

УДК 620.193

История развития коррозионных исследований металлов в ИФХЭ РАН. Гальванопокрытия сплавами, применение ПАВ и нестационарных режимов в гальванотехнике

Ю.Д. Гамбург

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, Россия

E-mail: gamb@list.ru

Аннотация

Рассмотрены выполненные в Институте физической химии Академии наук в течение более 50 лет исследования в области электроосаждения сплавов, применения поверхностно-активных веществ при получении гальванических покрытий и явлений пассивности при электроосаждении, а также работы по применению нестационарного электролиза в гальваностегии.

Ключевые слова: *сплавы, электроосаждение, поверхностно-активные вещества, нестационарный электролиз.*

Поступила в редакцию 24.03.2026 г. После доработки 25.03.2026 г.; Принята к публикации 25.03.2026 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2026-4-1-91-114](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2026-4-1-91-114)

Электроосаждение сплавов

К 1950-м годам были известны десятки электрохимически выделяемых сплавов, и выявлены некоторые закономерности их образования. Важную роль в этом сыграли работы Ф. Ферстера начала 1920-х годов и – более поздние – А. Бреннера, которому принадлежит подробный, хотя ныне уже сильно устаревший, обзор работ в данной области.

Выдвинутые тогда сотрудниками ЛСПС новые идеи [1–5], касающиеся осаждения сплавов, относятся главным образом к проблемам фазового строения осадков, сверхполяризации и деполяризации при их осаждении, термодинамике сплавообразования и ее связи с конкретными условиями катодного выделения металлов.

Первичным импульсом для этих работ, выполнявшихся под руководством К.М. Горбуновой, стал тот факт, что при электроосаждении формировались сплавы

как близкие, так и значительно отличающиеся по своей структуре от сплавов в равновесном состоянии. Особенно же резко несоответствие фазового строения осадков проявлялось в случае сплавов эвтектического типа. Например, в случае сплавов серебро–свинец, медь–висмут, медь–свинец образовывались сильно пересыщенные твердые растворы, содержавшие растворенные количества второго компонента, многократно превышавшие равновесную растворимость. Это позволило Ю.М. Полукарову [2–4] сделать вывод о том, что при электролизе могут возникать модификации, характерные для высоких температур, что связано с повышенным перенапряжением. В этот же период была установлена возможность возникновения фазы пересыщенного твердого раствора при потенциалах более положительных, чем равновесный потенциал электроотрицательного металла. Поскольку это не могло быть объяснено с позиций классической термодинамики сплавов, то сначала было высказано предположение, что в таких случаях играет роль высокая активность электроположительного компонента непосредственно после его разряда при высоком перенапряжении.

Несколько позже было предложено использовать представления о формировании адсорбционных слоев отрицательного металла при потенциалах положительнее равновесного (то, что позднее стали называть дофазовым, или UPD-осаждением). Сравнительно недавние исследования системы Cr–Ni, выполненные в ЛСПС, как и множество других работ, подтвердили эту точку зрения и привели к лучшему пониманию значительной роли электрокаталитических явлений во всей этой области электрохимии. Сейчас стало ясно, что выделение таких металлов, как молибден и вольфрам, совместно с другими металлами также связано с электрокатализом [6, 7].

К этому следует добавить, что серия исследований, выполненных в ЛСПС в 1950–1960-х годах, во многом способствовала преодолению ряда экспериментальных трудностей, с которыми исследователи столкнулись при определении реальных величин перенапряжений и реальных плотностей тока при исследованиях фазового строения сплавов. Так, если определяется парциальная плотность тока при выделении какого-либо компонента сплава, необходимо знать фазовое строение последнего [1]. Если это гомогенный сплав, то плотность тока любого компонента следует рассчитывать на всю поверхность, а если он представляет собой механическую смесь, то расчет ведется только на поверхность зерен данного сорта.

Что касается измерений потенциала, то здесь были подробно изучены колебания потенциала, которыми сопровождается образование сплавов, причем было показано, что более быстрые периодические изменения потенциала связаны с выделением водорода, а медленные – с образованием слоистых осадков. Были развиты и усовершенствованы многочисленные экспериментальные методы: термография, изучение магнитной восприимчивости, прецизионная денсиметрия, рентгенография и электронография поверхности.

В итоге этих исследований были выяснены общие закономерности совместного разряда ионов с образованием сплавов, включая термодинамические условия соосаждения, кинетические особенности выделения сплавов разного типа, роль потенциала нулевого заряда и поверхностно-активных компонентов, а также связь всех этих факторов с фазовым строением осадков. Всего был изучен ряд бинарных систем [8–17], а именно: Cu–Ni, Cu–Ag, Cu–Pb, Cu–Zn, Ni–Co, Ag–Hg, Ag–Cd, Cu–Bi, сплавы на основе Fe, Ni и Co, а также тройные системы, в частности, содержащие фосфор и полученные методом химико-каталитического восстановления. Системы из двух металлов, содержащие значительные включения водорода, также следует рассматривать как трехкомпонентные.

Одним из важных прикладных результатов было получение тонких ферромагнитных пленок, существенно отличающихся по своим свойствам от массивных ферромагнетиков [18–20]. Были получены как магнитотвердые, так и магнитомягкие (низкокоэрцитивные) покрытия, соответственно на основе кобальта и железа (сплава железо–никель), в том числе осадки с аномально низкой коэрцитивной силой.

За последние годы нами получены новые результаты, касающиеся электроосаждения сплавов Fe–W, Ni–W, Ni–Cr, Ni–Mo, содержащих также неметаллические компоненты [21–25]. В данной области также особо исследуется роль электрокаталитических явлений. Изучались также мультислойные сплавы Co–Cu, формируемые при нестационарных (импульсных) режимах электроосаждения. Нынешний этап исследования сплавов характеризуется привлечением, наряду с традиционными методами, также электронной спектроскопии (РФЭС, ЭОС) в сочетании с рентгеновской дифрактометрией.

В эвтектических системах при сравнении парциальных поляризационных кривых с индивидуальными требуется учет истинной величины поверхности, на которой протекает рассматриваемая реакция. Для этого нужно делить ее парциальный ток не на всю поверхность электрода, а только на ту часть, которая занята зернами данного компонента. В предположении взаимной независимости роста зерен, для бинарной системы площадь, занимаемая кристаллами фазы некоторого компонента, составляет долю от общей поверхности электрода, приблизительно равную объемной доле этого компонента в сплаве. В этом случае плотность тока на любом однородном участке поверхности не является суммой парциальных плотностей тока, а остается индивидуальной плотностью тока компонента сплава – той же, что имеет место при осаждении соответствующего металла. При этом изменяется режим транспорта ионов к поверхности электрода из глубины раствора. Вследствие наличия отдельных участков, на которых происходят два разных процесса, вблизи поверхности в диффузионном слое возникают области, в которых плоская диффузия ионов каждого компонента сменяется полусферической, так как линии тока должны сгущаться к этим участкам. В идеальном случае можно представить себе цилиндрический перенос

ионов к малому участку электрода из такого же участка за пределами диффузионного слоя; тогда процесс полностью идентичен разряду на всей поверхности. Но реально перенос имеет место от полной (а не частичной) внешней поверхности диффузионного слоя, и поэтому диффузионное торможение уменьшается. Это соображение было высказано еще в [1], правда, никаких подкрепляющих расчетов никем выполнено не было.

Как мы показали в [26], смещение потенциала выделения компонента (величина кажущейся деполяризации) при плотности тока i можно приближенно оценить как

$$\Delta\eta = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{Ki_d - i}{i_d - i} \right),$$

где $K = (r + \delta)/(r + \delta\theta)$, r – средний эффективный размер участка поверхности электрода, на котором происходит разряд ионов, δ – толщина той внешней части диффузионного слоя, где имеет место плоская диффузия (без сгущения диффузионного фронта), θ – доля компонента в сплаве, i_d – предельный диффузионный ток по данному компоненту. В первом приближении δ можно считать толщиной всего диффузионного слоя, так как обычно $r \ll \delta$.

Эта деполяризация в обычных условиях имеет порядок десятков милливольт.

При высоких скоростях осаждения могут возникать смешанные кристаллы, но зафиксировать эти структуры затруднительно, так как речь идет в основном о легкоплавких металлах, температура рекристаллизации которых ниже комнатной. Эти исследования требуют мгновенной заморозки образца после осаждения, например, жидким азотом или сухим льдом [27].

В случае электроосаждения твердых растворов и интерметаллидов диффузионная картина изменяется мало в силу гомогенности осадка, но электрохимическая кинетика восстановления компонентов изменяется по сравнению с их индивидуальным выделением [1, 28]. В частности, изменяется плотность тока обмена. Кроме того, при образовании сплавов необходимо учесть снижение активностей восстановленных фаз, в результате чего уменьшается анодная составляющая скорости процесса, и поэтому при низких перенапряжениях суммарная скорость процесса возрастает. Высокие токи обмена наблюдаются для Ag, Pb, Cd, Bi, у которых $E_{\text{нз}}$ значительно отрицательнее их стандартных потенциалов. Наиболее высока величина этой разницы потенциалов у серебра, имеющего самый высокий ток обмена. При осаждении сплава у положительного металла наблюдается увеличение тока обмена, а у отрицательного – уменьшение [2, 8].

Для концентрированных растворов в литературе было предложено учитывать зависимость концентрации разряжающихся ионов на внутренней плоскости Гельмгольца от величины отрицательного заряда поверхности электрода.

Энергия переноса одного моля ионов с зарядом $-z$ с внешней на внутреннюю плоскость Гельмгольца составляет

$$\Delta g = -\gamma z_0 F \Delta E.$$

(γ характеризует долю общего падения потенциала между внешней и внутренней плоскостями Гельмгольца). Известно, что концентрация специфически адсорбированных разряжающихся ионов на внутренней плоскости зависит от потенциала электрода как:

$$\frac{c_{\text{адс}}}{c_0} = \exp \frac{-(\Delta g_{\text{адс}} + \gamma z_0 F E_{\text{пнз}}) + \gamma z_0 F E}{RT}.$$

Следовательно, концентрация ионов $c_{\text{адс}}$ на внутренней плоскости уменьшается с ростом потенциала электрода, соответственно скорость восстановления ионов должна возрастать медленнее с ростом потенциала катода. Коэффициент b в уравнении Тафеля в этом случае оказывается выше обычного значения, так как уменьшается знаменатель в формуле

$$b = \frac{RT}{2,3(\alpha - \gamma z_0)F}.$$

Это подтверждено исследованиями кинетики выделения меди из комплексов $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_4)_2^{6-}$ и $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)^{2-}$. Наклон поляризационной кривой в полулогарифмических координатах в первом случае был в соответствии с последним уравнением выше, чем во втором [3].

Таким образом, при осаждении сплава скорость разряда анионов зависит от п.н.з. поверхности сплава, который изменяется с составом сплава, причем изменяется не только E_p , но и тафелевский наклон b . Как известно, величина потенциала нулевого заряда не входит непосредственно в уравнения электрохимической кинетики, однако в данном случае роль п.н.з. оказывается значимой.

Пусть теперь задан потенциал осаждения, причем известны только индивидуальные кривые для компонентов, и необходимо вычислить состав осаждаемого сплава. Для этого необходимо построить реальные парциальные кривые $i_j(E)$. Но величины их смещений по сравнению с известными индивидуальными кривыми зависят от состава сплава, т. е. от реального соотношения плотностей тока i_a и i_b при каждом потенциале, то есть нужно заранее знать решение. Задача поэтому кажется неопределенной, однако решение можно найти, если дополнительно предположить, что происходит только смещение равновесных потенциалов, а тафелевские наклоны неизменны, то есть имеет место параллельный перенос всей парциальной кривой [29]. Тогда при потенциале E^* мольная доля A равна $N_a = K_a \cdot i_a / (K_a \cdot i_a + K_b \cdot i_b)$, где K – электрохимические эквиваленты компонентов.

Но величины N_a и $N_b = (1 - N_a)$ определяют смещения потенциалов $\Delta E_a(N_a) = \Delta E_a(i_a, i_b)$ и $\Delta E_b(N_b) = \Delta E_b(i_a, i_b)$, что дает возможность определить потенциалы, соответствующие уже раздельному выделению компонентов при тех же плотностях

тока i_a и i_b : $E_a = E^* + \Delta E_a(i_a, i_b)$ и $E_b = E^* + \Delta E_b(i_a, i_b)$. Обозначив теперь известные поляризаационные кривые для раздельного выделения компонентов как $E = f_a(i_a)$, и $E = f_b(i_b)$, получаем:

$$E^* + \Delta E_a(i_a, i_b) = f_a(i_a),$$

$$E^* + \Delta E_b(i_a, i_b) = f_b(i_b).$$

Эта система уравнений может быть численно решена. Более детальные расчеты [29] показывают, что уже при $E_{\text{mix}} = 0$ состав осажденного сплава отличается от того, который соответствует раздельному выделению компонентов и слабее зависит от потенциала. Это связано с ролью энтропийного слагаемого. Кроме того, во всех случаях выделение обоих компонентов происходит одновременно; в чистом виде А ни при каких потенциалах не выделяется, а при $E_{\text{mix}} > 0$ выделение компонентов также начинается при одном и том же потенциале, и притом положительнее E_a^0 . При достаточно высокой энтальпии смешения состав сплава слабо изменяется в широком диапазоне потенциалов или плотностей тока.

Распространенным способом сближения областей потенциалов, соответствующих выделению разных металлов, является использование ПАВ, которые обычно сильнее тормозят осаждение более положительного металла А. Порядок величины сверхполяризации при этом составляет до 300 мВ. Адсорбционные слои ПАВ, аналогично пассивным пленкам, изменяют строение ДЭС, в частности, специфическую адсорбцию ионов-реагентов и величину ψ_1 -потенциала, приводя в итоге к торможению процесса. При соосаждении отрицательного компонента этот эффект может усиливаться: так, выделение совместно с медью олова или свинца, как известно из литературы, резко усиливает тормозящее влияние добавок нафтолов, тимола, дифениламина и желатина на скорость выделения меди. Ниже мы более подробно остановимся на исследованиях роли органических ПАВ.

Кроме ПАВ, в целях сближения равновесных потенциалов выделяемых компонентов используются также лиганды, образующие прочные комплексы с ионами металла А, например, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ или $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, специфически адсорбирующиеся на электроде. Широко применяют также аммиакаты, дифосфаты, триполифосфаты, аминоексусную и другие органические кислоты, трилон Б, глюконаты, цитраты. Комплексные соединения более положительных металлов, как правило, имеют большие константы устойчивости, в результате чего потенциалы выделения компонентов сближаются. Все эти методы активно использовались в упомянутых работах Лаборатории строения поверхностных слоев.

Исследовался также эффект экзальтации (увеличения) предельного тока выделения одного металла при параллельном разряде второго. Причина этого явления состоит в том, что разряд ионов второго металла увеличивает общий ток в системе, и соответственно возрастает градиент потенциала в диффузионном слое. В результате увеличивается парциальный ток выделения первого металла. Для отрицательно

заряженных комплексов могут, напротив, наблюдаться явления депрессии (снижения) предельных токов. При осаждении сплава медь-никель из ацетатных и сульфаминовых растворов, пока не выделялся никель, имел место обычный предельный диффузионный ток по ионам меди, но с ростом парциального тока никеля наблюдалось увеличение предельного тока по меди в 3–6 раз.

Вернемся к выделению компонента положительнее его равновесного потенциала (UPD, дофазовое осаждение). Сначала этот термин использовался только для выделения чистого металла. В случае компонента сплава сейчас часто используют термин UCPD (субпотенциальное соосаждение).

Экспериментально был установлен ряд фактов субпотенциального соосаждения различных металлов, в частности, с медью. Еще в ранних публикациях [5, 12] было показано, что свинец осаждается совместно с медью при потенциалах на 0,15 В положительнее его равновесного потенциала и притом с образованием сильно пересыщенного твердого раствора (почти 4 ат. % Pb, что на 2 порядка выше равновесной растворимости свинца в меди при комнатной температуре).

Подобное явление было обнаружено и для таллия (Рисунок 1), который, будучи почти нерастворим в меди при низкой температуре, соосаждался с медью на ~200 мВ положительнее своего равновесного потенциала, и также с образованием пересыщенного твердого раствора, а также для системы медь–кадмий [3].

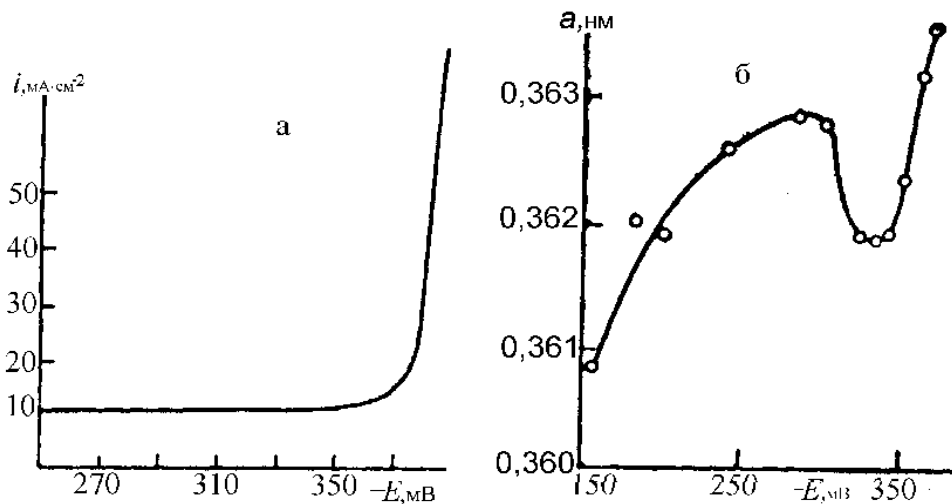


Рисунок 1. (а) Поляризационная кривая, характеризующая процесс осаждения сплава медь–таллий; (б) изменение периода кристаллической решетки меди от потенциала катода. Состав раствора: 0,1 N $\text{TlNO}_3 + 1 \text{ N Cu(NO}_3)_2$.

Из Рисунка 1б следует, что период решетки меди возрастает с ростом потенциала катода в результате растворения таллия в матрице меди с образованием метастабильного твердого раствора. Таллий начинает образовывать твердый раствор при потенциалах положительнее равновесного потенциала таллия на ~200 мВ. Вблизи равновесного потенциала таллия наблюдается некоторое снижение пересыщения

твердого раствора. Дальнейший рост периода кристаллической решетки наблюдался при потенциалах отрицательнее равновесного потенциала таллия в собственном растворе.

Кадмий также соосаждался с медью при более положительных потенциалах, чем это следовало из термодинамических расчетов.

В [30, 31] наблюдали субпотенциальное выделение хрома совместно с металлами группы железа. При совместном разряде ионов никеля и хрома разряд никеля тормозился при одновременном ускорении разряда ионов хрома (Рисунок 2).

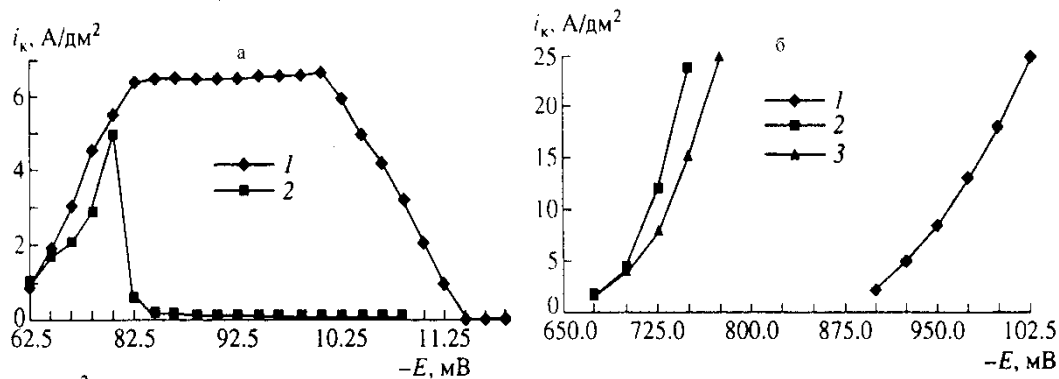


Рисунок 2. (а) Парциальные поляризационные кривые выделения никеля из растворов без ионов хрома (1) и при совместном осаждении с хромом (2). (б) Парциальная поляризационная кривая выделения хрома из раствора, не содержащего ионов никеля (1), суммарная поляризационная кривая совместного разряда ионов хрома с никелем (2), парциальная поляризационная кривая выделения хрома в сплав (3). Состав основного раствора в г/л: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – 20, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – 100, Na_2SO_4 – 60, NaF – 15. В раствор вводились суммарно или по отдельности 150 г/л $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 100 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. pH 1,6; $T = 40^\circ\text{C}$.

Из Рисунка 2 следует, что при совместном разряде ионов никеля и хрома наблюдается торможение процесса разряда ионов никеля (Рисунок 2а) и ускорение разряда ионов хрома (Рисунок 2б).

Электрокаталитические эффекты при совместном разряде ионов могут быть проиллюстрированы также на примере системы никель–хром–углерод [32]. При совместном разряде ионов никеля и хрома из сульфатно-оксалатных растворов, как и в ранее рассмотренных случаях для сплавов на основе меди, наблюдалось ускорение процесса разряда ионов хрома и замедление скорости разряда ионов никеля по сравнению с их индивидуальным восстановлением [30, 31]. Исследование распределения элементов на начальных стадиях электроосаждения сплавов методом электронной оже-спектроскопии путем постепенного стравливания ионами аргона поверхности сплава до исходной поверхности катода позволило установить последовательность во времени выделения никеля, хрома и углерода. На Рисунке 3 представлен профиль распределения амплитуд оже-сигналов хрома, никеля и углерода на начальной стадии электроосаждения сплава. Электрод расположен справа.

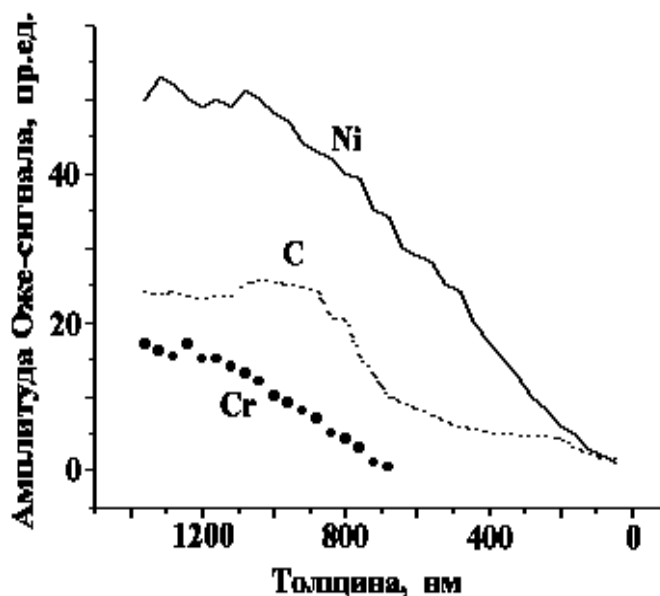


Рисунок 3. Профиль распределения амплитуд оже-сигналов хрома, никеля и углерода на начальной стадии электроосаждения сплава.

Первоначально начинал выделяться никель, катализирующий разряд ионов хрома, который, в свою очередь, катализировал восстановление оксалатов до элементарного углерода или карбидов. Поверхность никеля оказалась неактивной в отношении восстановления оксалатов до углерода: на электроде, покрытом только никелем, оксалат не восстанавливался, пока на электроде не появлялся хром. Аналогичная картина наблюдалась для процессов соосаждения хрома с железом или кобальтом. Содержание углерода возрастало с ростом плотности тока, причем оксалат восстанавливался на поверхности хрома до углерода в течение всего процесса осаждения сплава.

Электровосстановление ионов хрома на поверхности непрерывно обновляющихся слоев никеля создает условия для формирования периодических по химическому составу структур нанометрового диапазона. Методами оже-электронной спектроскопии и рентгенографии изучалось влияние условий электроосаждения сплавов на размер областей когерентного рассеяния и послойное распределение элементов в сплавах.

Примером электрокатализа является также соосаждение с металлами группы железа вольфрама, рения или молибдена – металлов, не выделяющихся на катоде из водных растворов [21–26, 33, 34]. В отсутствие металла-катализатора комплексные ионы вольфрама и молибдена восстанавливаются только до ионов промежуточной валентности. Однако вместе с ионами металлов группы железа они при катодном восстановлении образуют сплав, например, Ni–Mo. Никель или другой металл-катализатор может выделяться независимо от сплава, а W или Mo – только вместе с

никелем, железом или кобальтом через образование их промежуточного соединения, адсорбированного на поверхности катода.

Исследования свойств электроосажденных сплавов

Для сплавов характерно нарушение четкой периодичности построения кристаллической решетки, а также включение примесей. Поэтому сплавы имеют более высокое электросопротивление, чем индивидуальные металлы.

Аномально высокое электросопротивление покрытий наблюдалось, например, при соосаждении вольфрама с железом [21]. Электрическое сопротивление образцов составляло не менее 0,3 Мом/см и увеличивалось с увеличением плотности тока осаждения. Это значение соответствует сплавам с самым высоким удельным сопротивлением, что подтверждает вывод о сильном структурном разупорядочении, особенно при высокой плотности тока осаждения. В случае сплава никель–вольфрам было показано, что удельная электропроводность сплава зависит не только от его состава, но еще в большей степени от структуры. Действительно, при одинаковом составе сплава, полученном при различных плотностях тока (30% при 50 мА/см² и 31% при 130 мА/см²), значение удельной электропроводности отличалось почти в два раза.

В [18, 19] исследован состав и магнитные свойства (коэрцитивная сила H_C и намагниченность насыщения B_m) электроосажденных сплавов Fe–P и Co–P в зависимости от состава, кислотности и температуры растворов, а также от плотности тока при осаждении. Величина H_C для сплава Co–P при изменении содержания фосфора изменялась более чем в 1000 раз. При увеличении содержания P вплоть до 5% (по массе) имеет место увеличение H_C и снижение B_m , но при более высокой концентрации фосфора наблюдалось резкое уменьшение H_C . Первоначальное повышение коэрцитивной силы обусловлено уменьшением размера зерен и их отделением друг от друга прослойками неферромагнитных фосфорсодержащих соединений.

Рентгенографические и термографические исследования В.П. Моисеева показали, что осадки сплавов с содержанием фосфора 10–15 масс. % представляют собой однофазные метастабильные аморфные системы. При нагреве осадков сплавов на термограммах наблюдались три экзотермических пика, первый из которых (около 100°C) соответствует удалению растворенного водорода, а второй (200–250°C) – кристаллизации пересыщенного твердого раствора фосфора в матрице железа или кобальта. Третий пик относится к кристаллизации равновесного интерметаллида Fe₃P и, по-видимому, метастабильного соединения Co₂P. Термограммы показаны на Рисунке 4.

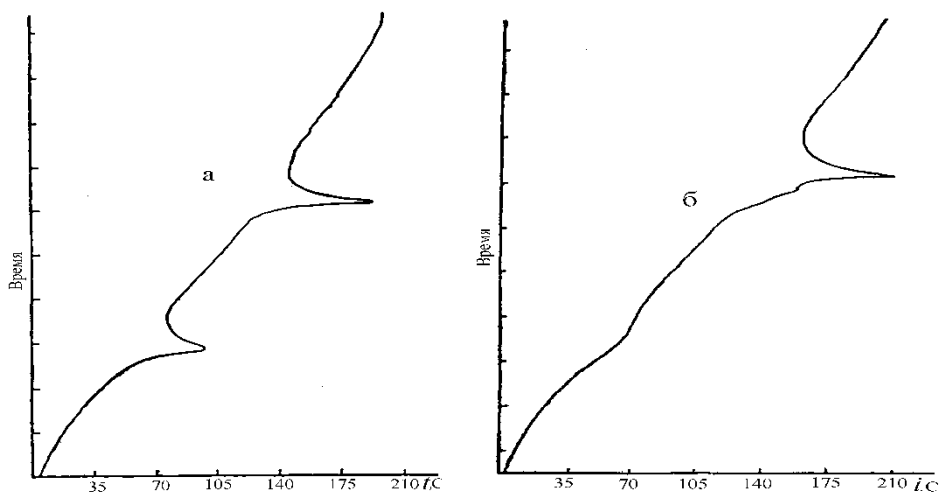


Рисунок 4. Термограммы сплавов медь–висмут. Содержание меди: (а) 64 и (б) 22 масс. %.

Возникновение anomalно низкой коэрцитивной силы при образовании аморфных систем в работах [18, 20] было объяснено отсутствием кристаллографической магнитной анизотропии и границ кристаллов, то есть факторов, в значительной степени определяющих величину коэрцитивной силы материалов. Это позволило получить важные для практики магнитно-мягкие материалы с высокой магнитной индукцией насыщения. Снижение коэрцитивной силы при аморфизации сплавов FeP и высокие значения намагниченности насыщения были позднее подтверждены в работах других групп исследователей, и, кроме того, было установлено, что использование импульсных токов снижает концентрационный предел по фосфору перехода сплавов из кристаллического в аморфное состояние, соответственно, перехода от высококоэрцитивного состояния к получению магнитно-мягких материалов. Ряд новых результатов в данной области опубликованы также в работах [41, 42].

При соосаждении металлов группы железа с W и Mo удалось варьировать величину коэрцитивной силы в пределах двух-трех порядков, изменяя содержание W от нескольких процентов до 20–25 ат. %, что соответствует переходу, как указано выше, от кристаллических пересыщенных твердых растворов (магнитно-жесткие покрытия) к аморфным системам с низкой коэрцитивной силой, что связано с внедрением водорода. Магнитные свойства таких сплавов существенно изменялись при отжиге. Температура Кюри сплавов составила около 720°C. Аморфные сплавы во время отжига кристаллизовались еще до достижения температуры Кюри. Замена W на Mo позволили получить более коррозионностойкие магнитно-жесткие покрытия.

Было показано, что однофазные сплавы обладают более высокой твердостью и меньшей пластичностью в сравнении с матрицей, на базе которой образован твердый раствор, поскольку включенные чужеродные атомы тормозят скольжение дислокаций по плотноупакованным плоскостям. Отличительной особенностью покрытий из

сплавов является также возникновение в них напряжений сжатия при распаде пересыщенных твердых растворов или метастабильных интерметаллидов. При этом увеличивается суммарный объем, занимаемый осадком, и возникают напряжения сжатия.

Повышение коррозионной стойкости покрытий часто достигается за счет легирования сплавов компонентами, вызывающими торможение катодной или анодной реакций, образование пассивирующих адсорбционных или фазовых пленок. Введение в состав сплавов активных катодов, например, Pd, Pt, Ru, некоторых карбидов (катодное модифицирование), способствует переходу систем в пассивную область. В работах [35–37] показано влияние примесей карбидов на потенциал перехода хромовых покрытий в пассивное состояние. Слои хрома из сульфатно-оксалатных растворов содержат значительное количество углерода в виде карбидов, образующихся при восстановлении оксалатов. У таких покрытий отсутствует область активного растворения: их бестоковый потенциал расположен в области пассивности и смещен в положительную сторону по сравнению с покрытиями из стандартной ванны хромирования. Повышенная коррозионная стойкость в данном случае скорее всего связана с присутствием карбида, играющего роль катодной присадки.

Особый интерес представляют исследования коррозионного поведения покрытий из сплавов аморфного строения; этими вопросами занимались в ЛСПС В.В. Бондарь и Ю.М. Полукаров, позднее Ю.Д. Гамбург [21]. Методы получения и составы двухкомпонентных некристаллических систем обобщены в работе [38]. С позиций электрохимической теории коррозии сплавы аморфного строения, как метастабильные системы, должны быть менее стойкими, так как имеют более высокий химический потенциал, однако некоторые покрытия из сплавов аморфного строения, например, Ni–P, Ni–B, Cu–Bi обладают повышенной коррозионной стойкостью. Электрохимическое поведение аморфной системы можно рассмотреть на примере модельной системы Cu–Bi [39]. Аморфные осадки этого сплава (30–35 масс. % Bi) при поляризации в растворах Na₂SO₄ и NaCl были менее активны, чем кристаллические сплавы, полученные термической обработкой при 200°C.

Более высокая стойкость аморфных сплавов Cu–Bi объяснена возникновением пассивных пленок гидроксидных соединений висмута и отсутствием кристаллических границ. В первый момент после погружения покрытий из сплавов Cu–Bi в раствор 0,1 н Na₂SO₄ наблюдался резкий скачок тока, связанный с селективным растворением меди и обогащением поверхности элементом-пассиватором висмутом, который и обеспечивал в дальнейшем снижение токов растворения покрытия. Таким образом, эта повышенная стойкость аморфных покрытий обусловлена высокой скоростью обогащения и равномерностью распределения элемента-пассиватора по поверхности покрытий, а также характером межатомной связи. В кристаллических двухфазных системах наличие кристаллов меди и границ зерен облегчает доступ раствора к корродирующему элементу (меди), приводит к локализации процесса на ее

поверхности, замедлению процесса обогащения поверхности сплава висмутом и, как следствие, препятствует созданию сплошных пассивирующих слоев. Аморфные сплавы Ni–P и Ni–C имеют более широкую область пассивности, чем покрытия из чистого никеля. Известно, что включения углерода существенно снижают токи растворения в области пассивности сплавов.

Причиной нарушения сплошности покрытий, приводящего к коррозии, является появление микротрещин как результат релаксации высоких внутренних напряжений растяжения в результате распада метастабильных гидридов хрома или никеля, приводящего к уменьшению общего объема осадка [37]. В противоположность этому, образование и распад пересыщенных твердых растворов в матрице электроположительного металла-катализатора сопровождается увеличением общего объема осадка, и, соответственно, возникновением напряжений сжатия или снижением напряжений растяжения. В таких случаях коррозионная стойкость системы резко снижается.

Применение ПАВ, влияние состава раствора на морфологию поверхности, структуру и состав осадков

В общем виде влияние ПАВ на константу скорости электрохимического процесса k_θ описывается уравнением Афанасьева–Дамаскина

$$\ln(k_\theta / k_0) = r \ln(1 - \theta),$$

где θ – степень заполнения поверхности адсорбированным ПАВ, r и s – множители порядка единицы, зависящие от взаимодействий адсорбата с поверхностью.

К.М. Горбуновой были сформулированы несколько возможных механизмов влияния ПАВ на электроосаждение. Это 1) изменение соотношения скоростей роста разных граней; 2) полное блокирование роста некоторых граней; 3) разряд через сплошную пленку (по М.А. Лошкареву); 4) образование коллоидных частиц (в частности, гидроксидов) в приэлектродном слое; 5) твердофазное восстановление электроактивных частиц.

Вопрос о роли ПАВ в формировании структуры покрытий был поднят в работах под руководством К.М. Горбуновой [42–44]. Эти исследования позволили затем сформулировать гипотезу об образовании осадков «неявнокристаллического типа»; это примерно то, что в настоящее время называют нанокристаллическими объектами.

Особое место занимают работы [45, 46], посвященные включению посторонних веществ (особенно веществ, содержащих серу – тиомочевину и ее производных, сульфо- и тиокислот и др.) в состав электролитических осадков. В этих исследованиях был получен значительный экспериментальный материал по соосаждению примесей совместно с никелем и цинком, причем результаты были совершенно правильно интерпретированы с точки зрения адсорбции (обычной в случае цинка и диссоциативной в случае никеля) ПАВ на поверхности растущих осадков. Развитые

представления были дополнены диффузионной картиной доставки примеси к поверхности электрода [47–49], и в целом это позволило нам сформулировать [50] принятую в настоящее время модель включения примесей в осадки, которая ныне широко используется при обсуждении влияния «посторонних» веществ, как органических, так и неорганических на процессы электроосаждения.

Уже в ранних работах А.Т. Ваграмяна (см. [51]) отмечались трудности, связанные с неопределенностью величины плотности тока во многих случаях электроосаждения металлов, а также высказывались соображения о роли соотношения между скоростью адсорбции ПАВ и скорости осаждения. Впоследствии стало ясно, что речь идет о скорости установления адсорбционного равновесия, с одной стороны, и о скорости диффузионной доставки ПАВ, с другой. Концепция адсорбционного перенапряжения полностью вписалась в современные представления о влиянии ПАВ на кинетику электроосаждения при низких и средних заполнениях. Одним из существенных результатов данного направления стало понимание того, что следует отличать ингибирование поверхности в результате адсорбции неконтролируемых загрязнений от направленного ингибирования специально вводимыми ПАВ. В связи с этим следует упомянуть значительный вклад, который в это направление внесли работы М.А. Жамагорцяц [52].

В конце шестидесятых годов путем контроля свойств и структуры осадков было показано, что довольно часто при повышении катодного потенциала происходит снижение количества загрязнений в осадках, связанное с понижением их поверхностной концентрации (заполнения). Одной из причин такого явления могла быть десорбция, связанная с удалением от потенциала нулевого заряда; Ю.М. Полукаров так и предполагал. Однако было установлено [53], что в действительности причиной снижения поверхностной концентрации захватываемой примеси оказалось достижение предельного потока захвата; поэтому повышение скорости выделения металла (при предельной скорости включения ПАВ в осадок) приводило к снижению заполнения поверхности ПАВ и в итоге к получению более чистого металла. Результатом этого направления исследований стало практическое получение высокочистых слоев меди, отличающихся высокой электропроводностью и нашедших важные области применения в современной технологии.

Тогда же было показано [54, 55], что условием соосаждения ПАВ является достаточно высокая величина теплоты адсорбции (не менее 60 кДж/моль), иначе время жизни адсорбированных молекул на поверхности слишком мало по сравнению с характерным временем осаждения монослоя осадка. В этом случае процесс электрокристаллизации не мешает установлению адсорбционного равновесия, процессы адсорбции–десорбции ПАВ протекают независимо от выделения металла, и адсорбат не включается в состав покрытия даже при высокой степени заполнения.

Можно упомянуть также еще один сравнительно недавний результат [56]. Применение добавок ПАВ является одним из часто используемых приемов,

позволяющих увеличить поляризуемость и, следовательно, повысить рассеивающую способность (РС) электролитов, столь важную для равномерности покрытий. В связи с этим было показано, что если действие добавки сводится к уменьшению плотности тока обмена, то РС не может быть повышена. Введение добавки может быть полезным в том случае, если в рабочем интервале концентраций имеется область, где увеличивается заполнение поверхности адсорбатом или происходит изменение природы разряжающихся частиц, и в результате уменьшается коэффициент переноса или на поляризационной кривой появляется перегиб типа «предельного тока». Кроме того, полезными с этой точки зрения могут быть ПАВ, позволяющие работать вблизи предельного диффузионного тока за счет подавления роста шероховатости поверхности или уменьшения дендритообразования.

Электроосаждение при нестационарных электрических режимах

Интерес к применению для электроосаждения металлов токов, отличных от постоянного, вызван широкими возможностями, которые при этом открываются для управления структурой и свойствами осадков, включая шероховатость поверхности, размер зерен, чистоту, твердость, а также возможности интенсификации процесса. Исследования в данном направлении были начаты в ИФХ в начале пятидесятых годов А.Т. Ваграмяном, А.А. Сутягиной и К.М. Горбуновой [57, 58]. Одним из первых практически важных результатов было выяснение того факта, что влияние переменной составляющей исчезает при частотах порядка сотен Гц и выше (позднее стало очевидно, что при высоких частотах ток расходуется в основном на перезарядку двойного слоя). Тогда же было установлено, что особенно значительно проявляется влияние нестационарного токового режима электролиза, если рабочий электрод периодически кратковременно оказывается при анодном потенциале. Для случая медных покрытий это было показано в [59].

В то время еще была распространена ошибочная точка зрения, что при наложении переменного тока (или реверсии тока) может при прочих равных условиях увеличиваться скорость осаждения. В ряде работ, выполненных в ИФХ в 60–80-е годы, было показано, что это не так. Тем не менее, интенсификация технологического процесса в случае нестационарных режимов возможна. Как мы теперь понимаем, в случае постоянного тока процесс выделения компактного металла необходимо вести при средней плотности тока не более 0,4 предельной диффузионной. В то же время при импульсном, реверсивном токе или наложении переменного тока можно значительно ближе подойти к предельному току, хотя его средняя величина и снижается по сравнению со стационарным случаем [60].

В ИФХ было изучено влияние наложения переменного тока и других нестационарных режимов электролиза (импульсные режимы, реверсия тока и др.) на осаждение многих металлов и сплавов.

В исследованиях, выполненных под руководством Ю.М. Полукарова [61, 62 и др.] особое внимание было уделено образованию ионов промежуточной степени окисления, в частности, однозарядной меди и их роли в общем ходе процесса выделения металла. Так, однозарядная медь способствует возрастанию скорости нуклеации и увеличивает устойчивость фронта роста осадка. В случае кадмия образование промежуточных частиц смещает равновесие диспропорционирования и способствует появлению коллоидных частиц кадмия. При этом наличие анодной составляющей периодического тока способствует увеличению концентрации интермедиатов. Изучены также особые формы роста, возникающие в условиях периодически меняющегося пересыщения (что связано с изменением соотношения скоростей роста разных граней). Исследованы изменения фазового строения сплавов (медь–свинец), соотношение скоростей выделения никеля и водорода при использовании периодического тока. Б.У. Аджиев и З.А. Соловьева показали [63], что в условиях периодических токов изменяются свойства осаждаемого хрома, что связано с изменением характера катодной пленки.

Ю.М. Полукаровым и сотрудниками был выполнен анализ многих данных о процессах электроосаждения в условиях протекания периодических токов, основанный на рассмотрении как приэлектродных концентраций ионов, так и протекания параллельных реакций, явлений пассивации, возникновения интермедиатов и т.д. Этот анализ показал, что наряду с очевидными колебаниями прикатодных концентраций, вторичные процессы могут играть не менее существенную роль при нестационарном электролизе, причем применение последнего позволяет в ряде случаев управлять преимущественной ориентацией кристаллов, влиять на их размер и форму, изменять количество примесей в осадках и соотношение компонентов в сплавах. Применение импульсных режимов сказывается и на возможностях применения ПАВ, так как в этом случае становится важной динамика сорбционных процессов, точнее, соотношение длительностей импульса тока и паузы, с одной стороны, и время установления адсорбционного равновесия – с другой.

В последнее время возрос интерес к возможностям электрохимического осаждения гальванопокрытий из многих чередующихся слоев двух металлов или сплавов различной толщины. Такие объекты можно получать, используя всего один электролит, благодаря применению импульсных или более сложных нестационарных режимов осаждения.

Получение мультислойных или модулированных по составу покрытий – одно из сравнительно новых направлений в гальванотехнике. Это направление началось с получения тонких мультислойных покрытий кобальт–медь для магнитной записи информации. Покрытия такого типа, полученные на основе железа или цинка с включениями никеля и кобальта, одновременно могут быть и коррозионностойкими, и иметь некоторые другие преимущества. К настоящему времени получены

мультислоиные осадки многих типов, например, медь–никель, медь–кобальт, серебро–палладий. Широкое развитие данное направление получило после открытия так называемого гигантского магнитосопротивления в металлических пленках с чередующимися ферромагнитными и неферромагнитными слоями.

Мультислоиные покрытия получают как в гальваностатических, так и в потенциостатических режимах [64]. Механизмы совместного разряда ионов в этих случаях исследуют с применением стандартных электрохимических методов, в частности, импедансной спектроскопии и ВДЭ. При этом следует принимать меры для обеспечения равномерного распределения тока и потенциала по всей растущей поверхности. При осаждении сплавов модулируемого по толщине состава обычно пользуются двухимпульсными режимами, причем выделение более положительного компонента происходит главным образом при импульсе с низкой плотностью тока, а отрицательного – при импульсе с высокой плотностью тока. Используются и более сложные режимы.

При выборе систем для получения многослойных пленок обычно ориентируются на разность равновесных потенциалов компонентов, образующих сплав и соотношение парциальных токов их выделения. Однако фактический состав сплавов и толщины слоев затруднительно определить, исходя только из соотношения величин предельного тока и тока второго импульса, а также ΔE_{AB} .

Если вслед за первым гальваностатическим импульсом подать следующий с более высокой плотностью тока i_2 (как правило, превышающей предельный ток A), то на этом втором импульсе будет выделяться сплав, причем состав сплава будет определяться совокупностью нескольких факторов и может в течение импульса изменяться. Однако четкие границы между слоями разных металлов в мультислоиных покрытиях нередко отсутствуют.

Одним из наиболее интересных объектов такого рода являются покрытия, состоящие из чередующихся слоев немагнитного и магнитного металла, а конкретно медь–кобальт [65]. В данной работе выполнены исследования структуры и измерения механических напряжений. Осаждение выполнялось при плотности тока по меди $2,0 \text{ mA/cm}^2$, по кобальту – 150 mA/cm^2 , и притом кобальт осаждали в импульсном режиме (0,1 с импульс, 1 с – пауза).

Образцы для измерений внутренних макронапряжений получали на поверхности медной пластины (полоски) толщиной 0,05 мм и шириной 5 мм. Общая толщина образцов, не считая никелевой (или во втором случае медной) подложки, составляла от 5 до 10 мкм при самых разнообразных соотношениях толщин слоев двух металлов.

Прецизионные измерения показали, что период кристаллической решетки меди во всех случаях был снижен по сравнению с табличной величиной и составлял от 0,3609 до 0,3610 нм при стандарте 0,36145 нм. Такие осадки представляли собой твердый раствор замещения кобальта в меди с содержанием кобальта около 8 ат. %. Согласно равновесной диаграмме состояния данной системы, растворимость кобальта

в меди даже при температуре 500°C составляет 0,13 ат. %, достигая 5% лишь при температурах выше 1000°C. Таким образом, полученный нами раствор является сильно пересыщенным, что вообще характерно для электрохимически полученных сплавов. Слои кобальта состояли практически целиком из кубической фазы с мелкими зернами. Период кристаллической решетки составлял 0,3545 нм, что соответствует чистому кобальту.

При осаждении кобальта регистрировались высокие внутренние напряжения сжатия, причем имели место постэлектролизные процессы. Медь же имела низкие напряжения. По окончании осаждения кобальта напряжения продолжали возрастать, хотя и незначительно, во время паузы. Если вместо паузы производится осаждение меди, то в некоторых случаях все эти процессы затормаживались. В очень тонких слоях макронапряжения сжатия в кобальте переходили в напряжения растяжения. Стабилизация величины напряжений наблюдалась при толщине около 0,4 мкм.

Сходные результаты были получены при изучении мультислойных систем медь–олово и медь–никель. Особенностью системы медь–олово является образование в ней интерметаллических соединений, а системы медь–никель – получение практически чистых компонентов в соответствующих слоях. В последнем случае в присутствии добавок органических веществ получены мелкозернистые осадки с размером зерен как меди, так и никеля около 10 нм.

Для исследования структуры мультислойных покрытий, как стало очевидно в ходе данных работ, предпочтительны рентгеноструктурные методы и в особенности методы, связанные с дифракцией электронов. Просвечивающая электронная микроскопия менее удобна вследствие растрескивания образцов. Методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также оже-спектроскопии позволяют определять толщину и элементный состав очень тонких слоев путем постепенного травливания пучком ионов аргона в камере спектрометра. Элементный состав и распределение компонентов по толщине более толстых слоев изучают методом сканирующей электронной или оже-микроскопии поперечных шлифов. Кроме того, полезными оказываются измерения электросопротивления покрытий и механических напряжений в них.

Заключение

Итак, выполненные в ИФХ АН исследования процессов выделения сплавов, осаждения различных металлов в присутствии поверхностно-активных веществ и при разнообразных электрических режимах позволили поднять на более высокий уровень как понимание механизма и кинетики указанных процессов, так и их практическое использование. Современные технологические процессы в гальванотехнике в немалой степени опираются на результаты этих исследований.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. К.М. Горбунова и Ю.М. Полукаров, Электроосаждение сплавов, *Итоги науки и техники. Электрохимия*, 1966, вып. 1, с. 59–113.
2. Ю.М. Полукаров и В.В. Гринина, Некоторые вопросы теории электроосаждения сплавов, *Электрохимия*, 1968, **1**, № 3, 350–353.
3. Ю.М. Полукаров и В.В. Гринина, Некоторые вопросы теории электроосаждения сплавов, *Электрохимия*, 1968, **1**, № 4, 433–438.
4. К.М. Горбунова и Ю.М. Полукаров, Электrokристаллизация сплавов, в сборн. *Электролитическое осаждение сплавов*, Машгиз, Москва, 1961, 31–56.
5. Ю.М. Полукаров, К.М. Горбунова и В.В. Бондарь, Некоторые вопросы теории электроосаждения сплавов, *Журнал физической химии*, 1962, **36**, № 9, 1870–1876.
6. А.А. Едигарян, Г.Е. Горюнов, Е.Н. Лубнин и Ю.М. Полукаров, Распределение компонентов в бинарных сплавах никель–хром, электроосажденных из сульфатно-оксалатных растворов, *Электрохимия*, 2004, **40**, № 12, 1481–1486.
7. А.А. Едигарян, Е.Н. Лубнин и Ю.М. Полукаров, Кинетика совместного разряда ионов никеля и хрома из оксалатно-сульфатных растворов с образованием сплава, *Защита металлов*, 2000, **36**, № 6, 565–569.
8. Ю.М. Полукаров и В.В. Гринина, в кн. *Применение электрохимических покрытий сплавами и композиционными материалами в промышленности: Материалы семинара*, Изд-во МДНТП, Москва, 1982, 50.
9. Ю.М. Полукаров и В.В. Гринина, Влияние синусоидального изменения потенциала на химический состав и фазовое строение сплавов медь–свинец, *Электрохимия*, 1982, **18**, № 5, 618–623.
10. Ю.М. Полукаров, К.М. Горбунова и В.В. Бондарь, Некоторые вопросы теории электроосаждения сплавов. VII. Исследование фазового строения сплавов медь–висмут в зависимости от электрохимических условий их получения, *Журнал физической химии*, 1962, **36**, 1661–1666.
11. Ю.М. Полукаров и В.В. Гринина, Влияние синусоидального изменения потенциала на химический состав и фазовое строение сплавов медь–свинец, *Электрохимия*, 1982, **18**, № 5, 618–623.
12. Ю.М. Полукаров и В.В. Гринина, Некоторые проблемы теории электроосаждения сплавов. X. Фазовые структуры электролитических медно-свинцовых сплавов, полученных из комплексных электролитов, *Электрохимия*, 1965, **1**, № 1, 31–35.
13. Ю.М. Полукаров и В.В. Гринина, Некоторые вопросы теории электроосаждения сплавов, *Электрохимия*, 1968, **1**, № 2, 212–217.

14. Ю.М. Полукаров и К.М. Горбунова, Некоторые вопросы электроосаждения сплавов, *Журнал физической химии*, 1958, **32**, № 4, 762–767.
15. В.В. Бондарь, Влияние условий электроосаждения на состав и магнитные свойства сплавов кобальт–фосфор, *Электрохимия*, 1969, **5**, 1242–1243.
16. В.В. Бондарь и Ю.М. Полукаров, Состав и магнитные свойства электроосажденных сплавов железо–фосфор *Электрохимия*, 1968, **4**, № 12, 1511–1513.
17. Ю.М. Полукаров, Л.Н. Расторгуев и И.Г. Шевкун, Исследование магнитных свойств и строения электролитических осадков сплава кобальт–вольфрам, *Журнал физической химии*, 1962, **36**, № 6, 1299–1305.
18. В.В. Бондарь, М.М. Мельникова и Ю.М. Полукаров, Зависимость магнитных свойств и строения электролитических сплавов кобальт–фосфор от pH электролита, *Защита металлов*, 1968, **4**, № 3, 341–342.
19. В.В. Бондарь и Ю.М. Полукаров, Состав и магнитные свойства электроосажденных сплавов железо–фосфор, *Электрохимия*, 1968, **4**, № 12, 1511–1513.
20. В.В. Бондарь, К.М. Горбунова и Ю.М. Полукаров, *Физика металлов и металловедение*, 1968, **26**, № 3, 568.
21. Ю.Д. Гамбург, Е.Н. Захаров и Г.Е. Горюнов, Электрохимическое осаждение, структура и свойства сплава железо–вольфрам, *Электрохимия*, 2001, **37**, № 7, 789–793.
22. Е.Н. Захаров и Ю.Д. Гамбург, Некоторые закономерности осаждения сплава железо–вольфрам из цитратно-аммиакатных растворов, *Электрохимия*, 2005, **41**, № 8, 1001–1004.
23. Ю.Д. Гамбург и Е.Н. Захаров, Электроосаждение тройных сплавов Fe–W–H, *Электронная обработка материалов*, 2018, **54**, № 6, 1–8. doi: [10.5281/zenodo.1968647](https://doi.org/10.5281/zenodo.1968647)
24. В.В. Жуликов и Ю.Д. Гамбург, Электроосаждение рения и его сплавов, *Электрохимия*, 2016, **52**, № 9, 951–962. doi: [10.7868/S0424857016090103](https://doi.org/10.7868/S0424857016090103)
25. Ю.Д. Гамбург, В.В. Жуликов и Б.Ф. Ляхов, Электроосаждение, свойства и состав сплавов рений–никель, *Электрохимия*, 2016, **52**, № 1, 90–94. doi: [10.7868/S0424857015120051](https://doi.org/10.7868/S0424857015120051)
26. Ю.Д. Гамбург, Деполяризация при электрохимическом выделении отрицательного компонента сплава эвтектического типа, *Электрохимия*, 2024, **60**, № 2, 154–158. doi: [10.31857/S0424857024020054](https://doi.org/10.31857/S0424857024020054)
27. Ю.Д. Гамбург, Роль электрохимических факторов и адсорбции примесей в формировании субструктуры электролитических осадков, Дисс. ... докт. хим. наук: 02.00.05, Москва: Институт физической химии АН СССР, 1982, 330 с.
28. Ю.М. Полукаров и В.В. Гринина, *Итоги науки и техники. Электрохимия*, 1985, **22**, 3.

-
29. Ю.Д. Гамбург, Электrokристаллизация твердых растворов: компьютерное моделирование, *Электрохимия*, 1994, **30**, № 2, 266–268.
 30. A.A. Edigaryan and Yu.M. Polukarov, Electrodeposition of Cr–Fe alloys from sulfate baths, *Protection of Metals*, 1999, **35**, no. 4, 319–321.
 31. А.А. Едигарян, Е.Н. Лубнин и Ю.М. Полукаров, Кинетика совместного разряда ионов никеля и хрома из оксалатно-сульфатных растворов с образованием сплава, *Защита металлов*, 2000, **36**, № 6, 565–569.
 32. А.А. Едигарян, Г.Е. Горюнов, Е.Н. Лубнин и Ю.М. Полукаров, Распределение компонентов в бинарных сплавах никель–хром, электроосажденных из сульфатно-оксалатных растворов, *Электрохимия*, 2004, **40**, № 12, 1481–1486.
 33. Ю.Д. Гамбург, *Гальванические покрытия. Справочник по применению*, Техносфера, Москва, 2006, 216 с.
 34. Е.Н. Захаров, Ю.Д. Гамбург, Г.Е. Горюнов и Б.Ф. Ляхов, Влияние катионов щелочных металлов и аммония на процесс осаждения и структуру сплавов железо–вольфрам, *Электрохимия*, 2006, **42**, № 8, 993–998.
 35. A.A. Edigaryan, V.A. Safonov, E.N. Lubnin, L.N. Vykhodtseva, G.E. Chusova and Yu.M. Polukarov, Properties and preparation of amorphous chromium carbide electroplates, *Electrochim. Acta*, 2002, **47**, no. 17, 2775–2786. doi: [10.1016/S0013-4686\(02\)00163-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00163-9)
 36. А.А. Едигарян, Е.Н. Лубнин и Ю.М. Полукаров, Электроосаждение многослойных пленочных структур никель–хром из сульфатно-оксалатных электролитов, *Электрохимия*, 2001, **37**, № 7, 833–837.
 37. В.А. Сафонов, Л.Н. Выходцева, А.А. Едигарян, А.Д. Алиев, Е.Б. Молодкина, А.И. Данилов, Е.Н. Лубнин и Ю.М. Полукаров, Коррозионно-электрохимическое поведение осадков хрома, полученных из сернокислых растворов с добавкой оксалатов, *Электрохимия*, 2001, **37**, № 2, 148–156.
 38. В.В. Бондарь, Б.Р. Горобец и У. Рашке, Некристаллические двухкомпонентные системы, *Итоги науки и техники. Электрохимия*, 1983, **2**, 15.
 39. Ю.М. Полукаров и В.В. Гринина, Электрохимическое поведение сплавов аморфного строения, *Защита металлов*, 1975, **11**, № 3, 304–306.
 40. Ю.М. Полукаров и В.В. Бондарь, Зависимость строения поверхности электролитических осадков сплавов от их фазового состава, *Доклады Академии наук СССР*, 1958, **123**, № 4, 720–721.
 41. N.E. Alekseevskii, V.V. Bondar' and Yu.M. Polukarov, The superconductivity of electrolytically deposited copper-bismuth and alloys, *J. Exp. Theor. Phys.*, 1960, **11**, no. 1, 213–214.
 42. K.M. Gorbunova, in *Proceedings of the 9th Meeting of CITCE*, Butterworths Scientific Publications, London, 1959, 404.

43. К.М. Горбунова, К.П. Лебедева, Влияние поверхностноактивных вещества на форму кристаллов и текстуру осадков цинка, *Журнал физической химии*, 1959, **33**, 669–676.
44. К.М. Горбунова и А.А. Сутягина, О механизме влияния переменного тока на строение осадков меди, *Журнал физической химии*, 1955, **29**, № 7, 542–546.
45. К.М. Горбунова и А.А. Сутягина, Исследование процесса электрокристаллизации некоторых металлов в присутствии добавок поверхностно-активных веществ, содержащих серу, *Журнал физической химии*, 1961, **35**, № 6, 1769–1773.
46. К.М. Горбунова и А.А. Сутягина, Исследование процесса электрокристаллизации некоторых металлов в присутствии поверхностно-активных добавок, содержащих серу, *Журнал физической химии*, 1961, **35**, № 11, 2514–2523.
47. С.С. Кругликов и Ю.Д. Гамбург, О кинетике электроосаждения металлов в присутствии некоторых ингибиторов, *Труды МХТИ им. Д.И.Менделеева*, 1967, **54**, 180–183.
48. S.S. Kruglikov, Yu.D. Gamburg and N.T. Kudryavtsev, *Electrochim. Acta*, The relationship between inhibition of electrodeposition and incorporation of the inhibitor into the deposit, 1967, **12**, no. 8, 1129–1133. doi: [10.1016/0013-4686\(67\)80108-7](https://doi.org/10.1016/0013-4686(67)80108-7)
49. Ю.Д. Гамбург, *Исследование кинетики электроосаждения меди и дефектов кристаллической структуры осадков*, Дисс. ... канд. хим. наук: 05.17.03, Москва: МХТИ им. Д.И.Менделеева, 1967, 122 с.
50. Ю.Д. Гамбург, Соосаждение неметаллических примесей при электрокристаллизации, *Итоги науки и техники. Электрохимия*, 1971, **7**, 114–149.
51. А.Т. Ваграмян и З.А. Соловьева, *Методы исследования электроосаждения металлов*, Изд-во АН СССР, Москва, 1960, 446 с.
52. А.Т. Ваграмян и М.А. Жамагорцяц, *Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция*, Наука, Москва, 1969, 198 с.
53. Ю.Д. Гамбург, Структура и свойства меди, осажденной из серноокислого электролита в присутствии орто-фенантролина, *Электрохимия*, 1978, **14**, № 12, 1865–1869.
54. Ю.Д. Гамбург, Распределение чужеродных частиц по времени жизни в адсорбированном состоянии и их соосаждение при электрокристаллизации, *Электрохимия*, 1980, **16**, № 1, 84–86.
55. Yu.D. Gamburg, New ideas and results in electrochemical crystallization and deposition of metals, in *Metal Electrodeposition*, Nova Science Publishers, New York, 2005, 42 p.
56. Ю.Д. Гамбург, *Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов*, Янус-К, Москва, 1997, 384 с.
57. А.Т. Ваграмян, *Электроосаждение металлов*, Наука, Москва, 1950, 200 с.
58. К.М. Горбунова, А.А. Сутягина, К.П. Лебедева и Ю.М. Полукаров, *Труды Совещания по вопросам влияния поверхностно-активных веществ на электроосаждение металлов*, ГИПНЛ, Лит. ССР, Вильнюс, 1957, 49 с.

-
59. Р.Ю. Бек, Ю.Д. Гамбург и Н.Т. Кудрявцев, Электроосаждение блестящей меди при наложении переменного тока на постоянный, *Журн. физ. химии*, 1962, **36**, № 10, 2244–2246.
 60. Ю.Д. Гамбург, Нестационарные процессы электрокристаллизации, *Электрохимическая размерная обработка материалов*, 2003, **39**, № 1, 4–14.
 61. Ю.М. Полукаров, В.В. Гринина и С.Б. Антонян, Электроосаждение никеля в условиях совместного действия переменного и постоянного токов, *Электрохимия*, 1980, **16**, № 3, 423–426.
 62. Ю.М. Полукаров, В.В. Гринина и С.Б. Антонян, Влияние периодически изменяемого пересыщения на процесс электрокристаллизации меди из сернокислого раствора, *Электрохимия*, 1980, **16**, № 3, 427–430.
 63. Б.У. Аджиев и З.А. Соловьева, в сб. *Структура и механические свойства электролитических покрытий*, Тольятти, 1979, 122–126
 64. Ю.Д. Гамбург, Электрохимическое осаждение сплавов с модулированным по толщине составом. Обзор проблемы, *Электрохимия*, 2001, **37**, 686–692.
 65. Ю.Д. Гамбург, Первоначальное накопление адатомов как причина задержки нуклеации в начальный период электроосаждения, *Тезисы докладов III междунар. конф. памяти чл.-корр. РАН Ю.М. Полукарова*, Москва, 26–27 ноября 2024 г., 30.

The history of the development of corrosion research of metals in the Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Science. Electroplating with alloys, the use of surfactants and non-stationary modes in electroplating

Yu.D. Gamburg

¹A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, 31-4, Leninsky prospect, 119071 Moscow, Russia

E-mail: gamb@list.ru

Abstract

The researches carried out at the Institute of Physical Chemistry of the Academy of Sciences for more than 50 years in the field of electrodeposition of alloys, the use of surfactants in the production of electroplating coatings and the phenomena of passivity during electrodeposition, as well as work on the application of non-stationary electrolysis in electroplating is reviewed.

Keywords: *alloys, electrodeposition, surfactants, nonstationary electrolysis.*