

На правах рукописи

Рыбин Андрей Александрович

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА ОЛОВО-ИНДИЙ
ИЗ СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
С ОРГАНИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ**

05.17.03 – Технология электрохимических процессов
и защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2015

Работа выполнена в Новомосковском институте Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева на кафедре «Технология керамических и электрохимических производств»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Медведев Георгий Иосифович, профессор кафедры технологии керамических и электрохимических производств Новомосковского института Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Балмасов Анатолий Викторович, заведующий кафедрой «Технология электрохимических производств» Ивановского государственного химико-технологического университета.

кандидат технических наук, старший научный сотрудник

Скопинцев Владимир Дмитриевич, доцент кафедры «Общая и биоорганическая химия» Московского государственного медико-стоматологического университета им. А.И. Евдокимова

Ведущая организация: **Пензенский государственный университет, г. Пенза**

Защита диссертации состоится «08» октября 2015 г. в 10⁰⁰ в конференц-зале (ауд. 443) на заседании диссертационного совета Д 212.204.06 в РХТУ им. Д.И. Менделеева по адресу: 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.06



Новиков В.Т.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Покрытия электролитическими сплавами приобретают все большее значение в различных отраслях техники, так как они имеют ряд преимуществ перед покрытиями чистыми металлами. Сплав олово-индий используют в качестве легкоплавких припоев и омических контактов на кремнии и германии в полупроводниковых приборах, при выполнении монтажа соединений методом пайки в процессах сборки интегральных схем и микроблоков. Он также применяется для получения антифрикционных и износостойких покрытий, скользящих контактов с низким значением переходного сопротивления, а также коррозионностойких соединений в среде смазочных масел и продуктах их сгорания. Для электроосаждения сплава олово-индий разработаны щелочные и кислые электролиты. Наиболее перспективными из кислых электролитов являются сульфатные, поскольку они имеют довольно простой состав, позволяют работать с растворимыми анодами, являются более безопасными для окружающей среды. Однако существующие электролиты работают при низких плотностях тока и позволяют получать матовые покрытия. В связи с этим дальнейшее исследование процесса электроосаждения сплава олово-индий из сульфатных электролитов является актуальной задачей, а ее решение позволит применять данные электролиты в промышленности.

Цель работы. Разработка процесса электроосаждения сплава олово-индий из сульфатных электролитов с органическими добавками.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. На основе сопоставления потенциалов ионизации выбрать ряд органических соединений, позволяющих получать блестящие покрытия сплавом олово-индий.
2. Установить характер влияния концентрации компонентов электролитов на интервал рабочих плотностей тока, состав сплава, выход по току.
3. Определить катодную поляризацию олова, индия и сплава олово-индий, выравнивающую и рассеивающую способности сульфатных электролитов.
4. Определить основные физико-механические свойства покрытий сплавом олово-индий, фазовый состав электролитического сплава при различном содержании индия, химическую и электрохимическую стабильность сульфатных электролитов.
5. Разработать составы сульфатных электролитов и режимы электролиза для электроосаждения сплава олово-индий.

Научная новизна.

На основе сопоставления потенциалов ионизации органических веществ показано, что в электролите с синтанолом ДС-10 ($I=9,47$ эВ) и

формальдегидом ($I=10,88$ эВ) получают матовые покрытия сплавом Sn-In. При совместном присутствии синтанола ДС-10, формальдегида, бутиндиола-1,4 ($I=9,77$ эВ); синтанола ДС-10, формальдегида, бутендиола-1,4 ($I=9,13$ эВ); синтанола ДС-10, формальдегида, кумарина ($I=8,97$ эВ) образуются блестящие покрытия в интервале плотностей тока $i_k = 1-7$ А/дм². Показано, что блестящие покрытия сплава образуются также в электролитах, если вместо синтанола ДС-10 применять препарат ОС-20 ($I=9,2$ эВ). Установлено, что потенциалы ионизации органических веществ, которые способствуют образованию блестящих покрытий сплавом Sn-In, находятся в пределах 8,97-9,77 эВ.

Анализ катодных поляризационных кривых с учетом парциальных плотностей тока для олова и индия показал, что олово и индий выделяются в сплав со сверхполяризацией, которая обусловлена присутствием в электролите органических веществ.

Впервые исследована выравнивающая способность сульфатных электролитов для электроосаждения сплава олово-индий. Установлено, что электролиты для получения блестящих покрытий обладают положительной выравнивающей способностью.

Практическая ценность. Разработаны составы сульфатных электролитов с органическими добавками для электроосаждения сплава Sn-In. Определены физико-механические свойства покрытий. Показано, что введение в сульфатные электролиты антиоксиданта Р-1 (вещество из ряда ароматических аминов) уменьшает химическое окисление Sn(II) кислородом воздуха и повышает химическую и электрохимическую стабильность. Даны рекомендации по корректировке электролитов в процессе электролиза. Разработан экспресс-метод для анализа состава сплава олово-индий.

Новизна, практическая значимость результатов работы подтверждена патентом Российской Федерации.

На защиту выносятся:

1. Экспериментальные данные о выборе органических веществ для электроосаждения сплава Sn-In из сульфатных электролитов.
2. Влияние концентрации компонентов сульфатных электролитов на рабочий интервал плотностей тока для получения блестящих покрытий, состав сплава и выход по току.
3. Результаты исследований катодной поляризации при выделении олова, индия и сплава Sn-In из сульфатных электролитов.
4. Экспериментальные данные по выравнивающей и рассеивающей способности сульфатных электролитов с органическими добавками.
5. Результаты изучения химической и электрохимической стабильности сульфатных электролитов.

6. Данные по исследованию физико-механических свойств покрытий сплавом Sn-In, фазового состава сплава при различном содержании индия.
7. Составы сульфатных электролитов с органическими добавками и режимы электролиза для электроосаждения сплава Sn-In.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на Всероссийской научно-технической конференции «Высокие, критические электро- и нанотехнологии» (Тула, 2011); XIII, XV научно-технических конференциях молодых ученых и аспирантов НИ РХТУ (Новомосковск, 2011, 2013); XXVIII научной конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников НИРХТУ им. Д.И. Менделеева (Новомосковск, 2011); 9-й Международной научно-практической конференции «Покрытия и обработка поверхности» (Москва, 2012); XIV Международной научно-технической конференции «Наукоёмкие химические технологии – 2012» (Москва, 2012); IV Международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (Иваново, 2012).

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано 17 печатных работ, в том числе: 6 статей (из них 5 публикаций в научных изданиях, рекомендованных ВАК), 10 тезисов докладов, 1 патент РФ.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, описания методики эксперимента, раздела экспериментальных результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 128 стр. машинописного текста, содержит рис. 61, табл. 26, библиографический список 107 наим.

Содержание работы

Введение. Кратко рассмотрены области применения сплава олово-индий. Обоснована актуальность темы.

1. Обзор литературы. В данной главе рассмотрены основные закономерности совместного разряда ионов металлов при сплавообразовании. Проанализированы сведения о зависимости состава сплава от режима электролиза и состава электролита. Рассмотрены возможные механизмы влияния органических веществ на процесс электроосаждения металлов и сплавов, существующие представления о механизме и основных закономерностях процессов блескообразования и выравнивания. Представлены литературные данные о различных электролитах, используемых для получения сплава Sn-In, определена цель выполняемой работы.

2. Методика эксперимента. Электролиты готовили по известной методике, используя реактивы марки «хч», соответствующие ГОСТ или ТУ. Покрытия осаждали при катодной плотности тока от 0,5 до 8 А/дм² на образцы из меди марки М-1, а также на сталь марки Ст 08кп. Толщина осадков изменялась от 6 до 24 мкм. Содержание индия в сплаве и электролите определяли методом прямого комплексонометрического титрования. Рентгеноструктурный анализ осадков сплава Sn-In выполняли на рентгеновском дифрактометре «Дрон-3» в медном излучении (CuK_α). Поляризационные измерения проводили в потенциодинамическом режиме на стационарном и вращающемся дисковом электродах (ВДЭ) на потенциостате ПИ-50-1. Измерение дифференциальной емкости проводили в процессе электролиза с помощью моста переменного тока Р-5027 в комплекте с потенциостатом с использованием стеклянной четырехэлектродной ячейки. Потенциалы фиксировались относительно ртутно-сульфатного электрода сравнения. В работе величины потенциалов приведены относительно стандартного водородного электрода. Степень блеска покрытий измеряли на фотоэлектрическом блескомере ФБ-2. Выравнивающую способность определяли на пологом синусоидальном микропрофиле с помощью профилографа-профилометра «Калибр» модель 252. Перемешивание электролита осуществляли механической мешалкой или сжатым воздухом через барботер. Рассеивающую способность определяли в щелевой ячейке Моллера по методу Кудрявцева Н.Т. и Начинова Г.Н. Микротвердость осадков сплава Sn-In измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,196 Н. Внутренние напряжения измеряли методом деформации гибкого катода. Переходное сопротивление определяли по ГОСТ 9.302-88. Испытание паяемости покрытий проводили согласно ГОСТ 23752-79. Прочность сцепления покрытия с основой оценивали в соответствии с ГОСТ 9.302-88 (метод изгиба, метод нанесения сетки царпин). Пористость покрытий определяли методом наложения фильтровальной бумаги по ГОСТ 9.302-88. Коррозионные испытания проводили в камере влажности (95% при температуре 35°C в течение 100 час, а также в камере солевого тумана при температуре 35°C в течение 50 час).

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение.

3.1. Выбор органических веществ для электроосаждения сплава Sn-In из сульфатных электролитов.

Согласно литературным данным при электроосаждении олова и его сплавов (Sn-Zn, Sn-Cd, Sn-Bi, Sn-Sb, Sn-Cu) сульфатные электролиты, содержащие синтанол ДС-10 и формальдегид, органические вещества с потенциалами ионизации 8,95-10,43 эВ, проявляют блескообразующее действие и позволяют получать блестящие покрытия в широком интервале плотностей тока. Представляет интерес на основании потенциалов ионизации

различных органических веществ выделить те соединения, которые будут способствовать образованию блестящих покрытий сплава Sn-In в широком интервале плотностей тока. Исследования по влиянию органических веществ на процесс электроосаждения сплава Sn-In проводили в электролите следующего состава, (г/л): SnSO_4 – 30, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 20, H_2SO_4 – 100. Органические вещества для исследования выбирали на основе литературных данных по электроосаждению олова и его сплавов с потенциалами ионизации от 9,4 до 12,2 эВ.

Исследования по влиянию органических веществ на внешний вид покрытий показали, что в присутствии синтанола ДС-10 ($I=9,47$ эВ) удается получить матовые покрытия сплава. С учетом этого дальнейшие исследования проводили в электролите, содержащем синтанол ДС-10 ($C = 2$ г/л). Установлено, что в этом случае со всеми изученными органическими веществами удается получать только темно-серые покрытия. Поскольку в электролитах для получения блестящих покрытий олова и его сплавов присутствует формальдегид ($I=10,88$ эВ), изучались сульфатные электролиты, содержащие 2 г/л синтанола ДС-10 и 6 мл/л формалина (37%-раствор). Установлено, что качественные осадки сплава образуются только в электролитах при совместном присутствии синтанола ДС-10, формалина, бутиндиола-1,4 ($I=9,77$ эВ); синтанола ДС-10, формалина, бутендиола-1,4 ($I=9,13$ эВ); синтанола ДС-10, формалина, кумарина ($I=8,97$ эВ). Интервал рабочих плотностей тока для получения блестящих покрытий определяется природой органических веществ: в электролите с бутиндионом-1,4 и кумарином $i_k = 1-7$ А/дм², а с бутендионом-1,4 $i_k = 2-6$ А/дм². Следует отметить, что блестящие покрытия сплава образуются также в электролитах, если вместо синтанола ДС-10 применять препарат ОС-20. Потенциалы ионизации органических веществ, которые способствуют получению блестящих покрытий, находятся в пределах 8,97-9,77 эВ. Следует отметить, что блестящие покрытия сплавом получают только в электролитах с перемешиванием. Без перемешивания получают матовые покрытия. На основании полученных экспериментальных данных дальнейшие исследования проводили в электролитах, содержащих синтанол ДС-10, формалин, бутиндиол-1,4; синтанол ДС-10, формалин, бутендиол-1,4; синтанол ДС-10, формалин, кумарин. Исследования проводили также в электролитах, содержащих вместо синтанола ДС-10 препарат ОС-20.

3.2. Влияние концентрации компонентов электролита и температуры на внешний вид покрытий, состав сплава, выход по току.

Исследования по влиянию концентрации органических веществ на внешний вид покрытий показали, что для получения блестящих покрытий в электролитах, содержащих 2 г/л синтанола ДС-10 (или препарата ОС-20) и 6

мл/л формалина (37% раствор), концентрация бутиндиола-1,4 (35% раствор) и бутендиола-1,4 (35% раствор), составляет 15-25 мл/л, а кумарина – 1-2 г/л.

Изучено влияние концентрации SnSO_4 и $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на внешний вид покрытий и состав сплава Sn-In. Обнаружено, что интервал i_k для получения осадков с блеском и состав сплава определяются соотношением концентраций Sn (II) и In (III) в электролите. Установлено, что в электролитах, содержащих SnSO_4 30 г/л, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 5-30 г/л и органические вещества, получается сплав с содержанием индия от 1 до 13 мас.% при $i_k = 1-7 \text{ А/дм}^2$, а в электролитах состава SnSO_4 5 г/л, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 30-90 г/л в присутствии органических веществ получается сплав с содержанием индия, в зависимости от i_k , от 45 до 57 мас.%, однако в этом случае уменьшается интервал рабочих плотностей тока до 1-4 А/дм^2 . Установлено, что с ростом катодной плотности тока выход по току сплава уменьшается с 98 до 28%. Изучено влияние концентрации H_2SO_4 на внешний вид покрытий, выход по току и состав сплава. Установлено, что качественные блестящие покрытия получаются при концентрации H_2SO_4 80–150 г/л. С ростом концентрации H_2SO_4 содержание индия в сплаве проходит через максимум, который наблюдается при концентрации H_2SO_4 , равной 100 г/л. Наиболее высокое содержание индия в сплаве (53 мас.%) наблюдается при $i_k = 1 \text{ А/дм}^2$.

Изучено влияние температуры на процесс электроосаждения сплава олово-индий. Установлено, что повышение температуры электролита с 18 до 30°C способствует увеличению степени блеска. Дальнейшее увеличение температуры (>35 °C) приводит к ухудшению качества получаемых покрытий, а электролит вследствие окисления олова II до олова IV и последующего гидролиза с образованием метаоловянной кислоты становится мутным. Нами установлено, что оптимальная температура для получения блестящих покрытий сплавом составляет 18–25°C. С увеличением температуры содержание индия в сплаве увеличивается на 5–7% и повышается выход по току на 3–4%.

Исследована зависимость $\lg[\text{Sn}]/[\text{In}] - \lg[\text{Sn}^{2+}]/[\text{In}^{3+}]$ для сплавов Sn-In. Установлено, что для сплавов с 10 мас. % In, полученных в электролитах, содержащих 30 г/л SnSO_4 и 5, 10, 15, 20 г/л $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при $i_k = 1-7 \text{ А/дм}^2$, наблюдается линейная зависимость. В то же время для сплавов, содержащих от 45 до 57 мас. % In в электролите, содержащем 5 г/л SnSO_4 и 30, 60, 75, 90 г/л и $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при $i_k = 1-4 \text{ А/дм}^2$, зависимость не линейна. На основании этих данных можно предположить, что в первом случае образуются сплавы типа механической смеси, а во втором – сплавы типа твердого раствора. Рентгенофазовый анализ осадков сплава показал, что в электролитах, содержащих от 8 до 12 мас. % индия, образуется двухфазная система (механическая смесь) твердый раствор сплава Sn-In (γ -фаза)

совместно с оловом, а при содержании в сплаве индия от 13 до 23 мас. % – однофазная система – сплав Sn-In (γ -фаза). При более высоком содержании индия в сплаве (25-55 мас. %) образуется двухфазная система – сплав Sn-In (γ -фаза) совместно со сплавом Sn-In (β -фаза). Данные рентгенофазового анализа осадков сплава Sn-In согласуются с диаграммой состояния металлургического сплава. Следует отметить, что характер зависимости $\lg[\text{Sn}]/[\text{In}] - \lg[\text{Sn}^{2+}]/[\text{In}^{3+}]$ для сплава Sn-In не всегда верно отражает фазовый состав сплава, полученного электрохимическим путем.

3.3. Катодная поляризация в электролитах для электроосаждения сплава Sn-In.

Для выяснения влияния органических веществ на процесс электроосаждения были сняты катодные поляризационные кривые выделения олова, индия и сплава олово-индий как с отдельными органическими добавками, так и при их совместном присутствии. Добавление в электролит синтанола ДС-10 приводит к заметному увеличению катодной поляризации (ΔE_k). Введение в электролит с синтанолом ДС-10 формалина оказывает деполаризующее действие. Дополнительное введение бутиндиола-1,4, бутендиола-1,4, кумарина несколько увеличивает ΔE_k . Перемешивание электролита приводит к уменьшению величины ΔE_k . В отличие от олова при выделении индия из электролита без органических добавок происходит сильное смещение катодного потенциала в отрицательную сторону. Добавление в электролит синтанола ДС-10 ингибирует процесс электроосаждения индия. Введение формалина снижает катодную поляризацию. Последующее введение в электролит с синтанолом ДС-10 и формалином бутиндиола-1,4, бутендиола-1,4 или кумарина приводит к увеличению катодной поляризации. Во всех исследованных электролитах при совместном присутствии органических веществ перемешивание снижает ΔE_k . Введение в электролит препарата ОС-20 также ингибирует процесс электроосаждения олова, индия и сплава олово-индий. На катодных поляризационных кривых олова, индия, а также сплава Sn-In в присутствии органических веществ наблюдаются площадки предельного тока, которые связаны с адсорбцией органических веществ на поверхности электрода и образованием адсорбционных слоев (эффект Лошкарева). Анализ катодных поляризационных кривых, полученных в электролитах для электроосаждения олова, индия и сплава Sn-In с учетом парциальных плотностей тока для олова и индия показывает, что олово и индий выделяются в сплав со сверхполяризацией. Сверхполяризация обусловлена присутствием в электролите органических веществ.

3.4. Выравнивающая и рассеивающая способности сульфатных электролитов.

В сульфатных электролитах для электроосаждения блестящих покрытий сплава Sn-In измерена выравнивающая способность (Р). Для выяснения влияния отдельных органических веществ на процесс микрораспределения исследовали зависимости Р – i_k в электролитах с различными органическими веществами. Как видно из рис. 1, присутствие в электролите одного синтанола ДС-10 приводит к антивыравниванию поверхности (кривая 1). Добавление в электролит с синтанолом ДС-10 формалина при $i_k = 1-4$ А/дм² приводит к усилению процесса антивыравнивания. При повышении плотности тока до 5–6 А/дм² эффект анти выравнивания уменьшается и при $i_k = 7$ А/дм² Р=0 (кривая 2). Дополнительное введение бутиндиола-1,4, бутендиола-1,4 и кумарина приводит к выравниванию поверхности (кривые 3-8).

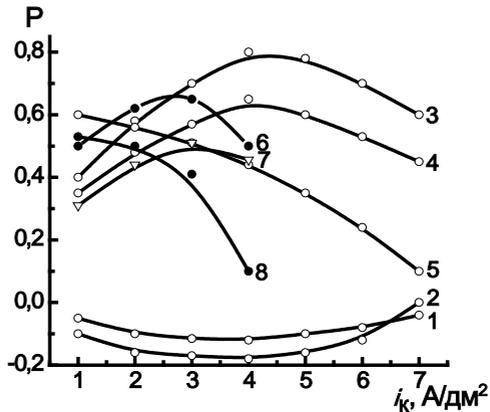


Рис. 1. Зависимость выравнивающей способности Р сульфатных электролитов при электроосаждении сплава Sn-In от катодной плотности тока. Состав электролита, г/л: SnSO₄ – 30; In₂(SO₄)₃·H₂SO₄·7H₂O – 20; H₂SO₄ – 100. 1 – электролит + синтанол ДС-10 2 г/л; 2 – 1 + формалин (37% раствор) 6 мл/л; 3,4,5 – 2 + бутиндиол-1,4 (35% раствор) 20 мл/л (электролит №1); бутендиол-1,4 (35% раствор) 20 мл/л (электролит №2); кумарин 2 г/л (электролит №3) соответственно; 6–8 – 3 – 5 при концентрации SnSO₄ – 5 г/л; In₂(SO₄)₃·H₂SO₄·7H₂O – 60 г/л

Таким образом, выяснено, что в комбинации органических веществ (синтанол ДС-10, формалин, бутиндиол-1,4, бутендиол-1,4, кумарин) выравнивающими добавками являются последние три. Следует отметить, что

в электролитах содержащих препарат ОС-20, бутиндиол-1,4, бутендиол-1,4 и кумарин также наблюдается положительное выравнивание при $i_k = 1-7 \text{ А/дм}^2$. Анализ данных по выравнивающей способности показал, что в электролитах характер зависимости $P - i_k$ определяется природой выравнивающей добавки и концентрацией SnSO_4 в электролите. Исследования по влиянию концентрации выравнивающих добавок на величину P показали, что с ростом концентрации бутиндиола-1,4 и бутендиола-1,4 величина P проходит через максимум. Для бутиндиола-1,4 и бутендиола-1,4 максимальная величина выравнивания ($P = 0,8$ и $P = 0,6$) наблюдается при концентрации 10–15 мл/л. В электролите № 3 величина выравнивания с ростом концентрации кумарина увеличивается и при $C = 2,0 \text{ г/л}$, $P=0,4$. Установлено, что нижняя и верхняя границы области концентраций с максимальной выравнивающей способностью зависят как от условий электролиза, в частности от плотности тока, так и от природы выравнивающих добавок и их концентрации. Для выяснения механизма выравнивания были сняты катодные поляризационные кривые (КПК) на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) при различных скоростях вращения. Как видно из рис. 2 во всех исследованных электролитах с органическими добавками на КПК наблюдается площадка предельного тока $i_{пр}$. С ростом скорости вращения величина $i_{пр}$ возрастает, катодная поляризация снижается (кривые 1-3). Величина $i_{пр}$ в электролитах определяется адсорбцией органических веществ и образованием на поверхности электрода полимолекулярных адсорбционных слоев.

Анализ поляризационных кривых в электролитах для электроосаждения сплава олово-индий с органическими добавками показывает, что в электролитах № 1–3 катодные поляризационные кривые, снятые при различных режимах вращения дискового электрода, не моделируют распределение скорости электроосаждения сплава на микропрофиле. Причиной этого, вероятно, является образование полимолекулярных адсорбционных слоев. Интенсификация гидродинамического режима оказывает влияние на процессы формирования и разрушения таких слоев. При этом скорость осаждения компонентов сплава на всех участках микропрофиля изменяется таким образом, что внешне это выглядит так же, как и появление эффекта антивыравнивания. В то же время, если судить по результатам прямых измерений микрораспределения металла при каком-либо конкретном гидродинамическом режиме, сохраняется различие в скоростях подвода органических веществ к микровыступам и микроуглублениям, приводящее к соответствующим различиям в их ингибирующем действии, т.е. к эффекту положительного выравнивания. В подобных системах катодные поляризационные кривые, полученные при различных скоростях вращения электрода, нельзя принимать за основу при классификации добавок на выравнивающие и невыравнивающие.

Измерена рассеивающая способность сульфатных электролитов в зависимости от состава электролита и i_k . Установлено, что наибольшее значение РС наблюдается в электролите, содержащем синтанол ДС-10, формалин и кумарин при концентрации $\text{SnSO}_4 - 5$, а $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 60$ г/л. В этом случае рассеивающая способность по току $\text{PC}_T = 26-38\%$, а рассеивающая способность по металлу $\text{PC}_M = 28-40\%$. С ростом катодной плотности тока РС снижается за счет снижения поляризуемости электролита.

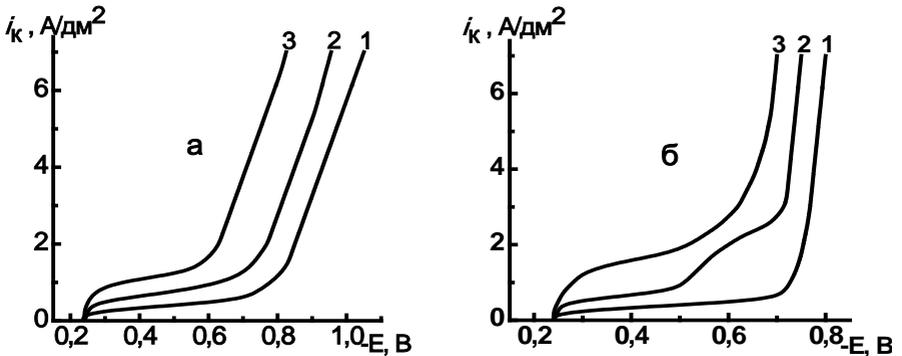


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые электроосаждения сплава Sn-In при различных скоростях вращения дискового электрода. Состав электролита, (г/л): $\text{SnSO}_4 - 30$; $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 20$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 100$; синтанол – ДС-10 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л; механическое перемешивание. а – электролит + бутиндиол-1,4 (35% раствор) (15 мл/л); б – электролит + кумарин (2 г/л). Скорость вращения (об/мин): 1 – 0; 2 – 200; 3 – 2000.

3.5. Физико-механические свойства осадков сплава Sn-In.

Блестящие покрытия сплавом Sn-In исследовали на прочность сцепления, пористость, паяемость, внутренние напряжения, микротвердость и переходное сопротивление. Прочность сцепления осадков сплава Sn-In с основой (медью и сталью) проверялась методом изгибания образцов под углом 180°C до излома, а также нанесением сетки царапин на покрытую поверхность. После испытаний образцы обследовались под микроскопом. При этом дефекты (трещины и отслаивания) в покрытиях не были обнаружены. Измерения показали, что сплавы при толщине 6 мкм получают беспористые. Установлено, что в осадках сплава возникают внутренние напряжения (ВН) сжатия, которые изменяются в зависимости от состава электролита, условий электролиза и составляют 21-42 МПа. Для покрытий, полученных из всех исследованных электролитов, наблюдается увеличение ВН с ростом плотности тока. Испытания медных образцов,

покрытых сплавом Sn-In с содержанием индия 40-50 мас.% на паяемость, показали, что все исследованные образцы обладали хорошей паяемостью. Микротвердость осадков сплава Sn-In в зависимости от состава электролита и плотности тока изменяется в пределах 215-260 МПа. Максимальная величина микротвердости наблюдается в сплаве, содержащем 20 мас.% индия. Изучена зависимость переходного сопротивления ($R_{пер}$) блестящих покрытий олова и сплава Sn-In в зависимости от нагрузки. Установлено, что $R_{пер}$ сплава несколько выше, чем у олова, уменьшается с ростом нагрузки, увеличивается при повышении содержания индия в сплаве от 5 до 30 мас. % и составляет 0,004 – 0,012 Ом.

3.6. Исследование анодного процесса. Химическая и электрохимическая стабильность сульфатных электролитов.

В работе в качестве анодов применяли олово, индий, сплав олово-индий, графит. Установлено, что анодный выход по току олова, индия и сплава олово-индий при $i_a = 1-3$ А/дм² составляет 100-120 %. Исследовалась химическая стабильность сульфатных электролитов как в присутствии антиоксиданта Р-1, так и без него. Показано, что в электролите, не содержащем Р-1, потеря ионов Sn²⁺, связанная с их окислением, составляет около 12 % в месяц. А в электролите, содержащем Р-1, потеря ионов Sn²⁺ снижается до 3 %. Установлено, что наибольшую химическую и электрохимическую стабильность проявляет сульфатный электролит, содержащий кумарин.

3.7. Составы сульфатных электролитов и режимы электроосаждения блестящих покрытий сплавом Sn-In.

На основании проведенных исследований разработаны сульфатные электролиты с органическими добавками для электроосаждения блестящих покрытий сплавом Sn-In. Составы электролитов и их основные характеристики представлены в табл. Электролиты с пониженным содержанием индия в электролите (№№ 1,3,5) можно применять для получения антифрикционных коррозионностойких и износостойких покрытий, электролиты с повышенным содержанием индия (№№ 2,4,6) – для получения легкоплавких припоев, а также в процессе монтажа соединений методом пайки в процессах сборки интегральных схем и микроблоков.

С целью повышения химической и электрохимической стабильности в сульфатные электролиты можно дополнительно вводить антиоксидант Р-1 в количестве 0,5-1 г/л. Антиоксидант не изменяет интервал рабочих плотностей тока для получения блестящих покрытий, хотя степень блеска осадков несколько уменьшается. На состав сплава антиоксидант практически не оказывает влияния. Выход по току сплава в электролите с антиоксидантом снижается на 2-3%. Процесс электроосаждения сплава Sn-In следует вести при перемешивании и температуре 18-25 °С. Перемешивание электролита

осуществляется механической мешалкой или сжатым воздухом через барботер. Сравнение этих двух методов перемешивания показало, что наибольшая степень блеска наблюдается у покрытий, полученных в электролите с механическим перемешиванием.

Таблица

Составы электролитов для электроосаждения сплава Sn-In и условия электролиза

Компоненты электролита и режим электролиза	Электролиты					
	№1	№2	№3	№4	№5	№6
SnSO ₄ , г/л	25-30	5-10	25-30	5-10	25-30	5-10
In ₂ (SO ₄) ₃ ·H ₂ SO ₄ ·7H ₂ O, г/л	5-30	30-90	5-30	30-90	5-30	30-90
H ₂ SO ₄ , г/л	90-100					
Синтанол ДС-10 или препарат ОС-20, г/л	1-2					
Формалин (37% р-р), мл/л	5-7					
Бутиндиол-1,4 (35% р-р)	15-20		-		-	
Бутендиол-1,4 (35% р-р)	-		15-20		-	
Кумарин, г/л	-		-		1-2	
t, °C	18-25					
i _к , А/дм ²	1-7	1-4	2-6	2-4	1-7	1-4
In, мас. %,	9-1	57-44	9-1	55-43	13-1,5	56-42
ВТ, %	98-68	96-28	97-75	85-35	97-69	80-41

В качестве анодов в электролитах №№1,3,5 можно использовать чистое олово и периодически добавлять соответствующее количество соли индия. В электролитах №№ 2,4,6 рекомендуется применять аноды из олова и индия с отдельной подводкой тока. Покрытия сплава Sn-In содержащие 10 и 45 мас. % In, толщиной 6, 12, 24 мкм, полученные из разработанных электролитов, подвергали коррозионным испытаниям в камере влажности и камере солевого тумана. Установлено, что на покрытиях сплава Sn-In, содержащих 10 мас. % In после коррозионных испытаний не наблюдается очагов коррозии на поверхности сплава. На покрытиях сплава Sn-In, содержащих 45 мас. % In после коррозионных испытаний также не наблюдалось очагов коррозии и они хорошо паялись.

Для ускорения анализа сплава Sn-In нами разработан экспресс-метод, суть которого состоит в том, что для сплавов, содержащих 5, 10, 20, 30, 40, 50 мас. % индия, измеряются электродные потенциалы в исследуемом

электролите. На основании полученных данных строится калибровочная кривая зависимости содержания индия в сплаве от катодного потенциала электрода. Для определения содержания индия в сплаве необходимо измерить катодный потенциал сплава и по его значению с использованием калибровочной кривой определить содержание индия в сплаве. Расхождение результатов измерений отдельных серий не превышает 3%. Экспресс-метод значительно сокращает время на анализ состава сплава по сравнению с комплексонометрическим методом.

Выводы

1. На основе сопоставления потенциалов ионизации органических веществ показано, что в электролите с синтанолом ДС-10 ($I=9,47$ эВ) и формальдегидом ($I=10,88$ эВ) получают матовые покрытия сплавом Sn-In. В то же время при совместном присутствии синтанолола ДС-10, формальдегида, бутиндиола-1,4 ($I=9,77$ эВ); синтанолола ДС-10, формальдегида, бутендиола-1,4 ($I=9,13$ эВ); синтанолола ДС-10, формальдегида, кумарина ($I=8,97$ эВ), образуются блестящие покрытия сплавом олово-индий в интервале плотностей тока $i_k = 1-7$ А/дм². Показано, что блестящие покрытия сплава образуются также в электролитах, если вместо синтанолола ДС-10 применять препарат ОС-20 ($I=9,2$ эВ). Установлено, что потенциалы ионизации органических веществ, которые способствуют образованию блестящих покрытий сплавом Sn-In, находятся в пределах 8,97-9,77 эВ.
2. Установлено, что состав сплава сильно зависит от катодной плотности тока и соотношения концентраций Sn (II) и In (III) в электролите. Содержание индия в сплаве составляет 1-57 мас.%, выход по току изменяется в пределах 28-98 %. С ростом катодной плотности тока содержание индия в сплаве, а также выход по току уменьшаются.
3. Установлено, что повышение температуры электролита с 18 до 30°C способствует увеличению степени блеска. Дальнейшее увеличение температуры (>35 °C) приводит к ухудшению качества получаемых покрытий, а электролит вследствие окисления олова II до олова IV и последующего гидролиза с образованием метаоловянной кислоты становится мутным. Оптимальная температура для получения блестящих покрытий сплава 18–25°C. С увеличением температуры содержание индия в сплаве увеличивается на 5–7% и повышается выход по току на 3–4%.
4. Показано, что присутствие в электролите органических веществ приводит к ингибированию процесса электроосаждения, которое связано с адсорбцией органических веществ на поверхности электрода и образованием адсорбционных слоев (эффект Лошкарева). Анализ катодных поляризационных кривых с учетом парциальных плотностей

тока для олова и индия показал, что олово и индий выделяются в сплав со сверхполяризацией.

5. Обнаружено, что при электроосаждении сплава Sn-In из сульфатных электролитов с органическими добавками, которые образуют на поверхности электрода полимолекулярные адсорбционные слои, наблюдается эффект положительного выравнивания микропрофиля поверхности. При этом катодная поляризация с ростом скорости вращения дискового электрода уменьшается. Показано, что в подобных системах катодные поляризационные кривые, полученные при различных скоростях вращения катода, не могут моделировать распределение скорости электроосаждения сплава на поверхности микропрофиля, и их нельзя принимать за основу при классификации добавок на выравнивающие и невыравнивающие.
6. Показано, что рассеивающая способность сульфатных электролитов зависит от состава электролита и плотности тока. Установлено, что наибольшие значения рассеивающей способности наблюдаются в электролите содержащем синтанол ДС-10, формалин, кумарин. Рассеивающая способность по току $PC_T = 15-38 \%$, а рассеивающая способность по металлу $PC_M = 16-40 \%$. С увеличением катодной плотности тока рассеивающая способность снижается.
7. Определены физико-механические свойства покрытий сплавом олово-индий. Показано, что осадки сплава имеют небольшие внутренние напряжения, при толщинах более 6 мкм беспористые, сохраняют способность к пайке в течение года, фазовый состав сплава олово-индий соответствует диаграмме состояния металлургического сплава. Определена химическая и электрохимическая стабильность сульфатных электролитов, рекомендованы условия корректировки электролитов в процессе электролиза. Разработан экспресс-метод для анализа состава сплава олово-индий.
8. Разработаны составы сульфатных электролитов и режимы электролиза для электроосаждения блестящих покрытий сплавом олово-индий.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

Статьи:

1. **Рыбин А.А.**, Медведев Г.И., Макрушин Н.А. Электроосаждение сплава олово-индий из сульфатного электролита с органическими добавками // Труды Всероссийской научно-технической конференции «Высокие, критические электро- и нанотехнологии». Тула. ТулГУ. 2011. С. 121-135.

2. **Рыбин А.А.**, Медведев Г.И., Макрушин Н.А. Электроосаждение сплава олово-индий // Гальванотехника и обработка поверхности. 2011. Т.19. №4. С. 15-22.
3. Медведев Г.И., **Рыбин А.А.**, Макрушин Н.А. Электроосаждение сплава олово-индий из сульфатного электролита в присутствии органических веществ // Журн. прикл. химии. 2012. Т.85. №4. С. 587-594.
4. **Рыбин А.А.**, Медведев Г.И., Макрушин Н.А. Электроосаждение сплава олово-индий из сульфатного электролита в присутствии органических веществ // Изв. ТулГУ. Сер. Естественные науки. ТулГУ. Тула. 2012. Вып. 1. С. 265-275.
5. **Рыбин А.А.**, Медведев Г.И., Макрушин Н.А. Микрораспределение при электроосаждении сплава олово-индий из сульфатных электролитов с органическими добавками // Изв. ТулГУ. Сер. Естественные науки. ТулГУ. Тула. 2012. Вып. 3. С. 177-185.
6. Медведев Г.И., **Рыбин А.А.**, Макрушин Н.А. Выравнивающая способность сульфатных электролитов с органическими добавками для электроосаждения сплава олово-индий // Журн. прикл. химии. 2013. Т.86. №3. С. 830-833.

Патенты:

1. Патент № 2458188. Способ электроосаждения сплава олово-индий / Г.И. Медведев, Н.А. Макрушин, **А.А. Рыбин**; заявл. 16.06.2011; опубл. 10.08.2012, Бюл. № 22.

Тезисы докладов:

1. **Рыбин А.А.**, Макрушин Н.А., Медведев Г.И. Выбор органических веществ для получения блестящих покрытий сплавом олово-индий // XIII научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов, студентов. Тезисы докладов. Часть II / ГОУ ВПО «РХТУ им. Д.И. Менделеева», Новомосковский институт (филиал). Новомосковск. 2011. С. 3.
2. **Рыбин А.А.**, Кашпур Д.Е., Макрушин Н.А., Медведев Г.И. Электроосаждение сплава олово-индий из сульфатного электролита с органическими добавками. // XIII научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов, студентов. Тезисы докладов. Часть II / ГОУ ВПО «РХТУ им. Д.И. Менделеева», Новомосковский институт (филиал). Новомосковск, 2011. С. 12.
3. **Рыбин А.А.**, Медведев Г.И., Макрушин Н.А., Петрова Е.В. Электроосаждение сплава олово-индий из сульфатных электролитов // XXVIII Научная конференция профессорско-преподавательского состава и сотрудников НИРХТУ им. Д.И. Менделеева. Тезисы докладов. Часть 2 / РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал). Новомосковск, 2011. С. 27.

4. **Рыбин А.А.**, Медведев Г.И., Макрушин Н.А. Электроосаждение сплава олово-индий из сульфатных электролитов // Тезисы докладов 9-й Международной научно-практической конференции «Покрытия и обработка поверхности». Москва. 2012. С. 103-104.
5. **Рыбин А.А.**, Макрушин Н.А., Медведев Г.И. Электроосаждение сплава олово-индий из сульфатного электролита в присутствии органических веществ // XIV научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов, студентов. Тезисы докладов. Часть 2 / РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал). Новомосковск, 2012. С. 31.
6. **Рыбин А.А.**, Медведев Г.И., Макрушин Н.А. Электроосаждение сплава олово-индий из сульфатных электролитов // Тезисы докладов XIV Международной научно-технической конференции «Научно-технические химические технологии – 2012» / Моск. гос. ун-т тонких хим. технологий им. М.В. Ломоносова.: М.: Издательство МИТХТ.2012. С. 358.
7. Афонина Е.В., Ермаков А.И., Макрушин Н.А., **Рыбин А.А.**, Медведев Г.И. К вопросу о целенаправленном выборе органических веществ для получения блестящих покрытий олова и индия // Материалы IV Международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (1-5 октября 2012 г.) / Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН. Иваново. 2012. С. 46.
8. Дорогова Ю.Ю., Макрушин Н.А., **Рыбин А.А.**, Медведев Г.И. Целенаправленный выбор органических веществ для получения блестящих покрытий олова и индия // Тезисы докладов XIV Международной научно-технической конференции «Научно-технические химические технологии – 2012» / Моск. гос. ун-т тонких хим. технологий им. М.В. Ломоносова. – М.: Издательство МИТХТ. – 2012. – С. 44.
9. **Рыбин А.А.**, Минько О.В., Медведев Г.И., Макрушин Н.А. Исследование выравнивающей способности сульфатных электролитов для электроосаждения сплава олово-индий // XV научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов, студентов. Тезисы докладов. Часть II / РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал). Новомосковск, 2013. С. 103.
10. **Рыбин А.А.**, Медведев Г.И. Электроосаждение сплава олово-индий из сульфатного электролита с органическими добавками // XV научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов, студентов. Тезисы докладов. Часть II / РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал). Новомосковск, 2013. С. 104.