

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 544.654.2:546:56

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-1-26-35>

Поступила в редакцию 21.10.2021

Received 21.10.2021

В. В. Яскельчик, И. М. Жарский, А. А. Черник*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь***ВЛИЯНИЕ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА МЕДНЕНИЯ,
ЕГО КОМПОНЕНТОВ И ДОБАВОК УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ
НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СТАЛИ**

Аннотация. Проведены исследования состояния стальной подложки (Ст 3) перед нанесением композиционных медных покрытий из цитратного электролита меднения. Изучены свойства стальной основы в исследуемом электролите меднения с добавкой ультрадисперсных алмазов (УДА). Проведен покомпонентный анализ цитратного электролита меднения и оценено влияние каждого компонента на свойства стального электрода. Показана возможность применения рассматриваемого электролита для нанесения покрытий непосредственно на сталь, что значительно отличает его от используемых в настоящее время этилендиаминовых, пирофосфатных, кислотных и других электролитов. В качестве методов исследования применяли электрохимическую импедансную спектроскопию и катодную поляризацию. Установлено, что наименьшее сопротивление поверхности стали (около 15 Ом) отвечало образцу, погруженному в цитратный электролит меднения с добавлением 1,0 г/л УДА. Диффузионная плотность тока для суспензий с 1,0 г/л УДА в цитратном электролите меднения составила 2,6 А/дм². Ультрадисперсные алмазы в цитратном электролите меднения экранировали поверхность стального образца, при этом снижая общее сопротивление пассивного слоя стали Ст 3. Также представлены эквивалентные электрические схемы поверхности стальных образцов, погруженных в цитратный электролит меднения и составляющие его компоненты.

Ключевые слова: электрохимическая импедансная спектроскопия, поляризационные кривые, цитратный электролит меднения, ультрадисперсные алмазы (УДА)

Для цитирования. Яскельчик, В. В. Влияние цитратного электролита меднения, его компонентов и добавок ультрадисперсных алмазов на поверхностные свойства стали / В. В. Яскельчик, И. М. Жарский, А. А. Черник // Вестн. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2022. – Т. 58, № 1. – С. 26–35. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-1-26-35>

V. Yaskelchik, I. M. Zharsky, A. A. Chernik*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus***INFLUENCE OF CITRATE COPPER-PLATING ELECTROLYTE, ITS COMPONENTS
AND ULTRA-DISPERSED DIAMONDS ADDITIVES ON SURFACE PROPERTIES OF STEEL**

Abstract. The state of the steel substrate (steel 3) was studied before the application of composite copper coatings from citrate copper-plating electrolyte. The properties of steel base in the investigated copper-plating electrolyte with the addition of ultradispersed diamonds (UDD) have been studied. A component-by-component analysis of the citrate copper-plating electrolyte was carried out, and the effect of each component on the properties of the steel electrode was evaluated. The possibility of using the considered electrolyte for coating directly on steel is shown, which significantly distinguishes it from currently used ethylenediamine, pyrophosphate, acid and other electrolytes. Electrochemical impedance spectroscopy and cathodic polarization were used as research methods. It was found that the lowest resistance of the steel surface (about 15 Ω) corresponded to the sample immersed in citrate copper-plating electrolyte with the addition of 1.0 g/l of UDD. Diffusion current density for suspensions with 1.0 g/l UDD in citrate copper-plating electrolyte was 2.6 A/dm². Ultradispersed diamonds in citrate copper-plating electrolyte shielded the surface of the steel sample, while reducing the total resistance of the passive layer of steel 3. Equivalent electrical circuits of the surface of steel samples immersed in citrate copper-plating electrolyte and its components are also presented.

Keywords: impedance spectroscopy, polarization curves, citrate copper coating electrolyte, ultradispersed diamonds (UDD)

For citation. Yaskelchik V. V., Zharsky I. M., Chernik A. A. Influence of citrate copper-plating electrolyte, its components and ultra-dispersed diamonds additives on surface properties of steel // *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2022, vol. 58, no. 1, pp. 26–35 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-1-26-35>

Введение. Гальванические покрытия в значительной степени улучшают свойства металлической основы и снижают стоимость изготовления продукции. Композиционные покрытия придают подложке новые улучшенные свойства [1–4]. Поэтому разработка композиционных электро-

химических покрытий (КЭП) является перспективным направлением для развития гальванической промышленности [5–7]. В связи с этим нами был разработан цитратный электролит меднения, который исключает контактное осаждение меди на стали. Последующее совершенствование электролита позволило повысить адгезионные, фрикционные, износостойчивые характеристики композиционного медного покрытия [6–8]. С этой целью в цитратный электролит меднения вводились добавки ультрадисперсных алмазов (УДА) и варьировалась их концентрация. Электроосаждение КЭП на основе меди осуществляли на стальные образцы, которые погружали в среду исследуемого электролита меднения с добавками УДА. На поверхности стальных образцов, вероятнее всего, начинали протекать процессы пассивации, оказывающие влияние на начало кристаллизации металла и адгезионные свойства получаемого покрытия. Процессы пассивации имели свою специфику и зависели от состава электролита и количества вводимых алмазосодержащих добавок УДА. Исходя из этого цель данной работы – изучение электрохимическими методами влияния цитратного электролита меднения и его компонентов, а также добавок УДА на процессы, протекающие на поверхности стальной подложки.

Материалы и методы. Исследования проводились на стальных образцах марки Ст 3 в цитратном электролите меднения и составляющих его компонентах. Для этого были приготовлены растворы каждого из компонентов цитратного электролита меднения в отдельности при водородном показателе pH 8. Цитратный электролит меднения имел следующий состав (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 100; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 120; моногидрат лимонной кислоты ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) – 58; NaOH – до pH 8,0 [8]. В качестве дисперсной фазы применяли УДА – наноалмазы детонационного синтеза производства ЗАО «СИНТА» (г. Минск, Республика Беларусь) [9].

Перед проведением импедансной спектроскопии и поляризационными исследованиями стальные образцы марки Ст 3 подвергались механической подготовке с постепенным уменьшением размера зерна шлифовальной бумаги от P300 до P1000. После этого стальные пластины обезжиривали в химическом растворе следующего состава (г/л): едкий натрий – 20–40, тринатрийфосфат – 20–40, углекислый натрий – 20–40 при температуре 60–80 °С в течение 3–10 мин, промывали в дистиллированной воде и подвергали травлению в 20 %-ной серной кислоте (1–2 мин). Затем еще раз промывали в дистиллированной воде.

Электрохимические спектры импедансов и поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT 302N в стандартной трехэлектродной ячейке ЯСЭ-2. Эти исследования осуществляли с использованием программного обеспечения «Nova 2.1». Спектры электрохимического импеданса исследовали в диапазоне частот 10 кГц–0,005 Гц. Полученные кривые обрабатывали с помощью программных продуктов «Nova 2.1» и «ZView 2.0». В качестве материала электродов для поляризационных измерений использовали сталь марки Ст 3, вспомогательным электродом являлась платина, а электродом сравнения – хлорсеребряный электрод. Поляризационные кривые снимались при скорости развертки потенциала 1 мВ/с, а измеренные потенциалы электродов пересчитывали по шкале стандартного водородного электрода.

Результаты и их обсуждение. В исследуемом электролите меднения источником сульфат-ионов служили $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. При пересчете на 1 л раствора количество ионов SO_4^{2-} составило 1,309 моль. Поэтому возникала необходимость изучения влияния сульфат-ионов на свойства стального образца, а поскольку pH электролита меднения корректировали раствором NaOH, то в качестве источника сульфат-ионов был взят Na_2SO_4 с концентрацией 1,309 моль/л или 185,9 г/л (pH 8).

Спектры импеданса в растворе, содержащем только 185,9 г/л сульфата натрия, представлены на рис. 1. Кривые 1 и 2 диаграммы Найквиста (рис. 1) описывали хорошо выраженные полуокружности при высоких, средних и низких частотах (10 кГц–0,1 Гц), а при ультранизких (0,1–0,005 Гц) радиус кривизны полуокружностей постепенно уменьшался, что свидетельствовало об анодном характере процесса растворения. Однако при увеличении времени нахождения образцов в сульфате натрия (рис. 1, кривые 1–3) спектры приобретали более пологий вид вследствие роста слоя продуктов коррозии, что приводило к увеличению общего сопротивления системы. В соответствии с этим повышалось и сопротивление в порах пассивной пленки. Кривая 3 заметно отличалась от первых двух тем, что в области ультранизких частот описывала более пологую полу-

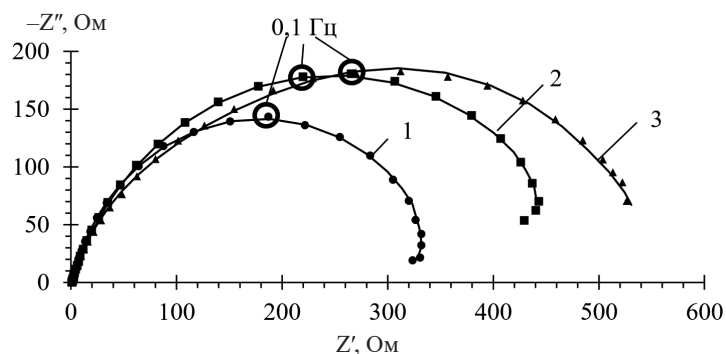


Рис. 1. Диаграммы Найквиста стального образца в электролите сульфата натрия 185,9 г/л, снятые при выдержке: 1 – 2 мин, 2 – 20 мин, 3 – 50 мин

Fig. 1. Nyquist diagrams of a steel sample in sodium sulfate electrolyte 185.9 g/l, taken at exposure time: 1 – 2 min, 2 – 20 min, 3 – 50 min

окружность и имела две не выраженные перекрывающиеся окружности. Возможно, это связано с накоплением продуктов взаимодействия в глубине пор и поэтому эквивалентная электрическая схема модели корродирующего образца претерпевала изменения.

Модель корродирующего стального образца показана на рис. 2. При высоких, средних и низких частотах импеданса (10 кГц–0,1 Гц) кривая 1 (рис. 1) описывает электрическую емкость коррозионной пленки (C_p), сопротивление электролита (R_s), а также сопротивление электролита в порах гидроксидной пленки (R_{po}). Диаграмма Найквиста в диапазоне ультранизких частотах (0,1–0,005 Гц) позволяет судить о процессах, протекающих на участках поверхности образца не закрытой продуктами коррозии (рис. 2). На эквивалентной электрической схеме стального корродирующего образца R_F соответствует сопротивлению переноса заряда, C_{dl} – емкости двойного электрического слоя открытых участков пор (рис. 2, 3).

На спектрограмме (рис. 1, кривая 3) наблюдается изменение хода кривой электрохимического импеданса, что свидетельствует об преобразованиях в структуре пассивной пленки (рис. 3). Можно предположить, что поры гидроксидной пленки заполнялись рыхлыми осадками продуктов коррозии – $Fe(OH)_2$.

Результаты расчетов с помощью программы «Nova 2.1» по приведенным эквивалентным электрическим схемам приведены в табл. 1.

Анализируя параметры табл. 1 установили, что сопротивление в порах R_{po} увеличивается, а емкость двойного электрического слоя открытых участков пор (C_{dl}) снижается (табл. 1, № 1, 2). Такое изменение этих параметров свидетельствует об уменьшении диаметра пор гидроксидной пленки. Вместе с тем суммарное сопротивление в порах (R_{po} и R_{so}) при времени пребывания об-

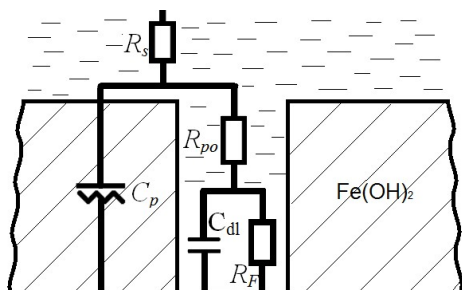


Рис. 2. Модель стального образца в электролите сульфата натрия 185,9 г/л, снятые при выдержке 2 и 20 мин

Fig. 2. Model of a steel sample in sodium sulfate electrolyte 185.9 g/l, taken at exposure time of 2 and 20 minutes

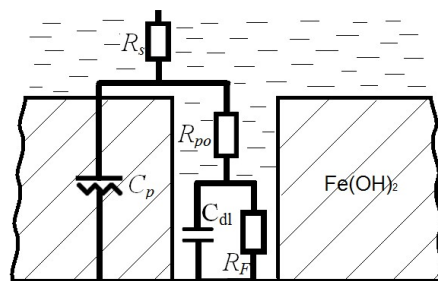


Рис. 3. Модель стального корродирующего образца в электролите сульфата натрия 185,9 г/л, снятые при выдержке 50 и более минут

Fig. 3. Model of a steel corroding sample in sodium sulfate electrolyte 185.9 g/l, taken at exposure time of 50 minutes or more

Т а б л и ц а 1. Результаты расчетов с помощью программы «Nova 2.1» в растворе 185,9 г/л сульфата натрия

T a b l e 1. The results of calculations using the program “Nova 2.1” in a solution of 185.9 g/l sodium sulfate

Номер образца	$t_{\text{эксп.}}$, мин	$S_{\text{обр.}}$, см ²	R_s , Ом	Q_p , мФ·с ^($p-1$)	p_1	R_{po} , Ом	R_{so} , Ом	Q_{so} , мФ·с ^($p-1$)	p_2	R_F , Ом	C_{dl} , мФ
1	2	4	1,10	4,01	0,792	354	—	—	—	–21	896
2	20	4	1,05	3,48	0,851	490	—	—	—	–38	595
3	50	4	1,00	1,87	0,841	229	345	3,18	0,71	–45	1597

разцов в корродирующей среде 50 мин составило 577 Ом (табл. 1, № 3), что больше, чем сопротивление в порах при 2 и 20 мин пребывания (табл. 1, № 1, 2). Увеличение общего сопротивления способствовало снижению скорости образования продуктов коррозии в порах и торможению процесса растворения стали, а это приводило к уменьшению контактного вытеснения меди на стали при электроосаждении композиционных покрытий. Отрицательное значение сопротивления переноса заряда R_F связано с анодным растворением стали открытых участков пор (табл. 1). Повышение этого сопротивления во времени связано с торможением анодной реакции растворения железа.

Следующим исследуемым электролитом был раствор сульфата аммония с концентрацией 120 г/л и pH 8, изученный методом электрохимической импедансной спектроскопии (рис. 4).

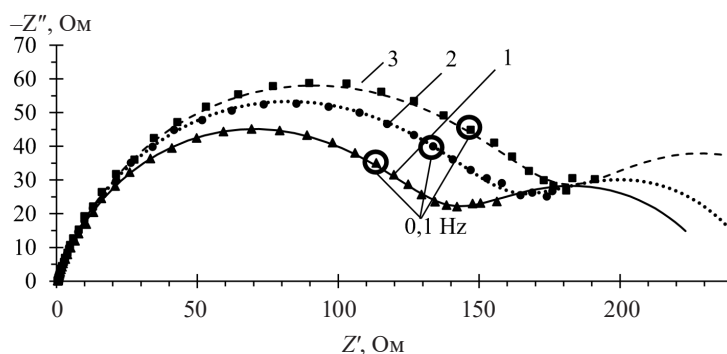
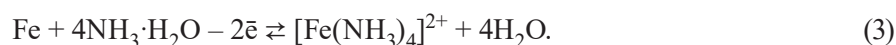
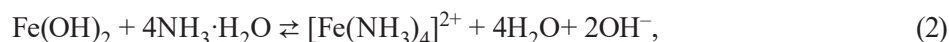


Рис. 4. Диаграммы Найквиста стального образца в электролите сульфата аммония 120 г/л, снятые при выдержке: 1 – 2 мин, 2 – 20 мин, 3 – 50 мин

Fig. 4. Nyquist diagrams of a steel sample in ammonium sulfate electrolyte 120 g/l, taken at exposure time: 1 – 2 min, 2 – 20 min, 3 – 50 min

Спектрограммы электрохимического импеданса (рис. 4) описывались одинаковыми процессами, а модель корродирующего стального образца соответствовала рис. 3. На кривых имелись хорошо выраженные полуокружности в диапазоне высоких, средних и части низких частот (10 кГц–0,1 Гц). Поведение кривых в диапазоне ультранизких частот могло быть связано с растворением гидроксидных соединений стенок пор и увеличением истинной корродирующей поверхности, а также с переходом части закрытых пор в открытые. В щелочной среде аммоний сернокислый превращался в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, тем самым возникала вероятность протекания реакций растворения гидроксида железа (II) и стальной основы:



Реакция растворения $\text{Fe}(\text{OH})_2$ имела вероятностный характер, так как аммиачные комплексы железа менее устойчивы гидроксидных. Однако ввиду высокой концентрации сульфата аммония, который выступает в роли источника лигандов NH_3 , а также отсутствия аммиачных комплексных ионов железа в растворе могли смещать равновесие реакции (2) в сторону образования ком-

плексных соединений и тем самым приводить к частичному растворению гидроксидной пленки. Результаты расчетов с помощью программы «Nova 2.1» при концентрации сульфата аммония 120 г/л приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Результаты расчетов с помощью программы «Nova 2.1» в растворе 120 г/л сульфата аммония

Table 2. The results of calculations using the program “Nova 2.1” in a solution of 120 g/l ammonium sulfate

Номер образца	$t_{\text{эксп.}}$, мин	$S_{\text{обр.}}$, см ²	$R_{s\text{r}}$, Ом	Q_p , мФ·с ^(p-1)	p_1	R_{po} , Ом	R_{so} , Ом	Q_{so} , мФ·с ^(p-1)	p_2	R_F , Ом	Q_{dl} , мФ·с ^(p-1)	p_3
1	2	4	0,49	0,857	0,932	5,52	134	2,69	0,618	97	250	0,630
2	20	4	0,49	0,871	0,930	6,99	158	2,53	0,626	85	310	0,711
3	50	4	0,49	0,853	0,932	6,86	178	2,60	0,614	102	398	0,752

Значения Q_p и p_1 табл. 2 показывают, что толщина слоя гидроксидной пленки оставалась неизменной во времени. Также R_{po} изменялось незначительно и, следовательно, глубина пор заполненных электролитом оставалась постоянной. Однако увеличивалось сопротивление пор (R_{so}), заполненных рыхлыми продуктами взаимодействия железа с электролитом, при Q_{so} оставшимся неизменным. Следовательно, толщина рыхлого слоя гидроксида железа также не изменялась, а только подвергалась уплотнению. R_F отвечало двум конкурирующим реакциям, электрохимическому растворению Fe (1) и процессу образования аммиакатных комплексов (3). Изменение емкости двойного электрического слоя (Q_{dl}) могло быть связано с накоплением растворимых продуктов коррозии вблизи открытых участков стали $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

На рис. 5 изображены спектры импедансов стали в электролите лимонной кислоты с концентрацией лимоннокислого моногидрата 58 г/л при pH 8. Для обработки полученных спектрограмм применяли эквивалентную электрическую схему (рис. 2), которая хорошо воспроизводила спектры электрохимического импеданса (рис. 5).

Кривые диаграммы Найквиста стального образца в электролите лимонной кислоты при pH 8 (рис. 5) представлены двумя перекрывающимися полуокружностями. Кривые на рис. 5 отличаются от кривых на рис. 1 и 3 высокой амплитудой полуокружностей в диапазоне ультранизких частот (от 0,1 до 0,005 Гц). Это, скорее всего, связано с проявлением слабовыраженных поверхностно-активных свойств цитрат-ионов, которые сорбировались на открытых участках стали (в порах). При этом Q_{dl} не являлся идеальным конденсатором и на эквивалентной электрической схеме был представлен элементом постоянной фазы. Q_{dl} отличается от идеального конденсатора значением $p_3 = 0,62-0,68$ (табл. 3). Уменьшение емкости двойного электрического слоя (Q_{dl}) для образцов № 2 и 3 по сравнению с образцом № 1 (табл. 3) связано с уменьшением диаметра пор, при этом емкость слоя гидроксида железа (II) (Q_p) оставалась практически постоянной (табл. 3). Таким образом, образовавшийся слой гидроксида железа (II) не изменял свою толщину. Сужение пор также подтверждается ростом сопротивления электролита в порах (R_{po}). Сопротивление переносу зарядов (R_F) было значительно выше, чем в сульфате натрия и сульфате аммония, что, вероятно, связано с адсорбционными процессами лимонной кислоты в качестве ПАВ.

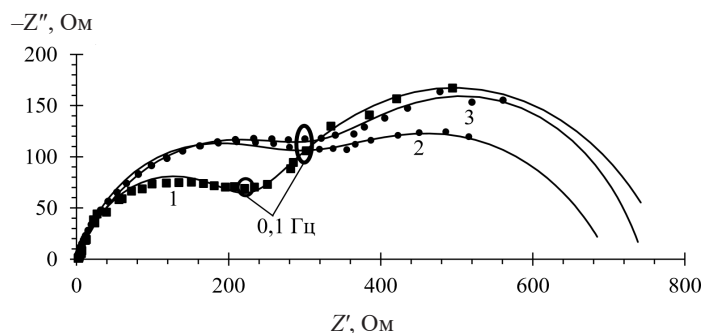


Рис. 5. Диаграммы Найквиста стального образца в электролите, содержащем цитрат-ионы при pH 8: 1 – 2 мин, 2 – 20 мин, 3 – 50 мин

Fig. 5. Nyquist diagrams of a steel sample in an electrolyte containing citrate ions at pH 8: 1 – 2 min, 2 – 20 min, 3 – 50 min acid

Т а б л и ц а 3. Результаты расчетов с помощью программы «Nova 2.1» в растворе 58 г/л лимонной кислоты

Table 3. The results of calculations using the program “Nova 2.1” in a solution of 58 g/l citric acid

Номер образца	$t_{\text{эксп.}}$, мин	$S_{\text{обр.}}$, см ²	R_s , Ом	Q_p , мФ·с ^(p-1)	p_1	R_{po} , Ом	R_{so} , Ом	Q_{so} , мФ·с ^(p-1)	p_2	R_{F^*} , Ом	Q_{dl} , мФ·с ^(p-1)	p_3
1	2	4	1,28	1,14	0,753	233	–	–	–	545	35,1	0,68
2	20	4	0,92	1,06	0,749	311	–	–	–	389	16,5	0,62
3	50	4	0,92	1,19	0,725	323	–	–	–	472	16,4	0,66

После изучения влияния компонентов цитратного электролита меднения на стальную подложку приготовили исследуемый раствор меднения без добавления УДА и с добавлением УДА. Полученные спектрограммы электрохимического импеданса приведены на рис. 6.

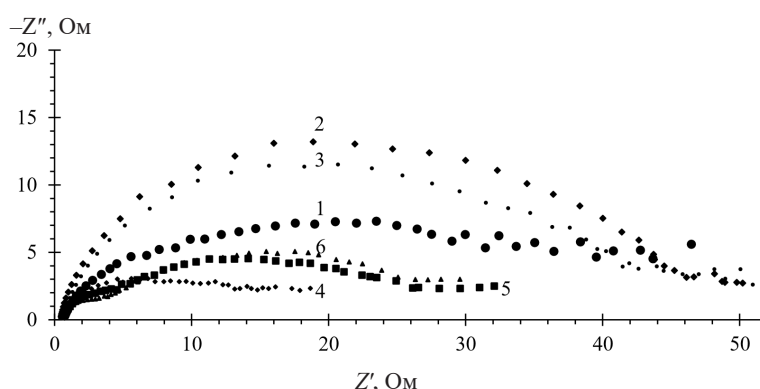
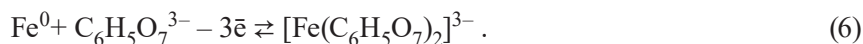
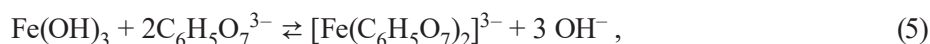


Рис. 6. Электрохимические спектры импеданса стали в цитратном электролите меднения с добавлением УДА, г/л: 1 – без УДА; 2 – 0,2; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 1,5; 6 – 2,0

Fig. 6. Electrochemical impedance spectra of steel in citrate copper-plating electrolyte with the addition of UDD, g/l: 1 – without UDD; 2 – 0.2; 3 – 0.5; 4 – 1.0; 5 – 1.5; 6 – 2.0

Кривые на диаграмме Найквиста (рис. 6) описывали одну или две перекрывающиеся полуокружности при высоких, средних и низких частотах и растянутые участки вдоль оси Z' при ультранизких частотах. Характерные «хвосты» импедансных кривых почти параллельные оси Z' при ультранизких частотах свидетельствовали о наличии пассивной пленки на поверхности стальной подложки. Общее сопротивление в цитратном электролите меднения в присутствии УДА (рис. 6, кривые 2–6) и без добавок УДА (рис. 6, кривая 1) значительно снижалось по сравнению со спектрами, в которых компоненты электролита были индивидуальными (рис. 1, 4, 5). Это могло быть связано как с повышением электрической проводимости электролита, так и со смещением потенциала стального электрода в электроположительную область, погруженного в цитратный электролит меднения, а также результатом изменения структуры пассивной пленки и, как следствие, ее свойств. Равновесный потенциал стального электрода в цитратном электролите меднения устанавливался при +0,15 В, а при погружении идентичного стального образца в растворы каждого из компонентов электролита меднения равновесный потенциал составлял около –0,5 В. Такие значения потенциалов могут быть связаны со свойствами стальной подложки и наличием комплексных ионов меди в растворе. С одной стороны, железо подвергалось растворению, а с другой – медь стремилась выделиться на поверхность стальной подложки. Однако прочные комплексы двухвалентной меди препятствовали контактному обмену и в системе устанавливался компромиссный потенциал. В соответствии с диаграммой Пурбе для железа при значении pH 8 и потенциале электрода $E_p = +0,15$ В на поверхности стали образовывался гидроксид трехвалентного железа [11], у которого значение произведения растворимости ($3,8 \cdot 10^{-38}$) меньше, чем у гидроксида двухвалентного железа ($1,65 \cdot 10^{-15}$). В этом случае в цитратном электролите меднения возможно протекание следующих электрохимических процессов:



Сдвиг потенциала железа в электроположительную область приводит к замедлению процессов окисления стали и, как следствие, к усилению адгезии получаемых композиционных медных покрытий. При добавлении УДА (рис. 6, кривые 2–3) с концентрацией 0,2 и 0,5 г/л переход в пассивное состояние облегчался. Из-за малых размеров нанодиазидов и наличия на поверхности функциональных групп частиц УДА встраивались в поры гидроксидной пленки и способствовали повышению общего сопротивления поверхности стали Ст 3. Вместе с тем на кривых 2 и 3 (рис. 6) при ультранизких частотах электрохимического импеданса присутствовали так называемые «хвосты пассивности», что свидетельствовало о наличии пассивных слоев на стальной подложке. На спектрограмме, полученной при концентрации УДА 1,0 г/л (рис. 6, кривая 4), невозможно было выделить вторую полуокружность, так как кривая сразу переходила в область описания пассивного слоя. Такого рода переход мог быть связан с тем, что частицы УДА, обладая высокой дисперсностью при концентрации 1,0 г/л, могли сорбироваться на поверхности стали, а также агрегировать в порах образовавшегося пассивного слоя гидроксида железа (III), что в свою очередь затрудняло дальнейшее образование гидроксидного слоя. Увеличение концентрации УДА от 0,2 до 1,0 г/л в цитратном электролите меднения приводило к уменьшению радиуса полуокружностей для высоких и средних частот электрохимического импеданса, что свидетельствовало о снижении сопротивления электролита в порах и росту емкости пассивного слоя. Повышение емкости пассивного слоя, по-видимому, связано с увеличением количества встраиваемых частиц УДА в пассивную пленку. Следовательно, при концентрации 1,0 г/л УДА были созданы наилучшие условия для электроосаждения хорошо сцепленного со стальной основой композиционного медного покрытия.

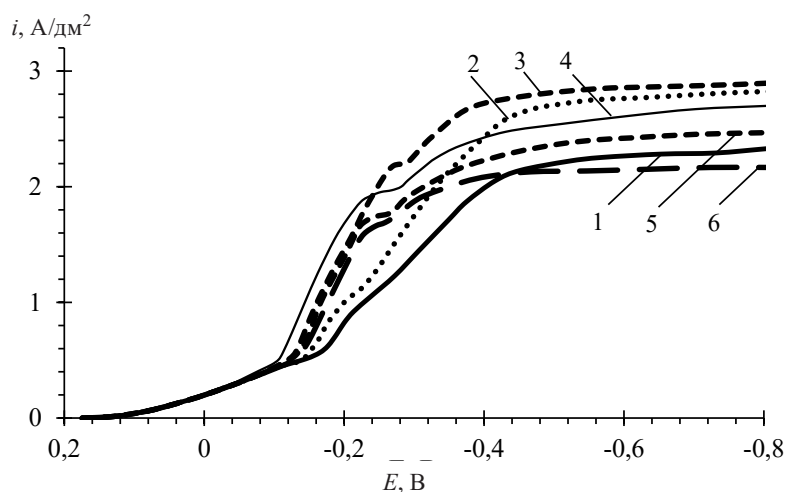


Рис. 7. Катодные ПК при различных концентрациях УДА, г/л: 1 – без УДА; 2 – 0,2; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 1,5; 6 – 2,0

Fig. 7. Cathode PCs at various concentrations of UDD, g/l: 1 – without UDD; 2 – 0.2; 3 – 0.5; 4 – 1.0; 5 – 1.5; 6 – 2.0

На катодных поляризационных кривых имелись также участки, которые можно было объяснить пассивным состоянием образцов при погружении стальных электродов в цитратный электролит меднения (рис. 7). Как следует из поляризационных кривых (рис. 7), введение УДА способствовало расширению рабочего диапазона в области высоких плотностей тока ($i = 1\div 2,6 \text{ A/dm}^2$), что является важной характеристикой процесса осаждения [12].

Поляризационные кривые (рис. 7) описывали одинаковые или очень схожие процессы до потенциала $-0,1$ В. Начальный участок поляризации от $0,15$ до $0,1$ В характеризовал зарядку двойного электрического слоя (ДЭС) и стадию инициации химического разрушения комплексных соединений меди у поверхности катода. Отрицательнее $-0,02$ В прослеживался линейный участок, связанный с потерями напряжения из-за омического сопротивления пассивного гидроксидного слоя, который препятствовал прохождению электрического тока через границу раздела фаз электролит–электрод. Кривые электрохимического импеданса (рис. 6) подтверждают существование такого пассивного слоя. В связи с этим потенциал смещался в электроотрицательную область и увеличивалась поляризация электрода.

Известно, что повышение перенапряжения катодной реакции повышает вероятность образования зародышей металла, а следовательно, приводит к увеличению количества центров кристаллизации и покрытие приобретает мелкокристаллическую структуру [13, 14]. Подъем поляризационных кривых (рис. 7) в области потенциалов $-0,1$ ÷ $-0,15$ В обусловлен началом протекания электрохимической реакции на открытых участках пассивной пленки (т.е. на стали в глубине пор). В диапазоне потенциалов $-0,2$ ÷ $-0,28$ В имеются нехарактерные участки, которые не наблюдаются в случае стандартных поляризационных кривых [13]. Возможно, это связано с адсорбционно-десорбционными процессами цитрат ионов на поверхности катода, что подтверждается спектрами электрохимического импеданса стали, погруженной в электролит лимонной кислоты (рис. 5). Наноалмазы детонационного синтеза также обладают слабыми поверхностно-активными свойствами ввиду наличия у них на поверхности функциональных групп. Поэтому при добавления УДА в цитратный электролит меднения нехарактерные области катодных поляризационных кривых стали более выраженными.

При увеличении концентрации УДА в цитратном электролите меднения (рис. 7) наблюдалось снижение поляризуемости электродов при протекании электрохимической стадии разряда комплексных соединений меди на поверхности катода ($-0,1$ ÷ $-0,4$ В). Однако в композиционном медном покрытии не происходит увеличения микрокристаллов меди [8], так как ультрадисперсные алмазы, являясь центрами кристаллизации, могут снижать энергию роста кристаллов и их зародышеобразования. При потенциале более электроотрицательном $-0,4$ В поляризационная кривая описывала диффузионный режим течения реакции электроосаждения. Введение УДА в ЦЭМ способствовало снижению диффузионных ограничений и предельный ток увеличивался от $2,2$ до $2,9$ А/дм². Увеличение диффузионных токов в ЦЭМ, содержащем $0,2$ и $0,5$ г/л УДА, можно связать с участием частиц УДА в дополнительном переносе комплексных ионов меди через диффузионный слой. Поскольку при концентрации $0,2$ и $0,5$ г/л частицы УДА находились на достаточном удалении друг от друга, то процессы агрегации минимизировались и сохранялась высокая дисперсность суспензии наноалмазов. Вместе с тем УДА, имея поверхностные функциональные группы и обладая развитой поверхностью, могли принимать участие как в адсорбции, так и в образовании химических связей с цитратными комплексами меди. Однако по мере повышения концентрации УДА увеличивалась их склонность к агрегации и удельная поверхность частиц УДА уменьшалась. Вместе с увеличением размеров агрегатов УДА снижалась их седиментационная стабильность [15]. При достижении концентрации УДА $2,0$ г/л это и вовсе затрудняло диффузию комплексных ионов меди из-за больших размеров частиц УДА, которые седиментировали по объему раствора, а также у границ электрода, унося с собой комплексные ионы меди.

Заключение. Методом электрохимической импедансной спектроскопии установлено анодное растворение подложки стали при использовании Na_2SO_4 с концентрацией $1,309$ моль/л (рН 8) в качестве источника сульфат-ионов. Процесс травления ускоряет образование гидроксида железа (II) и способствует увеличению общего сопротивления поверхности стального образца (от 354 до 577 Ом). Показано, что на поверхности стали в растворе сульфата аммония и в растворе лимонной кислоты (рН 8) не наблюдается изменения толщины гидроксидной пленки железа (II) в течение времени. Установлено, что общее сопротивление поверхности стальной подложки в растворе сульфата аммония достигает 250 Ом, а для раствора лимонной кислоты около 800 Ом. Показано, что в цитратном электролите меднения без добавок УДА и с добавками УДА наблюдается пассивация стали. Общее сопротивление поверхностного слоя стали в цитратном электро-

лите меднения без добавки УДА составляет примерно 35 Ом (рис. 6) и находилось в диапазоне 15–48 Ом при добавлении УДА в цитратный электролит меднения от 0,2 до 2,0 г/л. Наименьшее сопротивление поверхности стали (около 15 Ом) отвечает образцу, погруженному в цитратный электролит меднения с добавлением 1,0 г/л УДА.

Методом катодной поляризации электродов установлено, что потенциал стальной подложки, погруженной в цитратный электролит меднения, сдвигается в положительную область и составляет +0,15 В. Введение добавок УДА в цитратный электролит меднения приводит к уменьшению поляризуемости электрода. Показано, что в стационарных условиях предельная диффузионная плотность тока при осаждении композиционных медных покрытий достигает 2,9 А/дм², а ее среднее значение в цитратных электролитах меднения, содержащих добавки УДА, – 2,6 А/дм².

Список использованных источников

1. Влияние режимов сонохимической обработки на процесс электроосаждения сплава Cu–Sn из щавелевоуксусного электролита А. А. Касач [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2018. – Т. 91, № 4. – С. 522–527.
2. Исследование процесса щелочного бесцианидного меднения А. Д. Немцев [и др.] // Успехи в химии и хим. технологии. – 2018. – Т. 32, № 13. – С. 30–31.
3. Electrodeposition of Cu–Sn Alloy from Oxalic Acid Electrolyte in the Presence of Amine-containing Surfactants А. А. Kasach [et al.] // Russ. J. Appl. Chem. – 2019. – Vol. 92, N 4. – P. 835–841. <https://doi.org/10.1134/S1070427219060144>
4. Сонохимическое электроосаждение медных покрытий / А. А. Касач [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2018. – Т. 91, № 2. – С. 192–198.
5. Буркат, Г. К. Ультрадисперсные алмазы в гальванотехнике / Г. К. Буркат, В. Ю. Долматов // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, № 4. – С. 685–692.
6. Способ осаждения композиционных покрытий никель–ванадий–фосфор–нитрид бора: пат. RU 2437967 / А. А. Тихонов. – Оpubл. 27.12.2011.
7. Получение и свойства медных покрытий из цитратного электролита в присутствии ультрадисперсных алмазов / В. В. Яскевич [и др.] // Изв. Санкт-Петербург. гос. технол. ин-та (техн. ун-та). – 2015. – Т. 54, № 28. – С. 25–28.
8. Особенности структуры поверхности медных покрытий при введении в электролит меднения ультрадисперсных алмазов и алмазной шихты / В. В. Яскевич [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 24–31. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-1-24-31>
9. Долматов, В. Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение / В. Ю. Долматов. – СПб.: Профессионал, 2011. – 536 с.
10. Кичигин, В. И. Применение метода электрохимического импеданса к исследованию коррозии пористой порошковой стали 316Л / В. И. Кичигин, М. В. Полякова // Защита металлов. – 2002. – Т. 38, № 6. – С. 632–639.
11. Неверов, А. С. Коррозия и защита материалов / А. С. Неверов, Д. А. Родченко, М. И. Цырлин. – М.: ФОРУМ, ИНФРА-М, 2015. – 222 с.
12. Водопьянова, С. В. Композиционные электрохимические покрытия с матрицей из кадмия / С. В. Водопьянова, Р. С. Сайфуллин // Вестн. технол. ун-та. – 2016. – Т. 19, № 9. – С. 69–73.
13. Gamburg, Y. D. Theory and Practice of Metal Electrodeposition / Y. D. Gamburg, G. Zangari. – London, Springer New York Dordrecht Heidelberg, 2011. – 378 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9669-5>
14. Грачев, Н. А. Электрохимические покрытия металлами: учеб. пособие / Н. А. Грачев. – М.: Химия, 1978. – 368 с.
15. Седиментация ультрадисперсных алмазов в цитратном электролите меднения / В. В. Яскевич [и др.] // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. – 2017. – № 4. – С. 53–61. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-53-61>

References

1. Kasach A. A., Kurilo I. I., Kharitonov D. S., Radchenko S. L., Zharskii I. M. Effect of Sonochemical Treatment Modes on the Electrodeposition of Cu–Sn Alloy from Oxalic Acid Electrolyte. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2018, vol. 91, no. 4, pp. 591–596. <https://doi.org/10.1134/S1070427218040092>
2. Nemtsev A. D., Serov A. N., Zheludkova E. A., Grigoryan N. S., Abrashov A. A., Nyrkov N. P., Pisarev A. S. Researching of process of alkaline cyanide-free copper plating. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii = Advances in chemistry and chemical technology*, 2018, vol. 32, no. 13, pp. 30–31 (in Russian).
3. Kasach A. A., Kharitonov D. S., Romanovskii V. I., Kuz'menok N. M., Zharskii I. M., Kurilo I. I. Electrodeposition of Cu–Sn Alloy from Oxalic Acid Electrolyte in the Presence of Amine-containing Surfactants. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2019, vol. 92, no. 4, pp. 835–841. <https://doi.org/10.1134/S1070427219060144>
4. Kasach, A. A., Kurilo, I. I., Kharitonov, D. S., Radchenko, S. L., Zharskii I. M. Sonochemical electrodeposition of copper coatings. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2018, vol. 91, no. 2, pp. 207–213. <https://doi.org/10.1134/S1070427218020064>
5. Burkat G. K., Dolmatov V. Yu. Ultradispersed diamonds in galvanotechnics. *Fizika tverdogo tela = Physics of the Solid State*, 2004, vol. 46, no. 4, pp. 685–692 (in Russian).

6. Tikhonov A. A. *The method of synthesis of phosphor based on orthovanadate yttrium*. PatentRF, no. 2437967, 2010 (in Russian).
7. Yaskelchik V. V., Zharski I. M., Burkat G. K., Chernik A. A., Mikhedova E. V. Production and properties of copper coatings from citrate electrolyte in the presence of ultrafine diamonds. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta) = Bulletin of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)*, 2015, vol. 54, no. 28, pp. 25–28 (in Russian).
8. Yaskelchik V. V., Zharski I. M., Mikhedova E. V., Chernik A. A. Structural surface transformations of copper coating with inclusions of UDD and DS additives in citrate copper coating electrolyte. *Vesti Natsyional'noi akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 1, pp. 24–31 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-1-24-31>
9. Dolmatov V. Yu. *Detonation nanodiamonds. Obtaining, properties, applications*. St. Petersburg, Professional Publ., 2011. 536 p. (in Russian).
10. Kichigin V. I., Polyakova M. V., Syur T. A., Bezmaternykh N. V., Koshcheev O. P., Rabinovich A. I. Application of electrochemical impedance method to studying corrosion of porous powder steels. *Zashhita metallov = Protection of Metals*, 2002, vol. 38, no. 6, pp. 632–639 (in Russian).
11. Neverov A. S., Rodchenko D. A., Cyrlin M. I. *Corrosion and protection of materials*. Moscow, FORUM, INFRA-M Publ., 2015. 222 p. (in Russian).
12. Vodopyanova S. V., Sayfullin R. S. Composite electrochemical coatings with cadmium matrix. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Technological University*, 2016, vol. 19, no. 9, pp. 69–73 (in Russian).
13. Gamburg Y. D., Zangari G. *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. London, Springer New York Dordrecht Heidelberg, 2011. 378 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9669-5>
14. Grachev N. A. *Electrochemical coatings by metals*. Moscow, Khimiya Publ., 1978. 368 p. (in Russian).
15. Yaskelchik V. V., Ananov M. V., Ostanina T. N., Ostanin N. I., Zharski I. M., Chernik A. A. Sedimentation of ultra-dispersed diamonds in citrate copper coating electrolyte. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya I funktsional'nye pokrytiya = Powder Metallurgy and Functional Coatings*, 2017, no. 4, pp. 53–61 (in Russian). <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-53-61>

Информация об авторах

Яскельчык Валентин Валентинович – ассистент кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yaskelchik@gmail.com

Жарский Иван Михайлович – канд. хим. наук, профессор. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ivanzharsky@belstu.by

Черник Александр Александрович – канд. хим. наук, доцент, зав. кафедрой. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: alexachernik@belstu.by

Information about the authors

Yaskelchik Valentin V. – Assistant, Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Productions and Materials of Electronic Technique. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yaskelchik@gmail.com

Zharski Ivan M. – Ph. D. (Chemistry), Professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ivanzharsky@belstu.by

Chernik Alexandr A. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alexachernik@belstu.by