

УДК 544.6.018.42+14:621.357.74

Магистрант А.А. Касач, студ. Д.Е. Потихонин
Науч. рук. зав. кафедрой И.И. Курило, проф. И.М. Жарский
(кафедра физической, коллоидной и аналитической химии, БГТУ)

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА МЕДЬ-ОЛОВО В НЕСТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ

В настоящее время для декоративной отделки изделий различного назначения широко применяют никелевые покрытия, которые достаточно устойчивы к воздействию окружающей среды, растворов щелочей и некоторых кислот. Однако при длительном использовании наружный слой никелевого покрытия подвергается коррозии, продукты которой при контакте с кожей человека могут вызывать развитие дерматитов. Кроме того, растворимые соли никеля являются канцерогенами при вдыхании. По этим причинам использование никеля и его сплавов в европейских странах ограничено и строго регулируется. Привлекательной альтернативой никелевым покрытиям могут служить покрытия сплавами Cu–Sn, которые имеют высокую коррозионную стойкость и твердость.

Для электрохимического осаждения сплава Cu–Sn перспективным является применение низкоконцентрированных щавелевокислых электролитов, отличающихся дешевизной, стабильностью и простотой в эксплуатации. Однако их использование не позволяет проводить электролиз при высоких плотностях тока. Для интенсификации процесса нанесения сплава целесообразно применять нестационарные токовые режимы и наложение ультразвукового (УЗ) поля.

Целью данной работы является изучение процесса электроосаждения сплава медь–олово из щавелевокислого электролита в условиях сонохимической обработки.

На рисунке 1 представлены СЭМ-изображения поверхности покрытий медь–олово, полученных в стационарных условиях и в УЗ поле при различных значениях мощности и величине токовой нагрузки. В отсутствие сонохимической обработки при плотности тока $0.5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ на катоде формируются качественные мелкозернистые покрытия с незначительными микротрещинами, наличие которых вызвано повышенными внутренними напряжениями (рис. 2, а). Отсутствие микротрещин на поверхности покрытий, полученных при плотности тока $0.5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ в УЗ поле мощностью $8\text{--}40 \text{ Вт} \cdot \text{дм}^{-2}$ (рис. 1, б, в), объясняется тем, что сонохимическая обработка за счет сильного перемешивания, а также кавитационных явлений облегчает массоперенос компонентов из объема электролита к поверхности

катода, что приводит к уменьшению концентрационного перенапряжения и, как следствие, снижению внутренних напряжений. Кроме того, уменьшение внутренних напряжений может быть вызвано увеличением содержания меди в формируемом сплаве. Детальный анализ микрофотографий показал, что в условиях сонохимической обработки изменяется морфология получаемых покрытий. Так, при мощности УЗ колебаний 8–16 Вт·дм⁻³ и катодной плотности тока 0.5 А·дм⁻² наблюдается рост сферических кристаллов с размером сфер 5–10 мкм. Наложение УЗ поля более высокой мощности приводит существенному уменьшению размера формируемых сфер (2–5 мкм). Рост кристаллов сферической формы, по-видимому, вызван тем, что сонохимическая обработка за счет кавитационных явлений вызывает десорбцию добавки желатины с поверхности электрода. Анализ микрофотографий показал, что повышение плотности тока от 0.5 до 4.0 А·дм⁻² при сонохимической обработке мощностью 40 Вт·дм⁻³ способствует уменьшению размеров и количества сферических кристаллов, а также формированию более мелкозернистой структуры покрытия (рисунок 1, в–е), что обусловлено увеличением катодного перенапряжения.

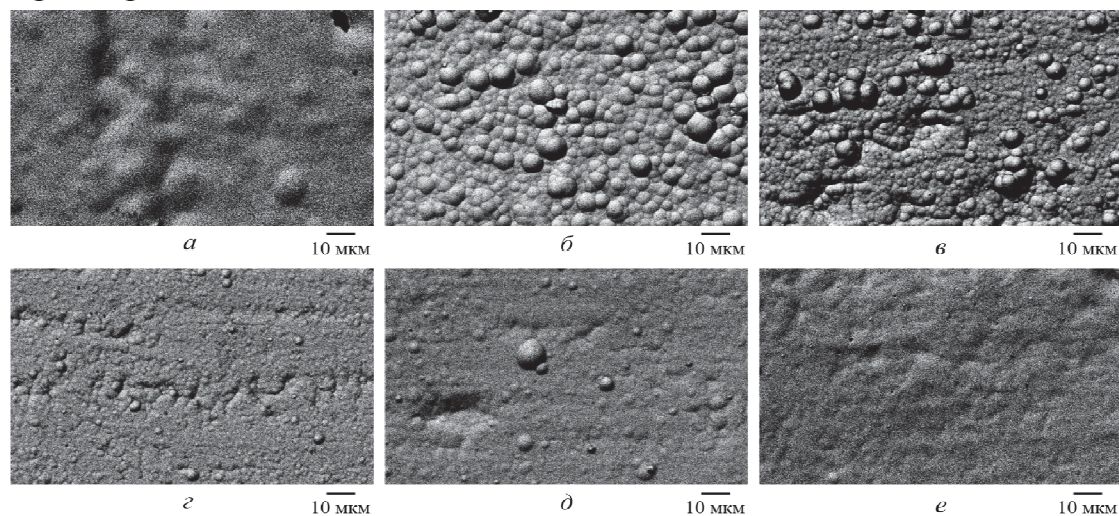


Рисунок 1 – СЭМ изображения покрытий сплавов Cu–Sn, полученных в отсутствие УЗ обработки (а) и при наложении УЗ поля мощностью 8 (б) и 40 (в–е) Вт·дм⁻³.

Плотность тока, А·дм⁻²: а, б, в – 0.5; г – 1; д – 2; е – 4.

Установлено, что в структуре образца, полученного в стационарных условиях (рис. 2, дифрактограмма 1), присутствуют фазы Cu_{5,6}Sn (JCPDS 31–0487), Cu₆Sn₅ (JCPDS 45–1488) и Cu₁₀Sn₃ (JCPDS 65–3631). Присутствие в составе покрытия нескольких интерметаллидов различного состава, наиболее вероятно, объясняется взаимной диффузией компонентов сплава.

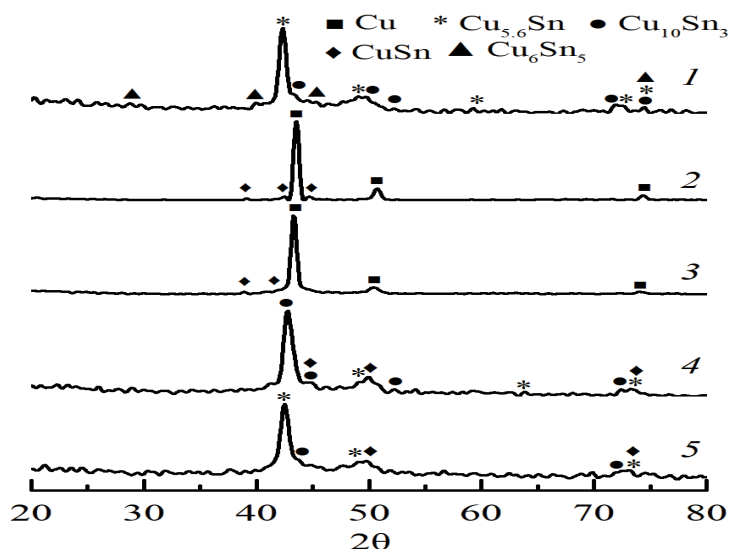


Рисунок 2 – Дифрактограммы покрытий Cu–Sn, полученных при различных режимах токовой нагрузки и сонохимической обработки
Мощность ультразвуковых колебаний, Вт·дм⁻³: 1 – без наложения УЗ; 2– 8; 3, 4, 5 – 40.

Плотность тока, А·дм⁻²: 1, 2, 3 – 0,5; 4 – 1; 5 – 2.

В условиях сонохимической обработки при мощности УЗ колебаний 16 Вт·дм⁻³ и плотности тока 0.5 и 1.0 А·дм⁻² (рис. 2, дифрактограммы 2, 3) в структуре сплавов значительно увеличивается содержание меди, о чем свидетельствует смещение главного пика на дифрактограммах в области 40–45 ° в сторону меньших значений. В составе сплавов, полученных в данных условиях, присутствует фаза чистой меди (JCPDS 01–1242), а также фаза CuSn (JCPDS 06–0621) орторомбической конфигурации. Увеличение плотности тока до 1 А·дм⁻² (рис. 3, дифрактограмма 4) и 2 А·дм⁻² (рис. 2, дифрактограмма 5) при мощности УЗ колебаний 40 Вт·дм⁻³ приводит к возрастанию удельного содержания олова в покрытии, что, в свою очередь, объясняет отсутствие пиков фазы чистой меди на дифрактограммах. Основной фазой образца 4 является Cu₁₀Sn₃, а образца 5 – Cu_{5,6}Sn. Оба этих покрытия также содержат фазу CuSn. Таким образом, результаты рентгенофазового анализа хорошо согласуются с данными EDX-анализа, который показал уменьшение удельного содержания олова в составе образцов 2 и 3.

Таким образом, проведенные исследования показали, что сонохимическая обработка щавелевокислого электролита в процессе электроосаждения сплава медь–олово при мощности УЗ поля от 8–40 Вт·дм⁻³ способствует увеличению скорости процесса в 2–8 раз и снижению на 30% удельного содержания олова в покрытии, по сравнению со сплавом, полученном в стационарных условиях.