

УДК 621.793

А. А. Касач, ст. преп., канд. хим. наук; А. В. Пospelов, науч. сотр.;
И. И. Курило, зав. кафедрой ФКиАХ, доц., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕДИ, ОЛОВА И СПЛАВА МЕДЬ-ОЛОВО В СЕРНОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ В ПРИСУТВИИ ПАВ

Наиболее широко используемыми электролитами для нанесения Cu, Sn и Cu-Sn являются сернокислые электролиты. Данный тип электролитов характеризуется дешевизной, доступностью и простотой в эксплуатации. Однако процессы электрокристаллизации Cu, Sn и Cu-Sn в сернокислых электролитах протекают при низких катодных поляризациях, что приводит к получению неоднородных, шероховатых и крупнокристаллических покрытий.

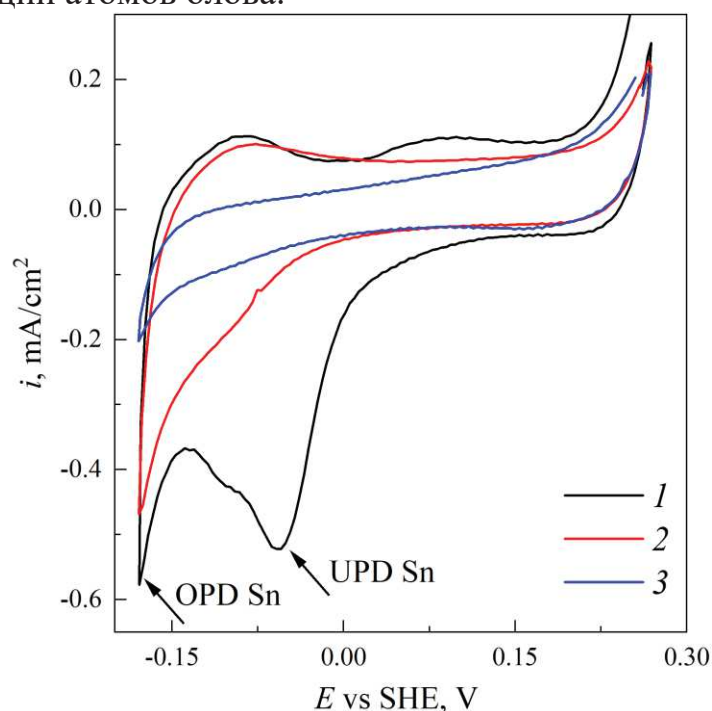
С целью получения мелкозернистых покрытий в составы сернокислых электролитов вводят специальные добавки и ПАВ, способные специфически адсорбироваться на поверхности электрода, что приводит к увеличению поляризации, а также скорости зародышеобразования. К наиболее распространенным добавкам к составам сернокислых электролитов для нанесения Cu, Sn и Cu-Sn можно отнести тиомочевину (ТУ), бензотриазол (БТА), производные нафталина, полиэтиленгликоль (PEG), производные пиридина, бис(3-сульфопропил)-дисульфид (SPS), желатин и др. Для получения высококачественных покрытий на основе меди используются композиции из нескольких добавок, которые могут проявлять синергетический и антагонистический эффекты ингибирования электродных реакций.

Цель данной работы состояла в изучении совместного действия добавок тиомочевины (ТУ) и *N*-октилпиридиний бромид (ОРВ) на кинетику электрокристаллизации Cu, Sn и Cu-Sn в сернокислых электролитах.

В качестве базового использовали электролит следующего состава, моль/дм³: CuSO₄ – 0.16, SnSO₄ – 0.19, H₂SO₄ – 1. Содержание ТУ и ОРВ в электролите варьировали от 0.001 до 0.015 г/дм³. Для изучения влияния вводимых добавок на кинетические особенности катодного восстановления индивидуальных компонентов сплава использовали электролиты аналогичного состава, содержащие соль только одного из осаждаемых металлов (меди или олова). Для приготовления электролитов использовали реактивы марки х.ч. и деионизованную воду с удельным сопротивлением 18.2 МОм/см.

Механизм осаждения Sn на поверхности Cu может включать стадию *upd*. Для изучения влияния вводимых добавок на процесс *upd* Sn на поверхности медного электрода получены циклические вольтампрограммы (ЦВА) в электролите для нанесения Sn в присутствии добавок TU и ОРВ (рисунок). На ЦВА медного электрода, снятых в не содержащем добавок электролите, присутствует пара катодных и анодных пиков. Катодный пик при потенциале -0.05 В соответствует процессу *upd* Sn. При дальнейшем увеличении катодной поляризации наблюдается участок, при котором процесс разряда ионов олова (II) протекает с перенапряжением (OPD). Анодный пик при -0.10 В соответствует окислению объемной металлической фазы Sn, а пик при 0.08 В соответствует процессу десорбции атомов олова.

На ЦВА медного электрода, снятых в электролитах, содержащих TU и ОРВ, отсутствуют катодные и анодные пики характерные для *upd* Sn. Таким образом, присутствие в составе электролита добавок TU и ОПБ подавляет процесс *upd* Sn. В процессе электролиза эти добавки адсорбируются на поверхности медной подложки, препятствуя адсорбции атомов олова.



1 – Электролит без добавок; 2 – 0.001 г/дм³ ОРВ; 3 – 0.001 г/дм³ TU

Рисунок– Циклические вольтамперограммы медного электрода в электролитах для нанесения Sn

Как видно из представленных зависимостей, введение в состав электролита исследуемых добавок приводит к ингибированию процесса разряда ионов олова (II).

По мере роста концентрации добавок наблюдается рост катодной поляризации. При этом введение в электролит свыше 0.01 г/дм³ TU не приводит к смещению поляризационных зависимостей в область отрицательных значений потенциалов.

Введение ОРВ оказывает более существенное ингибирующее действие на кинетику восстановления ионов олова(II), чем TU. Это вероятно вызвано тем, что в процессе электрокристаллизации ОРВ может адсорбироваться на поверхности образующихся зародышей Sn

В работы исследовано влияние совместного действия добавок тиомочевин (TU) и N-октилпиридиний бромида (ОРВ) на кинетику электрокристаллизации Cu, Sn и Cu-Sn из сернокислых электролитов. Вводимые добавки приводят к существенному ингибированию процессов электрокристаллизации меди, чем олова в сульфатных электролитах.

При совместном присутствии в электролите ионов меди(II) и олова(II) TU и ОРВ, при концентрациях свыше 0,001 г/л, наблюдается подавление процесса upd Sn на поверхности поликристаллической подложки. Совместное присутствие TU и ОРВ приводит к увеличению катодной поляризации и получению более мелкозернистых и однородных покрытий Cu, Sn и Cu-Sn, чем в электролитах, содержащих одну добавку.

*Научные исследования выполнены в рамках гранта
Президента Республики Беларусь*

ЛИТЕРАТУРА

1. Maier, P. Magnesium Alloys for Biomedical Applications / P. Maier // Magnesium Biomaterials. – 2020 – Vol. 10. – P. 2–4.
2. Cahyeni, M. Characterization of anodic oxide film on AZ91 magnesium alloy formed by plasma electrolytic oxidation / M. Cahyeni, A. Anawati // Proc. 3RD Int. Semin. Metall. Mater. Explor. New Innov. Metall. Mater. – 2020. – Vol. 2232. – № April. – P. 2–5.
3. Electrophoretically deposited high molecular weight chitosan/bioactive glass composite coatings on WE43 magnesium alloy / Witecka A. et al. // Surf. Coatings Technol. – 2021. – Vol. 418. – P. 1–16.