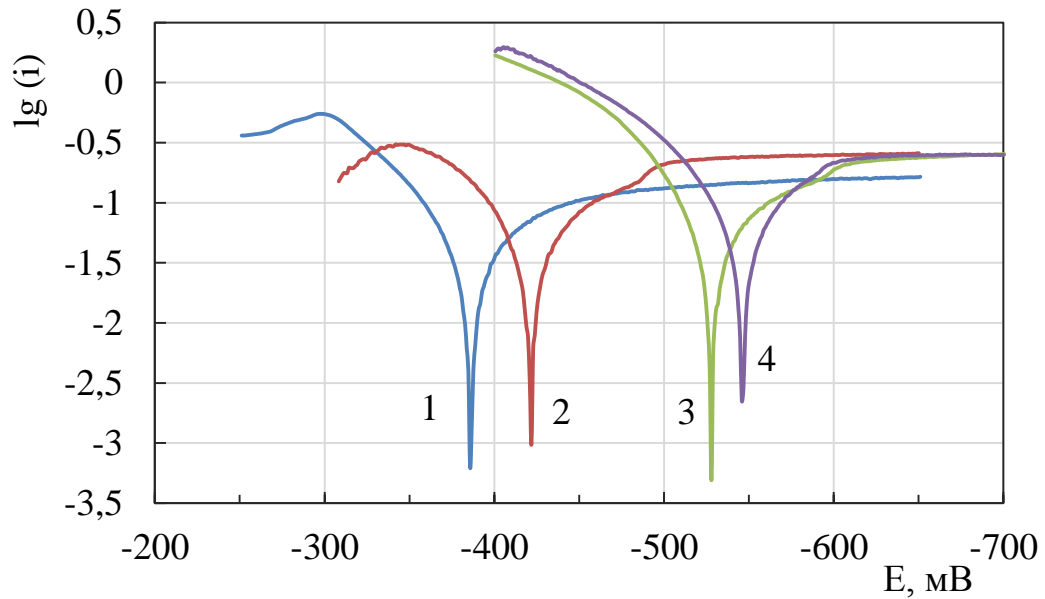
на изобретение истекает **07 декабря 2041 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 6858002791 44-1010844680342454567
Иванович, Зубов Юрий Сергеевич
Действителен с 28.06.2022 по 26.05.2025

Ю.С. Зубов

ПРИЛОЖЕНИЕ 3.

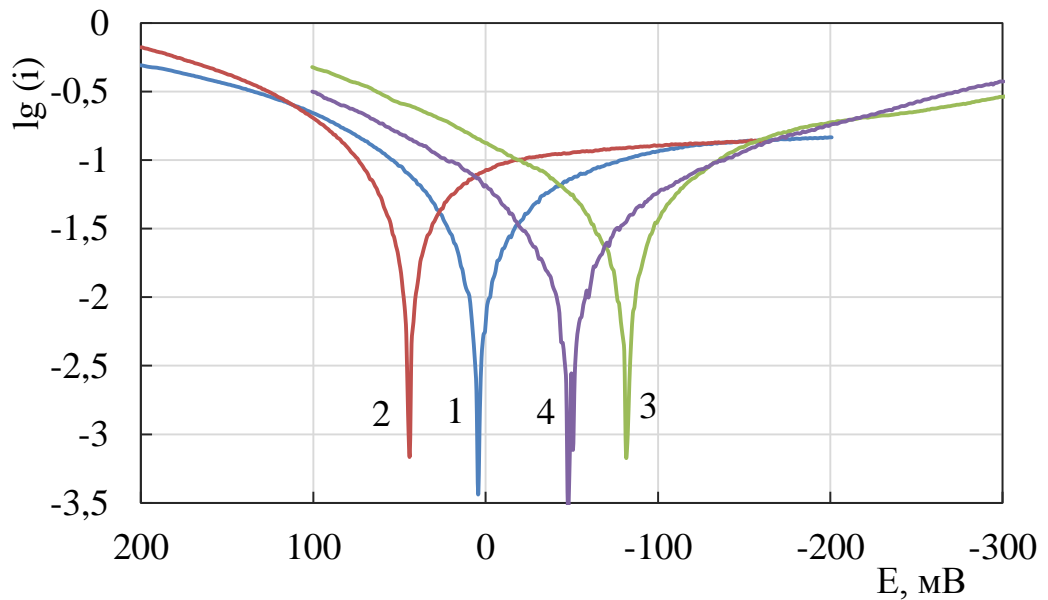


Диаграммы коррозии стального электрода
0,25М НТФ, рН 10

1, 2 – 20°C; 3, 4 – 55°C

1, 3 – без перемешивания

2, 4 – при перемешивании



Диаграммы коррозии стального электрода

0,25М НТФ, 0,11М Cu(II), рН 10

1, 2 – 20°C; 3, 4 – 55°C

1, 3 – без перемешивания

2, 4 – при перемешивании

ПРИЛОЖЕНИЕ 4.

«УТВЕРЖДАЮ»

Архипов Е.А.
2021 г.

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук Махиной Веры Сергеевны на тему «Разработка технологического процесса электролитического бронзирования»

Мы, нижеподписавшиеся,

от РХТУ им. ДИ Менделеева: заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии, д.т.н., Ваграмян Т.А.; аспирант Махина В.С.,

от ООО ПК "НПП СЭММ": генеральный директор Архипов Е.А.,

составили настоящий акт о том, что разработанный Махиной В.С. щелочной фосфорорганический электролит бронзирования следующего состава:

Компонент	Концентрация, г/л
Нитрилотриметилфосфоновая кислота	120- 230
Сульфат меди (II) пятиводный	15-30
Натрий оловянноокислый мета трехводный	4-16
Гидроксид калия	100-300
Добавка ЦКН-04	0,5-1,5(мл/л)

внедрен в опытное производство на гальваническом участке от ООО ПК "НПП СЭММ".

Акт подписали:

От РХТУ им. ДИ Менделеева

Заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии

Ваграмян Т.А.

«28» сентября 2021 г.

От ООО ПК "НПП СЭММ"

Генеральный директор

Архипов Е.А.

«28» сентября 2021 г.

Аспирант


Махина В.С.

«28» сентября 2021 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ 5.

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор, к.т.н.,
ООО НПП "ФЛИКС"


Кувшинов В.В.
«20» января 2023 г.

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук Махиной Веры Сергеевны на тему «Разработка технологического процесса электролитического бронзирования»

Мы, нижеподписавшиеся,

от РХТУ им. Д.И.Менделеева: заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии, д.т.н., Ваграмян Т.А.; аспирант Махина В.С.,

от ООО НПП "ФЛИКС": генеральный директор, к.т.н., Кувшинов В.В.,

составили настоящий акт о том, что разработанный Махиной В.С. щелочной фосфорорганический электролит бронзирования следующего состава:

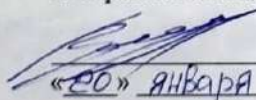
Компонент	Концентрация, г/л
Нитрилотриметилфосфовая кислота	120- 230
Сульфат меди (II) пятиводный	15-30
Натрий оловянноокислый мета трехводный	4-16
Гидроксид калия	100-300
Добавка ЦКН-04	0,5-1,5(мл/л)

внедрен в опытное производство на гальваническом участке от ООО НПП "ФЛИКС".


Акт подписали:

От РХТУ им. Д.И.Менделеева

Заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии


Ваграмян Т.А.
«20» января 2023 г.

Аспирант


Махина В.С.
«20» января 2023 г.

От ООО НПП "ФЛИКС"

Генеральный директор, к.т.н.,


Кувшинов В.В.
«20» января 2023 г.

