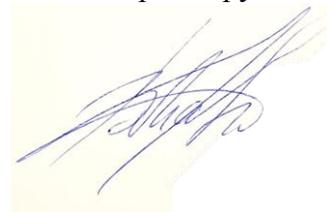


**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



**Махина Вера Сергеевна**

**Разработка технологического процесса электролитического  
бронзирования**

2.6.9 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва – 2023

Работа выполнена на кафедре инновационных материалов и защиты от коррозии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель:

**Ваграмян Тигран Ашотович**

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

**Гамбург Юлий Давидович**

Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник ФГБУН «Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина» Российской академии наук

**Перелыгин Юрий Петрович**

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химии ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет»

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет МИСИС», кафедра металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов

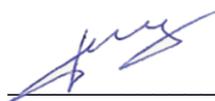
Защита состоится «05» октября 2023 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.07 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г.Москва, Миусская пл., д.9) в конференц-зале (ауд.443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте:

[https://www.muotr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse\\_announcements/](https://www.muotr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/)

Автореферат диссертации разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного  
Совета РХТУ.2.6.07



к.т.н. Мазурова Д.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **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. Электрохимически осаждённые бронзы применяются как в качестве декоративных покрытий, так и функциональных, например, в электронике и в изготовлении подшипников.

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. 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 существует 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.

### **Степень разработанности темы.**

Исследования электролитов на основе фосфоновых кислот для осаждения бронзы рассматривались в иностранных работах следующих авторов: U. Manz, S. Berger, K. Brönder, 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 форми-

рующаяся 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/дм<sup>2</sup>. 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 отсутствие 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 профессора 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 статья 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.

### **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.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

**В первой главе** представлен обзор литературы, в котором рассматриваются основные закономерности электроосаждения сплавов, свойства и применение бронзовых покрытий. Проведен анализ существующих электролитов для осаждения сплава медь-олово. Рассмотрены комплексообразующие свойства фосфоновых кислот и возможность электроосаждения покрытий бронзой из электролитов на их основе. Рассмотрены способность нитрилтриметилфосфоновой кислоты к формированию адсорбционных пленок на поверхности металлов и методы исследования данного явления. В результате обзора литературы было выявлено, что фосфоновые кислоты, в том числе оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ) и нитрилтриметилфосфоновая кислота (НТФ), способны формировать в щелочной среде устойчивые комплексные соединения со многими металлами.

**Во второй главе** описаны объекты и методы исследования. Основным объектом исследования является электролит бронзирования, содержащий нитрилотриметилфосфоновую кислоту, ионы двухвалентной меди, ионы четырехвалентного олова. Осаждение сплава проводили в термостатированной ячейке при перемешивании.

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

2. Поляризационные измерения осуществляли в термостатированной трехэлектродной электрохимической ячейке при помощи потенциостата IPC-ProMF.

3. Для проведения импедансометрических исследований использовали потенциостатический комплекс IPC-Pro MF с блоком FRA-2. Обработку полученных спектров импеданса и моделирование эквивалентных схем выполняли при помощи программ ZMonitor и DSC.

4. Определение прочности комплексов проводили методом оптической спектроскопии на спектрофотометрах СФ-2000 и СФ-104.

5. Толщина формирующихся пленок определялась эллипсометрическим методом с помощью эллипсометра SENreasech 4.0 (SENTECH).

6. Состав наноразмерной пленки исследовали с помощью спектрометра ESCA+ (Scienta OMICRON).

7. Определение фазового состава бронзовых покрытий проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ARL EQUINOX 100 (Termo Scientific).

8. Измерение микротвердости покрытий проводили на твердомере DuraScan 70 (emcotest).

9. Прочность сцепления бронзовых покрытий со стальной подложкой определялась методом рисок по ГОСТ 9.302.

10. Морфологию и шероховатость поверхности бронзовых покрытий исследовали с помощью инвертированного металлографического микроскопа ICX41M (SIAMS) и оптического 3D-профилометра Superview W1 (CHOTEST TECH INC).

**В третьей главе** представлены результаты проведенных исследований.

Для определения состава электролита, обеспечивающего электроосаждение сплава медь-олово, исследовалось влияние таких факторов как перемешивание, pH и температура раствора, концентрация лиганда и соотношение концентраций Cu:Sn в электролите. Олово в электролит вводили в виде солей двухвалентного ( $\text{SnSO}_4$ ) 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 и нитрилотриметиленфосфоновую кислоту.

В ходе исследований было установлено, что из электролитов на основе ОЭДФ не удается получать качественные плотные бронзовые покрытия. При использовании двухвалентного олова

растворы на основе ОЭДФ были неустойчивы вследствие протекания реакции восстановления меди. В случае применения четырехвалентных ионов олова протекание данной реакции невозможно, однако содержание олова в покрытиях, получаемых из таких электролитов, не превышало 5%.

Результаты, полученные при исследовании растворов на основе нитрилотриметилфосфоновой кислоты, оказались более перспективными. Электролиты с применением данного лиганда в присутствии ионов двухвалентного олова позволяли получать желтые бронзовые покрытия, однако наблюдалась сильно выраженная зависимость состава получаемых покрытий от катодной плотности тока, покрытия требуемого состава (8...14% Sn) получали в узком диапазоне плотностей тока (0,5...1 А/дм<sup>2</sup>). Стоит отметить, что электролит имел узкий рабочий диапазон pH (9...9,5), обусловленный тем, что при pH ниже 9 осаждаемые покрытия содержали только медь, а при pH выше 9,5 в объеме электролита наблюдалось восстановление меди в результате перехода двухвалентного олова в четырехвалентное.

Применение солей четырехвалентного олова в электролитах на основе НТФ также позволяли получать бронзовые покрытия с содержанием олова 8...14%, при этом электролит был более стабилен ввиду невозможности протекания реакции окисления олова. Также следует 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 НТФ и солей четырехвалентного олова. Нужно отметить, что качественные покрытия получали лишь в условиях перемешивания электролита при повышенных температурах.

Было установлено, что наилучшие результаты получали при концентрации лиганда 0,5 М. Более низкая концентрация НТФ (0,25М) в электролите не позволяла получать покрытия с содержанием олова выше 4%. Из электролитов с концентрацией НТФ 1М удавалось получить бронзовые покрытия требуемого состава, однако наблюдалось сужение рабочего диапазона плотностей тока.

При исследовании влияния соотношения концентраций меди и олова в электролите в диапазоне концентраций, указанных в таблице 1, на состав осаждаемых покрытий, было отмечено, что при увеличении концентрации ионов олова в электролите зависимость состава сплава от плотности тока усиливается. Так, для электролитов, содержащих 0,015М олова качественные покрытия удавалось осаждать при плотностях тока до 4 А/дм<sup>2</sup>, в то время как в электролите, содержащем 0,03...0,045М олова, не удавалось получать покрытия хорошего качества при плотностях тока выше 2 А/дм<sup>2</sup>.

Таблица 1 – Составы исследуемых электролитов

№ Эл-та	НТФ, М	Cu(II), М	Sn(IV), М
1	0,5	0,11	0,015
2	0,5	0,095	0,03
3	0,5	0,08	0,045

При увеличении концентрации металлов в электролите с сохранением их соотношения удавалось получить покрытия, содержащие 8...14% олова, однако такие покрытия были неудовлетворительного качества, а именно хрупкими и не соответствовали цвету желтой бронзы.

При изучении влияния рН электролита на состав покрытий было установлено, что в электролитах с рН 10...11 качественные покрытия удавалось осаждать при плотностях тока до 4 А/дм<sup>2</sup>. Увеличение рН раствора до 12 приводит к сужению рабочего диапазона плотностей тока и снижению содержания олова в сплаве. При рН раствора 13 содержание олова в осажденных покрытиях не превышало 4%.

Вероятно, наблюдаемая зависимость состава покрытий от рН электролита связана с тем, что рН раствора влияет на прочность формируемых комплексов. Однако из анализа литературных данных о константах устойчивости комплексов НТФ было установлено, что существующие данные для комплексов меди с НТФ довольно противоречивы, а данные по комплексам НТФ с оловом отсутствуют. В связи с чем были проведены исследования по оценке условных констант устойчивости комплексов, формируемых НТФ с ионами меди и олова в щелочной среде.

Для определения констант устойчивости использовали метод молярных отношений в спектрофотометрическом варианте. Для растворов с разным соотношением концентраций металл/лиганд при рН 11, 12, 13 определяли поглощение света в широком диапазоне длин волн (190...1000 нм). При увеличении соотношения концентраций металл/лиганд возрастает степень поглощения света формируемыми комплексными соединениями. На основании полученных данных были построены кривые насыщения для нескольких длин волн и проведена серия расчетов, результаты которых позволили провести оценку условных констант устойчивости формируемых комплексов.

Из полученных данных видно, что условные константы устойчивости как комплексов НТФ с медью, так и с оловом, возрастают при увеличении рН раствора (Таблица 2). При этом НТФ с ионами меди, которая является d-элементом, формирует более прочные комплексы, чем с ионами олова. Стоит отметить, что соосаждение меди и олова на основании данных по константам устойчивости маловероятно, так как комплексы электроположительного металла ненамного прочнее комплексов, формируемых с электроотрицательным металлом.

Таблица 2 – Условные константы устойчивости комплексов меди и олова

Me	pH	$lg \beta_{усл}^b$	$lg \beta_{усл} + lg \alpha(M, OH)$
Cu(II) <sup>a</sup>	11	3,61± 0,575	6,31± 0,575
	12	3,93± 0,274	7,63± 0,274
	13	6,30± 0,885	11,00±0,885
Sn(IV) <sup>б</sup>	11	2,56±0,27	–
	12	2,9±0,33	–
	13	3,19±0,45	–

Примечания: а – концентрации исследуемых растворов  $c(Cu(II)) = 0,005M$ ,  $c_L = 0,005 \dots 0,1M$ ;

б – концентрации исследуемых растворов  $c(Sn(IV)) = 0,0001 \dots 0,0015M$ ,  $c_L = 0,0005M$ ;

в – во всех случаях размерность величины  $\beta$  выражали в  $M^{-1}$

Полученные данные также свидетельствуют о том, что прочность комплексных соединений меди недостаточна, чтобы предотвратить контактное осаждение меди. Как известно, выделяющаяся контактно медь отрицательно влияет на адгезию осаждаемого покрытия, ухудшая его сцепление со стальной основой. Однако в ходе работы с исследуемым щелочным электролитом на основе НТФ в рабочей области pH было отмечено, что на поверхности стального электрода контактное выделение меди не наблюдается даже при длительной выдержке стали в электролите в отсутствие поляризации.

Из литературных данных известно, что при контакте стали с нитрилотриметилфосфоновой кислотой на ее поверхности может формироваться адсорбционная пленка. Для исследования процессов, протекающих на границе раздела фаз «электрод-раствор» использовали метод спектроскопии электрохимического импеданса. Для электролитов (Таблица 1) были получены диаграммы Найквиста при разной величине катодной поляризации, однако исследуемая система достаточно сложна, что приводит к трудностям трактовки полученных результатов.

Следует отметить, что согласно литературным данным в системе металл-раствор годограф, состоящий из двух полуокружностей, может указывать на протекание процесса в несколько стадий. Также известно, что формирование на годографе псевдоиндуктивной петли может быть связано с замедленным протеканием электрохимических процессов через промежуточные стадии и адсорбционным равновесием на поверхности электрода продуктов этих реакций.

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

Годографы, полученные в фоновом растворе, состоят из одной высокочастотной дуги, вероятно, отвечающей переносу заряда через ДЭС, и псевдоиндуктивной петли в низкочастот-

ной части, которая, согласно литературным данным, отвечает накоплению на поверхности электрода заряженных полупродуктов (Рисунок 1). Введение олова в фоновый раствор НТФ не оказывает существенного влияния ни на характер годографа, ни на импеданс системы. 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.

Весьма существенным является факт, что при введении ионов олова в раствор, во всех рассмотренных случаях наблюдается псевдоиндуктивная петля, которая, в соответствии с литературными данными, может отвечать 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 и не образуют нерастворимых соединений, в отличие от меди.

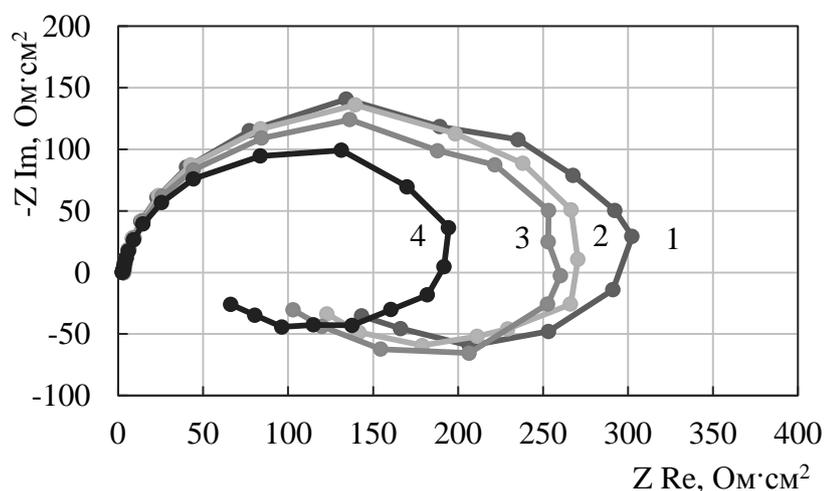


Рисунок 1 – Диаграммы Найквиста для растворов с разной концентрацией олова

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

Другая картина наблюдается на диаграммах Найквиста, полученных для растворов, содержащих фосфонатные комплексы меди (Рисунок 2А). При сравнении с растворами, содержащими только ионы олова, видно, что для годографов, полученных для растворов, содержащих только ионы меди, характерно отсутствие ярко выраженной псевдоиндуктивной петли. Поляризация увеличивает двойнослойную емкость и снижает импеданс, о чем свидетельствует уменьшение радиуса высокочастотной дуги. По мере роста катодной поляризации более явно прорисовывается вторая полуокружность, которая в рамках выбранной эквивалентной схемы может указывать на формирование пленки.

Сравнение диаграмм Найквиста, полученных для электролита бронзирования 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 2Б). Прежде всего за счет увеличения числа зарядов в системе уменьшается радиус высокочастотной дуги. Сильно сокращается или почти исчезает низкочастотная дуга, что может указывать на торможение процесса формирования пленки. С увеличением катодной по-

ляризации на диаграммах Найквиста более явно наблюдается формирование псевдоиндуктивной петли.

Следует отметить, что при увеличении концентрации ионов олова с 0,015М до 0,045М и снижении концентрации ионов меди с 0,11М до 0,08М характер полученных годографов был практически идентичен характеру годографов, полученных для растворов, содержащих только ионы олова, и по отсутствию низкочастотных дуг можно предположить, что формирование пленки на поверхности электрода тормозится, и основным является процесс накопления полупродуктов на поверхности катода.

Таким образом, результаты исследований методом импедансной спектроскопии позволяют сделать предположение о том, что на поверхности стального электрода в растворах нитрилотриметилфосфоновой кислоты формируется пленка. Согласно полученным данным в электролитах для осаждения бронзовых покрытий пленка, вероятно, формируется за счет присутствия в электролите ионов меди, а ионы олова тормозят данный процесс.

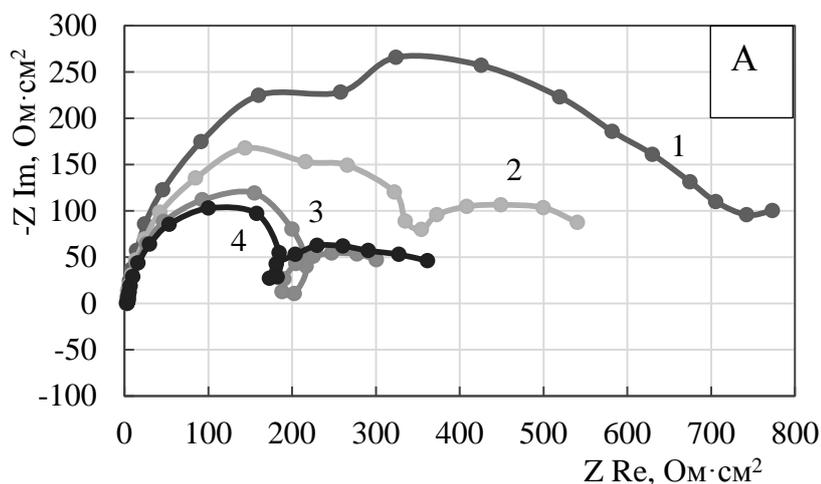
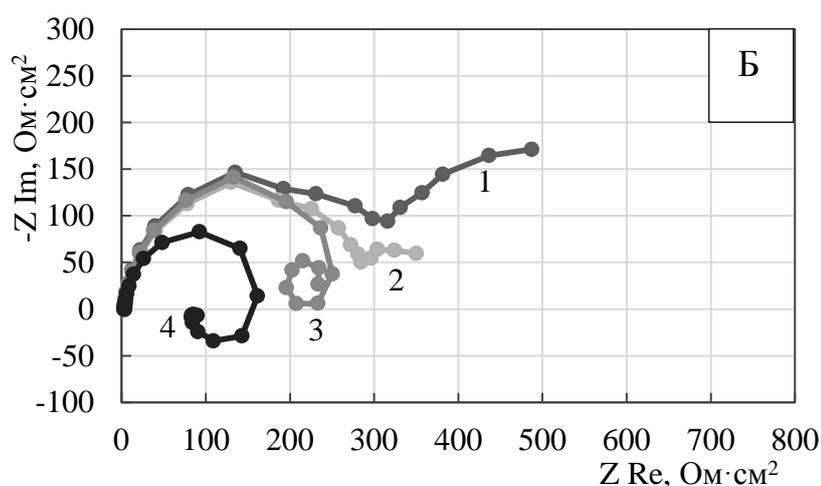


Рисунок 2 – Диаграммы Найквиста для растворов:

А – 0,5М НТФ, 0,11М Cu(II);  
Б – 0,5М НТФ, 0,11М Cu(II),  
0,015М Sn(IV) 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  
рН 11, t 55°C, перемешивание

Образование наноразмерной пленки на поверхности электрода в растворах на основе НТФ также подтверждается результатами эллипсометрии. Также подтверждается, что введение ионов олова в раствор приводит к торможению процесса формирования пленки (Рисунок 3).

Данный эффект наблюдается как при введении олова в раствор НТФ, так и при введении в раствор, содержащий ионы меди и НТФ.

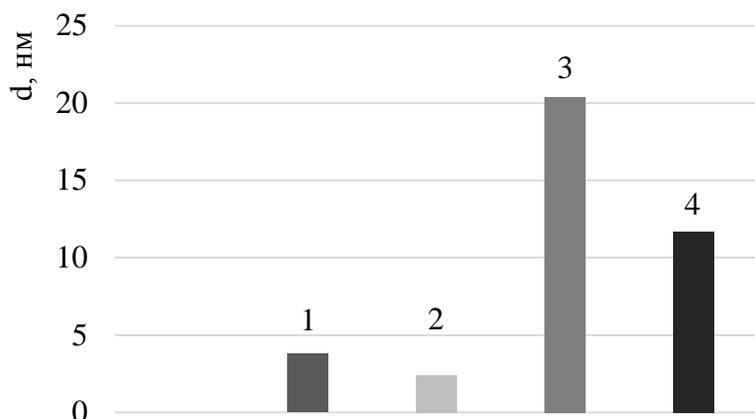


Рисунок 3 – Толщина пленки, формирующейся в исследуемых растворах

1 – 0,5М НТФ

2 – 0,5М НТФ, 0,015М Sn(IV)

3 – 0,5М НТФ, 0,11М Cu(II)

4 – 0,5М НТФ, 0,11М Cu(II), 0,015М Sn(IV)

pH 11, t 55°C, перемешивание,

$\tau$  – 15мин

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии был определен состав наноразмерной пленки на поверхности стального электрода. Было подтверждено предположение, что в образовании пленки принимают участие ионы одновалентной меди. Кроме того, присутствие в пленке ионов азота и фосфора указывает на то, что в ее формировании принимают участие молекулы нитрилотриметилфосфоновой кислоты.

При изучении кинетики разряда компонентов сплава из исследуемых растворов были получены индивидуальные поляризационные кривые меди и олова, кривая осаждения сплава и рассчитаны парциальные кривые осаждения компонентов сплава (Рисунок 4). Несмотря на то, что медь и олово связаны в комплексные ионы, существенного сближения потенциалов при раздельном осаждении металлов не наблюдается. Поляризационная кривая, полученная из раствора, содержащего как ионы меди, так и ионы олова указывает на то, что кривая совместного разряда заметно деполяризована по отношению к индивидуальным кривым.

При разложении суммарной поляризационной кривой на парциальные кривые осаждения меди и олова в сплав установлено, что они значительно деполяризованы относительно индивидуальных кривых, причем парциальная кривая олова смещается в большей степени (Рисунок 4). Величины деполяризации составляют от 100 до 300 мВ для меди и от 200 до 440 мВ для олова. По-видимому, такая значительная деполяризация достигается не только за счет изменения энергии Гиббса в результате сплавообразования, но и за счет облегчения процесса электроосаждения меди и олова в сплав в присутствии наноразмерной пленки, формирующейся на поверхности катода.

Аналогичные явления при электроосаждении сплава медь-олово описаны в исследовательских работах, посвященных бесцианидным электролитам на основе неорганических фосфорных лигандов.

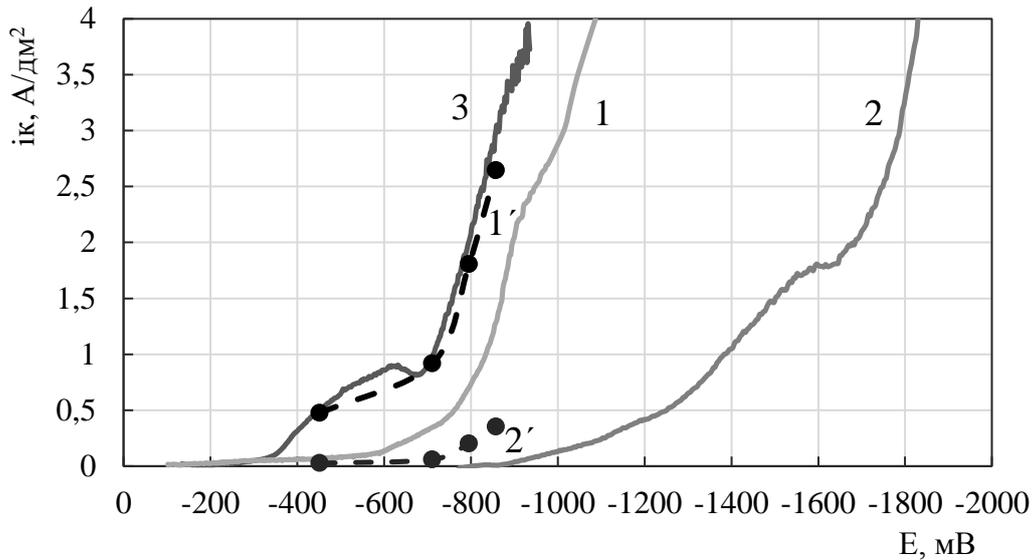


Рисунок 4 – Суммарные и парциальные поляризационные кривые  
 1 – 0,5М НТФ, 0,11М Cu(II); 2 – 0,5М НТФ, 0,015М Sn(IV); 3 – 0,5М НТФ, 0,11М Cu(II), 0,015М Sn(IV)  
 1' – парциальная кривая разряда ионов меди; 2' – парциальная кривая разряда ионов олова  
 pH 11, t 55°C, перемешивание, скорость развертки – 2 мВ/с

В ходе проведенных исследований 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. Концентрация металлов в электролите при этом составила 0,11М для меди и 0,015М для олова, так как при других исследованных соотношениях концентраций меди и олова в электролите наблюдалось более резкое изменение состава покрытий с ростом плотности тока.

В результате поляризационных измерений на вращающемся дисковом электроде было выявлено наличие значительных диффузионных ограничений при электроосаждении сплава. В связи с чем было проведено исследование влияния механического перемешивания на изменение диапазона плотностей тока, в котором обеспечивалось получение качественных желтых бронзовых покрытий с содержанием олова 8...14%. Было установлено, что перемешивание является необходимым условием эксплуатации электролита, поскольку снижение диффузионных ограничений позволяет использовать более широкий диапазон плотностей тока и получать более равномерные и качественные покрытия.

Также для данного состава электролита было проведено уточнение допустимых температурных режимов для получения качественных покрытий. С ростом температуры увеличивался диапазон плотностей тока, в котором удается получить покрытия требуемого состава и качества (Рисунок 5). Только при температурах не ниже 55°C удается добиться максимально широкого диапазона плотностей тока, в котором возможно получение покрытий требуемого состава и качества. В связи с этим рекомендуемый диапазон температур составляет 55...65°C, поскольку

дальнейшее повышение температуры не оказывает существенного влияния на состав и качество покрытий.

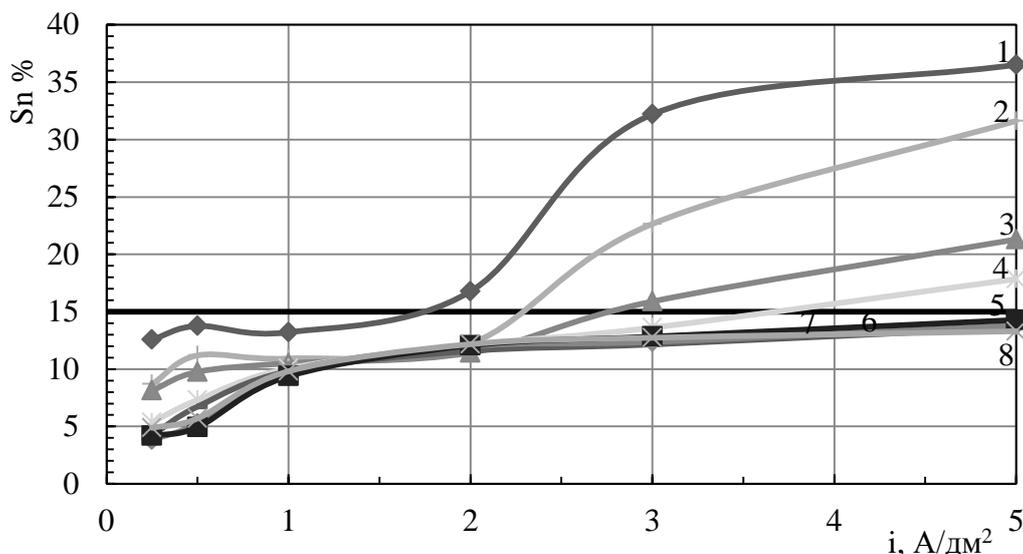


Рисунок 5 – Зависимость содержания олова в сплаве от катодной плотности тока при различных температурах раствора 0,5М НТФ, 0,11М Cu(II), 0,015М Sn(IV) рН 11, перемешивание, t (°C): 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 55; 6 – 60; 7 – 70; 8 – 80

Для предложенного состава электролита была проведена серия экспериментов, в результате которых была подтверждена возможность длительной эксплуатации электролита и возможность восстановления его эксплуатационных свойств путем корректировки. В качестве анодов возможно использование как нерастворимых (никелевых) анодов, так и комбинированной анодной системы (нерастворимые – никелевые, растворимые – медные), которая позволяет избежать корректировки состава электролита по ионам меди.

Покрытия, осажденные в рекомендуемом диапазоне плотностей тока (1...5 А/дм<sup>2</sup>), толщиной 15 мкм имели золотистый цвет. При исследовании на металлографическом микроскопе на поверхности бронзовых покрытий наблюдаются гладкие и блестящие полусферические выступы. С увеличением плотности тока количество полусферических выступов возрастает, в связи с чем шероховатость поверхности бронзовых покрытий незначительно изменяется (Ra с 0,2 до 0,3 мкм, Rz с 1,2 до 2 мкм).

Для покрытий, осажденных из предложенного электролита, и металлургической оловянной бронзы был проведен сравнительный анализ. Совпадение рентгеновских дифрактограмм покрытия и металлургической бронзы (БрОФ6,5-0,15) подтверждает, что в процессе электроосаждения формируется сплав олово-медь преимущественно состоящий из  $\alpha$ -фазы.

Осажденные бронзовые покрытия характеризуются несколько большей микротвердостью, чем металлургическая бронза (БрОФ6,5-0,15), и при осаждении на стальную подложку покрытие выдерживает испытание на адгезию в соответствии с ГОСТ 9.302.

## 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/дм<sup>2</sup>. 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/дм<sup>2</sup>) 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».

## 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.

Заказ № \_\_\_\_\_ Объем 1 п.л. Тираж 100 экз.  
Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева