

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ
АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

УДК 544.652.23+66.087.7

КАСАЧ
Александр Александрович

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ
НА ОСНОВЕ СПЛАВА Cu-Sn**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – физическая химия

Минск, 2022

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет»

Научный руководитель: **Жарский Иван Михайлович**
кандидат химических наук, профессор,
профессор кафедры химии, технологии
электрохимических производств и
материалов электронной техники учреждения
образования «Белорусский государственный
технологический университет»

Официальные оппоненты: **Стрельцов Евгений Анатольевич**
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой электрохимии
Белорусского государственного университета

Лугин Валерий Геннадьевич
кандидат химических наук, доцент, директор
центра физико-химических методов исследо-
вания учреждения образования «Белорусский
государственный технологический
университет»

Оппонирующая организация: Государственное научное учреждение
«Институт химии новых материалов Националь-
ной академии наук Беларуси»

Защита состоится 14 июня 2022 г. в 14.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 01.20.01 при государственном научном учреждении «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси». Адрес: 220072, г. Минск, ул. Сурганова 9/1, тел/факс (+375 17)284-27-03, e-mail: miv@igic.bas-net.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси».

Автореферат разослан «13» мая 2022 г.

Телефон ученого секретаря (+375 17)284-27-08.

Ученый секретарь
совета Д 01.20.01
кандидат химических наук, доцент



И.В. Мацукевич

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы меди с оловом благодаря своей высокой электропроводимости, коррозионной устойчивости и электрокаталитической активности широко используются в электротехнике, автомобильной промышленности, в производстве нагревательных устройств. По своим физико-механическим характеристикам гальванические покрытия сплавами Cu-Sn схожи с Ni, что позволяет использовать их для обеспечения антикоррозионной защиты и декоративной отделки изделий различного назначения, а также для замены меди и никеля в качестве подслоя перед хромированием. В последнее время как медь, так и медные сплавы привлекают к себе повышенное внимание благодаря своей антибактериальной и вирулицидной активности по отношению ко многим вирусам, грамположительным и грамотрицательным бактериям. Среди большого разнообразия медных сплавов, антибактериальными свойствами, близкими к меди, обладают оловянистые бронзы.

При электрокристаллизации сплавов Cu-Sn могут образовываться фазы, стабильные при комнатной температуре и не соответствующие диаграмме состояния. По этой причине гальванические и металлургические сплавы одного и того же количественного состава могут существенно отличаться по своим физико-механическим и физико-химическим свойствам. Кроме того, электрохимическим методом могут быть получены композиционные покрытия, содержащие оксиды переходных металлов, обладающие как улучшенными, так и совершенно новыми свойствами по сравнению с традиционными гальванопокрытиями. Модификация электрохимических покрытий наночастицами фотокаталитически активного TiO_2 позволяет не только повысить их микротвердость, износостойкость и коррозионную стойкость, но и получить материалы с улучшенными биоцидными свойствами, пригодные для использования в качестве контактных поверхностей изделий общего пользования и медицинского назначения.

В настоящее время для электрохимического осаждения сплавов Cu-Sn используются пирофосфатные, цианистые, метансульфоновые, оксалатные и сернокислые электролиты. Последние являются наиболее простыми, доступными и экологически безопасными, но обладают рядом недостатков: имеют более высокую разность потенциалов меди и олова по сравнению с комплексными электролитами, низкую рассеивающую способность, а также узкий диапазон катодных плотностей тока, обеспечивающих формирование качественных осадков. Несмотря на то, что процессы электрохимического осаждения сплавов меди хорошо изучены, работы, посвященные исследованию начальных стадий фазообразования и сплавообразования в таких системах, отсутствуют. Детальное изучение механизмов электрохимического зародышеобразования в системе Cu-Sn имеет важное значение при разработке высокоэффективных электрохимических технологий нанесения качественных покрытий сплавом Cu-Sn и композиционных покрытий на его основе с заданными функциональными свойствами.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами, темами. Диссертационная работа выполнялась на кафедре химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники Белорусского государственного технологического университета. Отдельные этапы исследований выполнялись на кафедре молекулярной физики Лодзинского технического университета (Lodz University of Technology, г. Лодзь, Польша).

Тематика выполненных исследований соответствует приоритетным направлениям научной, научно-технической и инновационной деятельности на 2021–2025 годы, утвержденным Указом Президента Республики Беларусь от 07.05.2020 г. № 156 (раздел 4 «Машиностроение, машиностроительные технологии, приборостроение и инновационные материалы: композиционные и многофункциональные материалы»; раздел 2 «Биологические, медицинские, фармацевтические и химические технологии и производства: химические технологии и производства»).

Работа выполнена в рамках заданий государственной программы научных исследований «Механика, металлургия, диагностика в машиностроении» 2016–2020 гг., подпрограмма «Гальванотехника»: 4.1.04 «Электрохимическое осаждение медьсодержащих покрытий с улучшенными адгезионными и эксплуатационными свойствами в нестационарных условиях электролиза» (2016–2018 гг., № гос. регистрации 20161148); 4.1.28 «Электрохимические композиционные покрытия с фотокаталитическими свойствами на основе сплавов олова» (2019–2020 гг., № гос. регистрации 20192233).

Цели и задачи исследования. Цель диссертационной работы состояла в установлении кинетических особенностей и механизмов электрохимического формирования покрытий сплавами медь-олово, а также композиционных покрытий на их основе с улучшенными механическими, антикоррозионными и биоцидными свойствами.

Достижение указанной цели требовало решения следующих задач:

– установить механизмы электрохимического зародышеобразования и сплавообразования меди и олова в сернокислых электролитах, содержащих органические блескообразующие добавки;

– исследовать закономерности электрокристаллизации сплавов меди с оловом в импульсных режимах электролиза для разработки высокоэффективных способов формирования блестящих и однородных покрытий в широком интервале значений катодных плотностей тока;

– изучить кинетические особенности электрохимического и соноэлектрохимического формирования композиционных покрытий Cu-Sn-TiO₂;

– установить зависимости скорости и механизмов коррозии в модельных хлоридсодержащих средах (раствор 3% NaCl, искусственный пот) гальванических сплавов Cu-Sn, а также композиционных покрытий Cu-Sn-TiO₂ от их фазового и элементного составов;

– установить зависимость между биоцидными свойствами по отношению к патогенным микроорганизмам покрытий Cu-Sn и Cu-Sn-TiO₂ от их количественного состава и структуры.

Объект исследования: электрохимические сплавы меди с оловом различного состава, а также композиционные покрытия на их основе с инкорпорированными частицами наноразмерного оксида титана(IV).

Предмет исследования: процессы электрохимического осаждения сплавов Cu-Sn в сернокислых и оксалатных растворах электролитов; элементный и фазовый составы формируемых гальванических покрытий на основе систем Cu-Sn; химические и электрохимические процессы, протекающие при коррозии покрытий Cu-Sn и Cu-Sn-TiO₂ в модельных хлоридсодержащих средах, определяющие защитные и антибактериальные свойства поверхности.

Научная новизна работы.

1. Установлены механизмы процессов электрохимического зародышеобразования и сплавообразования меди с оловом на поверхности медной подложки в области подпотенциального осаждения (*underpotential deposition, upd*) олова в зависимости от содержания в сернокислом электролите добавки тиомочевины. Выявлено, что при наличии в электролите тиомочевины на начальной стадии электроосаждения сплава происходит образование сферических 3D кластеров меди, рост которых лимитируется стадией диффузии; при достижении диффузионных ограничений процесса разряда ионов меди(II) на поверхности растущих кластеров меди начинает протекать процесс *upd* олова.

2. Установлены режимы импульсного электролиза, обеспечивающие контролируемое формирование мелкозернистых и однородных покрытий Cu-Sn заданного состава. Показано, что при использовании импульсного электролиза соосаждение меди и олова происходит в том случае, когда длительность катодного импульса превосходит длительность переходного времени разряда ионов меди(II). Установлено, что использование импульсного электролиза позволяет в 3 раза расширить диапазон катодных плотностей тока, обеспечивающих формирование однородных и мелкозернистых покрытий сплавом Cu-Sn.

3. Экспериментально обоснованы режимы соноэлектрохимического осаждения композиционных покрытий Cu-Sn-TiO₂ в оксалатном электролите, обеспечивающие получение покрытий с более низким коэффициентом трения, повышенной микротвердостью и антибактериальной активностью, а также высокой скоростью осаждения по сравнению с покрытиями, полученными без ультразвуковой обработки электролита.

4. Установлены зависимости скорости хлорид-индуцированной коррозии покрытий Cu-Sn и Cu-Sn-TiO₂ от их состава и структуры, позволившие определить минимальное содержание олова в сплаве (8 мас. %), обеспечивающее высокие защитно-декоративные свойства покрытий; выявлен эффект, ответственный за коррозионную устойчивость и антибактериальные свойства гальванических сплавов Cu-Sn с различным содержанием олова, в основе которого лежит подавление анодного растворения меди за счет экранирования активной поверхности продуктами окисления олова.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Механизм электрохимического фазообразования сплавов Cu-Sn на поверхности поликристаллической меди в сернокислых электролитах, содержащих добавку тиомочевины, в области потенциалов, соответствующих процессу *upd* Sn, позволяющий обосновать выбор параметров импульсного электролиза (катодная плотность тока, длительность катодного импульса и паузы), обеспечивающих получение однородных покрытий Cu-Sn и мультислойных структур Cu|Cu-Sn регулируемого состава (до 18 мас. % Sn) в широком интервале катодных плотностей тока.

2. Результаты исследования поверхностных слоев, образующихся в процессе коррозии гальванических сплавов Cu-Sn в хлоридсодержащих средах, позволившие установить влияние содержания олова (от 5,9 до 17,0 мас. % Sn) в покрытиях Cu-Sn на их антибактериальные свойства.

3. Эффект усиления антибактериальной активности покрытий Cu-Sn при их модификации частицами TiO₂, обусловленный биоцидными свойствами модифицирующей фазы, а также увеличением скорости образования ионов-окислителей Cu⁺² и Cu⁺ за счет интенсификации процессов локальной коррозии на границе раздела фаз металлическая матрица|TiO₂.

4. Режимы соноэлектрохимического осаждения композиционных покрытий Cu-Sn-TiO₂ при непрерывном перемешивании ультразвуком оксалатного электролита, позволяющие получать покрытия с низким коэффициентом трения, повышенной микротвердостью и антибактериальной активностью, что достигается более однородным распределением мелкодисперсных частиц модифицирующей фазы в металлической матрице.

Личный вклад соискателя. Основная часть представленных в диссертационной работе экспериментальных данных получена соискателем лично. Постановка целей и задач диссертационного исследования, выбор экспериментальных методик, анализ и интерпретация полученных результатов, написание статей проводились совместно с научным руководителем проф. И. М. Жарским. При выполнении спектроскопических исследований методическую и консультативную помощь оказывали проф. J. Ryl (Gdansk University of Technology,

г. Гданьск, Польша) и А. Wrześcińska (Lodz University of Technology, г. Лодзь, Польша).

Апробация результатов диссертации. Основные результаты исследований доложены и обсуждены на: международных научно-технических конференциях молодых ученых «Инновационные материалы и технологии» (Минск, Беларусь, 2019 г., 2021 г.); международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование» (Минск, Беларусь, 2019 г.); международной научно-исследовательской конференции «Металл-2018» (Жлобин, Беларусь, 2018 г.); IV-й международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств» (Санкт-Петербург, РФ, 2018 г.); 80-й и 81-й научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов БГТУ (Минск, Беларусь, 2018 г., 2019 г.).

Опубликованность результатов диссертации. По результатам проведенных исследований опубликовано 21 научная работа, в том числе 9 статей в научных рецензируемых изданиях, соответствующих п.18 «Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь», общим объемом 6,9 авторского листа, 2 патента на изобретение, 7 статей в сборниках материалов научных конференций и 3 тезисов докладов научных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из перечня условных обозначений и сокращений, введения, общей характеристики работы, шести глав, заключения, библиографического списка и одного приложения. Работа изложена на 154 страницах, включает 38 таблиц на 33 страницах и 64 иллюстрации на 61 странице. Библиографический список содержит 225 наименований на 16 страницах, включая 21 публикацию соискателя на 3 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** обобщены литературные сведения о механизмах и закономерностях электрохимического фазообразования металлов; проведен подробный анализ предложенных механизмов катодного формирования композиционных покрытий. Рассмотрены основные типы электролитов для электрохимического осаждения покрытий на основе сплавов Cu-Sn. Особое внимание уделено анализу бактерицидных свойств меди и ее сплавов, среди которых оловянистые бронзы являются перспективным материалом для создания антибактериальных контактных поверхностей. Рассмотрены механизмы и кинетические особенности коррозии сплавов Cu-Sn в зависимости от их количественного состава и состава коррозионной среды. Установлено, что в литературе

практически отсутствуют сведения о механизмах начальных стадий электрохимического фазообразования покрытий Cu-Sn, а также о биоцидных свойствах формируемых покрытий.

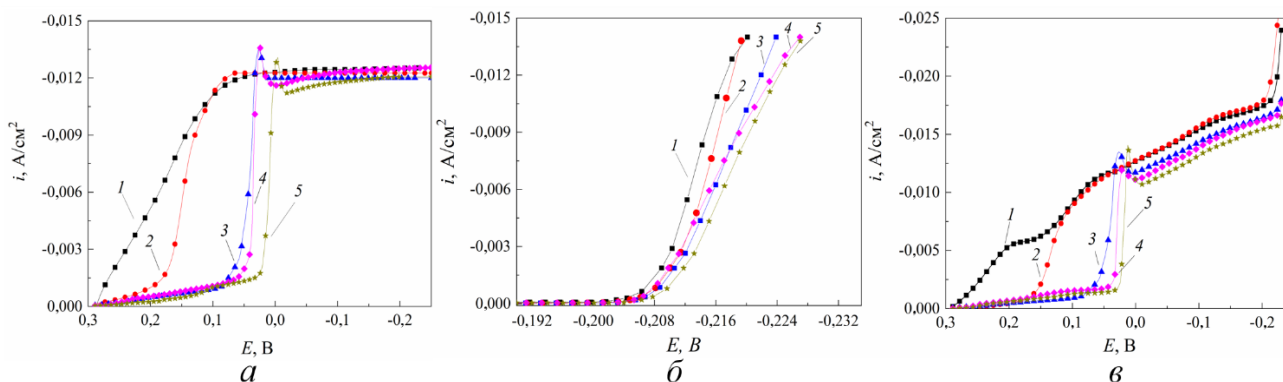
Во **второй главе** описаны стадии предварительной подготовки медных и стальных подложек перед нанесением покрытий; методики электрохимического и соноэлектрохимического осаждения сплавов Cu-Sn, а также композиционных покрытий на их основе с инкорпорированными частицами наноразмерного оксида титана(IV). Приведена методика изготовления поперечных шлифов покрытий. Описана совокупность электрохимических методов изучения процессов катодного образования металлической фазы и коррозии полученных покрытий: линейная вольтамперометрия, стационарная и импульсная хронопотенциометрия, стационарная хроноамперометрия, электрохимическая импедансная спектроскопия. Приведены экспериментальные методики физико-химических методов анализа, использованных для характеристики полученных покрытий: рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), энергодисперсионный химический анализ (EDX), атомно-силовая микроскопия (АСМ), спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Приведена методика оценки погрешности измерений.

Третья глава посвящена исследованию процессов электрохимического фазообразования сплавов меди с оловом в сернокислом электролите в присутствии добавки тиомочевины (ТМ) с целью разработки высокоэффективных режимов электролиза, обеспечивающих формирование однородных покрытий в широком интервале катодных плотностей тока.

В отсутствие добавки ТМ в сернокислом электролите меднения процесс разряда ионов меди(II) начинает протекать при потенциалах отрицательнее 0,30 В. Введение в состав электролита ТМ в количестве от 0,001 до 0,010 г/дм³ приводит к ингибированию процесса катодного восстановления ионов меди(II) в диапазоне потенциалов 0,30–0,04 В (рисунок 1 а) [1, 4, 7].

Осаждение олова в электролите оловянирования, не содержащем ТМ, наблюдается при потенциалах ниже –0,20 В, т. е. при более отрицательных значениях, чем потенциал осаждения меди (рисунок 1 б). При этом добавка ТМ оказывает незначительное ингибирующее воздействие на скорость разряда ионов олова(II).

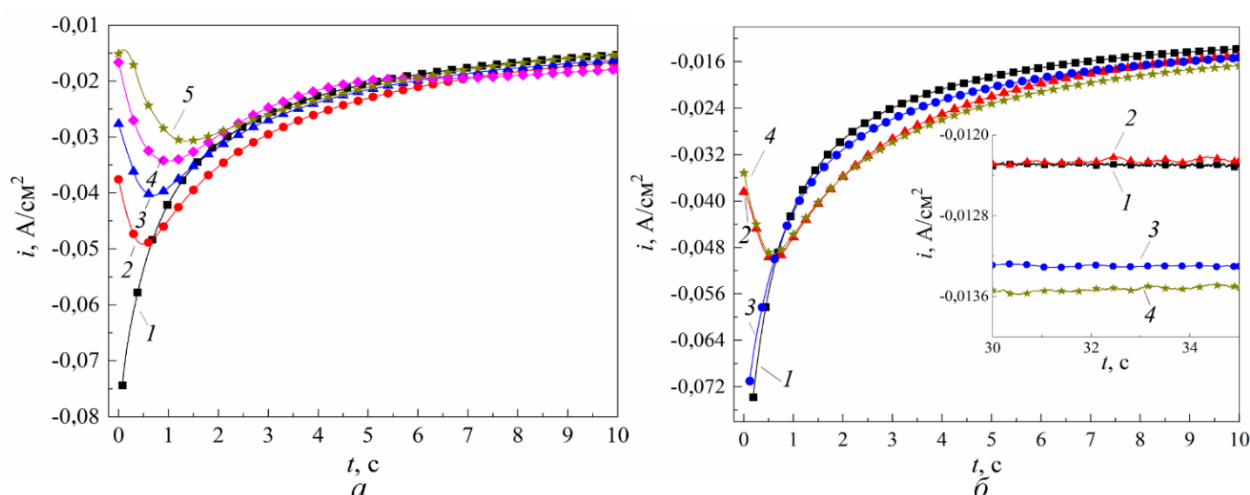
При совместном присутствии в электролите ионов меди(II) и олова(II) на участках поляризационных кривых, отвечающих площадке предельного диффузионного тока процесса разряда ионов меди(II), наблюдается плавное увеличение катодной плотности тока, которое обусловлено протеканием *upd* олова (рисунок 1 в). Присутствие в электролите ТМ не приводит к изменению хода поляризационных кривых на участках, соответствующих процессу *upd* олова.



Концентрация ТМ, г/дм³: 1 – 0; 2 – 0,001; 3 – 0,003; 4 – 0,005; 5 – 0,01

Рисунок 1. – Поляризационные кривые медного электрода в сернокислых электролитах с добавкой ТМ для нанесения Cu (а), Sn (б) и сплава Cu-Sn (в)

Методом стационарной хроноамперометрии изучено влияния добавки ТМ к сернокислому электролиту на начальные стадии электрокристаллизации сплава Cu-Sn при потенциале $-0,05$ В, соответствующем *upd* Sn (рисунок 2).

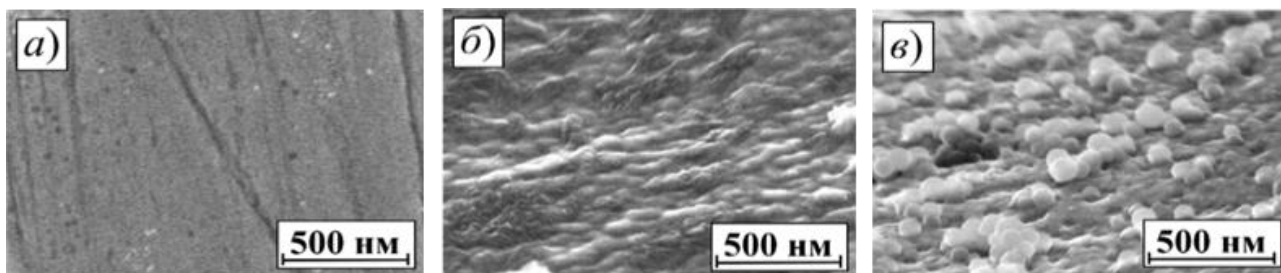


Концентрация ТМ, г/дм³: 1 – 0; 2 – 0,001; 3 – 0,003; 4 – 0,005; 5 – 0,01;
катодный потенциал – $-0,05$ В

Рисунок 2. – Хроноамперограммы медного электрода в сернокислых электролитах с добавкой ТМ для нанесения сплава Cu-Sn (а, б) и Cu (б)

На хроноамперограммах медного электрода, полученных в сернокислом электролите без добавки ТМ, наблюдается плавное уменьшение катодного тока, что свидетельствует о формировании первичных планарных нанокластеров (рисунок 3 б). Введение в состав электролита ТМ в количестве 0,001–0,010 г/дм³ приводит к появлению на $i-t$ -зависимостях ярко выраженных максимумов тока, характерных для образования рехмерных (3D) зародышей (рисунок 3 в). На начальном этапе катодной поляризации (до 1,5 с) ход хроноамперограмм, полученных в электролитах нанесения меди и сплава Cu-Sn, совпадает. Это указывает на тот факт, что первой стадией фазообразования в потенциостатическом режиме

является формирование кластеров меди. При дальнейшем увеличении времени электролиза ход $i-t$ -кривых существенно отличается. Более высокие значения катодной плотности тока в электролитах, содержащих ионы Sn^{2+} , обусловлены вкладом upd олова в суммарный процесс.



Содержание ТМ в электролите, г/дм³: б – 0; в – 0,001

Рисунок 3. – Микрофотографии поверхности медной подложки до (а) и после (б, в) катодной поляризации в течение 0,8 с при потенциале $-0,05$ В в электролите для нанесения сплава Cu-Sn

В случае, когда потенциал осаждения сплава Cu-Sn находится в области upd Sn, образование центров кристаллизации меди на поверхности медной подложки в электролитах, содержащих от 0,001 до 0,005 г/дм³ ТМ, описывается моделью Шарифкера и Хиллса для мгновенного зародышеобразования с лимитирующей стадией диффузии. При более высоких концентрациях ТМ (0,010 г/дм³) образование центров кристаллизации описывается моделью прогрессирующего зародышеобразования. Из анализа полученных хроноамперограмм определены кинетические параметры зародышеобразования сплава Cu-Sn на медном электроде в зависимости от содержания в электролите ТМ [4, 7].

Методами стационарной хронопотенциометрии, а также EDX анализа установлено, что в гальваностатических условиях в начальный период времени происходит осаждение меди, а соосаждение меди и олова возможно в том случае, если концентрация ионов меди в поверхностном слое достигает минимальных значений ($C_s(\text{Cu}^{2+}) \rightarrow 0$), при которых процесс разряда ионов меди контролируется исключи-

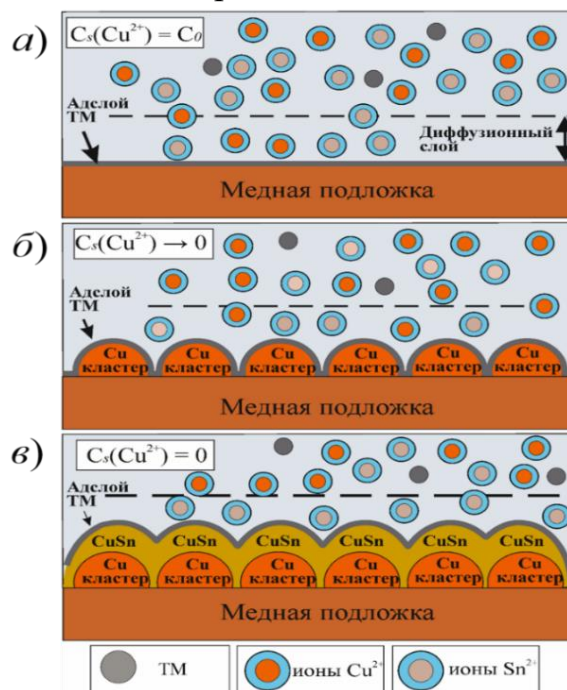


Рисунок 4. – Схематическая иллюстрация механизма фазообразования сплава Cu-Sn содержащем ТМ сернокислом электролите для нанесения сплава Cu-Sn

тельно диффузией (т. е. достигается переходное время $t_{п}$). На основании проведенных исследований предложен механизм электрохимического фазообразования сплава Cu-Sn в гальваностатических условиях, включающий следующие стадии (рисунок 4) [7]:

1. при погружении медного электрода в раствор электролита (рисунок 4 а) на его поверхности образуется адслой ТМ; это обусловлено тем, что процесс адсорбции ТМ на меди в кислых средах характеризуется отрицательными значениями свободной энергии Гиббса и носит самопроизвольный характер;

2. начальной стадией фазообразования сплава Cu-Sn является восстановление меди; добавка ТМ, адсорбированная на поверхности меди, создает дополнительный энергетический барьер, который затрудняет процесс дальнейшего восстановления ионов Cu^{2+} и способствует формированию трехмерных кластеров меди (подавляется рост планарных структур) (рисунок 4 б);

3. при достижении переходного времени разряда ионов меди(II) ($C_s(Cu^{2+}) \rightarrow 0$) на поверхности образованных трехмерных кластеров меди параллельно с осаждением меди на предельном диффузионном токе начинает протекать процесс *upd* олова (рисунок 4 в).

Предложенный механизм фазообразования сплава Cu-Sn в сернокислом электролите подтверждается результатами импульсной хронопотенциометрии, позволившими установить, что образование сплава Cu-Sn происходит при условии, что длительность катодного импульса тока превышает значение переходного времени разряда ионов меди(II). Снижение частоты тока при неизменном значении величины импульса тока приводит к формированию покрытий с большим содержанием олова, т. к. смещение электродного потенциала в электроотрицательную сторону способствует увеличению парциального тока процесса разряда ионов олова(II) [6, 7, 21].

Четвертая глава посвящена исследованию процессов коррозии, устойчивости к потускнению в среде искусственного пота, а также биоцидных свойств электрохимических сплавов Cu-Sn, сформированных в потенциостатическом режиме в сернокислом электролите при потенциалах осаждения, соответствующих области *upd* Sn, со следующим содержанием олова, мас. %: Cu6Sn – 5,9; Cu8Sn – 7,8; Cu10Sn – 10,1; Cu15Sn – 14,7; Cu17Sn – 17,0.

При экспозиции исследуемых образцов в среде искусственного пота наблюдается их потускнение, обусловленное формированием на поверхности слоя продуктов коррозии, преимущественно состоящего из Cu_2O , $CuCl$ и соединений меди(II) (рисунок 5). Медь и сплав Cu6Sn подвержены потускнению уже после 8 ч испытаний. Повышение содержания олова в покрытии приводит к увеличению содержания соединений олова(IV) в составе слоя продуктов коррозии, что, в свою очередь, способ-

ствует увеличению устойчивости поверхности к потускнению. Содержание соединений меди(II) в поверхностном слое для образцов Cu и Cu6Sn примерно одинаково, а для Cu15Sn – несколько ниже. Установлено, что поверхностное содержание SnO₂, а также Cu₂O возрастает с увеличением массовой доли олова в сплаве.

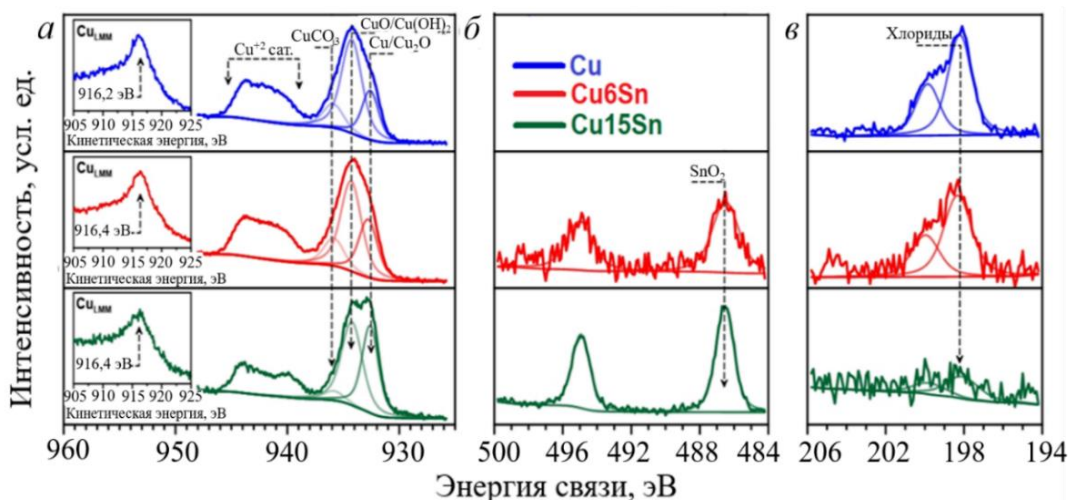


Рисунок 5. – РФЭС спектры электронного состояния Cu 2p_{3/2} (а), Sn 3d_{5/2} (б) и Cl2p (в) покрытий Cu и Cu-Sn после 30 дней экспозиции в растворе искусственного пота. Вставка на (а) показывает Оже-спектр Cu_{KLL}

Согласно данным электрохимических исследований, увеличение содержания олова в сплавах Cu-Sn сопровождается расширением пассивной области, смещением потенциала пробоя ($E_{пр}$) в область более положительных значений, а также снижением значений токов коррозии (рисунок 6), что обусловлено включением в состав пассивной пленки продуктов коррозии олова. Увеличение содержания олова в сплаве более 15 мас. % не приводит к дальнейшему снижению $i_{корр.}$, но способствует росту модуля импеданса, что свидетельствует об усилении защитных свойств поверхности сплавов.

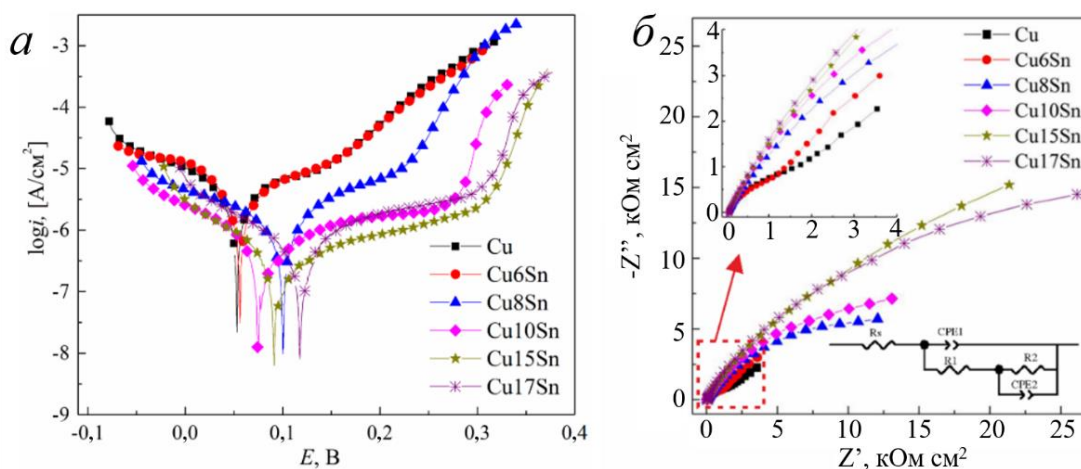


Рисунок 6. – Потенциодинамические поляризационные кривые (а) и характерные спектры импеданса в виде диаграмм Найквиста (б) меди и покрытий Cu-Sn в среде искусственного пота

Установлена зависимость биоцидных свойств покрытий по отношению к санитарно-показательному штамму бактерий *E. coli* ATCC 8739 от содержания в них олова (рисунок 7). Гальванические покрытия из чистой меди и сплава Cu₆Sn обладают высокими антибактериальными свойствами по отношению к бактериям *E. coli*. Увеличение содержания олова в сплавах свыше 8 мас. % приводит к уменьшению в 2–3 раза их антибактериальной эффективности, что коррелирует с результатами оценки коррозионной устойчивости осаждаемых покрытий Cu-Sn и обусловлено образованием пассивной пленки с высоким содержанием соединений олова(IV). При длительных коррозионных испытаниях на поверхности сплавов с высоким содержанием олова (свыше 8 мас. %) образуется оксидный слой, включающий Cu₂O, который способствует существенному увеличению биоцидных свойств поверхности [14].

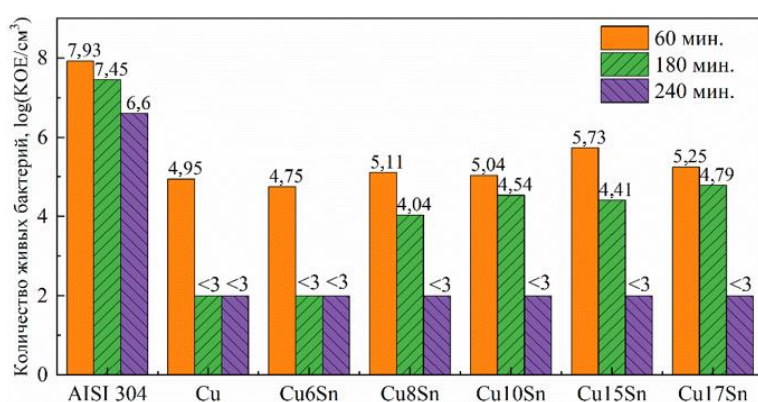


Рисунок 7. – Выживаемость бактерий *E. coli* на поверхности исследуемых образцов в зависимости от продолжительности испытаний

Проведенные исследования позволили установить, что антибактериальные свойства гальванических сплавов Cu-Sn, главным образом, зависят от качественного и количественного состава поверхностной пленки, образующейся в процессе коррозии. Таким образом, изменяя состав сплава, можно регулировать не только коррозионную устойчивость, но и антибактериальные и декоративные свойства поверхности.

В пятой главе изучены кинетические особенности формирования композиционных покрытий на основе сплава Cu-Sn в сернокислом электролите, содержащем наночастицы TiO₂; установлена структура и свойства полученных осадков в зависимости от содержания в них частиц модифицирующей фазы.

С помощью линейной вольтамперометрии и стационарной хронопотенциометрии установлено, что присутствие частиц TiO₂ в сернокислом электролите для нанесения сплава Cu-Sn приводит к снижению общей скорости катодных процессов, что обусловлено физической адсорбцией частиц TiO₂ на поверхности растущего осадка, а также возникновением диффузионных ограничений массопереноса ионов меди к поверхности электрода.

Для установления зависимости микроструктуры и размеров зерна формируемых покрытий от количественного содержания в электролите наночастиц TiO₂ электролиз проводился в потенциостатическом режиме при потенциале осаждения

-0,05 В. Образцы покрытий, полученные в электролитах, содержащих 0, 1, 5 и 10 г/дм³ TiO₂, в тексте обозначены как Ti-0, Ti-1, Ti-5 и Ti-10 соответственно. Введение частиц TiO₂ не приводит к изменению размеров зерен сплава, однако способствует образованию глобул, размерами от 1 до 10 мкм за счет экранирования поверхности растущего осадка частицами модифицирующей фазы. Частицы TiO₂ соосажаются в матрицу сплава Cu-Sn в виде агломератов с размерами от 200 до 700 нм. Максимальное включение частиц TiO₂ в структуру покрытия наблюдается при содержании модифицирующей фазы в электролите 5 г/дм³ [9, 16].

Сравнительный анализ коррозионного поведения полученных покрытий в хлоридсодержащих средах методом электрохимической импедансной спектроскопии показал, что покрытия Ti-0 обладают более высокими значениями модуля импеданса, чем покрытия, модифицированные частицами TiO₂ (рисунок 8). Увеличение времени экспозиции исследуемых образцов в коррозионной среде приводит к существенному увеличению модуля импеданса для всех исследуемых образцов, что обусловлено формированием и уплотнением пассивной пленки продуктов коррозии на их поверхности.

С помощью СЭМ и EDX анализа установлено, что очаги локальной коррозии композиционных покрытий Cu-Sn-TiO₂ сконцентрированы вокруг глобуловидных образований в структуре покрытий в местах включения в матрицу сплава частиц TiO₂. Такая микроструктура характеризуется большей неоднородностью и появлением микродефектов, которые, в свою очередь, выступают в качестве участков инициации локальной коррозии.

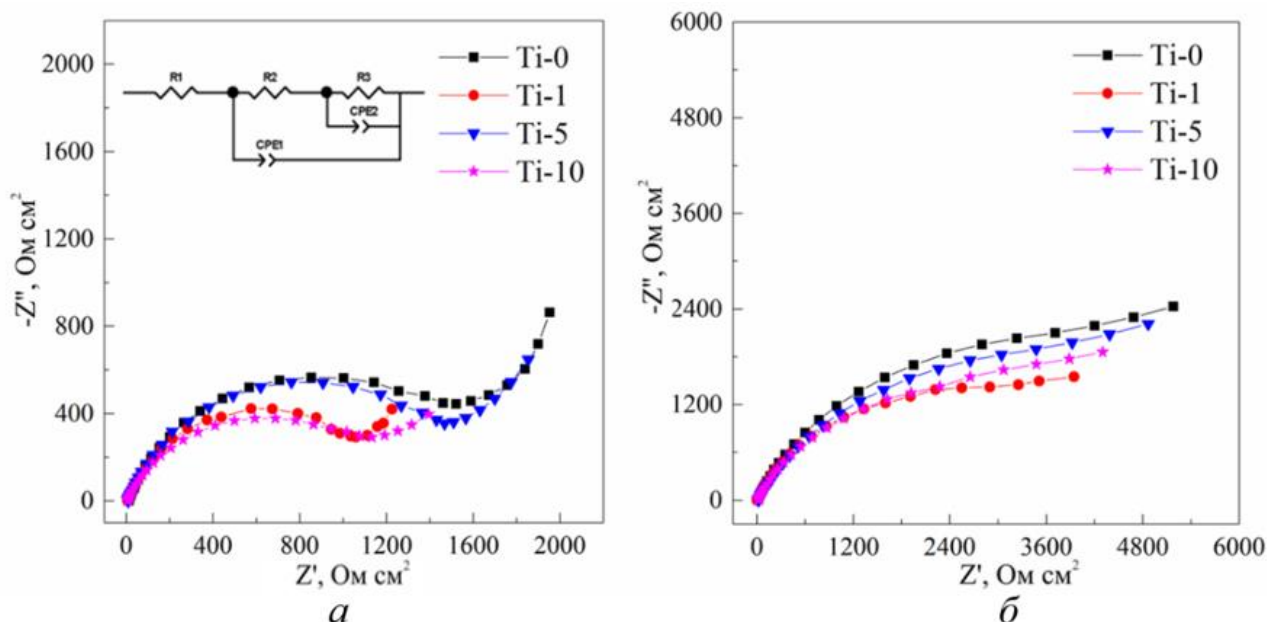


Рисунок 8. – Спектры импеданса полученных покрытий в виде диаграмм Найквиста после их экспозиции в 3% растворе NaCl в течение 15 мин (а) и 168 ч (б)

При одинаковом соотношении металлических компонентов покрытия, модифицированные частицами TiO_2 , обладают улучшенными антибактериальными свойствами по сравнению с покрытиями Cu-Sn. Установлено, что для всех образцов после 45 мин испытаний концентрация бактерий *E. coli* уменьшалась на 3 порядка, а после 90 мин испытаний была ниже порога обнаружения. Оценка бактерицидных свойств при УФ облучении показала, что количество жизнеспособных бактерий на поверхности покрытий Cu-Sn при времени испытаний 90 мин уменьшается более чем на 1 порядок по сравнению с результатами опытов без УФ обработки.

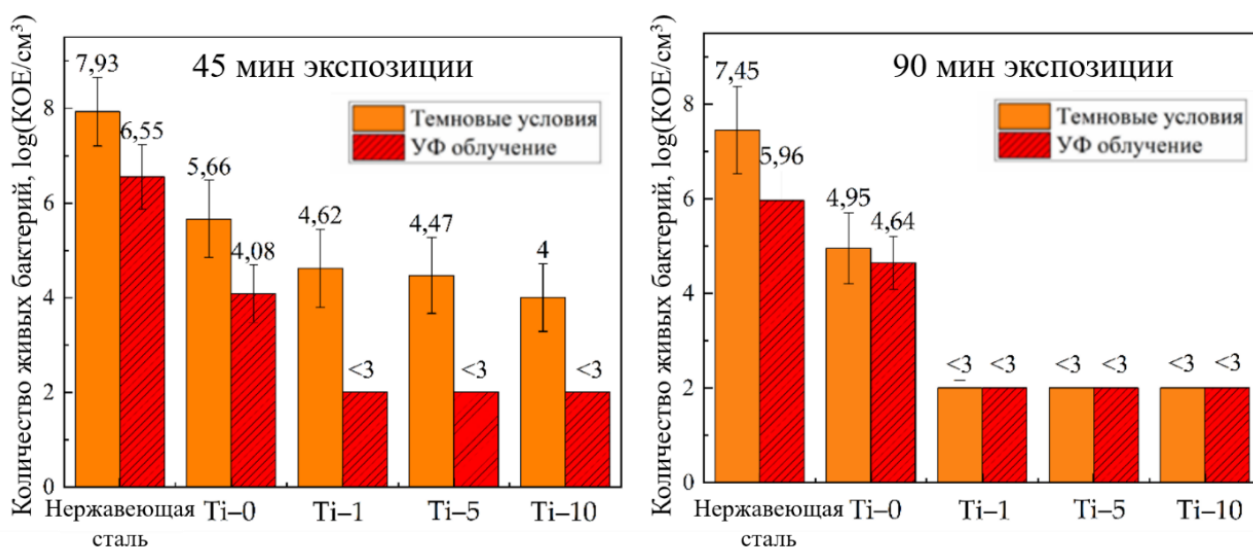


Рисунок 9. – Выживаемость бактерий *E. coli* на поверхности исследуемых образцов в зависимости от времени и условий экспонирования

Для композиционных покрытий Cu-Sn- TiO_2 после 45 мин УФ обработки, значение КОЕ становится ниже предела обнаружения. Улучшенные антибактериальные свойства композиционных покрытий Cu-Sn- TiO_2 обусловлены увеличением концентрации ионов меди в результате интенсификации процессов окисления поверхности образцов в бактериальной среде [9, 19].

В шестой главе изучены особенности соноэлектрохимического формирования покрытий Cu-Sn и Cu-Sn- TiO_2 в оксалатном электролите. Описан механизм осаждения частиц TiO_2 с матрицей Cu-Sn в условиях ультразвуковой обработки электролита. Проведен сравнительный анализ микроструктуры, качественного и количественного составов композиционных покрытий, полученных без перемешивания (режим 0), а также в эквивалентных условиях массопереноса электроактивных частиц к поверхности катода при механическом перемешивании электролита (режим 1) и при наложении ультразвукового поля (режим 2).

Поляризационные кривые медного электрода, полученные в растворах без добавления частиц TiO_2 , независимо от применяемого гидродинамического режима имеют аналогичный ход, что свидетельствует об эквивалентных условиях

массопереноса вблизи катода. При наличии в электролите наночастиц TiO_2 ход поляризационных кривых в области потенциалов отрицательнее $-0,35$ В существенно зависит от типа перемешивания.

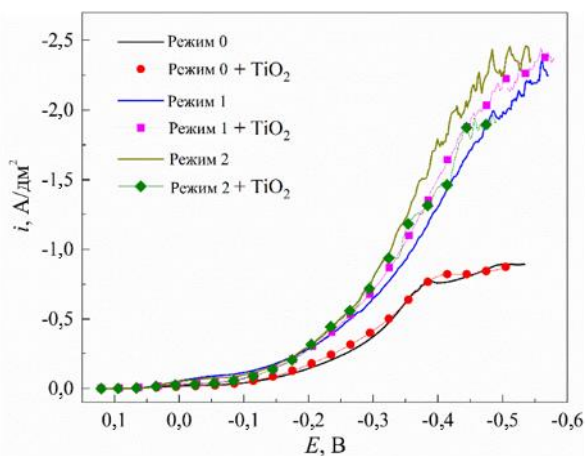
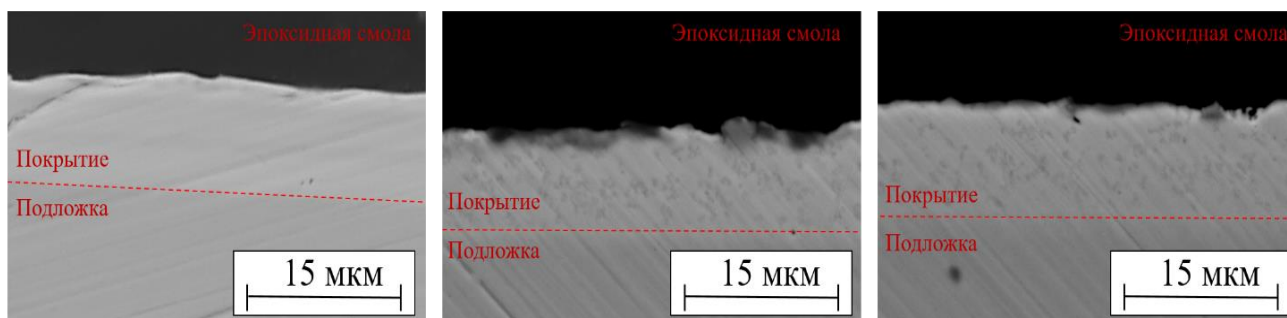


Рисунок 10. – Поляризационные кривые медного электрода, полученные в оксалатном электролите нанесения сплава Cu-Sn без перемешивания (режим 0), при механическом перемешивании (режим 1) и при наложении ультразвукового поля (режим 2)

В режиме 1 введение частиц модифицирующей фазы оказывает деполаризующий эффект. В случае использования режима 2 поляризационные кривые смещаются в более электроотрицательную область. Введение в состав электролита частиц TiO_2 способствует уменьшению интенсивности ультразвуковых колебаний вблизи электрода, что вызвано возникновением акустических явлений в объеме электролита (рассеиванием ультразвуковых волн частицами TiO_2) и приводит к снижению массопереноса электроактивных частиц вблизи электрода, а также к увеличению поляризации электрода (рисунок 10) [2, 8, 20].

Покрyтия, полученные соноэлектрохимическим способом, характеризуются более равномерным распределением агломератов модифицирующей фазы как по поверхности, так и по толщине покрyтия и более равномерным профилем поверхности по сравнению с покрyтиями, полученными в режиме 1 (рисунок 11 б, в).



а

б

в

Режим перемешивания: *а* – 0, *б* – 1; *в* – 2;
плотность тока, А/дм^2 : *а* – 0,5; *б*, *в* – 1,0

Рисунок 11. – СЭМ изображения поперечных шлифов покрyтий Cu-Sn (*а*) и Cu-Sn-TiO_2 (*б*, *в*)

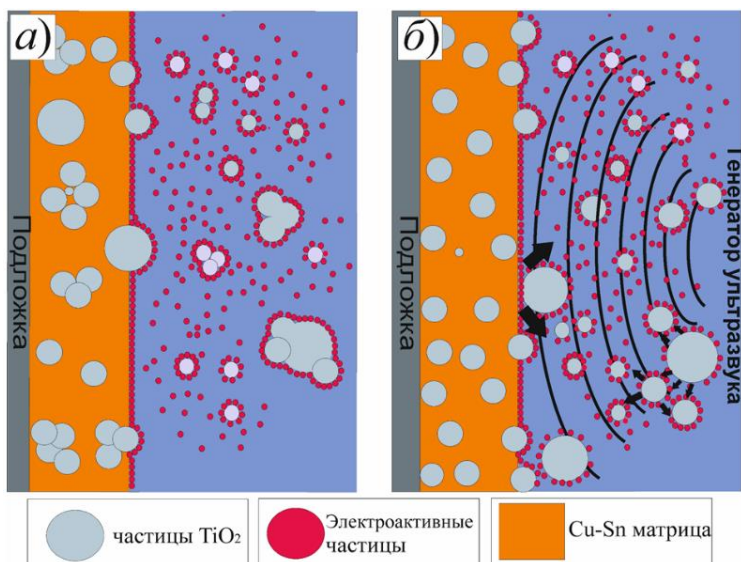


Рисунок 12. – Схематическая иллюстрация механизмов электрохимического образования композиционных покрытий Cu-Sn-TiO₂ при механическом перемешивании (а) и при наложении ультразвукового поля (б)

Полученные результаты объясняются тем, что при ультразвуковой обработке электролита наблюдается возникновение кавитационных микропузырьков, схлопывание которых сопровождается образованием ударных волн и микротурбулентности, что приводит к дополнительной деагломерации частиц TiO₂ (рисунок 12 а, б).

Помимо этого, возникающие акустические явления препятствуют физической адсорбции крупных агрегатов TiO₂ на поверхности растущего осадка, тем самым улучшая первичное распределение тока, способствуя формированию мелкозернистых и однородных композиционных покрытий Cu-Sn-TiO₂, выравниванию поверхности и уменьшению ее шероховатости. Таким образом, ультразвуковая обработка электролита в процессе электролиза (рисунок 12 б) является преимущественной по сравнению с механическим перемешиванием (рисунок 12 а), так как обеспечивает более высокие эксплуатационные (износостойкость, твердость) и биоцидные свойства формируемых композиционных покрытий Cu-Sn-TiO₂ [5, 8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что в сернокислых электролитах для нанесения сплава Cu-Sn, содержащих добавку тиомочевину в количестве от 0,001 до 0,010 г/дм³, совместное осаждение меди и олова на катоде происходит при потенциалах положительнее равновесного потенциала системы Sn⁰|Sn²⁺. В электролитах, содержащих тиомочевину, в потенциостатических условиях при потенциалах осаждения сплава Cu-Sn, соответствующих процессу подпотенциального осаждения Sn, происходит образование объемных 3D зародышей меди, рост которых лимитируется стадией диффузии и описывается моделью Шарифкера и Хиллса для мгновенного ($C_{TM} = 0,001-0,005$ г/дм³) и прогрессирующего ($C_{TM} = 0,010$ г/дм³) зародышеобразования. Установлено, что увеличение содержания в электролите тиомочевину от 0,001 до 0,010 г/дм³ при потенциале осаждения -0,05 В (область

upd Sn) способствует уменьшению количества образующихся зародышей меди и приводит к формированию более мелкозернистых и равномерных покрытий Cu-Sn [1, 4, 7, 12, 21].

2. Предложен механизм электрохимического фазообразования сплава Cu-Sn в сернокислом электролите, первой стадией которого является образование кластеров меди, на поверхности которых при достижении переходного времени разряда ионов меди(II) происходит процесс *upd Sn*. На основании предложенного механизма разработаны высокоэффективные режимы импульсного электролиза, позволяющие расширить диапазон катодных плотностей тока формирования мелкозернистых покрытий желтой бронзой (содержание олова в сплаве от 5,0 до 18,9 мас. %) примерно в 3 раза. С помощью импульсной хронопотенциометрии установлено, что совместное катодное осаждение меди и олова происходит в том случае, когда длительность катодного импульса тока превосходит длительность переходного времени разряда ионов меди(II) с концентрацией, устанавливающейся в момент выключения тока. Использование импульсного электролиза при соотношении времени импульса и паузы 2 : 1 и частоте импульсов 66,70 и 6,67 Гц является наиболее целесообразным с точки зрения величин действительной токовой нагрузки и интервала рабочих плотностей тока импульса, при которых формируются качественные покрытия Cu-Sn [1, 6, 13].

3. Установлено, что коррозия гальванических сплавов Cu-Sn, содержащих от 6,0 до 17,0 мас. % Sn, в среде искусственного пота сопровождается существенным ухудшением их декоративного вида за счет образования слоя продуктов коррозии. Методами сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что коррозия гальванических сплавов Cu-Sn, содержащих до 6,0 мас. % Sn, сопровождается образованием поверхностной пленки, состоящей из фаз Cu₂O и CuCl. Увеличение содержания олова в сплаве от 8,0 до 17,0 мас. % приводит к росту их коррозионной устойчивости в среде искусственного пота за счет образования слоя продуктов коррозии преимущественно состоящего из SnO₂. Микробиологические исследования показали, что антибактериальная эффективность сплавов, содержащих до 6,0 мас. % Sn, аналогична эффективности меди. Дальнейшее увеличение содержания олова в сплаве приводит к снижению антибактериальных свойств поверхности покрытий, что вызвано образованием соединений олова(IV) и уменьшением концентрации соединений меди на границе раздела фаз электрод-электролит. После длительной экспозиции образцов Cu15Sn в среде искусственного пота наблюдается существенное увеличение их биоцидных свойств, что обусловлено присутствием Cu₂O в составе поверхностной оксидной пленки [14].

4. Введение в состав сернокислого электролита наночастиц TiO₂ в количестве от 1 до 10 г/дм³ позволяет получать композиционные покрытия

Cu-Sn-TiO₂ с более неоднородной и дефектной микроструктурой, что приводит интенсификации процессов локальной коррозии на границе раздела фаз металлическая матрица|TiO₂ и, как следствие, способствует повышению биоцидных и фотобиоцидных свойств [8, 16, 19].

5. Ультразвуковая обработка оксалатного электролита для нанесения сплава Cu-Sn в процессе электролиза за счет интенсивного перемешивания и возникающих кавитационных явлений позволяет существенно интенсифицировать катодные процессы, а также увеличить диапазон рабочих плотностей тока до 8 раз. Покрытия Cu-Sn-TiO₂, полученные соноэлектрохимическим способом, характеризуются более низкими коэффициентами трения, повышенной твердостью и антибактериальной активностью за счет более равномерного распределения модифицирующей фазы TiO₂ по толщине и поверхности металлической матрицы, чем покрытия, полученные при механическом перемешивании электролита [2, 3, 8, 10, 11, 15, 17, 18, 20].

Рекомендации по практическому использованию результатов

В рамках проведенных исследований продемонстрирована возможность использования материалов на основе гальванических сплавов Cu-Sn для изготовления антибактериальных покрытий. Предложенный механизм электрохимического фазообразования Cu-Sn в сернокислых электролитах может быть использован для оптимизации режимов импульсного электролиза, что позволит обрабатывать изделия сложной геометрической конфигурации и получать покрытия заданного состава и структуры, в том числе мультислойных структур Cu|CuSn. Использование ультразвуковой обработки мощностью 32 Вт/дм³ оксалатного электролита в процессе электрохимического осаждения биоцидных покрытий Cu-Sn-TiO₂ позволяет получать материалы с повышенной твердостью и износостойкостью, что существенно увеличивает срок их эксплуатации.

Установленные механизмы электрохимического зародыше- и фазообразования сплавов Cu-Sn в сернокислых электролитах, содержащих добавку тиомочевины, в области потенциалов, соответствующих процессу *upd* Sn, внедрены в курсы лекционных и практических занятий на кафедре химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники Белорусского государственного технологического университета.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Статьи в рецензируемых научных журналах и сборниках статей

1. Касач, А. А. Сонохимическое электроосаждение медных покрытий / А. А. Касач, И. И. Курило, Д. С. Харитонов, С. Л. Радченко, И. М. Жарский // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91. – №. 2. – С. 192–198.

2. Касач, А. А. Влияние режимов сонохимической обработки на процесс электроосаждения сплава Cu-Sn из щавелевокислого электролита / А. А. Касач,

И. И. Курило, Д. С. Харитонов, С. Л. Радченко, И. М. Жарский // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91, № 4. – С. 522–527.

3. Касач, А. А. Электроосаждение сплава Cu-Sn из щавелевокислого электролита в присутствии аминокислотных поверхностно-активных веществ / А. А. Касач, Д. С. Харитонов, В. И. Романовский, Н. М. Кузьменок, И. М. Жарский, И. И. Курило // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92, № 6. – С. 793–799.

4. Касач, А. А. Совместное влияние добавок тиомочевины и N-октилпиридиний бромида на кинетику процесса электроосаждения сплава Cu-Sn / А. А. Касач, И. М. Жарский, Д. С. Харитонов, И. И. Курило // Свиридовские чтения: сборник статей. – Минск : Изд. центр БГУ, 2019. – Вып. 15. – С. 75–84.

5. Касач, А. А. Влияние ультразвукового воздействия на физико-химические и трибологические свойства электрохимических покрытий Cu-Sn-TiO₂ / А. А. Касач, Д. С. Харитонов, А. Wrzesicska, I. Bobowska, А. А. Предко, В. И. Романовский, И. М. Жарский, И. И. Курило // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2020. – Т. 56, № 2. – С. 208–214.

6. Касач, А. А. Исследование влияния параметров импульсного электролиза на процесс электроосаждения сплава медь-олово из сульфатного электролита / А. А. Касач, Д. С. Харитонов, С. Л. Радченко, И. М. Жарский, И. И. Курило // Электрохимия. – 2020. – Т. 56, № 9. – С. 820–830.

7. Kasach, A. A. Effect of thiourea on electrocrystallization of Cu-Sn alloys from sulphate electrolytes / A. A. Kasach, D. S. Kharitonov, I. V. Makarova, A. Wrzesińska, I. M. Zharskii, I. I. Kurilo // Surface and Coatings Technology. – 2020. – Vol. 399, iss. 15. – Article number 126137.

8. Kharitonov, D. S. Ultrasonic-assisted Electrodeposition of Cu-Sn-TiO₂ Nanocomposite Coatings with Enhanced Antibacterial Activity / D. S. Kharitonov, A. A. Kasach, D. S. Sergievich, A. Wrzesińska, I. Bobowska, K. Darowicki, A. Zielinski, J. Ryl, I. I. Kurilo // Ultrasonics Sonochemistry. – 2021. – Vol. 75. – Article number 105593.

9. Kasach, A. A. Effect of TiO₂ Concentration on Microstructure and Properties of Composite Cu-Sn-TiO₂ Coatings Obtained by Electrodeposition / A. A. Kasach, D. S. Kharitonov, A. V. Pospelov, D. S. Sergievich, I. M. Zharskii, I. I. Kurilo // Materials. – 2021. – Vol. 14 (20). – Article number 6179.

Статьи в сборниках материалов научных конференций

10. Касач, А. А. Электроосаждение сплава медь-олово в нестационарных условиях / А. А. Касач, Д. Е. Потихонин // 69-я научно-техническая конференция учащихся, студентов и магистрантов, 2-13 апреля 2018 г., Минск: сборник научных работ: в 4 ч. – Ч. 2 / Белорусский государственный технологический университет. – Минск : БГТУ, 2018. – С. 287–289.

11. Касач, А. А. Соноэлектрохимическое получение электрохимических покрытий Cu-Sn-TiO₂ / А. А. Касач, Д. С. Харитонов, И. И. Курило, И. М. Жарский, А. Wrzesińska, I. Bobowska // Инновационные материалы и технологии: материалы докладов Международной научно-технической конференции молодых ученых, Минск, 9–11 января 2019 г. – Минск : БГТУ, 2019. – С. 70.

12. Касач, А. А. Особенности электрокристаллизации сплава медь-олово из сернокислого электролита / А. А. Касач, Д. С. Харитонов, И. М. Жарский, И. И. Курило // Химическая технология и техника: материалы докладов 83-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 4–15 февраля 2019 г. – Минск : БГТУ, 2019. – С. 98–99.

13. Кушнер, Л. К. Электролиз сплава медь-олово импульсным током / Л. К. Кушнер, А. А. Касач, И. И. Курило, И. И. Кузьмар, А. А. Хмыль. // Современные электрохимические технологии и оборудование: материалы международной научно-технической конференции, Минск, 13–17 мая 2019 г. – Минск : БГТУ, 2019. – С. 108–112.

14. Касач, А. А. Коррозионная устойчивость гальванических сплавов Cu-Sn в среде искусственного пота / А. А. Касач, И. М. Жарский, И. И. Курило // Технология органических веществ: материалы докладов 85-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 4–15 февраля 2019 г. – Минск : БГТУ, 2019. – С. 98–99.

15. Kharitonov, D.S. Elektroosadzanie stopu Cu-Sn-TiO₂ o ulepszonych właściwościach przeciwbakteryjnych / D. S. Kharitonov, A. A. Kasach, I. I. Kurilo, A. Wrzeńska // KRK InnoTech Summit 2019, VII edycja. – Krakow, 2019. – P. 17–18.

16. Липпинг, Я. А. Электрохимическое осаждение покрытий Cu-Sn-TiO₂ из сернокислого электролита / Я. А. Липпинг, О. А. Черепко, А. В. Поспелов, А. А. Касач, И. И. Курило // Инновационные материалы и технологии - 2020: материалы Международной научно-технической конференции молодых ученых, Минск, 9–10 января 2020 г. – Минск : БГТУ, 2020. – С. 335–338.

Тезисы докладов

17. Касач, А. А. Электроосаждение сплава Cu-Sn из щавелевокислого электролита, содержащего катионные ПАВ / А. А. Касач, И. И. Курило, И. М. Жарский // Металл-2018: тезисы докладов научно-технической конференции молодых работников, Жлобин, 6–7 июля 2018 г. – Жлобин : ОАО «БМЗ», 2018. – С. 41–42.

18. Касач, А. А. Влияние ультразвуковой обработки в процессе электролиза на коррозионные свойства формируемых композиционных покрытий Cu-Sn-TiO₂ / А. А. Касач, Д. С. Харитонов, И. М. Жарский, И. И. Курило // Теория и практика современных электрохимических производств: сборник трудов 5-ой международной научно-технической конференции, Санкт-Петербург, 3–6 декабря 2018 г. – Санкт-Петербург : СПбГТИ, 2018. – С. 41.

19. Липпинг, Я. А. Физико-механические и декоративные свойства электрохимических композиционных покрытий Cu-Sn-TiO₂ / Я. А. Липпинг, А. А. Касач // Наука - шаг в будущее: тезисы докладов XIV студенческой научно-практической конференции факультета технологии органических веществ, Минск, 30 ноября–4 декабря 2020 г. – Минск : БГТУ, 2020. – С. 88.

Патенты на изобретение

20. Способ электрохимического осаждения сплава медь-олово : пат. ВУ 22828 / А. А. Касач, Д. С. Харитонов, И. И. Курило, С. Л. Радченко, А. А. Черник, И. М. Жарский. – Оpubл. 28.02.2020.

21. Состав для получения электролита для электрохимического осаждения сплава медь-олово : пат. ВУ 23214 / А. А. Касач, Д. С. Харитонов, С. Л. Радченко, И. И. Курило, И. М. Жарский. – Оpubл. 30.12.2020.

РЕЗЮМЕ

Касач Александр Александрович

Электрохимическое осаждение и свойства металлических и композиционных покрытий на основе сплава Cu-Sn

Ключевые слова: электрокристаллизация, зародышеобразование, сплав медь-олово, биоцидные свойства, композиционное покрытие, плотность тока коррозии.

Цель работы – установление кинетических особенностей и механизмов электрохимического формирования покрытий сплавами медь-олово, а также композиционных покрытий на их основе с улучшенными физико-механическими, антикоррозионными и биоцидными свойствами.

Объект исследования – электрохимические сплавы меди с оловом различного состава, а также композиционные покрытия на их основе, модифицированные частицами наноразмерного оксида титана(IV).

Методы исследования: хронопотенциометрия, хроноамперометрия, потенциодинамическая поляризация, электрохимическая импедансная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный химический анализ, рентгенофазовый анализ, атомно-силовая микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Полученные результаты и их новизна: установлены механизмы процессов электрохимического зародышеобразования и сплавообразования меди с оловом на поверхности медной подложки в области допотенциального осаждения (*underpotential deposition, upd*) Sn в зависимости от содержания в сернокислом электролите добавки тиомочевины. Установлены режимы импульсного электролиза, обеспечивающие контролируемое формирование мелкозернистых и однородных покрытий Cu-Sn заданного состава. Выявлены эффекты, ответственные за коррозионную устойчивость и антибактериальную активность гальванических сплавов Cu-Sn с различным содержанием олова, в основе которых лежит подавление анодного растворения меди, за счет экранирования активной поверхности продуктами растворения олова. Изучено влияние частиц наноразмерного оксида титана(IV) на кинетические особенности осаждения сплава Cu-Sn, а также на структурно-морфологические особенности формируемых композиционных покрытий. Полученные композиционные покрытия Cu-Sn-TiO₂ демонстрируют более высокую твердость и антибактериальную эффективность, что является результатом образования дефектов в металлической матрице и инициации ее локальной коррозии частицами дисперсной фазы. Установлены особенности соноэлектрохимического осаждения композиционных покрытий Cu-Sn-TiO₂; оценено воздействие ультразвуковой обработки электролита в процессе электролиза на распределение армирующей фазы в металлической матрице, физико-механические, трибологические и биоцидные свойства формируемых покрытий.

Области применения: защитно-декоративные покрытия, антибактериальные покрытия на контактных поверхностях общего пользования.

РЭЗЮМЭ

Касач Аляксандр Аляксандравіч

Электрахімічнае асаджэнне і ўласцівасці металічных і кампазіцыйных пакрыццяў на аснове сплаву Cu-Sn

Ключавыя словы: электракрышталізацыя, зародкаўтварэнне, сплаў медзь-волава, біяцыдныя ўласцівасці, кампазіцыйнае пакрыццё, шчыльнасць току карозіі.

Мэта работы – ўстанаўленне кінетычных асаблівасцей і механізмаў электрахімічнага фарміравання пакрыццяў сплавамі медзь-волава, а таксама кампазіцыйных пакрыццяў на іх аснове з палепшанымі фізіка-механічнымі, антыкаразійнымі і біяцыднымі ўласцівасцямі.

Аб'ект даследавання – электрахімічныя сплавы медзі з волавам рознага складу, а таксама кампазіцыйныя пакрыцці на іх аснове, мадыфікаваныя часціцамі нанаразмернага аксиду тытану(IV).

Метады даследавання: хранапатэнцыяметрыя, хранаампераметрыя, патэнцыядынамічная палярэзацыя, электрахімічная імпедансная спектраскапія, сканавальная электронная мікраскапія, энергадысперсійны хімічны аналіз, рэнтгенафазавы аналіз, атамна-сілавая мікраскапія, спектраскапія камбінацыйнага рассеявання, рэнтгенаўская фотаэлектронная спектраскапія.

Устаноўлены механізмы працэсаў электрахімічнага зародкаўтварэння і сплаваўтварэння медзі з волавам на паверхні меднай падкладкі ў вобласці дапатэнцыйнага асаджэння (underpotential deposition, upd) Sn у залежнасці ад утрымання ў сернакіслым электраліце дабаўкі тыямачавіны. Устаноўлены рэжымы імпульснага электролізу, якія забяспечваюць кантраляванае фарміраванне дробназярністых і аднастайных пакрыццяў Cu-Sn зададзенага складу. Выяўлены эфекты, адказныя за каразійную ўстойлівасць і антыбактэрыяльную актыўнасць гальванічных сплаваў Cu-Sn з розным утрыманнем волава, у аснове якіх ляжыць прыгнечанне аноднага растварэння медзі, за кошт экранавання актыўнай паверхні прадуктамі растварэння волава. Вывучаны ўплыў часціц нанпамернага аксиду тытану(IV) на кінетычныя асаблівасці асаджэння сплаву Cu-Sn, а таксама на структурнамарфалагічныя асаблівасці фарміруемых кампазіцыйных пакрыццяў. Атрыманыя кампазіцыйныя пакрыцці Cu-Sn-TiO₂ дэманструюць больш высокую цвёрдасць і антыбактэрыяльную эфектыўнасць, што з'яўляецца вынікам утварэння дэфектаў у металічнай матрыцы і ініцыяцыяй яе лакальнай карозіі часціцамі дысперснай фазы. Устаноўлены асаблівасці сонаэлектрахімічнага асаджэння кампазіцыйных пакрыццяў Cu-Sn-TiO₂; ацэнена ўздзеянне ўльтрагукавой апрацоўкі электраліта падчас электролізу на размеркаванне армавальнай фазы ў металічнай матрыцы, фізіка-механічныя, трыбалагічныя і біяцыдныя ўласцівасці фармаваных пакрыццяў.

Галіны выкарыстання: ахоўна-дэкаратыўныя пакрыцці, антыбактэрыяльныя пакрыцці на кантактных паверхнях агульнага карыстання.

SUMMARY

Kasach Aleksandr Aleksandrovich

Electrochemical deposition and properties of metallic and composite coatings based on Cu-Sn alloys

Keywords: electrocrystallization, nucleation, copper-tin alloy, biocide properties, composite coating, corrosion current density.

Objective – determination of kinetic features and mechanisms of electrochemical formation of copper-tin alloy coatings, as well as composites on their base, with improved physical-mechanical, anticorrosion, and biocide properties.

Object of study: electrochemically deposited alloys of copper and tin with varying composition, as well as composite coatings on their base, modified with nanosized particles of titanium(IV) oxide.

Methods: chronopotentiometry, chronoamperometry, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray analysis, X-ray diffraction analysis, atomic force microscopy, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy.

Results and their novelty: the mechanisms of electrochemical nucleation and alloying of copper with tin on the surface of a copper substrate in the region of underpotential deposition (upd) of Sn have been established depending on the content of thiourea additive in the sulfuric acid electrolyte. The regimes of pulsed electrolysis have been developed to ensure the controlled formation of fine-grained and homogeneous Cu–Sn coatings of a given composition. The effects responsible for the corrosion resistance and antibacterial activity of galvanic Cu-Sn alloys with different tin content, which are based on the suppression of anodic dissolution of copper due to the covering of the active surface by the products of tin dissolution, have been revealed. The effect of nanosized titanium(IV) oxide particles on the kinetic features of the deposition of the Cu–Sn alloy, as well as on the structural and morphological features of the formed composite coatings, has been studied. The obtained Cu-Sn-TiO₂ composite coatings possessed higher hardness and antibacterial efficiency due to the formation of defects in the metal matrix and the initiation of its local corrosion by particles of the dispersed phase. The features of sonoelectrochemical deposition of Cu-Sn-TiO₂ composite coatings have been established; effects of ultrasonic treatment of electrolyte during electrolysis on the distribution of the reinforcing phase in the metal matrix, physical-mechanical, tribological, and biocidal properties of the formed coatings have been evaluated.

Fields of application: protective and decorative coatings, antibacterial coatings on contact surfaces.



Научное издание

Касач Александр Александрович

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ
НА ОСНОВЕ СПЛАВА Cu-Sn**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук
по специальности
02.00.04 – физическая химия

Ответственный за выпуск А. А. Касач

Подписано в печать 06.05.2022. Формат 60×84 $\frac{1}{16}$.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 1,4. Уч.-изд. л. 1,0.
Тираж 60 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.