

Воробьева Т.Н., проф., д-р хим. наук;
Врублевская О.Н., доц., канд. хим. наук (НИИ ФХП БГУ, г. Минск);
Хмыль А.А., проф., д-р техн. наук;
Кузьмар И.И., ст. науч. сотр., канд. техн. наук (БГУИР, г. Минск)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ БИНАРНЫХ ОЛОВСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ ИЗ ГЛИКОЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Легкоплавкие сплавы на основе олова и таких металлов как медь, золото, висмут востребованы в качестве бессвинцовых припоев в процессах сборки в приборо-, машино-, авиастроении, в производстве электроаппаратуры, электронной, вычислительной и оргтехники и во многих других отраслях промышленности. Наиболее перспективны легкоплавкие эвтектические сплавы олова с золотом (30 ат. % Sn, смесь Au_5Sn и $AuSn$, $T_{пл}$ 278 °С), олова с медью (99 ат. % Sn, смесь Cu_6Sn_5 и $\beta-Sn$, $T_{пл}$ 232 °С), олова с висмутом (43 ат. % Sn, смесь твердых растворов, $T_{пл}$ 139 °С), однако интерес могут представлять также обогащенные оловом легкоплавкие сплавы с иным содержанием этого металла.

Электрохимическое совместное осаждение металлов из растворов – перспективный метод получения сплавов. В сравнении с металлургическими или вакуумными технологиями он является энерго- и материалосберегающим, позволяет регулировать толщину припоя. Вместе с тем управление составом и структурой сплавов – крайне трудная задача. Для ее решения необходимо регулировать окислительно-восстановительные потенциалы металлов и перенапряжение их выделения на катоде, устойчивость используемых соединений металлов к гидролизу и окислительно-восстановительным превращениям в объеме электролитов и на анодах и др. Для электрохимического осаждения оловосодержащих сплавов перспективны неводные растворители, поскольку при их использовании в процессе электролиза не происходит выделение водорода на катоде, не протекает гидролиз ионов $Sn(II, IV)$. Кроме того, образование комплексных соединений ионов металлов с молекулами растворителей может изменить соотношение электродных потенциалов металлов и условия их массопереноса и разряда на катоде. Особенно перспективно применение гликолевых электролитов, поскольку этилен- и пропиленгликоль (ЭГ и ПГ) – нетоксичные полярные растворители, способные образовывать комплексные соединения со многими ионами металлов. Результаты предыдущих исследований авторов данной работы показали перспективность осаждения оловянных покрытий из ЭГ и ПГ

растворов $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с добавкой борной кислоты [1], поскольку эти растворы обеспечивают высокий (до 93 %) выход по току при скорости роста покрытий до 14 мкм/ч, в них легко исключить образование характерных для олова дендритов и гидролиз Sn(IV) . Методом ИК-спектроскопии было показано, что при растворении $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в гликолях (G) происходит образование ранее неизвестного бидентатного комплексного соединения типа $\text{SnCl}_2\text{G}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$, в результате чего ослабляется межмолекулярное взаимодействие в среде растворителя, облегчается диффузия и разряд комплексных Sn(II) -содержащих катионов на катоде [1, 2].

Цель данной работы – разработка гликолевых растворов электрохимического осаждения способных к пайке покрытий на основе бинарных сплавов олова с золотом, медью или висмутом, выявление факторов, определяющих фазовый состав сплавов и соотношение в них металлов.

Все испытанные ЭГ и ПГ электролиты содержали в качестве основного компонента рекомендованный в работе [1] кристаллогидрат тетраоксида олова(IV), взятый в большом избытке с учетом разности значений электродных потенциалов олова и золота, меди или висмута. Выбор соединения, в котором олово находится в высшей степени окисления, был продиктован необходимостью предотвратить неконтролируемое восстановление соединений меди, золота, висмута в объеме растворов. Вторым компонентом в растворах были тетрацианоаурат(III) калия (сплав Au–Sn), кристаллогидрат хлорида меди (сплав Cu–Sn), тартрат или цитрат висмута(III) (сплав Bi–Sn). Следует подчеркнуть, что во всех случаях раствор содержал 6–7 % воды, вводимой в составе используемых кристаллогидратов, а также отчасти поглощаемой из воздуха или добавляемой к гликолю в составе концентрированной соляной кислоты (доли миллилитра). При обезвоживании гликолевых электролитов (осушка хлоридом кальция) восстановление металлов практически прекращалось вследствие резкого повышения вязкости и уменьшения электропроводности растворов. Сплавы осаждали на медные или никелевые подложки в гальваностатическом режиме при небольших плотностях тока 5–15 mA/cm^2 , температуре 20–50 °C и перемешивании, используя аноды из бронзы (сплав Cu–Sn) или платины.

Подобраны режимы работы и состав ЭГ и ПГ растворов, содержащих $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$, обеспечивающих электрохимическое осаждение сплава Au–Sn, состоящего из интерметаллических соединений AuSn и Au_5Sn с суммарным содержанием олова как соответствующим эвтектике (30 ат. %), так и повышенным до 55 ат. % (таблица). Показано, что из водных

растворов получить сплав эвтектического состава крайне затруднительно, поскольку золото в продуктах электрохимического осаждения доминирует. Установлено, что содержание олова в сплаве растет с увеличением плотности тока, понижением температуры и уменьшением количества воды от 50 до 6 масс. %. Скорость осаждения покрытий Au–Sn увеличивается в пределах 1–9 мкм/ч при повышении плотности тока, температуры электролитов от 20 до 35 °С, содержании воды и замене ПГ на ЭГ.

Методом вольтамперометрии показано, что индивидуальные золото(III) и олово(IV) восстанавливаются в две стадии, а совместное выделение золота и олова протекает с эффектом деполяризации восстановления как Au(III), так и Sn(IV), обусловленным образованием сплава Au–Sn. Ранее авторами данной работы было показано, что при совместном восстановлении Au(III) и Sn(IV) из водных электролитов Sn(II) (продукт 1-й стадии восстановления Sn(IV)) расходуется на восстановление Au(I) из AuCN, образованного на катоде на 1-й стадии восстановления Au(III) [2]. По этой причине содержание золота в покрытиях оказывается завышенным. При совместном выделении золота и олова из гликолевых электролитов непроизводительного расхода Sn(II) на восстановление Au(I) не происходит (рис. 1).

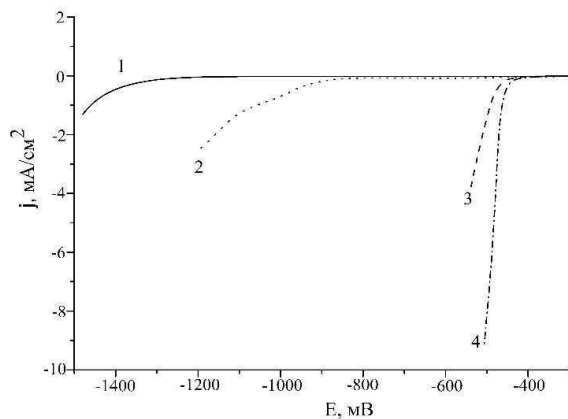


Рисунок 1 - Катодные ветви вольтамперограмм, отражающие поведение медного электрода в ЭГ растворах $K[Au(CN)_4]$ (2), $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (3), при их совместном присутствии (4) и в фоновом ЭГ растворе № 5 (1).

Довольно высокая для неводных электролитов скорость осаждения покрытий из сплава Au–Sn, а также эффект ярко выраженной деполяризации восстановления Sn(IV) и Au(III) из гликолевых электролитов объясняются повышенной скоростью диффузии и разряда катионов $SnCl_2G(H_2O)_2^{2+}$, а также образованием их ассоциатов с анионами $Au(CN)_4^-$.

Определено, что покрытия Au–Sn толщиной 1,0–2,5 мкм имеют хорошую способность к пайке. Так, сплав, осажденный на никелевую основу и содержащий 32–38 ат. % олова, имеет коэффициент растекания припоя ПОС61 0,82–0,89.

**Таблица - Скорость роста покрытий Au–Sn, Cu–Sn и Bi–Sn
из ЭГ и ПГ электролитов, элементный и фазовый состав сплавов**

Плотность тока, мА/см ²	Скорость осаждения, мкм/ч	Элементный состав, ат.%	Фазовый состав
ЭГ раствор SnCl ₄ ·5H ₂ O и K[Au(CN) ₄], T = 20 ± 2 °C			
10	1,9	Au – 53; Sn – 47	аморфн.
5	1,0	Au – 59; Sn – 41	AuSn, Au ₅ Sn
ЭГ раствор SnCl ₄ ·5H ₂ O и K[Au(CN) ₄], T = 35 ± 2 °C			
10	2,0	Au – 64; Sn – 36	аморфн.
5	1,8	Au – 69; Sn – 31	Au ₅ Sn, AuSn
ПГ раствор SnCl ₄ ·5H ₂ O и K[Au(CN) ₄], T = 20 ± 2 °C			
10	2,3	Au – 33; Sn – 67	аморфн.
5	1,2	Au – 37; Sn – 63	AuSn, AuSn ₂ , AuSn ₄
ПГ раствор SnCl ₄ ·5H ₂ O и K[Au(CN) ₄], T = 35 ± 2 °C			
10	1,8	Au – 64; Sn – 36	аморфн.
5	1,8	Au – 61; Sn – 39	Au ₅ Sn, AuSn
ЭГ раствор SnCl ₄ ·5H ₂ O, CuCl ₂ ·5H ₂ O, T = 20 ± 2 °C			
5	1,8	Cu – 58; Sn – 42	Cu ₆ Sn ₅ , Cu ₁₀ Sn ₃
2	1,7	Cu – 65; Sn – 36	Cu ₆ Sn ₅ , Cu ₁₀ Sn ₃
ПГ раствор SnCl ₄ ·5H ₂ O и BiC ₆ H ₅ O ₇ , H ₃ BO ₃ , T = 20 ± 2 °C			
13	12,5	Bi – 92; Sn – 8	Bi, Sn
4	18	Bi – 93; Sn – 7	Bi, Sn

Показана возможность осаждения из ЭГ и ПГ электролитов качественных покрытий из бронзы, содержащей 35–60 ат. % Sn в составе Cu₆Sn₅ и Cu₁₀Sn₃, с хорошей адгезией к подложке и выходом по току 45–50 % при скорости осаждения 1,4–3,3 мкм/ч. Найдены условия получения из ПГ электролита покрытий Bi–Sn с содержанием олова до 8 масс. % и с высокой скоростью их роста (таблица). Содержание олова в сплавах Cu–Sn и Bi–Sn ниже, чем это соответствует эвтектике, но значительно выше по сравнению с достигаемым при осаждении из водных электролитов.

Результаты исследований методами рентгенофазового анализа, вольтамперометрии и ИК-спектроскопии позволили объяснить причины разного содержания олова в изученных сплавах. Выявлено, что совместное восстановление Sn(IV) и Cu(II) происходит с эффектом деполяризации по отношению к восстановлению обоих металлов вследствие формирования интерметаллических соединений, а CuCl₂ по данным [3] образует с ЭГ комплексное соединение CuGCl₂, сходное по составу с обнаруженным нами для Sn(IV). В результате содержание олова в сплаве высокое (до 60 ат. %), но не достигает соответствующего эвтектике. При получении сплава Bi–Sn восстановление Bi(III) происходит с эффектом деполяризации, а олова(IV) – с эффек-

том сверхполяризации. Это обусловлено отсутствием интерметаллидов в системе олово–висмут, а также тем, что Bi(III) не образует комплексы с ЭГ и ПГ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Maltanova, H.M. Electrodeposition of tin coatings from ethylene glycol and propylene glycol electrolytes / H.M. Maltanova, T.N. Vorobyova, O.N. Vrublevskaya // Surf. Coat. Technology. 2014. V. 254. P. 388–397.

2. Воробьева, Т.Н., Мальтанова А.М., Врублевская О.Н. Сплавообразование при совместном электрохимическом осаждении золота и олова из этиленгликолевого и водного электролитов / Т.Н. Воробьева, А.М. Мальтанова, О.Н. Врублевская // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90, № 5. С. 800–807.

3. Knetsch, D. Alcohols as Ligands. III. Complexes of ethylene glycol with some divalent metal halides / D. Knetsch, W.L. Groeneveld // Inorg. Chem. Acta. 1973. V. 7, № 1. P. 81–87.

УДК 621.794.61; 543.559

Кешин А.В. асп.; Черник А.А., канд. хим. наук, доц.;
Курило И.И., канд. хим. наук, доц.; А.И. Волков, доц. (БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АНОДНО-ОКСИДНЫХ СТРУКТУР НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Для повышения коррозионной стойкости алюминиевых сплавов, может быть использован в качестве модифицирующей добавки, внедряемый в структуру анодного покрытия, проводящий полимер на основе полианилина.

Получение модифицированных полианилином анодно-оксидных покрытий на поверхности сплава проводили в электролите состава, моль/дм³: C₆H₅NH₂ – 0,3; H₂SO₄ – 0,5. Процесс проводили в гальваностатическом режиме со стабилизацией по току, при плотности рабочего тока $i=1,25$ А/дм² и напряжении U 26,6 В. Время получения покрытия составляло 20 мин, температура процесса – 20 °С. Все электрохимические исследования проводились на потенциостат-гальваностате Autolab PGSTAT302N.

При проведении электролиза на образцах, выполненных из сплава АМЦ, образуется многослойная пористая структура, представляющая собой оксидную матрицу, поры которой заполнены преимущественно пернигранилином и полимерную пленку, покрывающую поверхность изделия, толщиной до 40 мкм.