

ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ОЛОВЯННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Для паяемых материалов критична проблема окисления олова, сохранения смачивания покрытий длительное время. На качество образующегося паяного шва влияет состав сплава, т.е. непосредственно олово и образующиеся интерметаллические соединения, обладающие хрупкими свойствами, и топология образующихся осадков. Перспективно представляется для повышения прочности паяных соединений, улучшения электрических свойств модифицировать электролиты для сплавообразования легирующими добавками, такими как *Cu*, *Ag*, *Bi*, *In*, *Zn*, *Ge*, углеродными наночастицами (ультрадисперсный алмаз (УДА), фуллерен, фуллеренол, нанотрубки).

Для электроосаждения покрытий на основе олова использовали сульфатно-тиомочевинный электролит следующего состава: 1,998 М H_2SO_4 , 0,2 М $SnSO_4$, 0,1997 М $CS(NH_2)_2$, 0,0259 М неионогенный ПАВ неонал АФ9-10, гидрохинон 0,0045 моль/л, который повышает стабильность раствора, предотвращая окисления олова (II). Температура электролита составляла 18–20 °С. При формировании сплава олово-медь добавляли 0,04 М $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, а сплава олово-медь-УДА – 5 г/л алмаза синтетического ультрадисперсного марки УДА-ВК (производство НП ЗАО «Синта»). УДА-ВК наноалмаз - это водный концентрат, полученный методом химической очистки АШ-В. Внешний вид - серая водная суспензия. Размер и форма УДА-ВК сферические частицы с размером единичного кристалла 4-6 нм. Окисляемые формы углерода 1,2%, степень окислительного разложения 0,98, удельная поверхность 295 м²/г, объем пор 0,84 см³/г, удельная адсорбция потенциалопределяющих ионов $0,495 \cdot 10^{-3}$ мг-экв/г, электрокинетический потенциал водной суспензии -59,44 мВ (рН=10), содержит функциональные поверхностные группы CO_2H , CO_2R , CNx , $C-N$, $C=N$, $C-O-O$, OH , CO .

Покрытия получены как без перемешивания, так и с перемешиванием электролита магнитной мешалкой. Кинетические закономерности электроосаждения покрытий сплавом олово-медь изучены методом вольтамперометрии с использованием импульсного

потенциостата-гальваностата «ElinsP-45X» при линейной скорости развертки потенциала 5 мВ/с. Потенциал рабочего электрода измерен относительно хлорсеребряного электрода сравнения и пересчитан относительно стандартной водородной шкалы. По поляризационным кривым, снятым в потенциодинамическом режиме, найден предельный ток. Значения тока обмена j_0 и коэффициента переноса α рассчитаны с использованием графического представления уравнений Тафеля. Рассчитаны катодный выход по току (ВТк) и скорость осаждения (v).

Катодный выход по току для сплавов выше, чем при осаждении чистого олова (рисунок 1). При плотности тока $i = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ А/см}^2$ его значение в случае формирования сплава Sn-Cu увеличивается на 15 %, а при введении частиц дисперсной фазы на 10 %.

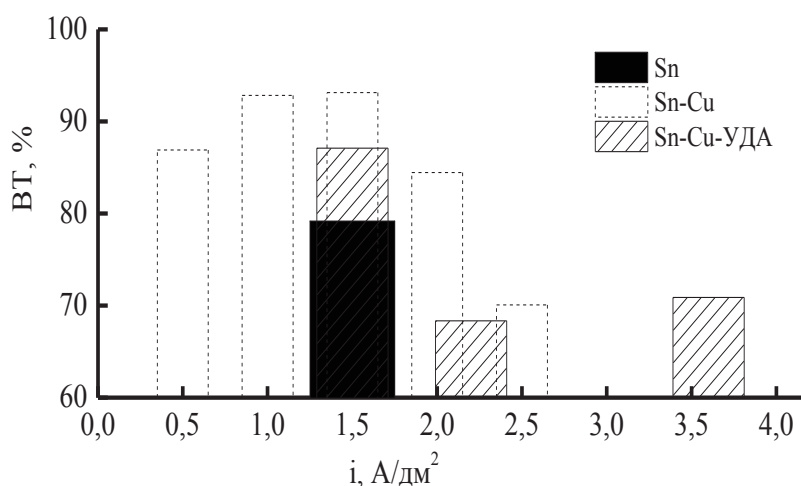


Рисунок 1 – Влияние условий электроосаждения сплавов на основе олова на катодный выход по току

На рисунке 2 представлены зависимости выхода по току и скорости осаждения сплава Sn-Cu от плотности тока. Плотность тока и перемешивание электролита влияют на скорость осаждения покрытий и выход по току сплава (расчетный параметр, определяющий эффективность процесса электроосаждения). При увеличении плотности тока суммарный катодный выход металлов по току увеличивается с 86,90 % при $i=0,5 \cdot 10^{-2} \text{ А/см}^2$, достигая своего максимума 92,00 % при $i = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ А/см}^2$, а затем снижается и достигает 70,08 % при $i = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ А/см}^2$. При перемешивании электролита значения $ВТ_k$ и v увеличиваются на 5 и 3 % соответственно.

Электроосаждение подчиняется законам смешанной кинетики (рисунок 3). В составе электролитов присутствуют поверхностно-активные вещества, которые образуют пассивирующую пленку на поверхности катода с образованием «плато», когда происходит рост потенциала электрода при значениях тока, близких к предельному. Олово и медь выделяются в сплав в области рабочих плотностей тока с деполяризацией по сравнению с их отдельным осаждением.

Перемешивание электролита приводит к деполяризации и росту предельного тока от $3,2 \text{ A/дм}^2$ до $11,8 \text{ A/дм}^2$.

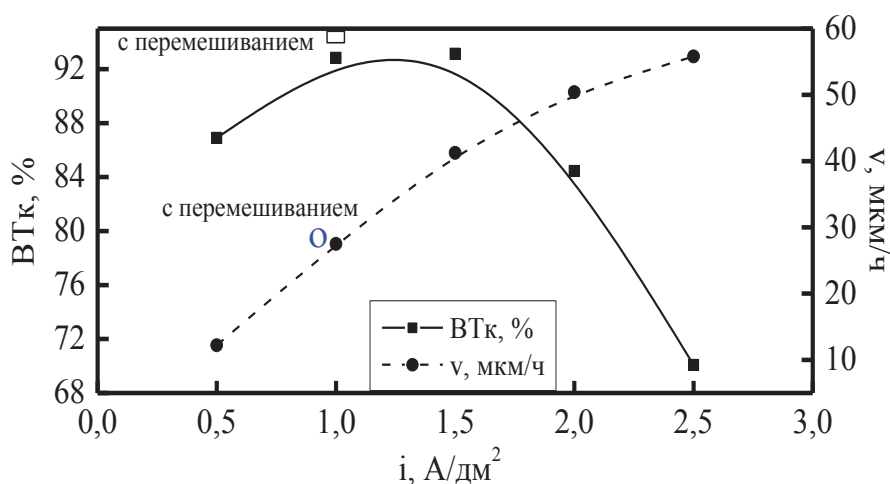


Рисунок 2 - Влияние плотности тока на выход по току (1) и скорость осаждения (2) сплава Sn-Cu

Введение в электролит третьего компонента повышает значение предельного тока с 3 A/дм^2 до 5 A/дм^2 . В тоже время наблюдается экранирование поверхности катода, так как электродный потенциал увеличивается на 20 мВ. На вольтамперной характеристике отмечено наличие падающего участка. Это вызвано тем, что процессы электровосстановления осложнены пассивацией, выделением твердой фазы, адсорбцией органических веществ. Катодное осаждение металлов с подобной поляризационной характеристикой часто сопровождается самопроизвольными автоколебаниями потенциала и тока.

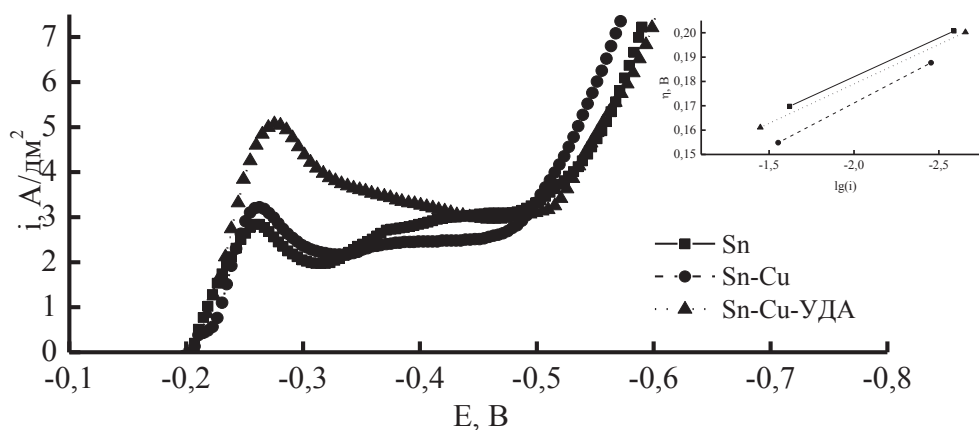


Рисунок 3 – Вольт-амперные характеристики осаждения покрытий на основе олова

Таблица 1 - Кинетические характеристики процесса электроосаждения

Покрытие	Постоянные Тафеля		Ток обмена, $j_0 \cdot 10^{-4}$ А/см ²	Коэффициент переноса
	a	b		
<i>Sn</i>	0,200	0,097	95,07	0,35
<i>Sn-Cu</i>	0,133	0,048	19,98	0,63
<i>Sn-Cu-УДА</i>	0,119	0,055	67,48	0,53

Таблица 2 - Кинетические характеристики процесса электроосаждения

Условия электроосаждения	Постоянные Тафеля				Ток обмена, $j_0 \cdot 10^{-4}$ А/см ²		Коэффициент переноса	
	a		b		Sn	$Sn-Cu$	Sn	$Sn-Cu$
	Sn	$Sn-Cu$	Sn	$Sn-Cu$				
без перемешивания	0,200	0,133	0,097	0,048	85,48	16,44	0,300	0,63
с перемешиванием	0,170	0,124	0,084	0,046	95,07	19,98	0,348	0,63

Рассчитаны кинетические параметры - значения тока обмена j_0 и коэффициента переноса α с использованием графического представления уравнений Тафеля (рисунок 3). В таблицах 1 и 2 приведены расчетные значения для процесса формирования оловянных покрытий и сплавов на основе олова как без перемешивания, так и с перемешиванием. При электроосаждении с перемешиванием для двухкомпонентного сплава ток обмена $j_0=2,8 \cdot 10^{-4}$ А/см², а коэффициент переноса $\alpha=0,94$. Для трехкомпонентного сплава они соответственно равны $4,78 \cdot 10^{-4}$ А/см² и 0,424 соответственно. Для участка напряжений от -0,17 В до -0,28 В при электролизе трехкомпонентного сплава ниже сопротивление катода и симметричнее происходящие на аноде и катоде процессы. При перемешивании электролита сопротивление электрода снижается и

значение тока обмена увеличивается как для оловянных покрытий, так и для сплава. Коэффициент переноса выше при сплавообразовании.

Таким образом, проведенные работы позволили установить, что олово и медь выделяются в сплав в области рабочих плотностей тока с деполяризацией по сравнению с их отдельным осаждением. Введение ультрадисперсного алмаза приводит к деполяризации и росту предельного тока с 3 А/дм² до 5 А/дм². На вольт-амперной характеристике есть падающий участок, так как процессы электровосстановления осложнены пассивацией, выделением твердой фазы, адсорбцией органических веществ. Катодное осаждение металлов сопровождается самопроизвольными автоколебаниями потенциала и тока. Рассчитаны кинетические параметры. При электролизе трехкомпонентного сплава ниже сопротивление катода и симметричнее происходящие на аноде и катоде процессы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Влияние ультразвуковых колебаний на паяемость и коррозионную стойкость покрытий сплавом Sn-Ag / Д.Ю. Гульпа, И.И. Кузьмар, Л.К. Кушнер, А.В. Левко, Н.В. Дежунов // Инновационные материалы и технологии: материалы Международной научно-технической конференции молодых учёных, 19-21 января 2021г., Минск – БГТУ. 2021. с. 3-6.