

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201800451** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2019.12.30

(51) Int. Cl. **C25D 3/38 (2006.01)**
C25D 3/58 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2018.07.06

(54) ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ БЕСПОДСЛОЙНОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИЗДЕЛИЯ ИЗ КОРРОЗИОННО НЕСТОЙКИХ МЕТАЛЛОВ

(96) **2018/EA/0056 (BY) 2018.07.06**

(71) Заявитель:
**БЕЛОРУССКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ (БГУ) (BY)**

(72) Изобретатель:
**Воробьева Татьяна Николаевна,
Конаков Артем Олегович (BY)**

(57) Изобретение относится к области электрохимического осаждения защитно-декоративных и функциональных металлических покрытий на изделия из сплавов на основе железа, алюминия, цинка и может найти применение в производстве деталей тракторов, автомобилей, велосипедов, для восстановления изношенных частей, создания уплотняющих покрытий в резьбовых соединениях, нанесения покрытий в трубо- и маслопроводах, при изготовлении фурнитуры для мебели, одежды, обуви, отделки интерьера и т.д. Задачей изобретения является разработка электролита меднения, пригодного для осаждения на изделия из коррозионно нестойких металлов (алюминий, цинк, их сплавы и сплавы железа - сталь, чугун) без промежуточных подслоев плотноупакованных мелкозернистых медных покрытий с повышенными защитной способностью и микротвердостью, отличающегося увеличенным сроком эксплуатации. Решение поставленной задачи достигается тем, что известный слабощелочной пирофосфатный водный электролит для электрохимического осаждения медных покрытий при комнатной температуре, содержащий пента-гидрат сульфата меди, пирофосфат калия, сульфосалицилат натрия и воду, дополнительно содержит золь оксида олова(IV) и гептагидрат сульфата железа(II) при следующем соотношении компонентов, г: пентагидрат сульфата меди - 40-50, пирофосфат калия - 200-250, сульфосалицилат натрия - 20-25, золь оксида олова(IV) - 0,5-0,6 (в расчете на SnO₂), гептагидрат сульфата железа(II) - 6,4-7,7, вода, л - до 1.

201800451
A1

201800451
A1

ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ БЕСПОДСЛОЙНОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИЗДЕЛИЯ ИЗ КОРРОЗИОННО НЕСТОЙКИХ МЕТАЛЛОВ

Изобретение относится к области электрохимического осаждения защитно-декоративных и функциональных металлических покрытий на изделия из сплавов на основе железа, алюминия, цинка и может найти применение в производстве деталей тракторов, автомобилей, велосипедов, для восстановления изношенных частей, создания уплотняющих покрытий в резьбовых соединениях, нанесения покрытий в трубо- и маслопроводах, при изготовлении фурнитуры для мебели, одежды, обуви, отделки интерьера и т.д.

Известно, что непосредственное (бесподслойное) меднение коррозионно нестойких металлов – стали, чугуна, сплавов алюминия и цинка не позволяет получать плотные покрытия с хорошей защитной способностью и прочной адгезией к основе вследствие протекания процессов контактного вытеснения меди и коррозии активного металла в кислых, а часто и в щелочных электролитах. Для подавления процессов контактного вытеснения и коррозии необходимо модифицирование поверхности изделий путем нанесения защитных и барьерных подслоев. Такими слоями могут быть пленки оксидов, получаемые строго дозированным химическим или электрохимическим окислением поверхности металлов, контактно осажденные слои цинка, формирующиеся в процессе цинкатной обработки, химически или электрохимически осажденные пленки никеля [1, 2].

Электролиты меднения в зависимости от используемых лигандов и рН среды подразделяются на кислые – сульфатные и кремнефтористые, щелочные – цианидные, аммиачные и этилендиаминовые, слабощелочные – пиррофосфатные растворы [3, 4]. К недостаткам покрытий, получаемых из кислых электролитов, относятся большой размер зерен, пористость, наличие внутренних напряжений, неудовлетворительная адгезия к изделиям из стали, алюминия и его сплавов из-за коррозии этих изделий в кислой среде. Щелочные цианидные, аммиачные и этилендиаминовые электролиты лишены этих недостатков, однако они токсичны и агрессивны по отношению к подложкам из цинка, алюминия и их сплавов.

Достоинства покрытий, получаемых из пиррофосфатных электролитов – мелкокристалличность, более прочная, чем в случае других растворов, адгезия к металлической основе, а также более высокая устойчивость подложек по отношению к коррозии в электролите. Недостатками данных электролитов являются узкий интервал рабочих плотностей тока и невысокие скорость осаждения покрытий и стабильность растворов.

Электрохимическое осаждение медных покрытий из всех известных электролитов на подложки из активных металлов (железо, цинк, алюминий и их сплавы) в той или иной мере сопровождается нежелательными процессами контактного осаждения меди и коррозией подложек. Коррозия протекает в результате окисления металлов подложки ионами водорода или гидроксильными группами и связывания ионов металлов, переходящих в раствор, в комплексные соединения с лигандами. Ионы железа, цинка и алюминия склонны к гидролизу, протекание которого резко ухудшает качество получаемых покрытий, замедляет их рост или приводит к полной пассивации растущей поверхности. По этим причинам срок службы электролитов меднения при использовании подложек из активных металлов невелик. Наименее агрессивны по отношению к активным металлам подложки слабощелочные пирофосфатные электролиты. К сожалению, они, работают, как правило, при повышенных температурах, что не только усложняет их эксплуатацию, но и обуславливает ускорение химической реакции – коррозии металла подложки.

В работе [5] предложен пирофосфатный электролит меднения алюминия и его сплавов при повышенной температуре. Получаемые из него покрытия имеют хорошую адгезию к металлу основы, однако в нем быстро происходит накопление ионов алюминия, продукты гидролиза которых приводят к пассивации растущей поверхности, усиливающейся с ростом длительности эксплуатации электролита. Раствор, описанный в работе [6], используется для нанесения меди на стальные подложки. Достоинство этого электролита – малая пористость и хорошая адгезия получаемых покрытий. Его недостаток – накопление ионов железа в растворе при повышенной температуре, что уменьшает стабильность электролита. Раствор непригоден для осаждения покрытий на цинк, алюминий и их сплавы.

Известен электролит [0] для осаждения малопористых медных покрытий с хорошей адгезией на литейные сплавы на основе железа (чугун), цинка и алюминия (ЦАМ) при комнатной температуре. Недостаток электролита – наличие в нем большого числа органических добавок, которые расходуются неконтролируемо, участвуя в различных побочных процессах, из-за чего электролит достаточно быстро приходит в негодность.

Наиболее близок к заявляемому раствор, включающий пентагидрат сульфата меди, пирофосфат калия, сульфосалицилат натрия в количестве 40–50, 200–250, 20–25 г/л, соответственно, и воду до 1 л. Данный электролит имеет минимальное количество компонентов, однако получаемые покрытия довольно пористы и, соответственно, имеют недостаточную защитную способность, что особенно сильно проявляется при осаждении на основу из активных металлов. Так, при прямом, бесподслойном осаждении меди на изделия из цинка, алюминия и их сплавов образуются рыхлые, пористые покрытия с малой микротвердостью и низкой защитной способностью. Срок эксплуатации раствора при меднении указанных подложек не превышает трех недель.

Задачей изобретения является разработка электролита меднения, пригодного для осаждения на изделия из коррозионно нестойких металлов (алюминий, цинк, их сплавы и сплавы железа – сталь, чугун) без промежуточных подслоев плотноупакованных мелкозернистых медных покрытий с повышенными защитной способностью и микротвердостью, отличающегося увеличенным сроком эксплуатации.

Решение поставленной задачи достигается тем, что электролит для бесподслойного осаждения медных покрытий на изделия из коррозионно нестойких металлов, содержащий пентагидрат сульфата меди, пирофосфат калия, сульфосалицилат натрия и воду, дополнительно содержит золь оксида олова(IV) и гептагидрат сульфата железа(II) при следующем соотношении компонентов:

Пентагидрат сульфата меди, г – 40–50

Пирофосфат калия, г – 200–250

Сульфосалицилат натрия, г – 20–25

Золь оксида олова(IV), г – 0,5–0,6 (в расчете на SnO₂)

Гептагидрат сульфата железа(II), г – 6,4–7,7

Вода, л – до 1.

Известных данных об использовании добавок золя диоксида олова(IV) и сульфата железа(II) в электролит для осаждения медных покрытий в целях решаемой задачи не обнаружено.

В отличие от известных электролитов предложенный электролит обеспечивает осаждение на изделия из коррозионно нестойких металлов (алюминий, цинк, их сплавы и сплавы железа – сталь, чугун) без промежуточных подслоев плотноупакованных мелкозернистых медных покрытий с повышенными защитной способностью и микротвердостью, а также увеличение срока эксплуатации электролита.

Увеличение содержания пентагидрата сульфата меди свыше верхнего указанного предела 50 г/л приводит к получению крупнозернистых рыхлых покрытий с недостаточной защитной способностью и плохой адгезией. Повышение содержания пирофосфата калия до значений, превышающих 250 г/л, в зависимости от степени превышения замедляет скорость осаждения покрытий, они становятся неравномерными или их рост прекращается вследствие пассивации поверхности. К пассивации растущей поверхности приводит также избыточное содержание сульфосалицилата натрия (свыше 25 г/л). При избыточном содержании золя диоксида олова(IV) (свыше 0,6 г/л) осаждаются матовые рыхлые покрытия с пониженной защитной способностью. Избыток гептагидрата сульфата железа(II) (более 7,7 г/л) вызывает осаждение неоднородных по цвету, неравномерных по толщине покрытий, а при большом избытке наблюдается прекращение роста покрытий вследствие их пассивации.

Уменьшение содержания пентагидрата сульфата меди менее нижнего указанного предела 40 г/л приводит к получению мелкозернистых неравномерных покрытий с плохой адгезией и к уменьшению стабильности электро-

лита при его использовании для осаждения покрытий на коррозионно нестойкие металлы. Понижение содержания пиррофосфата калия до значений менее 200 г/л вызывает осаждение грубозернистых рыхлых покрытий с плохой защитной способностью, а также уменьшение стабильности электролита. При пониженном содержании сульфосалицилата натрия (менее 20 г/л) наблюдается аналогичный эффект. При недостаточном содержании золя диоксида олова(IV) (менее 0,5 г/л) защитные свойства покрытий не лучше, чем у покрытий, полученных по прототипу, мало заметно влияние этой добавки на стабильность электролита и микротвердость покрытий. В случае недостаточного содержания гептагидрата сульфата железа(II) (менее 6,4 г/л) отсутствуют эффекты повышения микротвердости покрытий и стабильности электролита.

Для проведения сравнительного анализа покрытий, осаждаемых на разных подложках из электролитов по прототипу и из заявляемого раствора, а также для сопоставления свойств получаемых покрытий и стабильности растворов были использованы следующие методики.

Золь оксида олова(IV) получали по методике, описанной в [8] и заключающейся в добавлении к водному раствору $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в количестве 59,5 г/л при 0–4 °С и интенсивном перемешивании 12 % раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до рН 11 с последующим центрифугированием осадка и его диализом в течение 7 ч. Концентрация SnO_2 в получаемом золе составляла ~ 0,64 моль/дм³. Ее определяли гравиметрическим методом после сушки и прокаливания золя при 800 °С до постоянной массы.

Для каждой из подложек подобраны на основе рекомендаций в литературе [2, 3, 9] условия предварительного травления (активации), которые обеспечивают получение равномерных покрытий с высокой адгезией. Обезжиренные подложки из стали (марки 08кп, 08пс) подвергали электрохимическому травлению в растворе, содержащем H_2SO_4 (98 % раствор), H_3PO_4 (85 % раствор), глицерин в объемном соотношении 2 : 5 : 1 при 60 °С и плотности тока 0,5 А/см² в течение 4 мин. Обезжиренные подложки из сплава ЦАМ активировали в водном растворе, содержащем NaHSO_4 – 20 г/л, NH_4F – 7 г/л при комнатной температуре в течение 35 с. Обезжиренные подложки из алюминия (марки АД1) активировали в водном растворе, содержащем (г/л): NaOH – 10–15 г/л, NaNO_3 – 5–10 г/л, Na_2CO_3 – 10–15. Обезжиренные подложки из литейного чугуна (ГОСТ–19200–80) активировали в водном растворе, содержащем H_2SO_4 – 50 г/л, NaCl – 10 г/л в течение 4–5 мин. Все образцы после операции активации промывали водой.

Раствор для электрохимического осаждения покрытий готовили путем смешивания растворов отдельных компонентов в порядке: пиррофосфат калия, сульфат меди(I), сульфосалицилат натрия, сульфат железа(II), золь оксида олова с последующим доведением конечного раствора до требуемого объема водой.

Для выявления преимуществ заявляемого раствора с введенными в него в оптимальной концентрации добавками золя оксида олова(IV) и сульфата

железа(II) сопоставляли стабильность электролита (срок эксплуатации), микроструктуру, защитную способность и микротвердость покрытий толщиной ($6 \pm 0,5$) мкм, а также содержание в них железа.

Для получения покрытий одинаковой толщины на подложках из разных металлов в присутствии и в отсутствие добавок оценивали скорость осаждения меди. Поскольку природа подложки и добавка золя SnO_2 практически не влияют на скорость осаждения, а добавка FeSO_4 уменьшает ее на 12–15 %, покрытия толщиной ($6 \pm 0,5$) мкм осаждали в течение 50 мин без добавки FeSO_4 и в течение 60 мин в ее присутствии.

Стабильность электролита оценивали по количеству недель эксплуатации, в течение которых скорость роста покрытий, их внешний вид и защитная способность не изменяются, осадок из раствора не выпадает.

Микроструктуру покрытий изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), используя микроскоп LEO-1420. Элементный состав покрытий определяли методом энергодисперсионного анализа (EDX) на том же микроскопе с приставкой Rontec.

Защитную способность медных покрытий на стали оценивали электрохимическим методом при испытании изделий в 0,5 молярном растворе серной кислоты по методике [2, 10, 11]. Выбирали интервал потенциалов, при котором происходило активное растворение железа, и не происходило растворение медного покрытия. Далее записывали вольтамперограммы методом ступенчатого наложения скачка потенциала со временем наложения 50 с в области от $-0,75$ до $-0,1$ В, охватывающей потенциалы погружения стального, медного электрода и стального электрода с нанесенным медным покрытием толщиной $6 \pm 0,5$ мкм. Численное значение защитной способности определяли по величине максимальной плотности тока анодного растворения подложки (j_a , mA/cm^2) сквозь защитное покрытие.

Аналогичным образом определить защитную способность медных покрытий на алюминии, чугуна и сплаве ЦАМ из-за их высокой активности в коррозионной среде было затруднительно. Поэтому защитную способность оценивали по величине уноса массы образцов с нанесенным покрытием [2] при испытаниях в растворе 0,5 М H_2SO_4 в течение часа. Для стали этот метод, наоборот, не годился из-за небольшой и трудновоспроизводимой величины уноса на протяжении многих суток.

Микротвердость измеряли с помощью прибора ПМТ-3 с нагрузочной массой 100 г при толщине покрытия ~ 20 мкм.

Следующие примеры доказывают преимущества заявляемого электролита, которые состоят в осаждении плотноупакованных мелкозернистых медных покрытий с повышенными защитной способностью и микротвердостью на изделия из коррозионно нестойких металлов (алюминий, цинк, их сплавы и сплавы железа – сталь, чугун) без промежуточных подслоев и в увеличении срока эксплуатации электролита.

Сущность изобретения поясняется фиг. 1–4, которые демонстрируют микроструктуру покрытий, осажденных на сталь. На фиг. 1 изображена по-

верхность покрытия, осажденного из электролита при плотности тока $0,5 \text{ А/дм}^2$ в отсутствие добавок. На фиг. 2 и 3 представлена поверхность покрытий, полученных при этой же плотности тока в присутствии в электролите только золя диоксида олова (фиг. 2) или же совместно FeSO_4 и золя SnO_2 в оптимальной концентрации (фиг. 3). Фиг. 4 демонстрирует поверхность покрытия, осажденного из электролита с обеими добавками, но при плотности тока, увеличенной до $1,0 \text{ А/дм}^2$.

Пример 1 (по прототипу). Осаждение покрытий на образцы из стали (марки 08кп, 08пс), сплава ЦАМ и алюминия, литейного чугуна подготовленные по вышеописанным методикам, проводят при комнатной температуре в течение 50 мин при плотности тока $0,5 \text{ А/дм}^2$ из раствора состава, г: пентагидрат сульфата меди – 40, пирофосфат калия – 200, сульфосалицилат натрия – 20, вода – до 1 л при оптимальном содержании компонентов. Образцы с покрытиями промывают, ополаскивают и сушат. Свойства электролита и образцов с покрытиями приведены в таблицах 1–4. Фиг. 1 иллюстрирует морфологию поверхности покрытия. Отметим, что стабильность раствора при осаждении покрытий на медную фольгу достигает одного года, в то время как при осаждении покрытий на активные металлы она не превышает 2,5–3,0 недели. В случае высоколегированной коррозионностойкой стали электролит служит немного дольше, чем при осаждении меди на ЦАМ, алюминий. На всех испытанных подложках осаждаются покрытия с невысокой защитной способностью.

Пример 2. Осаждение покрытий на образцы из стали проводят при комнатной температуре в течение 60 мин при плотности тока $0,5 \text{ А/дм}^2$ из раствора с добавками диоксида олова(IV) и гептагидрата сульфата железа(II), взятыми в недостаточном количестве, состава, г: пентагидрат сульфата меди – 40, пирофосфат калия – 200, сульфосалицилат натрия – 20, золь золя оксида олова(IV) – 0,4 (в расчете на SnO_2), гептагидрат сульфата железа(II) – 6,0, вода – до 1 л.

Получают медные покрытия, легированные железом (содержание железа 1,2 ат.%) (табл. 1). Стабильность раствора более месяца, т. е. выше, чем в отсутствие добавок. Защитные свойства покрытий аналогичны свойствам покрытий по примеру 1. Микротвердость незначительно повышена.

Пример 3. Осаждение покрытий на сталь проводят при комнатной температуре в течение 60 мин при плотности тока $0,5 \text{ А/дм}^2$ из раствора с добавками диоксида олова(IV) (избыточное количество) и гептагидрата сульфата железа(II) (оптимальное количество) следующего состава, г: пентагидрат сульфата меди – 40, пирофосфат калия – 200, сульфосалицилат натрия – 20, золь оксида олова(IV) – 0,7 (в расчете на SnO_2), гептагидрат сульфата железа(II) – 7,7, вода – до 1 л.

Получают медные покрытия, легированные железом (1,6 ат. %) (табл. 1). Стабильность электролита существенно выше, чем в предыдущих случаях (более 8 недель). Покрытия имеют некачественный внешний вид (матовые, рыхлые). Их защитная способность понижена. Толщина покрытий меньше

ожидаемой (5,5 вместо 6,0 мкм), что свидетельствует о пониженной скорости осаждения. Покрытия имеют повышенную микротвердость (1,9 ГПа).

Пример 4. Осаждение покрытий на сталь проводят при комнатной температуре в течение 60 минут при плотности тока $0,5 \text{ А/дм}^2$ из раствора с недостаточным количеством пентагидрата сульфата железа (II) и оптимальным количеством золя диоксида олова состава, г: пентагидрат сульфата меди – 40, пирофосфат калия – 200, сульфосалицилат натрия – 20, золь оксида олова(IV) – 0,6 (в расчете на SnO_2), гептагидрат сульфата железа(II) – 5,5, вода – до 1 л.

Получают медные покрытия, легированные железом (1,6 ат. %) (табл. 1) с хорошим внешним видом, однако покрытия имеют невысокую защитную способность и меньшую микротвердость по сравнению с покрытиями по примеру 3. Стабильность раствора невелика, около 2,5 недель.

Пример 5. Осаждение покрытий на сталь проводят при комнатной температуре и плотности тока $0,5 \text{ А/дм}^2$ в течение 60 мин из раствора с избыточным количеством сульфата железа (II) и оптимальным количеством диоксида олова следующего состава, г: пентагидрат сульфата меди – 40, пирофосфат калия – 200, сульфосалицилат натрия – 20, золь оксида олова(IV) – 0,55 (в расчете на SnO_2), гептагидрат сульфата железа(II) – 8,5, вода – до 1 л.

Получают медные покрытия, в большей мере, чем в примерах 2–4, легированные железом (2,0 ат. %) (табл. 1) Покрытия имеют довольно высокие защитную способность и микротвердость, однако они неоднородны по цвету, имеют неудовлетворительный внешний вид. Стабильность раствора повышена (более 8 недель).

Пример 6. Осаждение покрытий на сталь проводят при комнатной температуре и плотности тока $0,5 \text{ А/дм}^2$ в течение 60 мин из раствора оптимального состава с минимальным содержанием компонентов, г: пентагидрат сульфата меди – 40, пирофосфат калия – 200, сульфосалицилат натрия – 20, золь оксида олова(IV) – 0,5 (в расчете на SnO_2), гептагидрат сульфата железа(II) – 6,4, вода – до 1 л.

Легированные железом покрытия (1,6 ат. %) имеют хороший внешний вид, высокие защитную способность и микротвердость (табл. 1). Фиг. 3 иллюстрирует более мелкозернистый и сглаженный рельеф поверхности покрытия и более плотную упаковку зерен по сравнению с покрытием, осажденным по прототипу. Раствор стабилен более 8 недель. По рецептуре раствора в примере 6 осаждали покрытия на сплав ЦАМ, алюминий и чугун при тех же условиях (см. примеры 8, 10, 12).

Пример 7. Осаждение покрытий на сталь проводят при комнатной температуре и плотности тока $0,5 \text{ А/дм}^2$ в течение 60 мин из раствора оптимального состава с максимальным содержанием компонентов, г: пентагидрат сульфата меди – 50, пирофосфат калия – 250, сульфосалицилат натрия – 25, золь оксида олова(IV) – 0,6 (в расчете на SnO_2), гептагидрат сульфата железа(II) – 7,7, вода – до 1 л.

Легированные железом покрытия (1,7 ат. %) имеют хороший внешний вид, высокие защитную способность и микротвердость (табл. 1). Раствор стабилен более 8 недель. По рецептуре раствора в примере 6 осаждали покрытия на сплав ЦАМ, алюминий и чугун при тех же условиях (см. примеры 8, 10, 12).

Пример 8. Осаждение покрытий на сталь проводят при комнатной температуре и повышенной в сравнении с оптимальной плотности тока 1 А/дм^2 в течение 35 мин (до той же толщины, равной 6 мкм, что и в предыдущем примере), из раствора оптимального состава, г: пентагидрат сульфата меди – 40, пирофосфат калия – 200, сульфосалицилат натрия – 20, золь оксида олова(IV) – 0,55 (в расчете на SnO_2), гептагидрат сульфата железа(II) – 7,0, вода – до 1 л.

Получаемые покрытия в наибольшей мере легированы железом (до 3,2 ат.%) (табл. 1), имеют хороший внешний вид, высокую, до 2 ГПа, микротвердость, однако их защитная способность понижена в сравнении с образцами по примерам 6, 7, что свидетельствует о необходимости соблюдения оптимальной плотности тока $0,5 \text{ А/см}^2$, как в примерах 6, 7. СЭМ фотография поверхности полученного образца (фиг. 4) свидетельствует, что покрытие более мелкозернисто, чем покрытие, осажденное по прототипу (фиг. 1) или из раствора лишь с одной добавкой оксида олова(IV) (фиг. 2). В сравнении с покрытием, осажденным в оптимальных условиях (фиг. 3), покрытие той же толщины, но полученное при повышенной плотности тока, несколько более рыхлое, в нем имеются мелкие поры. Такая микроструктура покрытия объясняет факт недостаточной защитной способности (табл. 1). Раствор стабилен более 8 недель.

Пример 9. Осаждение покрытий на сплав ЦАМ проводят при комнатной температуре и плотности тока $0,5 \text{ А/дм}^2$ в течение 60 мин из раствора оптимального состава, г: пентагидрат сульфата меди – 40, пирофосфат калия – 200, сульфосалицилат натрия – 20, золь оксида олова(IV) – 0,55 (в расчете на SnO_2), гептагидрат сульфата железа(II) – 7,0, вода – до 1 л.

Легированные железом покрытия (1,7 ат.%) имеют хороший внешний вид, защитная способность покрытий повышена почти в два раза (табл. 2) в сравнении с этой характеристикой для покрытий, полученных в примере 1 из раствора по прототипу. Довольно высока микротвердость покрытий (1,7 ГПа). Раствор стабилен более 8 недель.

Пример 10. Осаждение покрытий проводят на сплав ЦАМ при комнатной температуре и повышенной в сравнении с оптимальной плотности тока 1 А/дм^2 в течение 35 мин (до той же, что и в предыдущем примере, толщины 6 мкм) из раствора оптимального состава, г: пентагидрат сульфата меди – 40, пирофосфат калия – 200, сульфосалицилат натрия – 20, золь оксида олова(IV) – 0,55 (в расчете на SnO_2), гептагидрат сульфата железа(II) – 7,0, вода – до 1 л.

Легированные железом покрытия (3,2 ат.%) имеют хороший внешний вид, повышенную микротвердость (2,2 ГПа) (табл. 2), однако защитная спо-

способность покрытий невелика, что свидетельствует о необходимости соблюдения оптимальной плотности тока $0,5 \text{ А/см}^2$. Раствор в этих условиях эксплуатации также стабилен более 8 недель.

Пример 11. Осаждение покрытий на алюминий проводят при комнатной температуре и плотности тока $0,5 \text{ А/дм}^2$ в течение 60 мин из раствора оптимального состава при минимальном содержании компонентов, г: пентагидрат сульфата меди – 40, пирофосфат калия – 200, сульфосалицилат натрия – 20, золь оксида олова(IV) – $0,50$ (в расчете на SnO_2), гептагидрат сульфата железа(II) – $6,4$, вода – до 1 л.

Получают медные покрытия, легированные железом (1,7 ат. %) (табл. 3). Покрытия имеют достаточно хороший внешний вид, повышенную защитную способность и микротвердость (1,7 ГПа). Раствор стабилен более 8 недель.

Пример 12. Осаждение покрытий на алюминий проводят при комнатной температуре и плотности тока $0,5 \text{ А/дм}^2$ в течение 60 мин из раствора оптимального состава при максимальном содержании компонентов, г: пентагидрат сульфата меди – 50, пирофосфат калия – 250, сульфосалицилат натрия – 25, золь оксида олова(IV) – $0,6$ (в расчете на SnO_2), гептагидрат сульфата железа(II) – $7,7$, вода – до 1 л.

Получают медные покрытия, легированные железом (2,0 ат. %) (табл. 3). Покрытия имеют достаточно хороший внешний вид, повышенную защитную способность и микротвердость (1,9 ГПа). Раствор стабилен более 8 недель.

Пример 13. Осаждение покрытий проводят на алюминий при комнатной температуре и повышенной плотности тока 1 А/см^2 в течение 35 мин до толщины 6 мкм, как и в предыдущем примере, из раствора оптимального состава, г: пентагидрат сульфата меди – 40, пирофосфат калия – 200, сульфосалицилат натрия – 20, золь оксида олова(IV) – $0,50$ (в расчете на SnO_2), гептагидрат сульфата железа(II) – $7,0$, вода – до 1 л.

Получаемые покрытия полублестящие, равномерные, содержание железа в них повышено до 3,2 ат. %, микротвердость довольно велика (2,2 ГПа), защитная способность понижена (табл. 3). Эти данные свидетельствуют о том, что повышение плотности тока при осаждении медных покрытий нежелательно. Раствор стабилен более 8 недель.

Пример 14. Осаждение покрытий на чугун проводят при комнатной температуре и плотности тока $0,5 \text{ А/дм}^2$ в течение 60 мин из раствора оптимального состава, г: пентагидрат сульфата меди – 40, пирофосфат калия – 200, сульфосалицилат натрия – 20, золь оксида олова(IV) – $0,50$ (в расчете на SnO_2), гептагидрат сульфата железа(II) – $7,0$, вода – до 1 л.

Получают медные покрытия, легированные железом (1,8 ат. %); свойства приведены в таблице 4. Покрытия имеют достаточно хороший внешний вид, повышенную защитную способность и микротвердость (1,9 ГПа). Электролит стабилен более 8 недель.

Пример 15. Осаждение покрытий проводят на чугун при комнатной температуре и повышенной плотности тока 1 А/см^2 в течение 35 мин, из раствора оптимального состава, г: пентагидрат сульфата меди – 40, пирофосфат

калия – 200, сульфосалицилат натрия – 20, золь оксида олова(IV) – 0,50 (в расчете на SnO₂), гептагидрат сульфата железа(II) – 7,0, вода – до 1 л.

Легированные железом покрытия (3,3 ат.%) полублестящие, защитная способность невысока, микротвердость повышена (3,2 ГПа). Электролит стабилен более 8 недель.

Таблица 1

Стабильность электролита, состав и свойства покрытий на стали

При- мер, №	Стабильность раствора, недель	Плотность тока анодного раство- рения, j_a , мА/см ²	Микротвердость покрытий, ГПа	Содержание железа, ± 1 ат. %
1	до 3	0,65 ± 0,2	1,1 ± 0,1	0,5
2	до 3	0,8 ± 0,3	1,5 ± 0,1	1,2
3	>8	1,0 ± 0,3	1,9 ± 0,1	1,6
4	до 2,5	0,5 ± 0,2	1,1 ± 0,1	1,6
5	>8	0,36 ± 0,1	1,8 ± 0,1	2,0
6	>8	0,045 ± 0,1	1,9 ± 0,1	1,6
7	>8	0,051 ± 0,1	2,0 ± 0,1	1,7
8	>8	0,51 ± 0,2	2,0 ± 0,1	3,2

Таблица 2

Стабильность электролита, состав и свойства покрытий на сплаве ЦАМ

При- мер, №	Стабильность рас- твора, недель	Унос массы, г/м ²	Микротвердость покрытий, ГПа	Содержание железа, ± 1 ат. %
1	до 2,5	25 ± 3	0,95 ± 0,2	0,8
9	>8	17 ± 3	1,7 ± 0,2	1,7
10	>8	26 ± 4	2,2 ± 0,2	3,2

Таблица 3

Стабильность электролита, состав и свойства покрытий на алюминии

При- мер, № пп	Стабильность рас- твора, недель	Унос массы, г/м ²	Микротвердость покрытий, ГПа	Содержание железа, ± 1 ат. %
1	до 2,5	0,7 ± 0,2	0,9 ± 0,2	0,9
11	>8	0,3 ± 0,2	1,7 ± 0,2	1,7
12	>8	0,3 ± 0,2	1,9 ± 0,2	2,0
13	>8	0,9 ± 0,3	2,2 ± 0,3	3,2

Таблица 4

Стабильность электролита, состав и свойства покрытий на чугун

При- мер, № пп	Стабильность рас- твора, недель	Унос массы, г/м ²	Микротвердость покрытий, ГПа	Содержание железа, ± 1 ат. %
1	до 3	20,6 ± 4	0,9 ± 0,2	0,9
14	>8	12,8 ± 3	1,7 ± 0,2	1,9
15	>8	22,9 ± 4	2,2 ± 0,3	3,2

СЭМ фотографии поверхности медных покрытий на стали, полученных из электролита меднения в присутствии добавок золь оксида олова(IV) и ио-

нов железа(II) и без них (фиг. 1–4), также демонстрируют преимущества заявляемого раствора. Так, медные покрытия, осажденные при плотности тока $0,5 \text{ А/дм}^2$ в отсутствие добавок (фиг. 1), состоят из компактных агломератов зерен размером 1–3 мкм (средний диаметр 1,5 мкм). Покрытия, полученные при этой же плотности тока в присутствии золя оксида олова(IV) в электролите, сформированы компактными агломератами зерен с размерами в пределах 0,5–2,0 мкм (средний диаметр 1,0 мкм, фиг. 2). На обеих фотографиях четко видны границы между агломератами. На поверхности покрытий, полученных при плотности тока $0,5 \text{ А/дм}^2$ с добавлением в электролит FeSO_4 и золь SnO_2 в оптимальной концентрации (фиг. 3), отчетливо различимы зерна размером 0,2–1,0 мкм (средний размер 0,5 мкм). Покрытия более мелкозернисты, зерна плотно упакованы, поверхность образцов более гладкая, чем в предыдущих двух случаях. Такая микроструктура покрытий объясняет их повышенную защитную способность. При увеличении плотности тока до $1,0 \text{ А/дм}^2$ покрытие, несмотря на введенные в электролит добавки FeSO_4 и золь SnO_2 , становится более рыхлым и пористым (фиг. 4). Средний диаметр зерен составляет около 1 мкм, что больше, чем в случае покрытий, осажденных при оптимальной плотности тока. 10

Приведенные примеры 6–12, данные таблиц 1–4 и фотографии на фиг. 1–4 доказывают, что поставленная задача – осаждение на изделия из коррозионно нестойких металлов (алюминий, цинк, их сплавы и сплавы железа – сталь, чугун) без промежуточных подслоев плотноупакованных мелкозернистых медных покрытий с повышенной защитной способностью и микротвердостью, а также увеличение срока эксплуатации электролита – решена. Для достижения цели необходимо вводить в пирофосфатный раствор меднения добавки золя оксида олова(IV) и сульфата железа(II) в строго определенном количестве, г/л: золь SnO_2 – 0,5–0,6 (в расчете на SnO_2), FeSO_4 – 6,4–7,7, а осаждение проводить при комнатной температуре и плотности тока $0,5 \text{ А/дм}^2$.

Источники информации

1. Dudin, P.V. Copper electrodeposition from hexafluorosilicate bath / P. V. Dudin, O. V. Reva, T. N. Vorobyova // Surface and Coatings Technology. – 2011. – Vol. 204. – P. 3142–3146.
2. Гальванотехника. Справочник / редкол. : Гинберг А. М. [и др.]. – М.: Металлургия, 1987. – С. 118–133.
3. Комплексные электролиты в гальванотехнике / Б. А. Пурин [и др.]. – Рига: ЛИЕСМА, 1978. – С. 46–73.
4. Лошкарев Ю. М., Электроосаждение меди в присутствии блескообразующих и выравнивающих добавок / Ю. М. Лошкарев, Е. М. Говорова // Защита металлов. – 1998. – Т. 34, № 5. – С. 451–463.
5. Пат. RU 2094543, C25D 3/38, 27.10.1997.
6. Пат. RU 2175999, C25D 3/38, 20.11.2001.
7. Пат. RU 2028386, C25D 3/38, 09.02.1995.

8. Насонова, Д. И. Электрохимическое осаждение покрытий Cu–SnO₂ на алюминий / Д. И. Насонова, Т. Н. Воробьева, С. К. Позняк // Свиридовские чтения: сб. ст. Минск : БГУ, 2013. – Вып. 9. – С. 121–131.

9. Hocheng, H. Electropolishing of 316L Stainless Steel for Anticorrosion Passivation / H. Hocheng, P. S. Kao, Y. F. Chen // JMEPEG. – 2001. – Vol. 10. – P. 414–418.

10. Гамбург, Ю. Д. Теория и практика электроосаждения металлов и сплавов / Ю. Д. Гамбург, Дж. Зангари. – М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – С. 421–424.

11. Виноградова, С. С. Расчет показателей коррозии металлов и параметров коррозионных систем: уч. пособие / С. С. Виноградова, Р. А. Кайдриков, Б. Л. Журавлев. – Казань: КНИТУ, 2013. – С. 70–84.

Формула изобретения

Электролит для бесподслоного осаждения медных покрытий на изделия из коррозионно нестойких металлов, содержащий пентагидрат сульфата меди, пиррофосфат калия, сульфосалицилат натрия и воду, отличающийся тем, он дополнительно содержит золь оксида олова(IV) и гептагидрат сульфата железа(II) при следующем соотношении компонентов:

Пентагидрат сульфата меди, г – 40–50

Пиррофосфат калия, г – 200–250

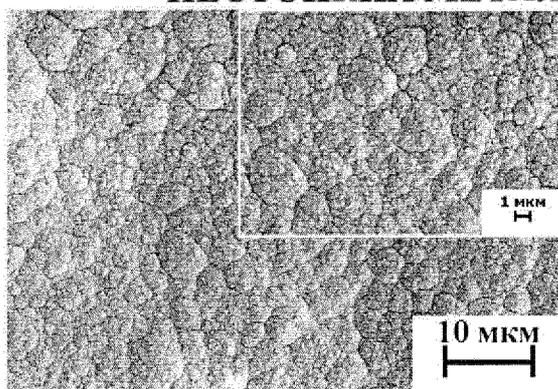
Сульфосалицилат натрия, г – 20–25

Золь оксида олова(IV), г – 0,5–0,6 (в расчете на SnO₂)

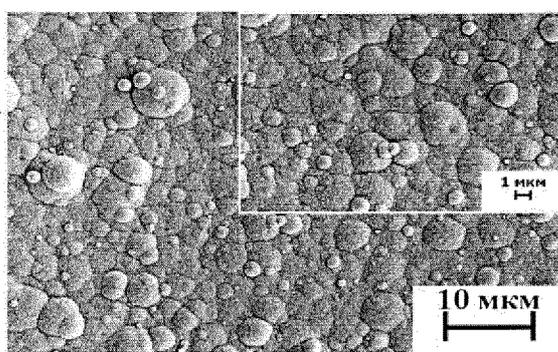
Гептагидрат сульфата железа(II), г – 6,4–7,7

Вода, л – до 1.

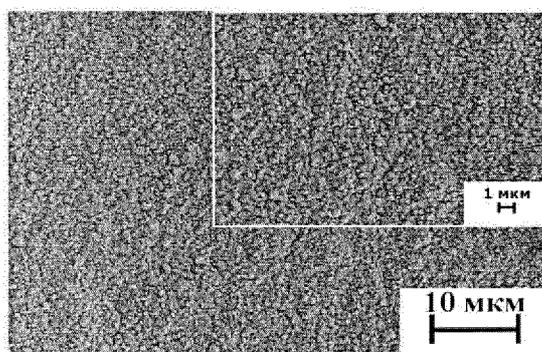
ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ БЕСПОДСЛОЙНОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИЗДЕЛИЯ ИЗ КОРРОЗИОННО НЕСТОЙКИХ МЕТАЛЛОВ



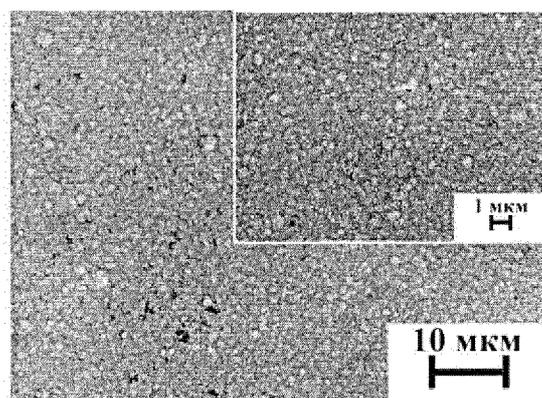
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

ЕВРАЗИЙСКОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

**ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ
ПОИСКЕ**
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42
Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:
201800451

Дата подачи: 06 июля 2018 (06.07.2018)		Дата испрашиваемого приоритета:
Название изобретения: Электролит для бесподслоного осаждения медных покрытий на изделия из коррозионно нестойких металлов		
Заявитель: БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (БГУ)		
<input type="checkbox"/> Некоторые пункты формулы не подлежат поиску (см. раздел I дополнительного листа) <input type="checkbox"/> Единство изобретения не соблюдено (см. раздел II дополнительного листа)		
А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:		
МПК:	C25D 3/38 (2006.01)	СПК: C25D 3/38 (2013-01)
	C25D 3/58 (2006.01)	C25D 3/58 (2013-01)
Согласно Международной патентной классификации (МПК) или национальной классификации и МПК		
Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:		
Минимум просмотренной документации (система классификации и индексы МПК) C25D 3/00-3/58		
Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в область поиска:		
В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ		
Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
X	Т.Н.ВОРОБЬЕВА и др. Электрохимическое осаждение меди на сталь из электролита, содержащего ионы железа (II) и золь диоксида олова. Журнал Булорусского государственного университета. Химия. 2017, № ", с. 36-42, с. 36, 37, абзац 6	1
A	SU 305207 A (ХАРЬКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ В. И. ЛЕНИНА) 13.07.1971, кол. 1, 2	1
A	RU 2028386 C1 (ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ АН УССР) 09.02.1995, формула	1
A	CN 105316724 A (WUXI YONGFA ELECTROPLATE CO LTD) 10.02.2016, реферат	1
<input type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы В		
<input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в приложении		
* Особые категории ссылочных документов:		
"А" документ, определяющий общий уровень техники	"Т" более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения	
"Е" более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее	"Х" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности	
"О" документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.	"У" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории	
"Р" документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета	"&" документ, являющийся патентом-аналогом	
"D" документ, приведенный в евразийской заявке	"L" документ, приведенный в других целях	
Дата действительного завершения патентного поиска:	11 декабря 2018 (11.12.2018)	
Наименование и адрес Международного поискового органа:	Уполномоченное лицо :	
Федеральный институт промышленной собственности РФ, 125993, Москва, Г-59, ГСП-3, Бережковская наб., д. 30-1. Факс: (499) 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА	 Л. Н. Губченко Телефон № (499) 240-25-91	