



doi:10.31615/j.corros.prot.2023.109.3-5

Контактное осаждение меди из раствора CuCl в эталайне

В.Л. Филиппов^{1✉}, А.В. Руднев¹

¹Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН),
РФ, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

e-mail: vadim.filippov.97@gmail.com

Аннотация. Контактное осаждение рыхлых слоев меди из водных сульфатных растворов не позволяет напрямую гальванически покрывать медью изделия из более электроотрицательных, чем медь, металлов и сплавов (например, железо и стали), поскольку препятствует хорошей адгезии покрытия к изделию. Эффективным решением данной проблемы является связывание ионов меди в растворе электролита в прочный комплекс. Катодное восстановление такого комплекса будет происходить при потенциалах более отрицательных по сравнению с гидратированными ионами меди, что снизит электродвижущую силу процесса контактного осаждения. Известно, что в глубоких эвтектических растворителях на основе холинхлорида ионы меди образуют хлорид-ные комплексы. В данной работе впервые исследовано контактное осаждение меди на железных и стальных подложках в растворе меди(I) в глубоком эвтектическом растворителе – эталайне. Осадки охарактеризованы методами атомно-силовой и электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Установлено, что контактное осаждение меди из раствора CuCl в эталайне имеет место, однако скорость данного процесса невелика и сильно зависит от материала подложки (железо, сталь У8, сталь 20). Кроме того, показано, что контактное осаждение в растворе на основе эталайна не оказывает заметного влияния на морфологию и адгезию гальванического медного покрытия к подложке.

Ключевые слова: глубокий эвтектический растворитель, эталайн, контактное осаждение, меднение, электроосаждение.

Для цитирования: Филиппов В. Л., Руднев А. В. Контактное осаждение меди из раствора CuCl в эталайне // Практика противокоррозионной защиты. – 2023. – Т. 28, № 3. – С. 48-57. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.109.3-4

Статья получена 30.06.2023, опубликована 01.09.2023.

Copper deposition via galvanic replacement in a CuCl solution in ethaline

V.L. Filippov^{1✉}, A.V. Rudnev¹

¹A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS,
bld. 4, 31, Leninskiy pr., Moscow, 119071, Russian Federation

e-mail: vadim.filippov.97@gmail.com

Abstract. Copper deposition via galvanic replacement from aqueous sulfate electrolytes does not allow direct copper electroplating on metals and alloys more electronegative than copper (for example, iron and steel), since it prevents good adhesion of the coating to the matrix. An effective solution to this problem is the binding of copper ions in an electrolyte solution into stable complexes. The cathodic reduction of such complexes occurs at potentials more negative as compared to hydrated copper ions, which reduces the electromotive force of the galvanic replacement process. It is known that copper ions form chloride complexes in deep eutectic solvents based on choline chloride. In this work, for the first time, the contact deposition of copper on iron and steel substrates is investigated in a copper(I)-containing solution in the deep eutectic solvent – ethaline. Deposits are characterized by atomic force and electron microscopies and energy-dispersive X-ray spectroscopy. It has been established that copper deposition via galvanic replacement in a CuCl-containing ethaline takes place, however, the rate of this process is low and strongly depends on the substrate material (iron, grade-U8 steel, grade-20 steel). Furthermore, we show that galvanic replacement in the ethaline-based solution does not have any noticeable effect on morphology of the galvanic copper coating and its adhesion to the substrate.

Keywords: deep eutectic solvents, ethaline, galvanic replacement, copper plating, electrodeposition.

For citation: Filippov, V. L., Rudnev, A. V. (2023) Copper deposition via galvanic replacement in a CuCl solution in ethaline. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 28(3), 48-57. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.109.3-4

Received June 30, 2023. Published September 01, 2023.

Введение

Процесс электрохимического меднения широко используется в различных отраслях промышленности. Однако в водных сульфатных электролитах меднения на более электроотрицательных, чем медь, подложках (например, на железе и сталях) наблюдается вредное явление контактного осаждения рыхлых слоев меди, препятствующих хорошему сцеплению покрытия с подложкой [1]. Для подавления этого явления используют цианидные или пирофосфатные электролиты, в которых ионы меди связаны в прочные комплексные соединения [1, 2]. Катодное восстановление этих комплексов имеет место при более отрицательных потенциалах по сравнению с гидратированными ионами меди, поскольку равновесный потенциал осаждения смещается в отрицательном направлении, а перенапряжение и поляризуемость повышаются [1]. Однако цианидные электролиты крайне токсичны и имеют высокую стоимость, а пирофосфатные – сложны в приготовлении и эксплуатации и для подавления контактного осаждения требуют введения специальных добавок [1, 2]. Последовательное меднение подложек в цианистых, а затем в сульфатных растворах удешевляет, но и усложняет процесс.

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) – это новый класс ионных органических растворителей, которые состоят из эвтектической смеси компонентов, способных образовывать друг с другом водородные связи (доноров и акцепторов водородных связей) [3]. Водородные связи снижают температуру плавления смеси, в результате чего жидкие растворы образуются даже из изначально твердых компонентов. ГЭР проявляют основные достоинства ионных жидкостей и при этом, как правило, биоразлагаемы, легки в приготовлении и имеют относительно низкую стоимость [3]. Благодаря широкому спектру полезных свойств, таких как широкое электрохимическое окно, высокая растворимость солей металлов, низкая летучесть и относительно высокая электропроводность, они являются перспективными средами для электроосаждения металлов и сплавов [4]. Поскольку ионы металлов образуют с компонентами ГЭР комплексные соединения [5], потенциалы

их восстановления будут отличаться от потенциалов, наблюдаемых в водных некомплексных электролитах. Например, в работе [6] авторы контактно получали тонкие структурированные пленки никеля ($E^0 = -0,257$ В, с.в.э.) на медных подложках ($E^0 = 0,34$ В, с.в.э.) в эталайне (ГЭР, состоящем из смеси холинхлорида и этиленгликоля с молярным соотношением компонентов 1:2 соответственно), что невозможно в водных средах без восстанавливающих агентов. Однако исследования по контактному восстановлению металлов в ГЭР в литературе представлены крайне мало.

В данной работе впервые исследовано контактное осаждение меди на железе, стали У8 и стали 20 из эталайна. Поскольку в эталайне растворение хлорида Cu(I) происходит с образованием прочных хлоридных комплексов [7, 8], контактное осаждение меди на железе и стали может быть затруднено. Целью работы являлось исследование контактного восстановления меди в эталайне, характеристика образованных при этом осадков и их сравнение с осадками, полученными электрохимическим восстановлением.

Экспериментальная часть

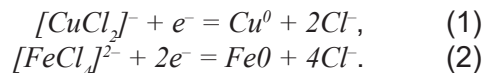
В экспериментах использовали безводные соли CuCl (Alfa Aesar, 99,999%) и FeCl_2 (Alfa Aesar, 99,5%), а также холинхлорид (Alfa Aesar, $\geq 98\%$) и этиленгликоль (Sigma Aldrich, $\geq 99\%$). Э талайн готовили смешением высушенного при ~ 100 °С холинхлорида с этиленгликолем до образования бесцветной гомогенной жидкости, а затем сушили при помощи молекулярных сит с порами размером 3 Å (Alfa Aesar). Сита предварительно промывали этанолом (absolute EMSURE® ACS, Sigma Aldrich) и водой Milli-Q (сопротивление ≥ 18 МОм·см) и активировали при ~ 200 °С в течение не менее 48 часов. Концентрация остаточной воды, определенная титрованием по Карлу Фишеру (917 Ti-Touch, Metrohm, Швейцария), в эталайне после сушки молекулярными ситами не превышала 100 ppm. Растворы CuCl и FeCl_2 готовили в перчаточном боксе в атмосфере аргона. Все электрохимические измерения, а также осаждение осадков проводили в специальной герметичной трехэлектродной ячейке с платиновым

вспомогательным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения. Перед экспериментом раствор не менее 20 минут продували аргоном (99,998%), во время эксперимента аргон продували над поверхностью раствора. Подложки полировали суспензиями оксида алюминия двух размеров (1 и 0,05 мкм), промывали в ультразвуковой ванне водой Milli-Q и сушили в потоке аргона. Золотые электроды (фольга толщиной 0,25 мм) дополнительно выдерживали две минуты в смеси H_2SO_4 и H_2O_2 (3:1), промывали водой Milli-Q и отжигали в пламени бутановой горелки. Осадки меди получали потенциостатически в течение 10 минут, промывали этиленгликолем (>99,8% ГОСТ 19710-83) и этанолом (absolute EMSURE® ACS, Sigma Aldrich), сушили в потоке аргона и помещали в перчаточный бокс до дальнейших исследований. Контактные осадки меди получали погружением железных (99,5%, Sigma Aldrich) или стальных (сталь 20, сталь У8) образцов (фольга или пластины) в раствор эталайна, содержащий 0,3 M CuCl, при комнатной температуре. Затем образцы промывали водой Milli-Q, сушили в потоке аргона и помещали в перчаточный бокс на хранение. Осадки меди характеризовали методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver Pro (НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме. Обработку изображений АСМ проводили с помощью программы WSxM [9]. АСМ-анализ выполняли как минимум для трех различных участков на поверхности электрода. В статье приведены АСМ-изображения, типичные для соответствующего образца. Морфологию осадков также характеризовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а элементный состав определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) на электронном микроскопе (РЭМ) JSMU3, оборудованном анализатором WINEDS (Германия). Элементный состав подложек определяли при помощи оптико-эмиссионной спектрометрии (ОЭС) на спектрометре СПАС-05 (Россия).

Результаты и их обсуждение

На *рис. 1* представлены циклические вольтамперограммы (ЦВА) на золотом

электроде в растворах эталайна, содержащих 0,3 M CuCl (сплошная кривая) и 0,3 M FeCl₂ (пунктирная кривая). На вольтамперограмме, измеренной в первом растворе, наблюдаются два четких пика, соответствующих прямой и обратной реакции (1). На второй вольтамперограмме также наблюдается два пика, соответствующих прямой и обратной реакции (2), однако осаждение железа перекрывается с катодным разложением эталайна:



Приняв, что равновесные потенциалы соответствующих реакций близки к потенциалам начала растворения осадков (обозначены как E_{np} на *рис. 1*), можно рассчитать электродвижущую силу (ЭДС) реакции контактного осаждения меди на железе как разность между равновесными потенциалами $E^0(Cu^I/Cu^0)$ (-0,42 В) и $E^0(Fe^{II}/Fe^0)$ (-0,72 В), которая составит ~0,30 В. Следовательно, процесс контактного осаждения меди на железе в эталайне термодинамически возможен. При этом ЭДС значительно ниже по сравнению с ЭДС в водных растворах, где она составляет 0,96 В (рассчитано из справочных данных [10]).

Чтобы проверить протекание процесса контактного осаждения меди, в эталайн, содержащий 0,3 M CuCl, были на время погружены образцы из чистого железа, стали У8 и стали 20. Далее образцы характеризовали с помощью АСМ (*рис. 2-4*). Поскольку подложки из Fe и сталей подготавливали одинаковым образом (механическая полировка частицами Al_2O_3 размером 50 нм на последней стадии предобработки), морфология их поверхности также была схожа между собой (см., например, *рис. 2а, б, 3а*). После полировки поверхность относительно гладкая, с характерными царапинами; наибольшая высота профиля на площади 2×2 мкм², как правило, не превышала 7 нм (*рис. 2с и 3а*). Визуальный осмотр и АСМ-анализ не выявили наличия медных осадков на стали У8 даже через 24 ч после погружения в раствор с 0,3 M CuCl. Так, при сравнении АСМ-изображений стали У8 до и после выдержки в течение 24 ч в растворе не наблюдается

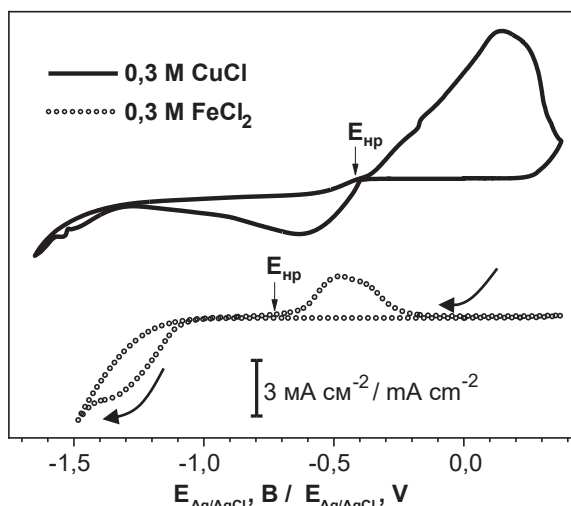


Рис. 1. ЦВА на Au электроде в эталейне, содержащем $0,3\text{ M CuCl}$ (сплошная кривая) и $0,3\text{ M FeCl}_2$ (пунктирная кривая). Скорость развертки потенциала 10 мВ/с

Fig. 1. CVs on a Au electrode containing $0,3\text{ M CuCl}$ (solid curve) and $0,3\text{ M FeCl}_2$ (dotted curve). Potential sweep rate is 10 мВ/с

существенных отличий в морфологии, которые могли бы указывать на контактное осаждение меди (рис. 2), и максимальная высота профиля на площади $2 \times 2\text{ мкм}^2$ также не превышала нескольких нм (рис. 2f). На гранях образца из железной фольги после выдержки визуально наблюдались небольшие зоны, покрытые медным осадком, однако АСМ-анализ не выявил изменений морфологии поверхности в плоскости образца. Можно сделать вывод, что контактное осаждение меди на железе замедлено и протекает преимущественно в отдельных, энергетически выгодных местах. Значительное количество хорошо сцепленного с поверхностью осадка меди формировалось на образцах из стали 20 при выдержке в $CuCl$ -содержащем растворе (рис. 3). После выдержки в течение 24 ч образец из стали 20 приобретал розоватый цвет. Вывод о хорошем сцеплении с подложкой сделан на основе того, что удалить осадок механически можно было только длительной полировкой. На

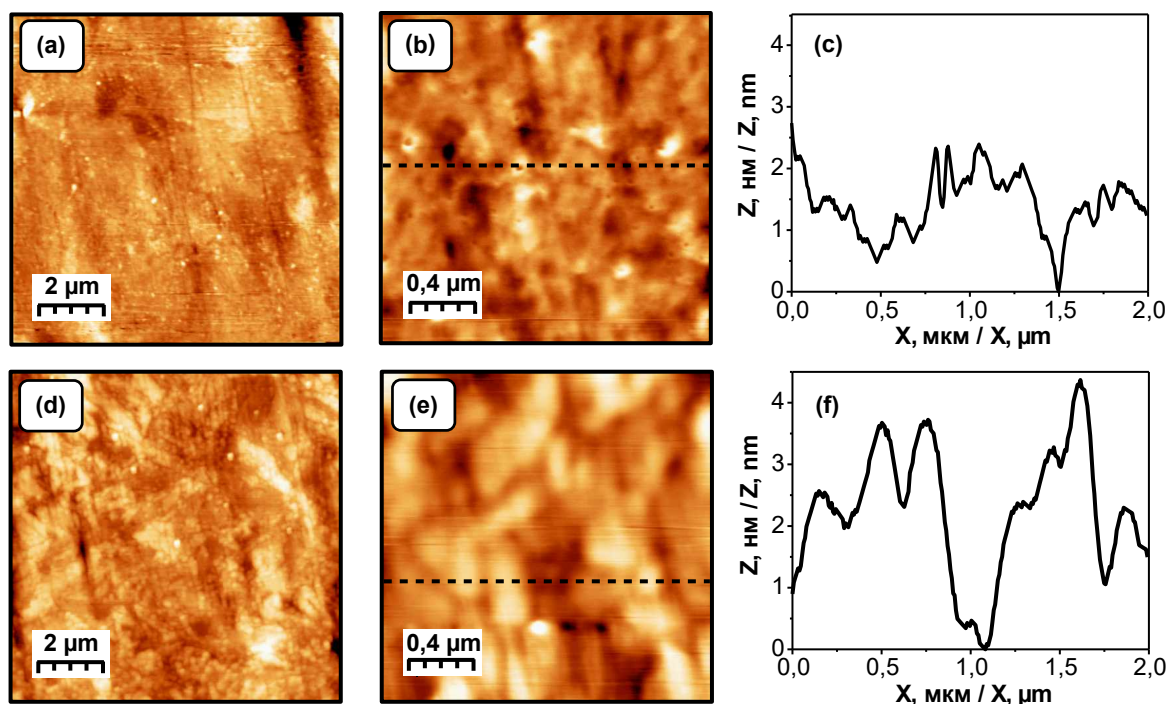


Рис. 2. АСМ-изображения и профили поперечного сечения стали У8 (а-с) до и (d-f) после выдержки в растворе эталейна, содержащем $0,3\text{ M CuCl}$, в течение 24 ч при $18\text{ }^{\circ}\text{C}$. (с, f) Профили поперечного сечения получены вдоль пунктирных линий на (b, e)

Fig. 2. AFM images and cross-section profiles of grade-U8 steel (a-c) before and (d-f) after holding in ethaline solution containing $0,3\text{ M CuCl}$ during 24 h at $18\text{ }^{\circ}\text{C}$. (c, f) The cross-section profiles are obtained along the dotted lines on (b, e)

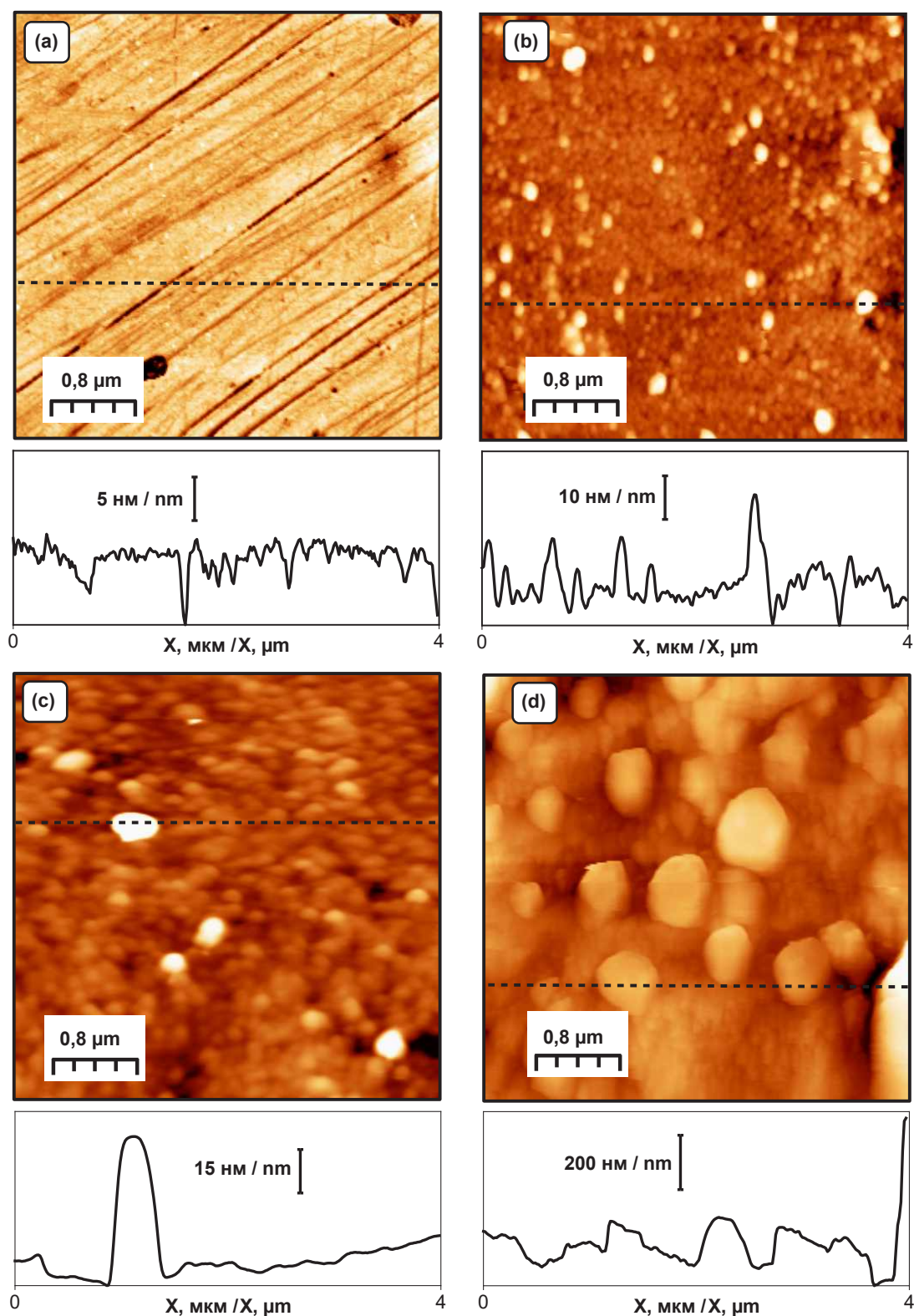


Рис. 3. АСМ-изображения и профили поперечного сечения стали 20 (а) до и после выдержки в растворе эталайна, содержащем 0,3 М CuCl, в течение (б) 85 мин, (с) 6 ч и (д) 24 ч при 18 °С. Профили поперечного сечения получены вдоль пунктирных линий на соответствующих АСМ-изображениях

Fig. 3. AFM images and cross-section profiles of grade-20 steel (a) before and after holds in ethaline solution containing 0,3 M CuCl during (b) 85 min, (c) 6 h, (d) 24 h at 18°C. Cross-section profiles are obtained along the dotted lines on the respective AFM-images

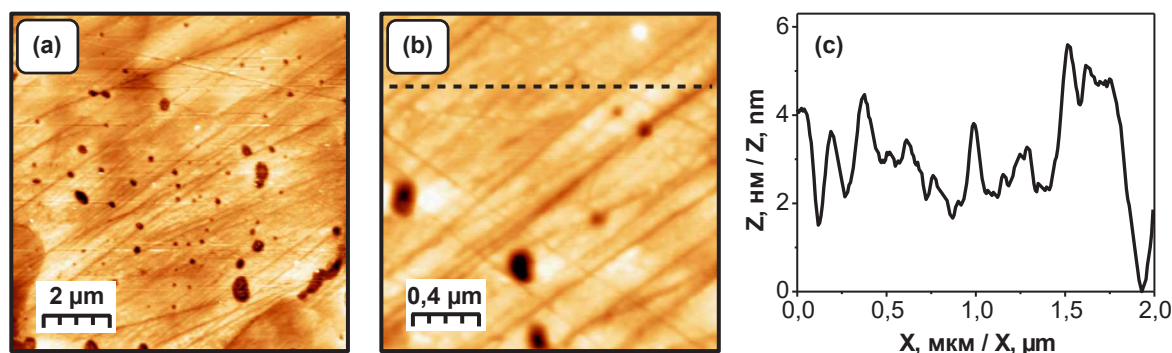


Рис. 4. (a, b) АСМ-изображения стали 20 после выдержки в эталайне в течение 24 часов при 18 °С. (с) Профиль поперечного сечения получен вдоль пунктирной линии на (b)

Fig. 4. (a, b) AFM images of grade-20 steel after holding in ethaline during 24 h at 18 °C. (c) The cross-section profile is obtained along the dotted line on (b)

образце после выдержки в течение 85 мин наблюдалось образование мелкозернистого осадка (рис. 3b), а перепад высот в профиле увеличивался до ~15...20 нм по сравнению с перепадами высот для полированных образцов. При увеличении времени выдержки до 6 ч размер зерен увеличивался: отдельные зерна достигали размера по высоте 50 нм (рис. 3с). После 24 ч выдержки перепады высоты осадка достигали уже нескольких сотен нм (рис. 3d). Важно отметить, что выдержка в эталайне без ионов меди не приводила к каким-либо заметным изменениям в морфологии поверхности подложки. Для примера на рис. 4 показан АСМ-анализ стали 20 после 24 ч в эталайне. Как видно, поверхностная структура схожа с той, что наблюдалась для подложек после полировки, и максимальная высота профиля на площади 2×2 мкм² не превышала нескольких нм (рис. 4с). На рис. 5а, b показаны типичные СЭМ-изображения стали У8 и стали 20 после выдержки в CuCl -содержащем растворе в течение 24 ч. На стали У8 (так же, как и в случае железной подложки) осадок не наблюдается, а структура поверхности схожа с той, что наблюдалась на АСМ-изображениях полированных подложек. ЭДР-спектр также подтверждает отсутствие осадка меди (в детектируемом количестве) на стали У8 (рис. 5с). В случае стали 20 на СЭМ-изображении виден четкий практически сплошной осадок. На ЭДР-спектре (рис. 5d) присутствуют пики, соответствующие меди. Эти данные (так же, как и розоватый цвет образца) подтверждают контактное

осаждение меди на стали 20.

Вероятной причиной различной склонности подложек к контактному осаждению является различный химический состав компонентов и примесей, содержащихся в них. Контактное осаждение подразумевает образование на поверхности образца анодных зон, в которых идет его растворение, и катодных зон, на которых восстанавливается медь. Рост энергетической неоднородности подложек из-за дополнительных химических элементов ведет к образованию микрогальванопар, ускоряющих растворение подложки и, следовательно, контактное осаждение меди. Чистое железо содержит крайне малое количество примесей, его поверхность энергетически однородна, восстановление ионов меди замедлено. Для установления химического состава стальных образцов был использован метод оптико-эмиссионной спектроскопии (табл.). Как видно из таблицы, обе стали помимо железа содержат большое количество других химических элементов. Основное отличие стали У8 заключается в более высоком содержании углерода, по сравнению со сталью 20. Кроме того, сталь У8 содержит больше Cr и Ni , но меньше Mn и Al . В диссертации [10] показано, что коррозионную стойкость сталей существенно снижают примеси (такие как Mn , Al , Ca), которые могут способствовать выделению в структуре сплава коррозионно-опасных избыточных фаз. Тем не менее, отметим, что даже в случае стали 20, контактное осаждение протекает достаточно медленно, по

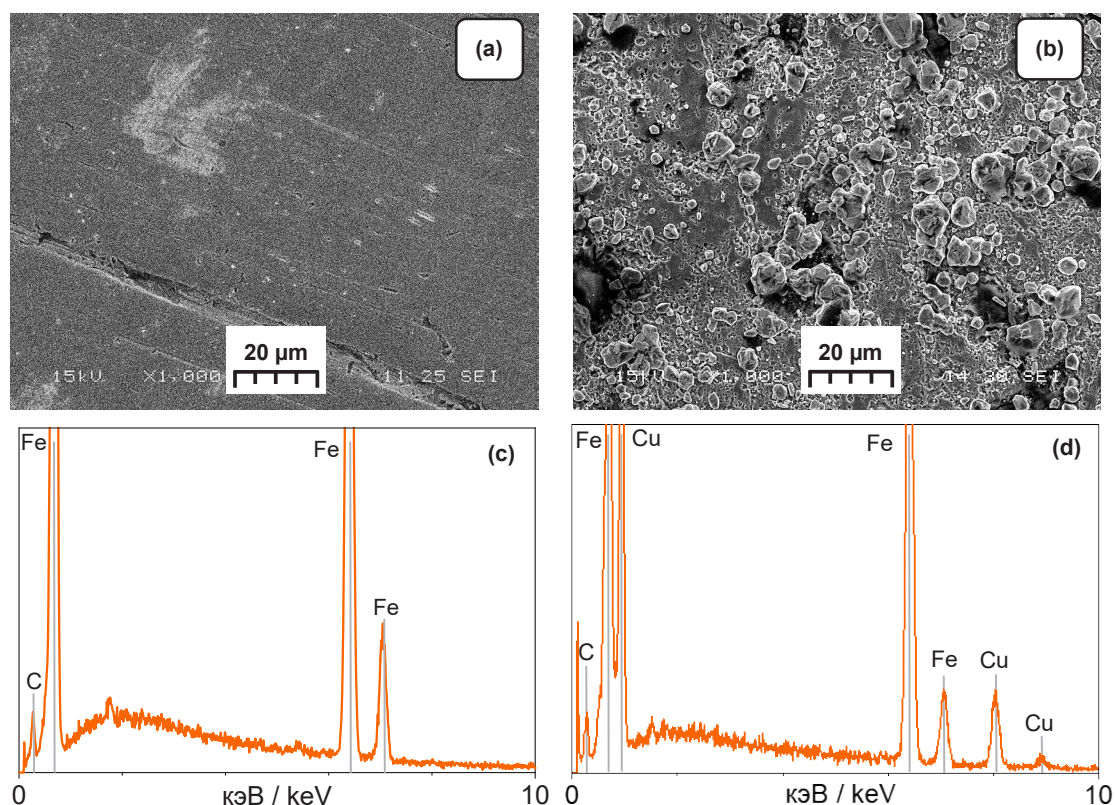


Рис. 5. (а, б) СЭМ-изображения и (с, д) ЭДР-спектры, полученные для (а, с) стали У8 и (б, д) стали 20 после выдержки в эталайне, содержащем 0,3 М $CuCl$, в течение 24 часов при 18 °С

Fig. 5. (a, b) SEM images and (c, d) EDX spectra of (a, c) grade-U8 steel and (b, d) grade-20 steel after holding in ethaline containing 0,3 M $CuCl$ during 24 h at 18 °C

Таблица. Состав стали У8 и стали 20, определенный методом ОЭС, ат. %
Table. Composition of grade-U8 steel and grade-20 steel, determined by OES method, at. %

Подложка / Substrate	Сталь У8 / Grade-U8 steel	Сталь 20 / Grade-20 steel
Элемент / Element		
<i>C</i>	4,690	1,335
<i>Si</i>	0,613	0,430
<i>Mn</i>	0,333	0,574
<i>Ni</i>	0,140	0,033
<i>P</i>	0,074	0,046
<i>Cr</i>	0,313	0,036
<i>Cu</i>	0,126	0,058
<i>Al</i>	0,060	0,131
<i>Fe</i>	93,580	97,357

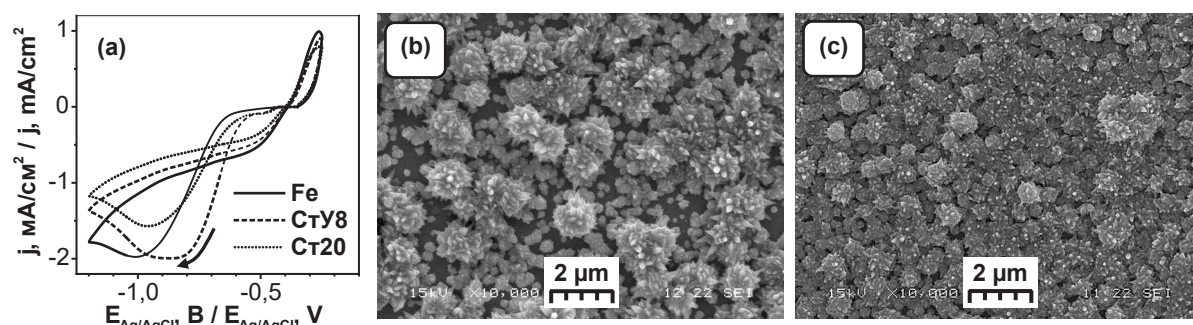


Рис. 6. (а) ЦВА железа, стали У8 и стали 20 в 0,3 М $CuCl$ растворе в эталайне. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с (b, c). Изображения СЭМ, полученные на (b) стали У8 и (c) стали 20 после осаждения меди в 0,3 М $CuCl$ растворе в эталайне при -0,9 В в течение 600 с

Fig. 6. (a) CVs of iron, grade-U8 steel and grade-20 steel in 0,3 M $CuCl$ solution in ethaline. Potential sweep rate is 10 mV/s (b, c). SEM images of (b) grade-U8 steel and (c) grade-20 steel after copper electrodeposition in 0.3 M $CuCl$ solution in ethaline at -0,9 V during 600 s

сравнению с водными растворами. Это позволяет предположить незначительное влияние контактного осаждения меди на электрохимическое меднение железа и сталей в $CuCl$ -содержащих растворах эталайна.

Электроосаждение меди на железных и стальных подложках было исследовано из раствора с $CuCl$ той же концентрации, что использовался для контактного осаждения. На рис. 6а представлены ЦВА полученные на чистом железе, стали У8 и стали 20. На всех вольтамперограммах наблюдается четкий катодный пик осаждения меди. Наличие пика обусловлено наступлением диффузионных ограничений в процессе осаждения меди. Хотя концентрация $CuCl$ относительно высока, раствор обладает достаточно высокой вязкостью и коэффициенты диффузии комплексных ионов $Cu(I)$ ($[CuCl_2]^-$) в эталайне примерно на два порядка ниже коэффициентов диффузии тех же комплексных ионов в водном 3 М $NaCl$ растворе [7]. Выдержка электродов при потенциале -0,9 В (то есть в области катодного пика) приводит к формированию крепко сцепленных с поверхностью кристаллических осадков. СЭМ изображения образцов из стали У8 и стали 20 (рис. 6b, c) демонстрируют схожую морфологию осадков меди, что опять же указывает на незначительный эффект контактного осаждения (которое более сильно выражено для стали 20) на электроосаждение меди из $CuCl$ -содержащего раствора в эталайне.

Выводы

Установлено, что на электроотрицательных подложках из раствора $CuCl$ в эталайне может протекать процесс контактного осаждения меди, однако скорость этого процесса невелика и сильно зависит от материала подложки (железо, сталь У8, сталь 20). Потенциостатически осажденные медные покрытия плотно сцеплены с поверхностью, в отличие от получаемых в водных некомплексных электролитах (в которых, за счет контактного осаждения, адгезия значительно ухудшается), что позволяет напрямую покрывать электроотрицательные подложки медью в растворах на основе эталайна.

Благодарности

Работа была поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации. Мы благодарим А.В. Шапагина за СЭМ/ЭДРС измерения, Ю.О. Кудряшова за кулонометрическое титрование по методу Карла Фишера и С.С. Адилову за измерения на оптико-эмиссионном спектрометре.

Литература

1. Гамбург Ю., Зангари Д. Теория и практика электроосаждения металлов // М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2015. – Т. 438.
2. Dini J. W., Snyder D. D. Electrodeposition of copper // Modern electroplating. – 2010. – С. 33-78.
3. Hansen B. B., Spittle S., Chen B., Poe

D., Zhang Y., Klein J. M., Horton A., Adhikari L., Zelovich T., Doherty B. W. Deep eutectic solvents: A review of fundamentals and applications // *Chemical reviews*. – 2020. – Т. 121, № 3. – С. 1232-1285.

4. Electrodeposition from ionic liquids. / Endres F., Abbott A., MacFarlane D. R.: John Wiley & Sons, 2017.

5. Hartley J. M., Ip C.-M., Forrest G. C., Singh K., Gurman S. J., Ryder K. S., Abbott A. P., Frisch G. EXAFS study into the speciation of metal salts dissolved in ionic liquids and deep eutectic solvents // *Inorganic chemistry*. – 2014. – Т. 53, № 12. – С. 6280-6288.

6. Yang C., Zhang Q., Abbott A. P. Facile fabrication of nickel nanostructures on a copper-based template via a galvanic replacement reaction in a deep eutectic solvent // *Electrochemistry Communications*. – 2016. – Т. 70. – С. 60-64.

7. Zaytsev O. I., Ehrenburg M. R., Molodkina E. B., Broekmann P., Rudnev A. V. Over-and underpotential deposition of copper from a deep eutectic solvent: Pt (111) single crystal versus polycrystalline Pt substrates // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2022. – С. 116940.

8. Abbott A. P., El Ttaib K., Frisch G., McKenzie K. J., Ryder K. S. Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2009. – Т. 11, № 21. – С. 4269-4277.

9. Horcas I., Fernández R., Gomez-Rodriguez J., Colchero J., Gómez-Herrero J., Baro A. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology // *Review of scientific instruments*. – 2007. – Т. 78, № 1. – С. 013705.

10. Краткий химический справочник. / Рабинович В., Хавин З. Я. Л.: Химия, 1991.

11. Реформатская И. И. Структурная и фазовая гетерогенность сплавов на основе железа и ее роль в процессах их пассивации и локальной коррозии // Автореферат дис.... докт. хим. наук. М. – 2004. – Т. 48. – С. 22.

М.: BINOM. Laboratoriya znaniy, 438.

2. Dini, J. W., & Snyder, D. D. (2010). Electrodeposition of copper. *Modern electroplating*, 33-78.

3. Hansen, B. B., Spittle, S., Chen, B., Poe, D., Zhang, Y., Klein, J. M., Horton, A., Adhikari, L., Zelovich, T., & Doherty, B. W. (2020). Deep eutectic solvents: A review of fundamentals and applications. *Chemical Reviews*, 121(3), 1232-1285.

4. Endres, F., Abbott, A., & MacFarlane, D. (2017). *Electrodeposition from ionic liquids*. R.: John Wiley & Sons.

5. Hartley, J. M., Ip, C.-M., Forrest, G. C., Singh, K., Gurman, S. J., Ryder, K. S., Abbott, A. P., & Frisch, G. (2014). EXAFS study into the speciation of metal salts dissolved in ionic liquids and deep eutectic solvents. *Inorganic chemistry*, 53(12), 6280-6288.

6. Yang, C., Zhang, Q., & Abbott, A. P. (2016). Facile fabrication of nickel nanostructures on a copper-based template via a galvanic replacement reaction in a deep eutectic solvent. *Electrochemistry Communications*, 70, 60-64.

7. Zaytsev, O. I., Ehrenburg, M. R., Molodkina, E. B., Broekmann, P., & Rudnev, A. V. (2022). Over-and underpotential deposition of copper from a deep eutectic solvent: Pt (111) single crystal versus polycrystalline Pt substrates. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 116940.

8. Abbott, A. P., El Ttaib, K., Frisch, G., McKenzie, K. J., & Ryder, K. S. (2009). Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(21), 4269-4277.

9. Horcas, I., Fernández, R., Gomez-Rodriguez, J., Colchero, J., Gómez-Herrero, J., & Baro, A. (2007). WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of scientific instruments*, 78(1), 013705.

10. Rabinovich, V., Havin, Z. YA. (1991). *Brief Chemical Reference*. Leningrad: Himiya.

11. Reformatskaya, I. I. (2004). *Structural and phase heterogeneity of iron-based alloys and its role in their passivation and local corrosion processes*. Abstract of the dis.... Doc. Of Chem. Sci. M., 48, 22.

References

1. Gamburg, YD., & Zangari, G. (2015). *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*.



Информация об авторах

Филиппов Вадим Леонидович, аспирант, м.н.с., Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), г. Москва, Российская Федерация
Руднев Александр Викторович, к.х.н., в.н.с., ИФХЭ РАН, г. Москва, Российская Федерация

Information about authors

Vadim L. Filippov, PhD student, junior researcher, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS), Moscow, Russian Federation
Alexander V. Rudnev, PhD in Chemistry, leading researcher, IPCE RAS, Moscow, Russian Federation

В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Н.В. Шель,
Л.Г. Князева, А.Н. Зазуля

Защита металлов от атмосферной коррозии масляными покрытиями

Объем издания: 14,5 п.л. (232 стр.)
Стоимость 520 руб.

В монографии обобщены литературные данные и результаты собственных исследований авторов, проводимых ими более пятнадцати лет и касающихся кинетики реакции восстановления растворенного кислорода и анодной ионизации металлов под тонкими пленками влаги и защитных неметаллических покрытий на основе товарных и отработанных нефтяных и синтетических масел.

Приводится классификация и свойства широкого круга защитных неметаллических составов. Рассматриваются атмосферная коррозия некоторых конструкционных материалов, защитные свойства композиций, содержащих полиамиды, безоксидная пассивация стали азотсодержащими соединениями – компонентами масляных фаз, результаты многолетних промышленных испытаний эффективности некоторых антикоррозионных покрытий подобного рода.

Впервые в отечественной литературе приводятся подобные данные для поли- α -олефиновых синтетических масел и их тонких поверхностных пленок на основе Мобил-1. Сообщаются вязкостнотемпературные и реологические характеристики неингибированных и ингибированных защитных масляных композиций и тонких пленок, их влаго- и кислородопроницаемость и структура.

Рассматривается кинетика электродных процессов на углеродистой стали, покрытой масляными пленками в нейтральных и кислых хлоридных средах с изменяющейся и постоянной ионной силой. Оцениваются кинетические параметры электродных реакций в подобных условиях.