

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ СОНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВА Cu–Sn ИЗ ЩАВЕЛЕВОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

©А. А. Касач, И. И. Курило, Д. С. Харитонов,
С. Л. Радченко, И. М. Жарский

Белорусский государственный технологический университет, Минск
E-mail: kasach2018@bk.ru

Поступило в Редакцию 27 марта 2018 г.

Методами сканирующей электронной микроскопии, потенциодинамической поляризации, рентгенофазового анализа изучены кинетические особенности процесса электрохимического осаждения сплава медь–олово из щавелевокислого электролита, а также структура, состав и блеск покрытий, формируемых в условиях сонохимической обработки при различной мощности ультразвукового поля и токовой нагрузке. Ультразвуковая обработка мощностью 8–40 Вт·дм⁻³ позволяет в 2–8 раз интенсифицировать катодный процесс и получать покрытия, содержащие 10–15 мас% олова, с блеском 20–40%. При этом удельное содержание олова в формируемом покрытии практически не зависит от мощности ультразвука и увеличивается с ростом катодной плотности тока.

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 [1, 2]. 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 [3–5]. Привлекательной альтернативой никелевым могут служить покрытия сплавами Cu–Sn, которые имеют высокую коррозионную стойкость и твердость [6, 7].

Ранее для электрохимического осаждения сплавов медь–олово применяли высокотоксичные экологически опасные цианистые электролиты. В последнее время для этих целей разработаны составы сернокислых, борфтористых, пирофосфатных и щавелевокислых электролитов, использование которых позволяет существенно снизить негативное воздействие на окружающую среду. Наиболее перспективным является применение низкоконцентрированных щавелевокислых электролитов, отличающихся дешевизной, стабильностью и простотой в эксплуатации [8, 9]. Однако их использование не позволяет проводить

процесс электролиза при высоких плотностях тока. Для интенсификации процесса нанесения сплава целесообразно применять нестационарные токовые режимы и наложение ультразвукового (УЗ) поля [10].

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

Экспериментальная часть

В табл. 1 представлен состав щавелевокислого электролита и технологические параметры для электрохимического нанесения сплава Cu–Sn. Для приготовления электролита использовали реактивы марки х.ч.

Измерение pH проводили при помощи автотитратора TitroLine Easy. Корректировку pH осуществляли 0.1 м. H₂SO₄. Содержание ионов меди и олова в электролите корректировали по данным химического анализа. В качестве анодов использовали пластины из оловянистой бронзы (15 мас% Sn, 85 мас% Cu). Катодами служили заготовки из стали марки 08кп размером 40×40 мм, которые предварительно обрабатывали наждачной бумагой марки Р 2000 (размер зерна — 5–7 мкм), обезжиривали ацетоном и активировали в 0.1 м. H₂SO₄ в течение 1 мин. Площадь рабочей поверхности образцов составляла 400 мм².

Таблица 1

Состав и условия работы электролита

Параметр	Значение
Содержание, г·дм ⁻³ :	
пентагидрат сульфата меди (CuSO ₄ ·5H ₂ O)	20
сульфат олова (SnSO ₄)	6
оксалат аммония ((NH ₄) ₂ C ₂ O ₄)	55
ацетат натрия (C ₂ H ₃ O ₂ Na)	20
желатин	0.2
Метиленовый синий	0.05
Катодная плотность тока, А·дм ⁻²	0.2–0.5
pH	5.0 ± 0.1
Температура, °С	25 ± 1

В качестве источника УЗ колебаний использовали гомогенизатор ультразвуковой марки UP 200 Ht, оснащенный титановым генератором (рог) диаметром 12 мм. Частота УЗ колебаний составляла 26 кГц, выходная мощность — 8, 16, 32, 40 Вт·дм⁻³. Расстояние между пьезоэлектрическим излучателем и катодом равнялось 30 мм. Постоянную температуру электролита поддерживали при помощи термостата ВТЗ-1. Для установления диапазона рабочих плотностей тока использовали тест в угловой ячейке Хулла. Поляризационные исследования проводили с помощью потенциостата-гальваностата AUTOLAB PGSTAT302N, контролируемого программным обеспечением NOVA 2.1, в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке при линейной скорости развертки потенциала 2 мВ·с⁻¹. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод, вспомогательного — платиновый электрод. Площадь рабочего электрода в поляризационных исследованиях составляла 100 мм². Электрохимические исследования повторялись не менее трех раз.

Состав и морфологию формируемых покрытий определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV, оснащенного системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL. Изучение фазового состава покрытий, полученных при различных режимах электролиза и УЗ обработки, проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью рентгеновского дифрактометра D8 Advance Bruker AXS. Анализ полученных дифрактограмм проводили в программном обеспечении Match! 2.0 с использованием эталонной базы COD (Crystallography Open Database). Блеск полученных покрытий оцени-

вали при помощи блескомера фотоэлектрического БФ 2 М-45/0/45; значение блеска рассчитывали относительно серебряного зеркала.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены катодные поляризационные кривые медного электрода, характеризующие процессы отдельного и совместного осаждения меди и олова из щавелевокислого электролита, полученные в отсутствие и при воздействии УЗ поля мощностью

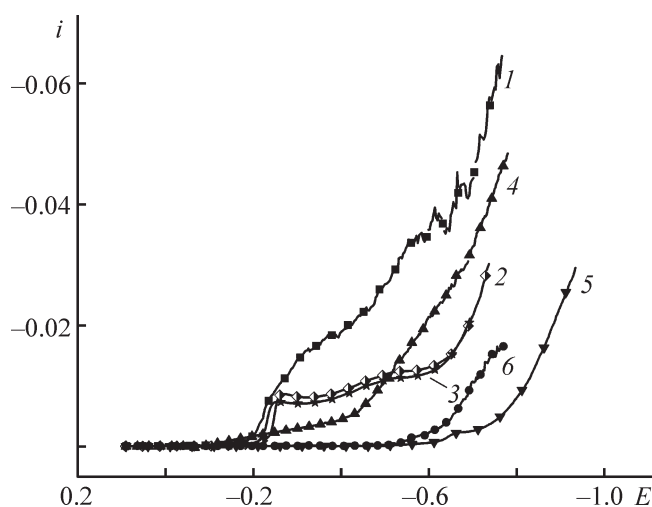


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые отдельного восстановления Cu (4, 2) и Sn (5, 6), а также сплава Cu–Sn (1, 3) из щавелевокислого электролита.

Параметры электролиза: 2, 3, 5 — без наложения УЗ; 1, 4, 6 — мощность УЗ 40 Вт·дм⁻³.

i — плотность тока (А·см⁻²), E — потенциал (В).

40 Вт·дм⁻³. Процесс раздельного осаждения меди и олова проводили из рабочих электролитов, не содержащих ионов Sn²⁺ и Cu²⁺ соответственно. Из поляризационной зависимости восстановления меди (кривая 2) видно, что в стационарных условиях потенциал начала осаждения меди составляет -0.18 В, предельный диффузионный ток — 0.9 А·дм⁻². При сонохимической обработке (кривая 4) потенциал начала восстановления меди смещается в область положительных значений на 0.05 В, что может быть обусловлено десорбцией желатины с поверхности электрода. При этом за счет интенсивного массопереноса предельный ток диффузии разряда увеличивается до 4 А·дм⁻². Потенциал начала восстановления олова в стационарных условиях (кривая 5) составляет -0.5 В, а предельный ток диффузии — 0.2 А·дм⁻². Наложение УЗ поля оказывает сильный деполяризующий эффект и способствует смещению катодной кривой восстановления олова (кривая 6) в область положительных значений на 0.05 В.

Анализ поляризационных зависимостей катодного восстановления сплава Cu–Sn (кривые 1 и 3) показал, что в стационарных условиях значение бестокового потенциала составляет -0.15 В, предельный ток диффузии — 0.8 А·дм⁻². Катодная кривая осаждения сплава смещена в электроположительную область на 30 и 400 мВ по сравнению с кривыми электроосаждения меди и олова соответственно. На основании данных поляризационных зависимостей можно сделать вывод, что при электроосаждении сплава из щавелевокислого электролита наблюдается сильный деполяризующий эффект. При использовании УЗ поля мощностью 40 Вт·дм⁻³ наблюдается увеличение предельного диффузионного тока до 4 А·дм⁻². Потенциал выделения водорода не зависит от используемого режима и примерно равен -0.4 В. Осцилляции тока, наблюдаемые на поляризационных кривых 1, 4, 6 при потенциалах отрицательнее -0.6 В (рис. 1),

обусловлены, по-видимому, диффузионными ограничениями катодного процесса.

Тест в ячейке Хулла показал (табл. 2), что в стационарных условиях качественные блестящие покрытия Cu–Sn формируются при плотностях тока 0.2–0.5 А·дм⁻². Использование сонохимической обработки позволяет существенно расширить диапазон рабочих катодных плотностей тока. Увеличение мощности УЗ поля способствует интенсификации процессов массопереноса комплексов меди и олова к поверхности катода из объема электролита, что приводит к росту допустимых плотностей тока и как следствие скорости осаждения сплава медь–олово. Так, при использовании сонохимической обработки мощностью 40 Вт·дм⁻³ качественные покрытия можно получить при катодных плотностях тока 0.1–4.0 А·дм⁻².

В табл. 3 представлены зависимости влияния токовой нагрузки и мощности УЗ на состав электроосажденных сплавов. В стационарных условиях при плотности тока 0.5 А·дм⁻² из щавелевокислого электролита формируются гладкие блестящие желтые покрытия, содержащие (мас%): Cu — 83, Sn — 17. При сонохимической обработке наблюдается уменьшение удельного содержания олова в сплавах, что, по-видимому, объясняется большим влиянием УЗ поля на катодную деполяризацию меди, чем олова, и формирование гладких полублестящих покрытий с розовым оттенком. Так, при использовании УЗ мощностью 8 Вт·дм⁻³ и катодной плотности тока 0.5 А·дм⁻² удельное содержание олова в полученном сплаве составляет 12 мас%. Дальнейшее увеличение мощности УЗ поля до 40 Вт·дм⁻³ не приводит к существенному изменению состава сплава.

В УЗ поле мощностью 40 Вт·дм⁻³ при увеличении катодной плотности тока от 0.5 до 3.0 А·дм⁻² наблюдается линейный рост содержания олова в формиру-

Таблица 2

Влияние мощности УЗ колебаний на значения рабочих катодных плотностей тока

Мощность УЗ, Вт·дм ⁻³	Интервал рабочих плотностей тока, А·дм ⁻²
—	0.1–0.5
8	0.1–0.9
16	0.1–1.5
32	0.1–3.0
40	0.1–4.0

Таблица 3

Влияние параметров УЗ поля и токовой нагрузки на качество и количественный состав формируемых покрытий

Мощность УЗ, Вт·дм ⁻³	Плотность тока, А·дм ⁻²	Содержание Sn в сплаве, мас%	Блеск, %
—	0.5	17	40
8	0.5	12	18
16	0.5	10	16
32	0.5	9	22
40	0.5	10	23
40	1.0	13	28
40	2.0	14	32
40	3.0	15	39

емом покрытия. В этих условиях прочно сцепленные с основой покрытия формируются в интервале плотностей тока 0.5–2.5 А·дм⁻². При более высоких плотностях тока наблюдается интенсивное выделение водорода, что приводит к локальному растрескиванию покрытий вследствие повышенных внутренних напряжений, а также уменьшению адгезии к подложке.

При плотности тока 0.5 А·дм⁻² в стационарных условиях формируется покрытие, блеск которого составляет 42% относительно серебряного зеркала. Наложение УЗ поля приводит к уменьшению блеска, что обусловлено увеличением содержания меди в сплаве. Установлено, что увеличение плотности тока при неизменной мощности УЗ способствует увеличению блеска формируемых покрытий, что вызвано возрастанием содержания олова в сплаве, а также тем, что катодный процесс протекает при более высоком перенапряжении.

На рис. 2 представлены СЭМ изображения поверхности полученных покрытий медь–олово в стационарных условиях и в УЗ поле при различных значениях мощности и величине токовой нагрузки. В отсутствие сонохимической обработки при плотности тока 0.5 А·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 А·дм⁻² в УЗ поле мощностью 8–40 Вт·дм⁻² (рис. 2, 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 с использованием 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 к 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 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 и формированию более мелкозернистой структуры покрытия (рис. 2, в–е), что обусловлено более высоким катодным перенапряжением.

Установлено, что в структуре образца, полученного в стационарных условиях (рис. 3, 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 спла-

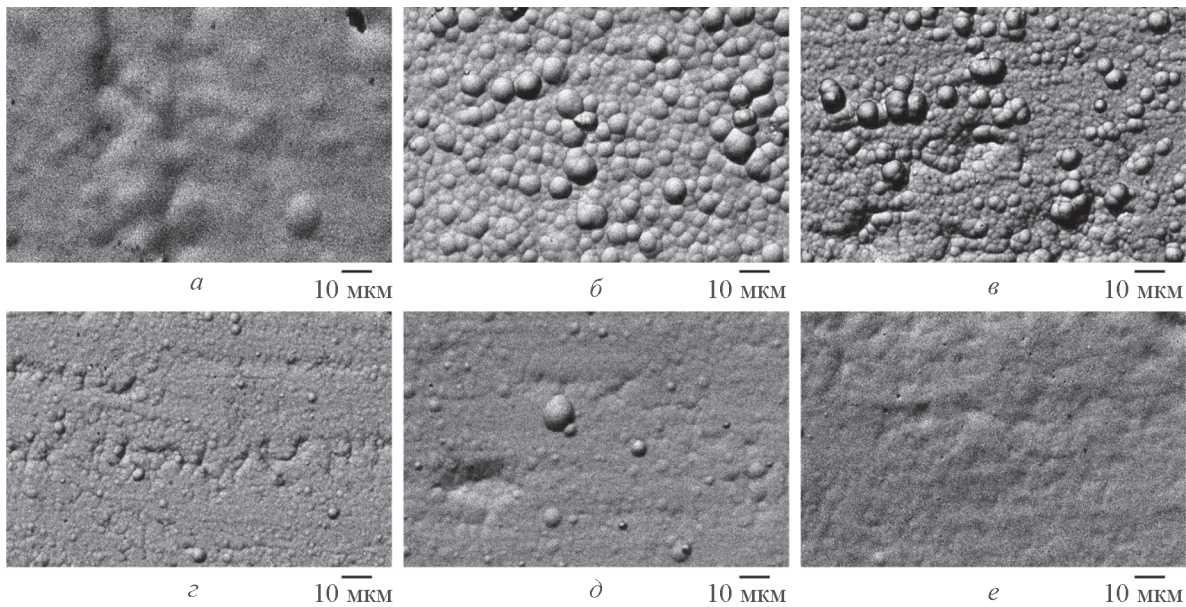


Рис. 2. СЭМ изображения покрытий сплавов Cu–Sn, полученных в отсутствие УЗ обработки (а) и при наложении УЗ поля мощностью 8 (б) и 40 Вт·дм⁻³ (в–е).

Плотность тока (А·дм⁻²): а–в — 0.5, г — 1, д — 2, е — 4.

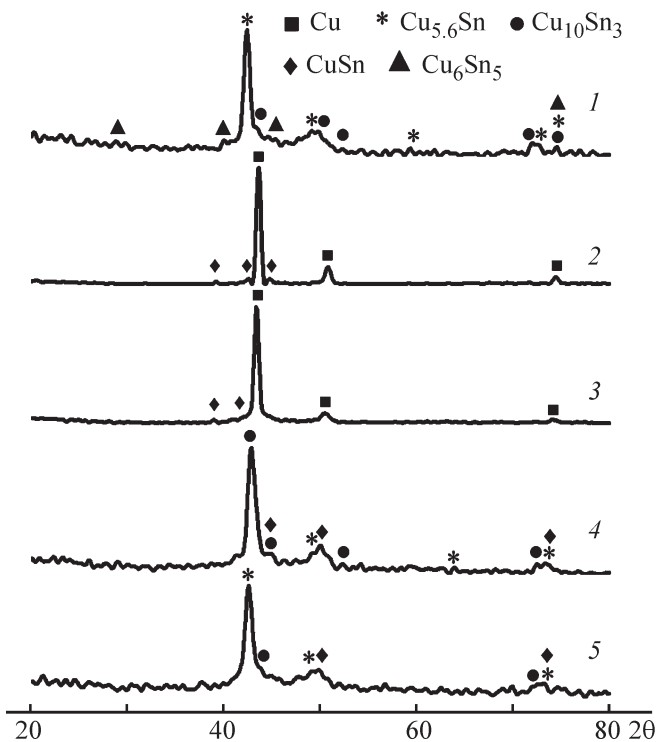


Рис. 3. Дифрактограммы покрытий Cu–Sn, полученных при различных режимах токовой нагрузки и сонохимической обработки.

2θ — угол Брэгга (град).

Плотность тока (А·дм⁻²): 1–3 — 0.5, 4 — 1, 5 — 2.

1 — без наложения УЗ; мощность ультразвуковых колебаний (Вт·дм⁻³): 2 — 8, 3–5 — 40.

ва [11, 12]. Известно, что при комнатной температуре олово взаимодействует с медью с образованием фазы Cu_6Sn_5 [10, 12]. Полученные результаты хорошо согласуются с описанными в литературе данными [7, 13–15].

В условиях сонохимической обработки при мощности УЗ колебаний 16 Вт·дм⁻³ и плотности тока 0.5 и 1.0 А·дм⁻² (рис. 3, 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 (рис. 3, дифрактограмма 4) и 2 А·дм⁻² (рис. 3, 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 $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$, а образца 5 — $\text{Cu}_{5.6}\text{Sn}$. 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.

Выводы

1. Сонохимическая обработка щавелевокислого электролита в процессе электроосаждения сплава медь–олово за счет интенсивного перемешивания, приводящего к снижению концентрационной поляризации, позволяет увеличить рабочие плотности тока до $4 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$. Увеличение мощности УЗ поля от 8 до $40 \text{ Вт} \cdot \text{дм}^{-3}$ способствует интенсификации процессов массопереноса комплексных соединений меди и олова к поверхности катода из объема электролита и как следствие увеличению скорости осаждения сплава в 2–8 раз соответственно.

2. Наложение УЗ поля мощностью $8\text{--}40 \text{ Вт} \cdot \text{дм}^{-3}$ приводит к уменьшению на 30% удельного содержания олова в покрытии, формируемом при плотности тока $0.5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, по сравнению со сплавом, полученным в стационарных условиях. Увеличение катодной плотности тока от 0.5 до $3.0 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ при неизменной мощности УЗ поля приводит к росту удельного содержания олова в сплаве от 10 до 15 мас%, в то время как изменение параметров УЗ не оказывает существенного влияния на состав формируемого покрытия.

3. Рост кристаллов сферической формы, наблюдаемый в условиях сонохимической обработки при катодной плотности тока $0.5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, приводит к уменьшению блеска формируемых покрытий на 40–60% по сравнению образцами, полученными в отсутствие УЗ. Повышение плотности тока до $3.0 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ приводит к формированию мелкозернистых покрытий с блеском на уровне образцов, полученных в стационарных условиях.

4. Согласно данным РФА в структуре покрытий, формируемых в стационарных условиях, присутствуют фазы $\text{Cu}_{5,6}\text{Sn}$, Cu_6Sn_5 и $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$, наличие которых объясняется взаимной диффузией компонентов сплава. В составе покрытий, полученных в УЗ поле мощностью $16\text{--}40 \text{ Вт} \cdot \text{дм}^{-3}$ при плотностях тока 0.5 и $1.0 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, присутствует фаза чистой меди, а также CuSn орторомбической конфигурации. Увеличение плотности тока до $2.0 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ в условиях сонохимической обработки приводит к возрастанию удельного содержания олова в покрытии, что в свою очередь

объясняет отсутствие пиков фазы чистой меди на дифрактограммах, и формированию фаз $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$, $\text{Cu}_{5,6}\text{Sn}$, CuSn .

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (грант «Электрохимическое осаждение медьсодержащих покрытий с улучшенными адгезионными и эксплуатационными свойствами в нестационарных условиях»).

Список литературы

- [1] Антихович И. В., Харитонов Д. С., Черник А. А., Добрыдень И. Б. // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 4. С. 469–467 (Antikhovich I. V., Kharitonov D. S., Chernik A. A., Dobryden I. B. // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 4. P. 566–573).
- [2] Богомазова Н. В., Антихович И. В., Черник А. А., Жарский И. М. // ЖПХ. 2014. Т. 87. № 9. С. 1239–1243 (Bogomazova N. V., Antikhovich I. V., Chernik A. A., Zharskii I. M. // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. N 9. P. 1235–1239).
- [3] Hovestad A., Tacken R. A., Mannetje H. H. // Phys. Status Solidi. 2008. V. 5. P. 3506–3509.
- [4] Landolt D. // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 149. P. 9–20.
- [5] Møller P., Rasmussen J. B., Köhler S. et al. // NASF Surface Technol. White Papers. 2013. V. 78. P. 17–24.
- [6] Carlos I. A., Bidoia E. D., Pallone E. M. J. A. et al. // Surf. Coat. Tech. 2002. V. 157. P. 14–18.
- [7] Jung M., Lee G., Choi J. // Electrochim. Acta. 2017. V. 241. P. 229–236.
- [8] Piccinini N., Ruggiero G. N., Baldi G., Robotto A. // J. Hazard. Mater. 2000. V. 71. P. 395–407.
- [9] Bengoa L. N., Tuckart W. R., Zabala N. et al. // Surf. Coat. Tech. 2014. V. 253. P. 241–248.
- [10] Tu K. N. // Mat. Chem. Phys. 1996. V. 46. P. 217–223.
- [11] Barbano E. P., de Oliveira G. M., de Carvalho M. F., Carlos I. A. // Surf. Coat. Tech. 2014. V. 240. P. 14–22.
- [12] Yuan Y., Guan Y., Li D., Moelans N. // J. Alloys Comp. 2016. V. 661. P. 282–293.
- [13] Pewnim N., Roy S. // Electrochim. Acta. 2013. V. 90. P. 498–506.
- [14] Walsh F. C., Low C. T. J. // Surf. Coat. Tech. 2016. V. 304. P. 246–262.
- [15] Zanella C., Xing S., Deflorian F. // Surf. Coat. Tech. 2013. V. 236. P. 394–399.