

Я. А. Липпинг, А. О. Черепко, А. В. Поспелов,  
А. А. Касач, И. Курило.  
(БГТУ, г. Минск, Беларусь)

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ Cu-Sn-TiO<sub>2</sub> ИЗ СЕРНОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Сплавы меди с оловом, содержащие до 20 масс.% олова (желтая бронза), достаточно широко применяются в качестве индивидуальных защитно-декоративных покрытий, а так же в качестве промежуточного подслоя перед хромированием. Необходимо отметить, что покрытия сплавами Cu-Sn являются дешевой и не токсичной альтернативой никелевым покрытиям [1–3].

Интенсивное развитие нанотехнологий и новых способов синтеза наноразмерных частиц позволяет использовать процесс электрохимического осаждения, как способ получения различных нанокпозиционных покрытий, которые обладают как улучшенными, так и совершенно новыми свойствами по сравнению с традиционными гальванопокрытиями [4].

Использование диоксида титана в качестве инертной фазы по сравнению с другими оксидами переходных металлов, имеет ряд преимуществ, таких как более низкая стоимость и достаточно высокая химическая устойчивость во многих агрессивных средах.

Цель данной работы заключалась в изучении влияния добавок наночастиц диоксида титана к сернокислому электролиту на кинетические особенности процесса осаждения композита Cu-Sn-TiO<sub>2</sub>, а также на состав и структуру формируемых композиционных покрытий.

В качестве исходного использовали электролит следующего состава, г/дм<sup>3</sup>: CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O – 40, SnSO<sub>4</sub> – 40, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 100. В качестве инертной фазы использовали TiO<sub>2</sub> (модификация – рутил) с размером частиц 10–30 нм. Электролиз проводили в потенциостатическом режиме. В качестве анодов использовали медь, катодов – фольгированный медью диэлектрик. Поверхность катодов перед испытаниями предварительно подготавливали согласно ГОСТ 9.305-84. Поляризационные исследования проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке при линейной скорости развертки потенциала 1 мВ/с с помощью потенциостата-гальваностата AUTOLAB PGSTAT302N, контролируемого программным обеспечением NOVA 2.1. Рабочим электродом служил

фольгированный медью диэлектрик площадью  $1 \text{ см}^2$ , электродом сравнения – хлоридсеребряный электрод, вспомогательным – медная пластина марки М0. Элементный состав и морфологию покрытий изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV, оснащенного анализатором EDX JED-2201 JEOL (Япония).

На рис. 1. представлены поляризационные кривые медного электрода, полученные базовом (рис. 1. кривая 1) и в электролите, дополнительно содержащем  $10 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$ . На полученных поляризационных кривых можно выделить 3 участка. В диапазоне потенциалов от  $0,30$  до  $0,00 \text{ В}$  протекает процесс разряда ионов меди(II). При потенциалах отрицательнее  $0,00 \text{ В}$  на поляризационных кривых наблюдается монотонное увеличение плотности тока, которое обусловлено протеканием подпотенциального осаждения (UPD) олова. При потенциалах отрицательнее  $-0,20 \text{ В}$  происходит изменение угла наклона вольтамперной зависимости, что обусловлено началом разряда ионов олова(II). Введение наночастиц  $\text{TiO}_2$  в сернокислый электролит для нанесения сплава Cu-Sn приводит к смещению катодной поляризационной кривой в электроотрицательную сторону, а также к уменьшению катодных плотностей тока в области подпотенциального осаждения олова.

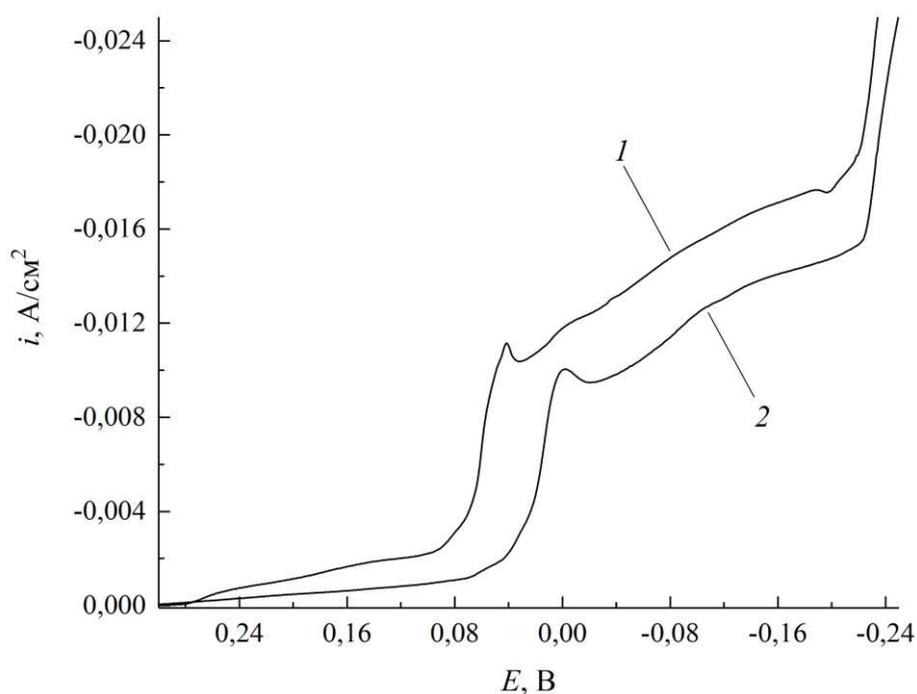


Рис. 1 – Поляризационные кривые медного электрода  
Содержание  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{г/дм}^3$ : 1 – 0; 2 – 10.

Как известно[3], электрохимическое сплавообразование меди и олова в сернокислых электролитах происходит при диффузионном

контроле процесса разряда ионов меди (II). Вероятно, уменьшение скорости электродного процесса обусловлено тем, что наночастицы диоксида титана препятствуют диффузии ионов меди(II) к поверхности электрода.

На рис. 3 представлены EDX спектры покрытий, полученных из базового (рис. 2 а) и из электролита содержащего 10 г/дм<sup>3</sup> TiO<sub>2</sub> (рис. 2 б). Из представленных спектров следует, что введение TiO<sub>2</sub> в сернокислый электролит для нанесения сплава Cu-Sn, способствует появлению на EDX спектре Ti, что свидетельствует о включении наночастиц TiO<sub>2</sub> в матрицу сплава Cu-Sn.

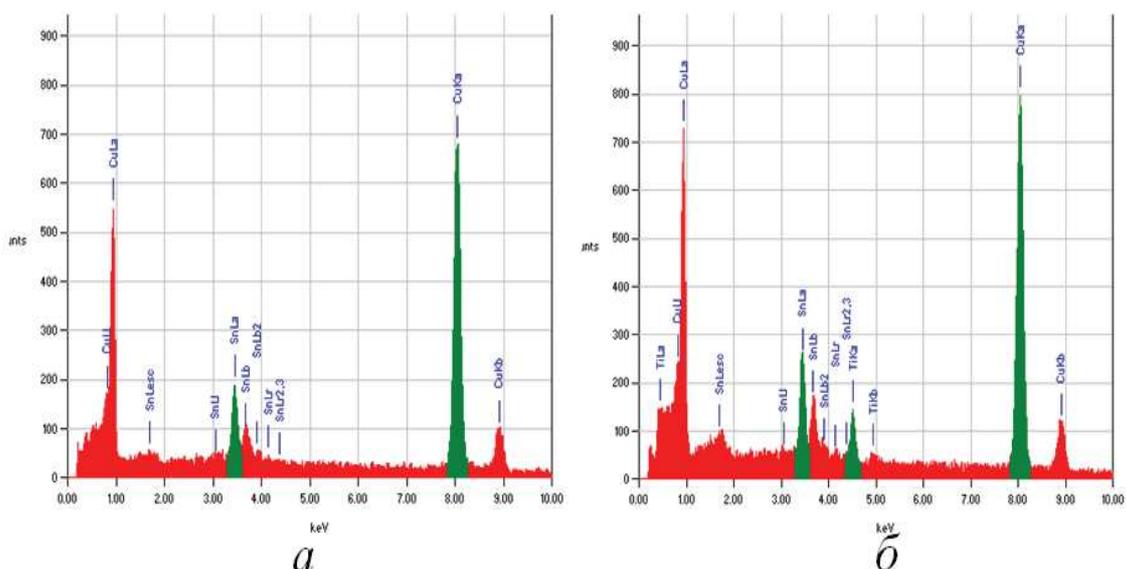
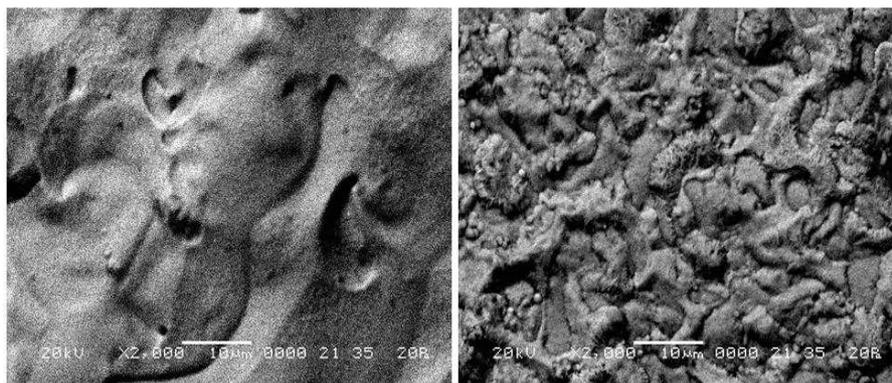


Рис. 2. – EDX спектры покрытий полученных при длительности электролиза 40 мин. и потенциале осаждения –0,05 В  
Содержание TiO<sub>2</sub> в электролите, г/дм<sup>3</sup>: а – 0; б – 10.

На рис. 3 представлены микрофотографии поверхности покрытий Cu-Sn (рис. 2 а) и Cu-Sn-TiO<sub>2</sub> (рис. 3 б), полученных при длительности электролиза 40 минут и потенциале осаждения –0,05 В. Из электролита, не содержащего TiO<sub>2</sub> формируются мелкозернистые покрытия Cu-Sn (89,00 масс. % Cu, 11,00 масс. % Sn). Введение наночастиц TiO<sub>2</sub> в количестве 10 г/дм<sup>3</sup>, приводит к формированию более неоднородных и шероховатых композиционных покрытий Cu-Sn-TiO<sub>2</sub> (0,70 масс. % TiO<sub>2</sub>). Формирование неоднородных покрытий, вероятно, обусловлено включением в матрицу сплава крупных агломератов TiO<sub>2</sub>.



*a*

*б*

Рис. 3 – Микрофотографии покрытий Cu-Sn (*a*) и Cu-Sn-TiO<sub>2</sub> (*б*)

Из электролита, не содержащего TiO<sub>2</sub>, при потенциале осаждения  $-0,05$  В формируются покрытия с микротвердостью 260 HV. Введение наночастиц TiO<sub>2</sub> приводит к увеличению микротвердости покрытий до 310 HV. Увеличение микротвердости покрытий при введении в электролит TiO<sub>2</sub>, по-видимому, объясняется так называемым эффектом дисперсионного упрочнения. Дисперсионное упрочнение обусловлено распределением в металлической матрице частиц TiO<sub>2</sub>, которые препятствуют движению дислокаций в структуре сплава, что, в свою очередь, приводит к возрастанию микротвердости покрытия.

Введение наночастиц TiO<sub>2</sub> в количестве 10 г/дм<sup>3</sup> в серноокислый электролит приводит к формированию композиционных покрытий Cu-Sn-TiO<sub>2</sub>, обладающими улучшенными физико-механическими свойствами по сравнению с традиционными покрытиями Cu-Sn.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hedberg Y. S. et al. Surface passivity largely governs the bioaccessibility of nickel-based powder particles at human exposure conditions //Regulatory toxicology and pharmacology. – 2016. – Vol. 81. – P. 162-170.
2. Makarova I. et al. Nickel-nanodiamond coatings electrodeposited from tartrate electrolyte at ambient temperature //Surface and Coatings Technology. – 2019. – Vol. 380. – P. 125063.
3. Zhou N., Wang S., Walsh F. C. Effective particle dispersion via high-shear mixing of the electrolyte for electroplating a nickel-molybdenum disulphide composite //Electrochimica Acta. – 2018. – Vol. 283. – P. 568-577.
4. Survila A. et al. Codeposition of copper and tin from acid sulphate solutions containing polyether sintanol DS-10 and benzaldehyde //Journal of applied electrochemistry. – 2009. – Т. 39. – №. 10. – С. 2021.