

УДК 557.114:616-006

Студ. Д.Е. Потихонин; асп. А.А. Касач
Науч. рук. зав. кафедрой И.И. Курило
(кафедра физической, коллоидной и аналитической химии, БГТУ);
проф. И.М. Жарский
(кафедра химии, технологии электрохимических производств
и материалов электронной техники, БГТУ)

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ Cu-Sn-TiO₂ В УСЛОВИЯХ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ КАВИТАЦИИ

Сплавы меди с оловом представляют собой материалы, которые обладают высокой износо- и коррозионной стойкостью, ковкостью, пластичностью. По своим физико-механическим характеристикам гальванопокрытия сплавами Cu-Sn схожи с Ni, что позволяет использовать их для обеспечения коррозионной защиты и декоративной отделки изделий различного назначения [1], а также для замены меди и никеля в качестве подслоя перед хромированием. Возрастающий интерес к данному виду покрытия в качестве альтернативы никелю и его сплавам обусловлен также тем, что использование последних в ряде европейских стран строго регулируется, так как продукты коррозии никелевых покрытий при контакте с кожей человека могут вызывать аллергические реакции.

Одним из направлений совершенствования функциональных свойств гальванопокрытий, среди которых повышение твердости и износостойкости, обеспечение самосмазывания и др., являются исследования по разработке многофазных композиционных покрытий. Композиционные электрохимические покрытия получают путем осаждения из электролитов-суспензий, содержащих нерастворимые частицы инертной фазы.

Целью данной работы является изучение влияния сонохимической обработки на количественный состав и физико-механические свойства композиционных гальванических покрытий Cu-Sn-TiO₂, полученных из щавелевокислого электролита.

Состав щавелевокислого электролита и технологические параметры электрохимического нанесения композиционного покрытия Cu-Sn-TiO₂ представлены в таблице 1. Для приготовления электролита использовали реактивы марки х.ч. В качестве источника УЗ колебаний использовали гомогенизатор ультразвуковой UP 200 Нт, оснащенный титановым генератором (рог) диаметром 12 мм. Электролиз проводили при частоте УЗ 26 кГц и выходной мощности 32 Вт/дм³. Рас-

стояние между пьезоэлектрическим излучателем и катодом составляло 30 мм. Постоянную температуру электролита поддерживали при помощи термостата ВТЗ–1. Для нанесения покрытия Cu–Sn использовали электролит состава аналогичного приведенному в таблице 1, не содержащий инертную фазу TiO_2 , при тех же условиях проведения процесса электроосаждения. В качестве инертной фазы использовали TiO_2 (модификация – анатаз) с размером частиц 50–200 нм.

Таблица 1 – Состав электролита и параметры электролиза для получения покрытия Cu–Sn– TiO_2

Состав электролит, г/дм ³	
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	20
$\text{SnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	55
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$	20
TiO_2	4

В отсутствие сонохимической обработки щавелевокислого электролита (стационарные условия) качественные блестящие покрытия Cu–Sn формируются при катодной плотности тока 0.5 А/дм^2 . Наложение УЗ поля мощностью 32 Вт/дм^3 позволяет расширить диапазон рабочих катодных плотностей тока от 0.5 до 1.5 А/дм^2 и способствует формированию полублестящих покрытий. Повышение плотности тока более 1.5 А/дм^2 приводит к снижению катодного выхода по току сплава, а также к уменьшению адгезии покрытия к подложке вследствие интенсивного выделения водорода. В таблице 2 представлен качественный и количественный состав по данным метода рентгенофлуоресцентного анализа композиционных покрытий Cu–Sn– TiO_2 , полученных при различных токовых нагрузках без и при УЗ воздействии.

Таблица 2 – Влияние режимов электроосаждения на состав покрытий

Плотность тока, А/дм^2	Мощность УЗ, Вт/дм^3	Содержание в покрытии, масс.%		
		TiO_2	Cu	Sn
0.5	–	0.30	63.20	36.50
0.5	32	0.10	74.70	25.20
1	32	0.12	66.20	33.68
1.5	32	0.20	65.30	34.20

В стационарных условиях при катодной плотности тока 0.5 А/дм^2 формируются покрытия, содержащие 63.2 масс.% меди и 36.5 масс.% олова. Наложение УЗ при данной плотности тока, как показано в работе, приводит к формированию сплава при более низких перенапряжениях и, вследствие этого, к снижению содержания олова до 25.2 масс.%. По мере повышения токовой нагрузки наблюдается увеличение содержания олова в формируемом покрытии, что обусловлено

ростом катодной поляризации. В отсутствие УЗ обработки при катодной плотности тока 0.5 А/дм^2 количественное содержание наноразмерных частиц TiO_2 в металлической матрице составило 0.3 масс.%, а в условиях соноэлектрохимического осаждения наблюдается снижение количества TiO_2 в покрытии до 0.1 масс.%. Повышение катодной плотности тока приводит к увеличению содержания TiO_2 в покрытии. Так, при катодной плотности тока 1.5 А/дм^2 формируются покрытия, включающие до 0.2 масс.% TiO_2 . Снижение количества TiO_2 в покрытиях Cu-Sn-TiO_2 полученных соноэлектрохимическим способом, по-видимому, обусловлено кавитационными явлениями, которые препятствуют включению крупных агломератов в матрицу сплава.

Установлено, что при катодной плотности тока $0.5\text{--}1.5 \text{ А/дм}^2$ из электролита, не содержащего дисперсную фазу TiO_2 , вне зависимости от наличия УЗ обработки формируются покрытия Cu-Sn с микротвердостью $300\text{--}317 \text{ НВ}$. Из электролита, содержащего частицы TiO_2 , при катодной плотности тока 0.5 А/дм^2 в стационарных условиях и в УЗ поле формируются покрытия Cu-Sn-TiO_2 с микротвердостью 352 и 367 НВ соответственно. Увеличение микротвердости покрытий при введении в электролит TiO_2 , по-видимому, объясняется так называемым эффектом дисперсионного упрочнения. Дисперсионное упрочнение обусловлено распределением в металлической матрице частиц TiO_2 , которые препятствуют движению дислокаций в структуре сплава, что, в свою очередь, приводит к возрастанию микротвердости покрытия. Тот факт, что покрытия Cu-Sn-TiO_2 , полученные соноэлектрохимическим способом, несмотря на более низкое содержание TiO_2 и олова, обладают более высокими значениями микротвердости по сравнению с покрытиями, полученными в стационарных условиях, вероятно, можно объяснить более равномерным распределением TiO_2 в матрице сплава при наложении УЗ поля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jung, M. Electrochemical plating of Cu-Sn alloy in non-cyanide solution to substitute for Ni undercoating layer / M/ Jung, G. Lee, J. Choi // *Electrochimica Acta*. – 2017. – Т. 241. – С. 229–236.
2. Cui, G. The tribological properties of bronze-SiC-graphite composites under sea water condition / G. Gui // *Tribology International*. – 2013. – Т. 60. – С. 25–35.
3. Walsh, F. C. A review of developments in the electrodeposition of tin-copper alloys / F.C. Walsh, C.T.J. Low // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – Т. 304. – С. 246–262.