

УДК 621.357.12

А. А. КАСАЧ, И. М. ЖАРСКИЙ,  
Д. С. ХАРИТОНОВ, И. И. КУРИЛО

## СОВМЕСТНОЕ ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ТИОМОЧЕВИНЫ И N-ОКТИЛПИРИДИНИЙ БРОМИДА НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВА Cu–Sn

*Белорусский государственный технологический университет,  
Минск, Беларусь*

Методами линейной вольтамперометрии, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии изучен процесс электроосаждения сплава Cu–Sn из сернокислого электролита с добавками тиомочевина и N-октилпиридиний бромида. Установлено, что N-октилпиридиний бромид при его содержании в электролите от 0,001 до 0,015 г/дм<sup>3</sup> оказывает ингибирующее воздействие на процесс разряда ионов меди, а также способствует подавлению процесса подпотенциального осаждения олова. Показано, что тиомочевина вытесняет с поверхности электрода N-октилпиридиний бромид. Это приводит к протеканию процесса подпотенциального осаждения олова. Определено, что при совместном присутствии тиомочевина и N-октилпиридиний бромида в сернокислом электролите формируются более гладкие и мелкозернистые покрытия по сравнению с образцами, полученными из электролита с добавкой только тиомочевина.

Electrodeposition of Cu–Sn alloy from a sulfate electrolyte with the addition of thiourea and N-octylpyridinium bromide was studied by linear voltammetry, scanning electron, and atomic force microscopy. It was found that N-octylpyridinium bromide in concentrations from 0.001 to 0.015 g/dm<sup>3</sup> had inhibitory effect on the discharge of copper ions and suppressed the process of underpotential tin deposition. It was determined that thiourea displaced N-octylpyridinium bromide from the electrode surface, thus contributing to the process of underpotential tin deposition. It was revealed that in the presence of both thiourea and N-octylpyridinium bromide in the sulfuric acid electrolyte smoother and finer-grained coatings were formed as compared with the samples obtained from an electrolyte with the addition of only thiourea.

*Ключевые слова:* электроосаждение; сплав; медь; олово; микроструктура; шероховатость, тиомочевина.

*Keywords:* electrodeposition; alloy; copper; tin; microstructure; roughness; thiourea.

Сплавы меди благодаря своей высокой электропроводимости, коррозионной устойчивости и электрокаталитической активности широко используются в электротехнике, автомобильной промышленности, в производстве на-

гревательных устройств. Покрытия из сплавов Cu–Sn, содержащие от 10 до 15 масс. % олова (желтые бронзы), по своим физико-механическим и коррозионным свойствам схожи с никелевыми покрытиями, однако в отличие от последних имеют более низкую стоимость, не обладают канцерогенными и аллергенными свойствами [1–5].

Для электрохимического осаждения сплава Cu–Sn разработано большое количество составов пирофосфатных [6], метансульфоновых [7, 8], шавелевокислых [9, 10] и сернокислых [11, 12] электролитов. Среди перечисленных сернокислые электролиты отличаются наибольшей доступностью, низкой стоимостью и высокими значениями выходов металлов по току [11, 12]. Для улучшения кроющей способности электролита и получения однородных мелкозернистых покрытий в состав сернокислых электролитов вводят специальные добавки. Одним из направлений совершенствования процессов гальванического нанесения покрытий является исследование влияния вводимых в электролит добавок [13, 14] и поверхностно-активных веществ (ПАВ) [10–12] на структуру, декоративные и физико-механические свойства формируемых покрытий.

Известно, что введение тиомочевины (ТМ) в сернокислые электролиты меднения способствует увеличению катодной поляризации и, следовательно, положительно влияет на структуру и блеск формируемых покрытий [15]. Однако в процессе электролиза содержание ТМ постепенно снижается, что приводит к необходимости периодической корректировки электролита. С целью получения качественных блестящих покрытий как добавок к сернокислым электролитам меднения помимо серосодержащих органических веществ можно применять органические соединения, содержащие положительно заряженные группы [16], наличие которых обуславливает возможность электростатической адсорбции добавки на поверхности электрода и приводит к смещению катодного потенциала в область отрицательных значений. Примерами таких соединений могут служить четвертичные аммониевые соли. Научный и практический интерес представляет исследование совместного влияния добавок различной природы на кинетику катодного осаждения сплава Cu–Sn, состав и свойства покрытий.

Цель данной работы заключалась в изучении влияния добавок тиомочевины и N-октилпиридиний бромида (ОПБ) к сернокислому электролиту на кинетические особенности процесса электроосаждения сплава Cu–Sn, а также на состав и структуру формируемых покрытий.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве базового выбрали электролит состава, г/дм<sup>3</sup>: CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O – 40, SnSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O – 40, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 100. Содержание ТМ и ОПБ в электролите варьировали от 0,003 до 0,015 г/дм<sup>3</sup>. Для изучения влияния вводимых добавок на кинетические особенности катодного восстановления индивидуальных

компонентов сплава использовали электролиты аналогичного состава, содержащие соль только одного из осаждаемых металлов (меди или олова). Реактивы для приготовления электролитов имели марку х. ч. Удельное сопротивление деионизированной воды – 18,2 МОм/см.

Образцы покрытий получали в потенциостатическом режиме. Значения катодных потенциалов осаждения указаны по тексту. В качестве анодов использовали медь, катодов – фольгированный медью диэлектрик. Площадь рабочих электродов во всех исследованиях составляла 1 см<sup>2</sup>. Поверхность катодов перед испытаниями предварительно подготавливали согласно ГОСТ 9.305-84. Время электролиза варьировали таким образом, чтобы получить покрытия заданной толщины.

Поляризационные исследования проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке при линейной скорости развертки потенциала 1 мВ/с с помощью потенциостата-гальваностата AUTOLAB PGSTAT302N, контролируемого программным обеспечением NOVA 2.1. Рабочим электродом служил фольгированный медью диэлектрик площадью 1 см<sup>2</sup>, электродом сравнения – хлоридсеребряный электрод, вспомогательным – медная пластина марки М0. При снятии поляризационных кривых в растворах, содержащих только соль Sn(II), в качестве вспомогательного использовали платиновый электрод. Все значения потенциалов пересчитаны в шкалу стандартного водородного электрода. Состав исследуемых электролитов приведен в подри-суточных подписях.

Элементный состав и морфологию покрытий изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV, оснащенного анализатором EDX JED-2201 JEOL (Япония). Топологию поверхности полученных покрытий анализировали при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ) Nanosurf Flex-Axiom с использованием кремниевого кантилевера *n*-типа. Для определения элементного состава сплава отбирали образцы с толщиной покрытия 20 мкм; микрофотографии и АСМ изображения поверхности получены для образцов с толщиной покрытия 6 мкм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены катодные поляризационные кривые медного электрода, полученные в электролитах, содержащих только соль Cu(II) (рис. 1, *a*), только соль Sn(II) (рис. 1, *b*), а также в базовом электролите, содержащем соли этих двух металлов (рис. 1, *в*), при концентрации ОПБ от 0 до 0,015 г/дм<sup>3</sup>.

Введение в электролит меднения ОПБ в количестве от 0,003 до 0,015 г/дм<sup>3</sup> (рис. 1, *a*, кривые 2–5) приводит к смещению поляризационных кривых на 0,03–0,21 В в катодную область, что свидетельствует об ингибировании процесса разряда ионов меди. При потенциалах отрицательнее 0,04 В наблюдается площадка предельного диффузионного тока разряда ионов Cu(II), соответствующая катодной плотности тока –0,012 А/см<sup>2</sup>.

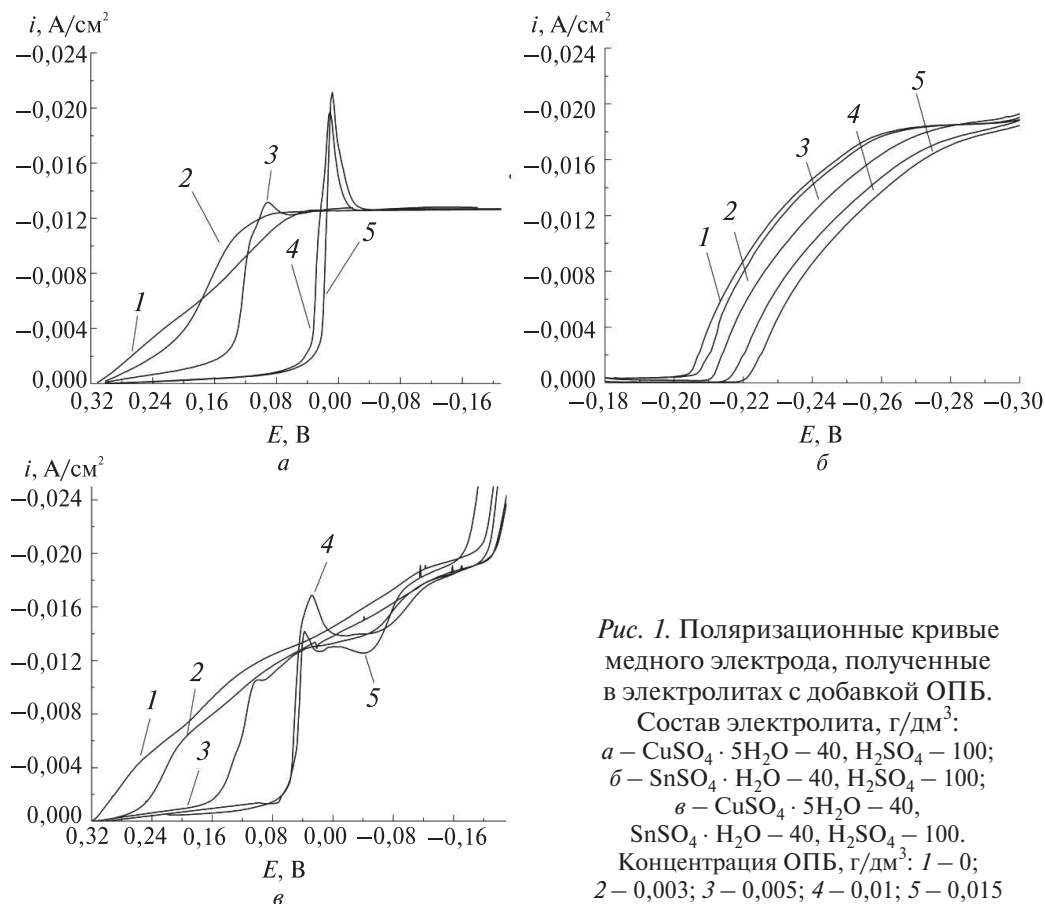


Рис. 1. Поляризационные кривые медного электрода, полученные в электролитах с добавкой ОПБ. Состав электролита, г/дм<sup>3</sup>:  
 а –  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 40, \text{H}_2\text{SO}_4 - 100$ ;  
 б –  $\text{SnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 40, \text{H}_2\text{SO}_4 - 100$ ;  
 в –  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 40, \text{SnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 40, \text{H}_2\text{SO}_4 - 100$ .  
 Концентрация ОПБ, г/дм<sup>3</sup>: 1 – 0; 2 – 0,003; 3 – 0,005; 4 – 0,01; 5 – 0,015

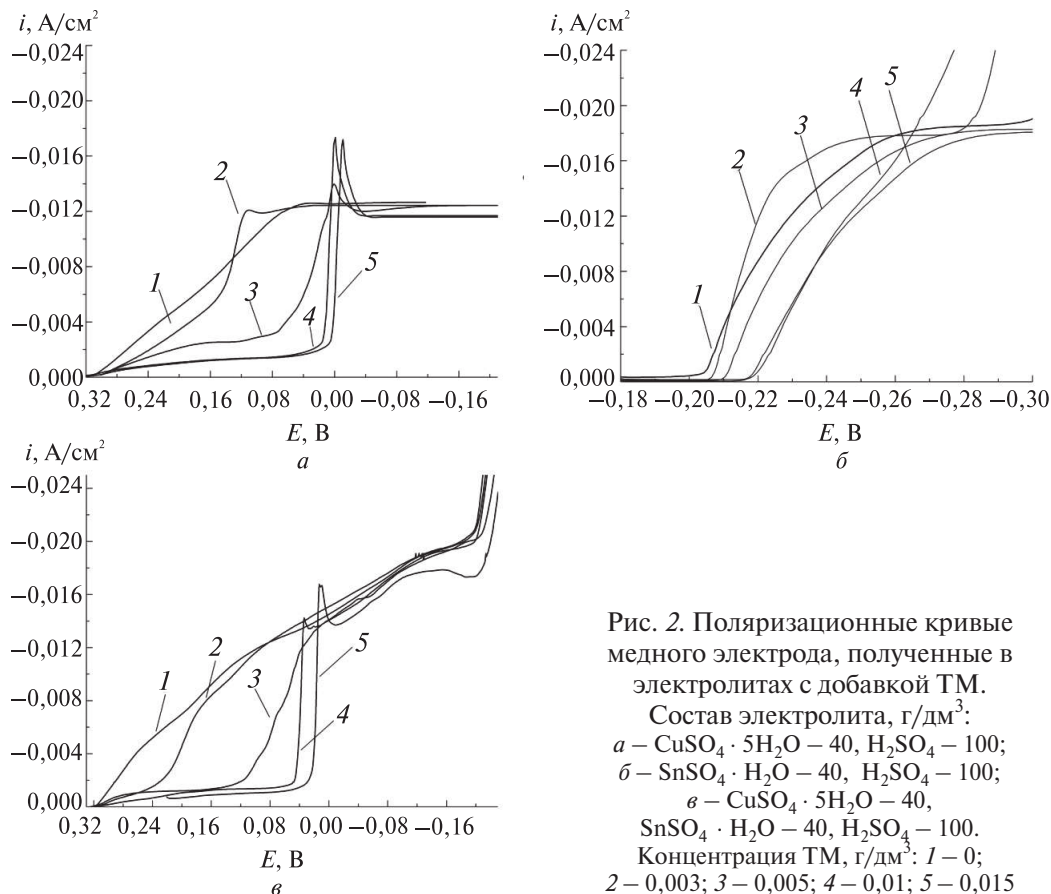
Осаждение олова из электролита оловянирования наблюдается при потенциалах ниже  $-0,20 \text{ В}$ , т. е. при более отрицательных значениях, чем потенциал осаждения меди. Введение ОПБ (рис. 1, б, кривые 2–5) приводит к смещению поляризационных зависимостей в сторону отрицательных потенциалов на  $0,01-0,02 \text{ В}$ , что также свидетельствует об ингибировании процесса разряда ионов  $\text{Sn(II)}$ .

При совместном содержании в растворе ионов  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Sn(II)}$  на вольтамперной кривой (рис. 1, в, кривая 1) в области потенциалов, соответствующих предельному диффузионному току разряда  $\text{Cu(II)}$ , наблюдается монотонное возрастание тока, что можно объяснить протеканием процесса подпотенциального осаждения олова.

Увеличение содержания в электролите ОПБ более  $0,01 \text{ г/дм}^3$  не приводит к изменению хода вольтамперной кривой (рис. 1, а, в, кривые 4–5), что может свидетельствовать о заполнении вводимой добавкой всей поверхности электрода [12].

При содержании в электролите добавки ОПБ более  $0,003 \text{ г/дм}^3$  (рис. 1, *в*, кривые 2–5) в диапазоне потенциалов подпотенциального осаждения олова на поляризационной кривой наблюдается плато плотности тока, соответствующее предельному диффузионному току разряда ионов Cu(II). Появление площадки предельного тока обусловлено тем, что адсорбированная на поверхности электрода добавка ОПБ препятствует протеканию процесса подпотенциального осаждения олова. При потенциалах отрицательнее  $-0,08 \text{ В}$  на кривых наблюдается резкое увеличение катодной плотности тока, что обусловлено протеканием процесса подпотенциального осаждения олова.

Аналогичный ход поляризационных кривых наблюдается и при введении в серноокислый электролит добавки ТМ (рис. 2, *а–в*) в количестве от  $0,003$  до  $0,015 \text{ г/дм}^3$ . Однако при совместном присутствии в электролите солей Cu(II) и Sn(II) (рис. 2, *в*, кривые 2–5) увеличение концентрации ТМ не приводит к подавлению процесса подпотенциального осаждения олова.



С практической стороны представляет интерес изучение совместного влияния добавок различной природы на кинетические особенности процесса электроосаждения сплава Cu–Sn в области подпотенциального осаждения олова (рис. 3).

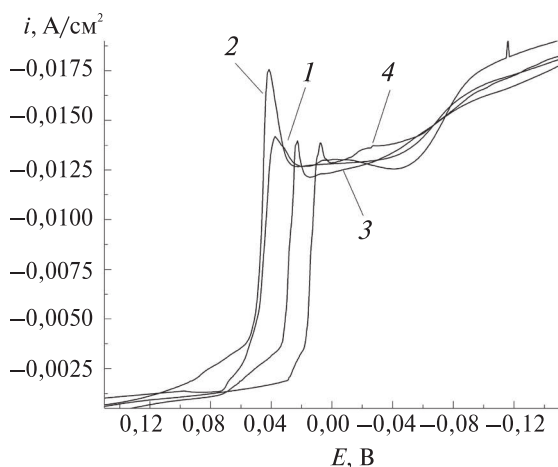


Рис. 3. Поляризационные кривые медного электрода, полученные в электролитах с добавками ОПБ и ТМ. Состав электролита, г/дм<sup>3</sup>: CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O – 40, SnSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O – 40, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 100, ОПБ – 0,015. Концентрация ТМ, г/дм<sup>3</sup>: 1 – 0; 2 – 0,001; 3 – 0,005; 4 – 0,01

Из полученных вольтамперных зависимостей следует, что при введении в электролит, содержащий 0,015 г/дм<sup>3</sup> ОПБ, добавки ТМ в количестве от 0,001 до 0,015 г/дм<sup>3</sup> в области потенциалов 0,04–(–0,08) В, соответствующих площадке предельного тока осаждения меди, наблюдается монотонное увеличение катодной плотности тока (рис. 3, кривые 3, 4), что свидетельствует о протекании процесса подпотенциального осаждения олова. Возможность осаждения олова при более положительных потенциалах по сравнению с электролитом, содержащим только добавку ОПБ, обусловлена тем, что в результате конкурирующей адсорбции ТМ вытесняет с поверхности электрода ОПБ.

Анализ микрофотографий покрытий Cu–Sn, полученных в потенциостатическом режиме при различных значениях потенциала из сернокислых электролитов с добавками ТМ и ОПБ, показал (рис. 4), что в присутствии добавки ТМ в диапазоне потенциалов от –0,02 до –0,06 В на катоде формируются однородные мелкозернистые покрытия. При более высоких катодных потенциалах (отрицательнее –0,06 В) образуются крупнокристаллические осадки с неоднородной структурой (рис. 4, г).

Введение в электролит, содержащий 0,005 г/дм<sup>3</sup> ТМ, добавки ОПБ в количестве 0,01 г/дм<sup>3</sup> приводит к получению однородных покрытий с меньшим размером зерна.

В табл. 1 показан состав покрытий, полученных из исследуемых электролитов при потенциалах от –0,02 до –0,08 В. Из представленных данных следует, что по мере увеличения катодного потенциала вне зависимости от состава

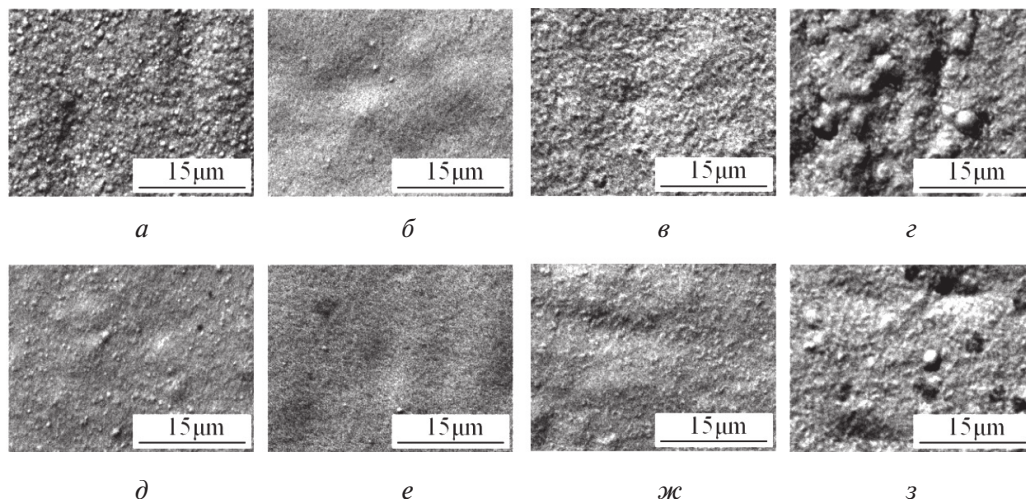


Рис. 4. Микрофотографии покрытий Cu–Sn, полученных из сернокислых электролитов с добавками ТМ и ОПБ.

Состав электролита, г/дм<sup>3</sup>: CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O – 40, SnSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O – 40, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 100, ТМ – 0,005.

Концентрация ОПБ, г/дм<sup>3</sup>: а–г – 0; д–з – 0,015.

Потенциал осаждения, В: а, д – (–0,02); б, е – (–0,04); в, ж – (–0,06); г, з – (–0,08)

вов исследуемых электролитов наблюдается увеличение содержания олова в формируемом сплаве от 10,0 до 17,6 масс. %. Это обусловлено интенсификацией процесса подпотенциального осаждения олова.

Таблица 1

Элементный состав покрытий Cu–Sn

Потенциал осаждения, В	Добавка к сернокислому электролиту, г/дм <sup>3</sup>	
	0,005 ТМ	0,005 ТМ и 0,01 ОПБ
	Соотношение меди и олова, масс.%	
–0,02	89,4 : 10,6	90,0 : 10,0
–0,04	86,5 : 13,5	87,1 : 12,9
–0,06	85,8 : 14,2	84,6 : 15,4
–0,08	82,6 : 17,4	82,4 : 17,6

Изображения топографии покрытий Cu–Sn, полученные методом АСМ, представлены на рис. 5. Более светлые участки соответствуют наиболее высоким участкам поверхности покрытий. Значения средней арифметической шероховатости  $R_a$  поверхности (область 10×10 мкм) сплавов Cu–Sn, полученных из исследуемых электролитов, указаны в табл. 2.

Таблица 2

## Средняя геометрическая шероховатость покрытий Cu–Sn

Потенциал осаднения, В	Добавка к сернокислому электролиту, г/дм <sup>3</sup>	
	0,005 ТМ	0,005 ТМ и 0,01 ОПБ
	Средняя арифметическая шероховатость, нм	
–0,02	27,0	16,4
–0,04	19,2	6,75
–0,06	20,6	20,5
–0,08	50,6	25,3

Анализ полученных данных показал, что покрытия, осажденные в электролитах, содержащих смесь добавок ТМ и ОПБ, обладают более гладкой и однородной структурой по сравнению с образцами, сформированными в электролитах с добавкой ТМ.

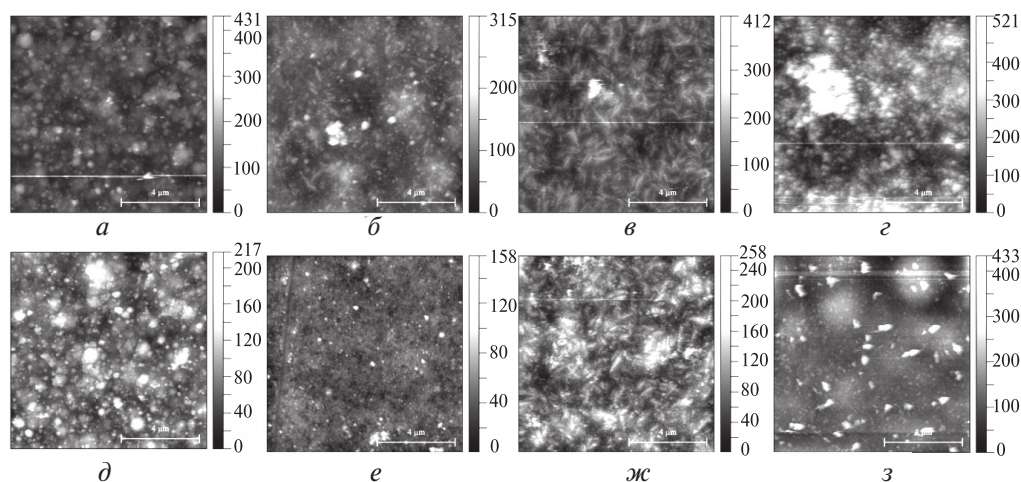


Рис. 5. АСМ изображения покрытий Cu–Sn, полученных из сернокислых электролитов с добавками ТМ и ОПБ.

Состав электролита, г/дм<sup>3</sup>:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 40,  $\text{SnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – 40,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 100, ТМ – 0,005.

Концентрация ОПБ, г/дм<sup>3</sup>: а–г – 0; д–з – 0,015.

Потенциал осаднения, В: а, д – (–0,02); б, е – (–0,04); в, ж – (–0,06); з, з – (–0,08)

Наблюдаемое выравнивание поверхности покрытий Cu–Sn, полученных в сернокислых электролитах с добавками ТМ и ОПБ, можно объяснить тем, что ОПБ, адсорбируясь на не занятых ТМ участках поверхности катода, способствует дополнительному ингибированию процессов восстановления металлов на этих участках.



Практическая значимость полученных результатов заключается в установлении того факта, что дополнительное введение ОПБ в состав сернокислого электролита, содержащего ТМ, может увеличить срок эксплуатации электролита, так как по мере расходования ТМ добавка ОПБ может адсорбироваться на не заполненной ТМ поверхности электрода, тем самым не допуская роста крупных кристаллитов на данных участках.

### ВЫВОДЫ

1. При отсутствии специальных добавок в сернокислом электролите, содержащем ионы Cu(II) и Sn(II), в области потенциалов, соответствующих предельному диффузионному току разряда Cu(II), наблюдается процесс подпотенциального осаждения олова.

2. Введение в сернокислый электролит для нанесения сплава Cu–Sn добавки N-октилпиридиний бромида в количестве 0,003–0,015 г/дм<sup>3</sup> способствует ингибированию процессов разряда ионов меди и подпотенциального осаждения олова. При содержании ОПБ более 0,003 г/дм<sup>3</sup> в диапазоне потенциалов подпотенциального осаждения олова единственным катодным процессом является протекающий на предельном диффузионном токе процесс восстановления меди.

3. Введение в сернокислый электролит для нанесения сплава Cu–Sn добавки ТМ от 0,003 до 0,015 г/дм<sup>3</sup> не приводит к подавлению процесса подпотенциального осаждения олова.

4. Введение в электролит, содержащий N-октилпиридиний бромид, дополнительных количеств тиомочевины в результате конкурирующей адсорбции добавок способствует интенсификации процесса подпотенциального осаждения олова.

5. Введение в сернокислый электролит для нанесения сплава Cu–Sn, содержащий 0,005 г/дм<sup>3</sup> тиомочевины, добавки N-октилпиридиний бромида в количестве 0,005 г/дм<sup>3</sup> приводит к формированию более мелкокристаллических, однородных и гладких покрытий.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Jung M., Lee G., Choi J. Electrochemical plating of Cu–Sn alloy in non-cyanide solution to substitute for Ni undercoating layer // *Electrochim. Acta*. 2017. Vol. 241. P. 229–236.
2. Hedberg Y. S., Herting G., Latvala S. [et al.]. Surface passivity largely governs the bioaccessibility of nickel-based powder particles at human exposure conditions // *Regulatory toxicology and pharmacology*. 2016. Vol. 81. P. 162–170.
3. Ying L., Fu Z., Wu, K. [et al.]. Effect of TiO<sub>2</sub> Sol and PTFE Emulsion on Properties of Cu–Sn Antiwear and Friction Reduction Coatings // *Coatings*. 2019. Vol. 9(1). P. 59–64.
4. Correia A. N., Façanha M. X., de Lima-Neto P. Cu–Sn coatings obtained from pyrophosphate-based electrolytes // *Surf. Coat. Technol.* 2007. Vol. 201. P. 7216–7221.

5. *Asnavandi M., Ghorbani M., Kahram M.* Production of Cu–Sn–graphite–SiC composite coatings by electrodeposition // *Surf. Coat. Technol.* 2013. Vol. 216. P. 207–214.
6. *Nickchi T., Ghorbani M.* Pulsed electrodeposition and characterization of bronze-graphite composite coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2009. Vol. 203. P. 3037–3043.
7. *Pewnim N., Roy S.* Effect of Fluorosurfactant Additive during Cu–Sn Codeposition from Methanesulfonic Acid // *J. Electrochem. Soc.* 2015. Vol. 162. P. 360–364.
8. *Low C. T. J., Walsh F. C.* The stability of an acidic tin methanesulfonate electrolyte in the presence of a hydroquinone antioxidant // *Electrochim. Acta.* 2008. Vol. 53. P. 5280–5286.
9. *Касач А. А., Курило И. И., Харитонов Д. С.* [и др.]. Влияние режимов сонохимической обработки на процесс электроосаждения сплава Cu–Sn из шавелевокислого электролита // *Журн. прикл. химии.* Т. 91, № 4. С. 522–527.
10. *Касач А. А., Харитонов Д. С., Романовский В. И.* [и др.]. Электроосаждение сплава Cu–Sn из шавелевокислого электролита в присутствии аминоксодержащих поверхностно-активных веществ // *Журн. прикл. химии.* Т. 92, № 6. С. 793–799.
11. *Survila A., Mockus Z., Kanapeckaitė S.* [et al.]. Codeposition of copper and tin from acid sulphate solutions containing gluconic acid // *J. Electroanal. Chem.* 2010. Vol. 647, Iss. 2. P. 123–127.
12. *Survila A., Mockus Z., Kanapeckaitė S.* [et al.]. Surfactant effects in Cu–Sn alloy deposition // *J. Electrochem. Soc.* 2012. Vol. 159, Iss. 5. P. 296–302.
13. *Яскельчик В. В., Жарский И. М., Михедова Е. В., Черник А. А.* Структурные преобразования поверхности медных покрытий при введении в цитратный электролит меднения добавок ультрадисперсных алмазов и алмазной шихты // *Вестн. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук.* 2018. Т. 54, № 1. С. 24–31.
14. *Яскельчик В. В., Ананьев М. В., Жарский И. М.* [и др.]. Седиментация алмазной шихты в цитратном электролите меднения // *Вестн. Белорус. гос. технолог. ун-та.* 2018. Т. 21, № 7. С. 70–75.
15. *Касач А. А., Курило И. И., Харитонов Д. С.* [и др.]. Сонохимическое осаждение медных покрытий // *Журн. прикл. химии.* Т. 91, № 2. С. 192–198.
16. *Hatch J. J., Willey M. J., Gewirth A. A.* Influence of aromatic functionality on quaternary ammonium levelers for Cu plating // *J. Electrochem. Soc.* 2011. Vol. 158, Iss. 6. P. 323–329.

Поступила в редакцию 11.09.2019