

^{1,2}Т.Н. Воробьева, проф., д-р хим. наук;
²А.С. Шуляк; ¹А.В. Кобец; ²А.О. Конаков;
¹О.Н. Врублевская, доц., канд. хим. наук
(¹НИИ ФХП БГУ, ²БГУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ SnO₂ И SiO₂ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОСАЖДЕНИЯ И СВОЙСТВА МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИЗДЕЛИЯХ ИЗ АКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ

Изделия из алюминия, цинка, железа и сплавов на основе этих металлов широко применяются в машино-, авиа-, станко-, приборостроении, изготовлении различной фурнитуры. Для улучшения коррозионной устойчивости, придания декоративного внешнего вида, повышения электропроводности на изделия электрохимически осаждают металлические покрытия, в частности, медные. Их нередко подвергают финишной обработке – химическому или электрохимическому осаждению окрашенных слоев композиционных материалов [1]. Обеспечить хорошее качество покрытий – равномерность, плотность и беспористость, высокую адгезию – крайне трудно, поскольку все перечисленные металлы подвергаются коррозии как в кислых, так и в щелочных электролитах, особенно заметной на начальных стадиях электроосаждения. Это ухудшает не только внешний вид и защитные свойства покрытий, но и их адгезию к подложке, а также стабильность используемых электролитов [2]. Более того, сплавы цинка, алюминия, железа неоднородны по составу и микроструктуре.

В предыдущих публикациях авторов статьи было показано, что введение в пирофосфатный электролит меднения частиц диоксида олова в виде золя или ультрадисперсного порошка обеспечивает осаждение плотных мелкозернистых покрытий на алюминии, цинке и их сплаве (ЦАМ) [3]. Цель данной работы – расширить круг изучаемых активных металлов, включив в него сталь, испытать в качестве структурообразующей добавки в электролит золь не только диоксида олова, но и диоксида кремния, выявить природу влияния зольей SnO₂ и SiO₂ на процессы электрокристаллизации меди, адгезию и защитные свойства покрытий на изделиях из активных металлов.

Для выполнения поставленных задач разработаны методики синтеза зольей диоксидов олова(IV) и кремния(IV) с размерами наночастиц в пределах 2–6 нм, устойчивых в слабощелочном электролите меднения. Синтез золя SnO₂ осуществляли аммиачным гидролизом SnCl₄·5H₂O по методикой, описанной в [3]. Золь SiO₂ синтезировали гидролизом водного раствора силиката натрия соляной кислотой до достижения pH 2,0 с

последующим созреванием в течение трех суток по модифицированной методике, сходной с описанной в [4].

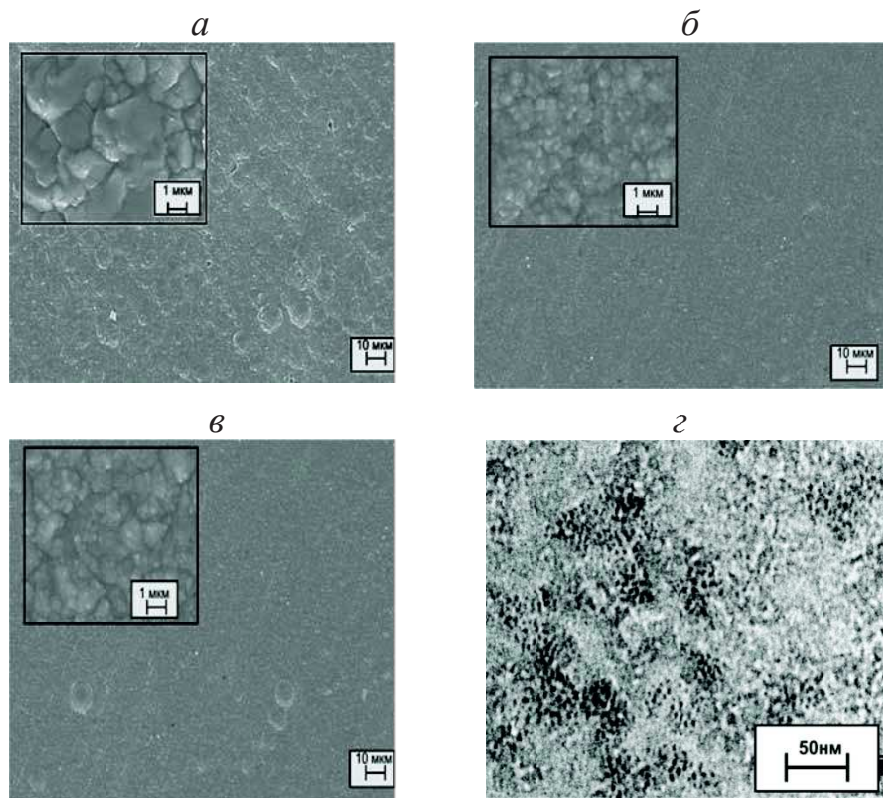
Подобран пирофосфатный раствор электрохимического осаждения меди с pH 8,2, в котором в наибольшей мере в сравнении с другими электролитами подавлены процессы коррозии активного металла подложки (цинка, алюминия, железа) и обеспечена устойчивость наночастиц золей SnO₂ и SiO₂ по отношению к процессам коагуляции, седиментации и растворения. Выявлено, что оптимальная концентрация наночастиц SnO₂ и SiO₂ в электролите составляет около 0,5 г/дм³. При меньших концентрациях действие добавок незаметно, а при больших покрытия становятся матовыми, ухудшается их качество и снижается скорость роста. По результатам EDX анализа содержание диоксидов в медных покрытиях не превышает 1 мол. %.

Выявлено, что введение золей SnO₂ и SiO₂ в пирофосфатный электролит в количестве 0,5–1,0 г/дм³ не влияет на скорость осаждения меди на всех изученных подложках, которая при оптимальной плотности тока 1,0 А/дм² составляет 11–12 мкм/ч. Вместе с тем наночастицы диоксидов оказывают существенное влияние на процессы электрокристаллизации и микроструктуру покрытий. Так, показано, что при указанных содержании золей SnO₂ и SiO₂ в электролите и плотности тока наночастицы являются центрами зародышеобразования.

Процесс нуклеации изучали, анализируя вид хроноамперограмм (транзиентов тока), описывающих поведение электродов из меди и сплавов алюминия в электролите с добавкой наночастиц диоксида кремния и без нее. Вид экспериментальных транзиентов тока сопоставляли с теоретическими зависимостями для мгновенной и прогрессирующей нуклеации. Согласно полученным результатам в присутствии диоксида кремния в электролите проявляется механизм мгновенной нуклеации. Такое зародышеобразование обуславливает формирование мелкозернистых однородных, плотных покрытий, что подтверждается результатами СЭМ исследования морфологии поверхности покрытий (рисунок). Размеры зерен в медных покрытиях, осажденных на ЦАМ в отсутствие диоксидов олова и кремния, составляют 1–7 мкм, покрытия рыхлые, зерна неплотно примыкают друг к другу. Покрытия, осажденные на ЦАМ в присутствии 0,5 г/л диоксидов кремния или олова в электролите значительно более мелкозернистые (размеры зерен 0,3–3,0 мкм) и плотно упакованные.

Аналогичное влияние золя в электролите на микроструктуру медных покрытий наблюдается в случае всех изученных подложек, хотя конкретные размеры зерен в покрытиях, несмотря на их существенную толщину 6–8 мкм, довольно существенно зависят от природы и морфо-

логии поверхности подложки. Наиболее мелкозернисты покрытия на цинке и электрохимически полированной стали. Наиболее грубозернистые покрытия с большим разбросом зерен по размерам осаждаются на изделиях из ЦАМ. Введение золей в электролит обеспечивает принципиальное совершенствование микроструктуры покрытий.



а-в – метод СЭМ, поверхность покрытий толщиной 7 мкм, осажденных при плотности тока 1 А/дм²; *г* – метод ПЭМ, наночастицы золя;
а – SiO₂ в растворе отсутствует, *б* – электролит с добавкой золя SiO₂,
в – электролит с добавкой аэросила

Рисунок – Фотографии медных покрытий на поверхности ЦАМ и наночастиц золя диоксида кремния

Влияние наночастиц диоксидов олова и кремния на процессы зародышеобразования и роста зерен, несомненно, связано с высокой поверхностной энергией наночастиц, обуславливающей их способность адсорбироваться на растущей поверхности катода и, в свою очередь, адсорбировать восстанавливаемые ионы металла. Это заключение подтверждается рядом фактов. Во-первых, влияние золей на микроструктуру покрытий выражено сильнее, чем влияние ультрадисперсных и нанодисперсных порошков SnO₂ или аэросила (см. рисунок и данные [4]).

Во-вторых, влияние золей не связано с проявлением наночастицами электрокаталитической активности, о чем свидетельствует форма катодных ветвей вольтамперограмм, отражающих поведение электродов из

меди, алюминия, цинка, ЦАМ и стали в электролите меднения в отсутствие и в присутствии золей диоксидов кремния и олова.

В-третьих, адсорбция введенных в электролит наночастиц SnO_2 и SiO_2 на поверхности катода из активного металла в существенной мере замедляет коррозию подложки в электролите меднения, что установлено по факту пониженной величины анодных токов окисления электродов из алюминия, цинка, ЦАМ, стали в электролите с добавкой золей. Замедление коррозии активных металлов в электролите на начальных стадиях электроосаждения меди благоприятным образом сказывается на стабильности электролита и на адгезии покрытий. Так, через 3–4 недели эксплуатации пирофосфатного электролита в отсутствие золя, осаждаемые на изделиях из ЦАМ медные покрытия становятся неравномерными, пористыми, с многочисленными вздутиями, что не характерно для электролита с добавками золей. Адгезия покрытий к поверхности ЦАМ при наличии золей в электролите существенно выше, чем в их отсутствие. Об этом свидетельствуют результаты адгезионных испытаний термическим ударом (нагрев до $250\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 мин с последующим резким охлаждением).

Данные о положительном влиянии адсорбции наночастиц золей на поверхности изделий из активных металлов на зародышеобразование и замедление коррозии металла подложки при осаждении медных покрытий, а также ранее полученные результаты о контактном осаждении оловянных покрытий на изделия из цинка [5] позволили предложить метод предварительной подготовки изделий из активных металлов. Он испытан на подложках из ЦАМ и заключается в образовании промежуточного слоя композиционного материала, состоящего из контактно осажденного олова и наночастиц золя гидроксосоединений Sn(II) . Для формирования такого подслоя использован органоколь, полученный контролируемым гидролизом $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в изопропанол в присутствии следовых количеств соляной кислоты, впервые предложенный авторами настоящей работы в [6]. Показано, что такая обработка в значительной степени выравнивает поверхность изделий из ЦАМ. Осаждаемые из пирофосфатного электролита медные покрытия на обработанных указанным способом изделиях характеризуются равномерностью, сплошностью, отсутствием пор.

Показано, что описанные изменения микроструктуры медных покрытий и повышение их адгезии к поверхности изделий из активных металлов при осаждении из коллоидных электролитов благоприятным образом сказываются на защитной способности покрытий. Так, унос массы в 3 % растворе NaCl образцов с медными покрытиями толщиной ~ 7 мкм на изделиях из ЦАМ уменьшается в 1,3 раза при введении

в пирофосфатный электролит золя SiO_2 . При хранении в течение двух месяцев на воздухе образцов с покрытием Cu-SiO_2 на их поверхности отсутствуют пятна коррозии, в то время как они интенсивно образуются на образцах с покрытиями из меди. Покрытия Cu-SnO_2 на изделиях из ЦАМ обладают лучшим защитным действием в растворах как хлорида натрия, так и серной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1 Воробьева, Т.Н. Электроосаждение защитно-декоративных покрытий на основе оксо- и гидроксо соединений меди / Т.Н. Воробьева, О.В. Рева, О.Н. Врублевская, Е.А. Лавринович // Гальванотехника и обработка поверхности. 2002. –Т. 10, № 3. – С.31–40.

2 Беленький, М.А. Электроосаждение металлических покрытий / М.А. Беленький, А.Ф. Иванов. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.

3 Насонова, Д. И. Электрохимическое осаждение покрытий Cu-SnO_2 на алюминий / Д. И. Насонова, Т. Н. Воробьева, С. К. Позняк. Сб. статей Свиридовские чтения. Минск: БГУ, 2013. – Вып. 9. – С. 121–131.

4 Шабанова, Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. – Москва: Академкнига, 2006. –286 с.

5 Tselesh, A.S. Study on factors affecting the microstructure of tin coatings cemented on zinc (Part 1) / A.S. Tselesh, Lee Hong-Kee, Seok-Bon Koo, T.N. Vorobyova // Transactions of the Institute of Metal Finishing. –2006. –Vol. 84, №4. –P. 206–210.

6 Kobets, A. Electroless nickel plating on silicate glass sensitized with Sn(II) containing organosol / A. Kobets, T. Vorobyova // Proceedings of the Intern. Conf. “Nanomeeting – 2011” Minsk, Belarus. Singapore: World Sci. Publish. Co. 24–27 May 2011. – P. 369–372.

УДК 620.197:621.793.14

В.Г. Матыс, доц., канд. хим. наук;
В.В. Поплавский, доц., канд. физ.-мат. наук
(БГТУ, г. Минск)

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА СТАЛЯХ, ГАЛЬВАНИЧЕСКИ СОВМЕСТИМЫЕ С АЛЮМИНИЕВЫМ СПЛАВОМ Д16

Алюминий и его сплавы при контакте со сталями могут подвергаться интенсивной коррозии. В частности, это имеет место при фик-