

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель

доктор химических наук,
профессор Г.И. Медведев

МОСКВА – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	
1.1. Условия совместного осаждения металлов на катоде. Типы и структура электролитически осажденных сплавов.....	5
1.2. Зависимость химического состава сплава от состава электролита и условий электролиза	10
1.3. Влияние органических веществ на процесс электроосаждения металлов и сплавов.....	12
1.4. Блестящие покрытия.....	19
1.5. Распределение металла на микропрофиле катода.....	25
1.6. Электролиты для электроосаждения сплава Sn-In.....	28
2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	
2.1. Приготовление сульфатных электролитов для электроосаждения сплавов Sn-In.....	36
2.2. Подготовка поверхности образцов.....	36
2.3. Химический анализ осадков сплава.....	37
2.3.1. Реактивы и растворы.....	37
2.3.2. Проведение анализа.....	38
2.3.3. Обработка результатов анализа.....	38
2.4. Анализ состава электролита.....	39
2.4.1. Определение содержания олова (II).....	39
2.4.2. Определение содержания серной кислоты.....	39
2.4.3. Определение содержания формалина.....	40
2.4.4. Определение содержания бутиндиола.....	40
2.4.5. Определение содержания кумарина.....	41
2.5. Методика определения выхода по току сплава.....	42
2.6. Измерение поляризационных кривых.....	43
2.7. Измерение дифференциальной емкости.....	43
2.8. Определение выравнивающей способности электролитов.....	46

2.9. Определение рассеивающей способности электролитов.....	46
2.10. Определение степени блеска, пористости покрытий и прочности сцепления покрытий с основным металлом.....	48
2.11. Определение микротвердости.....	48
2.12. Определение внутренних напряжений.....	48
2.13. Коррозионные испытания.....	49
2.14. Определение переходного электрического сопротивления...	49
2.15. Определение паяемости.....	51
2.16. Рентгенофазовый анализ осадков сплавов.....	51
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	
3.1. Выбор органических веществ для электроосаждения сплава олово-индий из сульфатных электролитов.....	52
3.2. Влияние концентрации компонентов электролита на внешний вид покрытий, состав сплава и выход по току.....	55
3.3. Катодная поляризация в электролитах для электроосаждения сплава олово-индий.....	76
3.4. Выравнивающая и рассеивающая способности сульфатных электролитов.....	99
3.5. Физико-механические свойства осадков сплава Sn-In.....	107
3.6. Исследование анодного процесса. Химическая и электрохимическая стабильность сульфатных электролитов.	109
3.7. Составы сульфатных электролитов и режимы электроосаждения блестящих покрытий сплава Sn-In.....	111
ВЫВОДЫ.....	115
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	118

Введение

Покрyтия электролитическими сплавами приобретают все большее значение в различных отраслях техники, так как они имеют ряд преимуществ перед покрyтиями чистыми металлами. Совместное гальваническое осаждение двух и более металлов позволяет получать покрyтия, сочетающие полезные свойства индивидуальных металлов, а также обладающие уникальными эксплуатационными характеристиками. За счет образования сплавов покрyтия могут приобретать более высокую коррозионную стойкость к агрессивным средам, полупроводниковые, антифрикционные, магнитные и другие свойства.

Электролитический сплав олово-индий благодаря своим высоким физико-механическим и химическим свойствам находит применение в качестве легкоплавких припоев, антифрикционных и износостойких покрyтий, скользящих контактов с низким значением переходного сопротивления. Он также применяется при выполнении монтажа соединений методом пайки в процессах сборки интегральных схем и микроблоков. Сплавы с различным содержанием индия обладают более высокими коррозионными свойствами в растворах хлорида и гидроксида натрия, а также в минеральных маслах.

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 в сравнительно узком интервале ($i_k = 0,5-1,5 \text{ А/дм}^2$) и позволяют получать исключительно матовые покрyтия.

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 промышленном масштабе.

1. Обзор литературы

1.1. Условия совместного осаждения металлов на катоде. Типы и структура электролитически осажденных сплавов

Условием совместного разряда двух катионов является равенство потенциалов их разряда. Сближение потенциалов разряда ионов двух металлов может быть достигнуто изменением концентрации катионов в электролите. Изменение концентрации одновалентных ионов в электролите в 10 раз сдвигает равновесный потенциал на 0,058 В, а двухвалентных – лишь на 0,029 В. Стандартные потенциалы металлов, соосаждение которых на катоде представляет практический интерес, могут отличаться более чем на 2 В [1-6].

Величины равновесных потенциалов зависят от заряда разряжающихся ионов металлов. Однако использование этого фактора для сближения потенциалов разряда катионов нескольких сортов не может иметь практического значения, так как возможность выбора электролитов с катионами одного и того же металла с различными зарядами достаточно ограничена.

Однако, из сравнения сдвигов потенциалов, достигаемых изменением концентрации катионов в электролите, и разности стандартных потенциалов, очевидно, что масштаб влияния изменения концентрации катионов в электролите значительно меньше разности стандартных потенциалов, обусловленных природой металлов.

Более эффективным методом сближения потенциалов соосаждаемых металлов является комплексообразование. Сдвиг равновесного потенциала зависит от природы металла и лиганда. Величина сдвига потенциала определяется степенью диссоциации комплексного иона.

Для осаждения сплава могут быть использованы добавки поверхностно-активных веществ [7-12]. Введение органических добавок в электролиты может оказывать резкое торможение реакции электроосаждения более электроположительного компонента. Возникающее при этом повышение

перенапряжения разряда этого компонента позволяет достичь равенства электродных потенциалов выделения – основного условия для совместного осаждения на катоде двух или нескольких металлов. Например, введение в сульфатный электролит β -нафтола, тимола и дифениламина в присутствии желатины позволяет получить сплав меди с оловом.

Совместное осаждение на катоде двух металлов, значительно отличающихся стандартными потенциалами, может быть достигнуто также при возникновении предельного тока для более электроположительного металла.

Сближение потенциалов совместно осаждаемых на катоде металлов также может быть достигнуто за счет изменения свободной энергии сплавообразования [2-13]. Как известно, при образовании сплавов происходит изменение свободной энергии компонентов, и, следовательно, равновесный потенциал каждого из металлов должен сдвинуться в положительную сторону на величину $\Delta\phi_{\text{спл}} = \Delta\bar{\Phi}/zF$, где $\Delta\phi_{\text{спл}}$ – величина изменения равновесного потенциала за счет образования сплава, $\Delta\bar{\Phi}$ – изменение парциальной молярной свободной энергии компонента при его вхождении в сплав.

Расчет сдвига потенциала выделения металла несколько затрудняется вследствие того, что данные по изменению свободной энергии компонента при его вхождении в сплав сравнительно ограничены.

Если сплав относится к системе, включающей непрерывный ряд твердых растворов, то изменение парциальной молярной свободной энергии компонента при его вхождении в сплав равно: $\Delta\bar{\Phi} = (x - 1)/xU_{\text{спл}} + RT\ln x$, где x – молярная доля компонента, $U_{\text{спл}}$ – интегральная теплота смешения. Первый член уравнения характеризует изменение энергии связи атомов в решетке при образовании сплава, второй – изменение энтропии.

В некоторых случаях определение теплоты смешения может быть произведено непосредственно из данных диаграмм плавкости соответствующих систем.

Изменение химического потенциала компонента при образовании сплава может быть найдено непосредственно из данных изменения упругости пара

компонента при образовании сплава или на основании измерения электродвижущей силы соответствующего элемента [14].

Смещение равновесного потенциала должно наблюдаться только в том случае, когда имеется взаимодействие металлов, т.е. образуется равновесное химическое соединение или фаза твердого раствора. При кристаллизации на катоде сплавов эвтектического типа (например, Zn-Cd) смещение равновесного потенциала в положительную сторону не должно иметь места, так как при этом отсутствует взаимодействие компонентов. Следует отметить, что в некоторых случаях электроосаждения сплавов эвтектического типа, таких как медь – свинец, медь – таллий, выделение менее благородного металла происходит при потенциалах, более положительных, чем их равновесные значения в данном растворе. Подобные сдвиги потенциалов наблюдались и при соосаждении меди с оловом и меди с кадмием, образующих на катоде пересыщенные твердые растворы. Такого рода смещения могут достигать нескольких десятков милливольт.

Следует также отметить, что в практике гальваностегии при осаждении металлов наблюдаются случаи, когда сближение потенциалов происходит в результате одновременного действия нескольких факторов.

Сплавы могут быть однофазными или многофазными, т.е. состоять из одной или нескольких твердых фаз. Под фазой понимают однородную (гомогенную) часть системы; разными фазами являются материалы с разным химическим составом и/или с разными кристаллическими решетками.

Различают несколько основных типов сплавов [6]:

1. Сплавы типа твердых растворов (замещения или внедрения).

В растворах типа замещения часть атомов металла-растворителя в кристаллической решетке заменена атомами растворенного компонента; в растворах внедрения растворенные атомы занимают места между узлами решетки. Таким образом, эти сплавы имеют кристаллическую решетку, близкую к решетке одного из компонентов (растворителя).

Образование твердых растворов довольно характерно для электрохимически осажденных сплавов. Сплавы, полученные металлургически, также образуют твердые растворы, но обычно растворимость одного компонента в другом при комнатной температуре довольно низка (порядка 1% и менее) и становится существенной только при сильном нагреве.

2. Сплавы типа интерметаллического соединения (интерметаллиды) имеют кристаллическую решетку, отличную от решеток индивидуальных компонентов. Это легко обнаруживается с помощью рентгенографического исследования. Множество интерметаллических соединений, каждое из которых имеет определенную химическую формулу типа A_xB_y , изучены, их рентгеноструктурные характеристики (межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий) табулированы, и поэтому идентификация такого соединения, образовавшегося при электрокристаллизации, не представляет сложности. Эти сплавы являются однофазными, т.е. состоят из однотипных кристаллов (зерен). Их свойства могут сильно отличаться от свойств индивидуальных компонентов.

3. Сплавы типа механической смеси напоминают металлургические сплавы эвтектического типа и состоят из мелких беспорядочно перемешанных кристаллов (блоков) двух фаз. Кристаллы каждой фазы могут иметь свою форму и распределение по размерам.

Под сплавами типа механической смеси обычно подразумевают двухфазные системы из чистых компонентов, т.е. каждый кристаллик представляет собой металл А или В, имеющий соответствующую кристаллическую решетку. Очень часто одна из фаз фактически является твердым раствором второго компонента (обычно более отрицательного в более положительном).

4. Некоторым предельным случаем твердых растворов являются сплавы аморфного типа, которые формируются при высоких перенапряжениях и характеризуются наличием ближнего порядка при отсутствии дальнего, т.е. имеют жидкоподобный характер.

Их структуру в отличие от сплавов типов 1 – 3, нельзя характеризовать по форме и размерам зерен, так как они настолько высокодисперсны, что большая

часть атомов находится на межзеренных границах. Аморфные сплавы нередко являются очень твердыми, коррозионностойкими и обладают другими практически важными свойствами. Образуются аморфные сплавы при соосаждении неметаллических компонентов (аморфизаторов), роль которых, видимо, заключается в затруднении отдельной кристаллизации второго компонента и резком замедлении диффузионных процессов, приводящих к упорядочению.

5. Наряду с этими основными типами могут формироваться сплавы смешанного характера, т.е. содержащие одновременно несколько различных фаз, например, твердый раствор на основе одного из компонентов плюс интерметаллид, различные интерметаллиды или твердые растворы. Такие сплавы называют многофазными и иногда относят к механическим смесям.

В ряде случаев электрохимическое образование сплава имеет место только в поверхностном слое электрода. Такое электрохимическое легирование поверхности нередко оказывается удобным методом модификации свойств рабочей поверхности металла.

Как показал Б.Г. Карбасов [15], возможны несколько способов электрохимического получения поверхностных сплавов. Так, они образуются в самопроизвольном процессе контактного обмена, который имеет место при погружении металла (А или В) в раствор, содержащий ионы другого металла (соответственно В или А). При этом вполне возможен контактный обмен не только в системах металл В – катионы А, но и в системах металл А – катионы В («обратная цементация»). В последнем случае на электроде выделяется фаза В наряду с образованием сплава типа твердого раствора или интерметаллида.

В [16] рассмотрено явление катодного внедрения разрядившихся атомов металла в чужеродную подложку с образованием твердого раствора или интерметаллида. Явление катодного внедрения имеет большие перспективы практического применения, которое обусловлено химической активностью многих интерметаллических соединений, образующихся при внедрении,

изменением природы поверхности катода и возможностью синтезировать интерметаллиды с особыми физическими свойствами.

В работах [17, 18] рассмотрены модельные представления для описания и прогнозирования сплавов. На основе анализа взаимного расположения поляризационных кривых восстановления комплексных соединений ионов, металлов создана вероятностная модель научно-обоснованного выбора металлов.

На основе анализа вторичных электрохимических и химических реакций при электроосаждении сплавов, сформулированы смысловые и математические правила выбора лигандов, создана термодинамическая модель выбора лигандов и составов растворов. С использованием предложенной методологии разработаны новые экологически менее опасные составы растворов для электроосаждения покрытий сплавами Cu-Zn, Sn-Co, Cu-Co.

1.2. Зависимость химического состава сплава от состава электролита и условий электролиза

В практике гальванического осаждения отдельных металлов выбор состава электролита и условий электролиза обуславливается главным образом получением мелкокристаллических плотных или в некоторых случаях блестящих осадков, имеющих хорошее сцепление с основным металлом.

При гальваническом осаждении сплавов состав электролита и условия электролиза, помимо получения покрытий высокого качества, должны обеспечить осаждение сплава заданного состава, удовлетворяющего техническим требованиям, предъявляемым к покрытию.

В процессах гальванического осаждения сплавов так же, как и при осаждении отдельных металлов, применяют электролиты, содержащие химические соединения, в состав которых входят атомы металлов, разряжающихся на катоде, различные неорганические и органические добавки. К условиям электролиза, определяющим химический состав гальванического сплава

и свойства покрытий, относятся: плотность тока, температура, скорость подачи катионов металлов, разряжающихся на катоде, в прикатодный слой электролита (перемешивание электролита, подвижные катоды) и др.

Химический состав катодного осадка определяется соотношением концентрации катионов, разряжающихся на катоде, в электролите.

В [19] авторами установлено, что между логарифмом отношения содержания металлов в сплаве и логарифмом отношения их концентраций в электролите наблюдается линейная зависимость. Также показано, что для сплавов типа механическая смесь должна наблюдаться линейная зависимость между логарифмом отношения содержания металлов в сплаве и логарифмом отношения их концентраций в электролите. В то же время отмечено, что для сплавов типа химическое соединение или твердый раствор данная зависимость не линейна.

В работах Перельгина Ю.П. [20-22] показано, что между логарифмом отношения содержания металлов в сплаве и рН соблюдается линейная зависимость. Такая же зависимость наблюдается между логарифмом отношения содержания металлов в сплаве и логарифмом концентрации ПАВ в электролите.

Увеличение катодной плотности тока сопровождается обычно повышением содержания электроотрицательного компонента сплава в катодном осадке. Однако, такая зависимость справедлива только в том случае, если ход парциальных поляризационных кривых соосаждающихся на катоде металлов удовлетворяет следующему условию: приращение скорости выделения на катоде более электроотрицательного компонента выше приращения скорости выделения менее электроотрицательного компонента в рассматриваемом интервале приращения потенциала катода.

Температура электролита оказывает различное влияние на состав сплава. Как показано в [19] увеличение температуры снижает содержание цинка в сплаве Zn-Fe и кобальта в сплаве Co-Ni, но повышает содержание вольфрама в сплаве W-Fe, никеля в сплаве Ni-Sn и олова в сплаве Sn-Cu. Влияние температуры в разных условиях электролиза и состава электролита можно объяснить изменением поляризации разряда ионов металлов соосаждающихся на катоде.

При рассмотрении вопроса о влиянии перемешивания электролита на состав сплава следует учитывать природу поляризации каждого из соосаждающихся металлов сплава. В случае, если процесс соосаждения обоих металлов протекает с концентрационной поляризацией, перемешивание электролита сдвигает парциальные поляризационные кривые разряда ионов обоих металлов в область более электроположительных значений потенциалов, увеличивая предельный ток, что в свою очередь, приводит к увеличению содержания металлов в сплаве.

Расчет состава электроосажденных сплавов в зависимости от условий электролиза приведен в [23].

1.3. Влияние органических веществ на процесс электроосаждения металлов и сплавов

Большое влияние на структуру электролитических осадков оказывает добавление к электролиту органических веществ, обладающих поверхностно-активными свойствами. В зависимости от природы и концентрации этих веществ осадки на катоде получают более или менее мелкозернистыми плотными гладкими и блестящими или, наоборот, губчатыми порошкообразными. В большинстве случаев изменение структуры осадков в присутствии органических веществ сопровождается повышением катодной поляризации и замедлением процесса электроосаждения металлов. Механизм такого влияния органических добавок зависит от природы добавки, состава и свойств электролита.

Н.А. Изгарышев и П.С. Титов впервые (1917 г.) изучили влияние поверхностно-активных веществ (желатин, гуммиарабик), образующих коллоидные растворы, на электроосаждение цинка и меди. Они высказали предположение, что дисперсные частицы органического вещества образуют с разряжающимися ионами металла адсорбционные комплексы типа коллоид-ион металла, для разряда которых требуется повышенная катодная поляризация. Также было установлено, что кривая зависимости катодной поляризации от концентрации коллоида проходит через максимум, положение которого в свою

очередь зависит от природы коллоида, концентрации и природы выделяемого на катоде металла. Максимум поляризации, по мнению авторов, соответствует полному связыванию ионов частицами коллоидов в комплексы. Понижение поляризации при повышенных концентрациях добавки (за пределами максимума) авторы объясняют уменьшением степени дисперсности коллоидных частиц и их коагуляцией.

В настоящее время на основе коллоидов разработаны высокопроизводительные, так называемые, электролиты-коллоиды [24-26].

Установлено, что действие поверхностно-активных веществ связано в основном с адсорбцией их на границе раздела металл-раствор [27, 28].

Предполагается, что при соответствующих условиях поверхностно-активные вещества закрывают поверхность катода полностью или частично (на активных местах), вследствие чего выделение металла сильно тормозится (рис. 1.1, а, б).

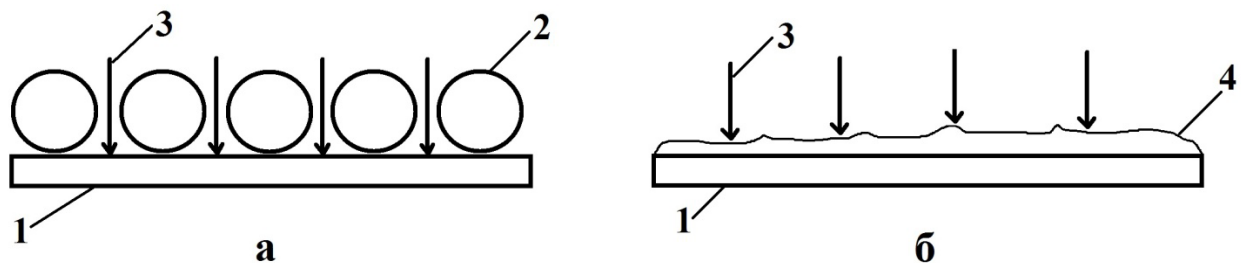


Рис. 1.1. Адсорбция органических веществ на поверхности катода
 а – адсорбция органических веществ, которые не покрывают всю поверхность катода; б – на поверхности катода образуется сплошной адсорбционный слой из органических веществ;

1 – катод; 2 – молекула органического вещества; 3 – ионы металлов, разряжающиеся на катоде; 4 – адсорбционный слой из органических веществ

При этом структура и свойства осадков будут зависеть от относительных скоростей адсорбции поверхностно-активных веществ и осаждения металла.

Если скорость адсорбции мала по сравнению со скоростью осаждения металла и блокируются (пассивируются) только отдельные активные участки поверхности, то при достаточно большой подвижности адсорбированных молекул или ионов большого изменения катодной поляризации не происходит. Она несколько увеличивается вследствие повышения истинной плотности тока из-за уменьшения покрываемой поверхности катода. В этом случае возможно периодическое чередование процессов адсорбции и десорбции пассиватора, приводящее к затуханию и прекращению роста одних микроучастков катода и образованию новых кристаллов на других. Происходит как бы равномерное перераспределение тока на растущих кристаллах. В результате осадок металла становится более однородным по структуре, гладким и иногда блестящим. Если же при этом заблокированные участки остаются длительное время пассивными (при большой прочности адсорбции), осадок получается неравномерным по толщине с бороздами, а при малых плотностях тока принимает форму кристаллических нитей.

В том случае, когда скорость адсорбции велика, катод покрывается сплошным слоем поверхностно-активных веществ (рис. 1.2). Выделение металла происходит в результате разряда ионов, равномерно поступающих к поверхности электрода через адсорбционную пленку. Так как для проникновения ионов через плотный слой адсорбционного вещества необходима высокая энергия активации, то процесс протекает при значительном смещении потенциала катода в сторону электроотрицательных значений (катодная поляризация при этом достигает нескольких сот милливольт). Поверхность катода становится энергетически однородной, и ионы металла разряжаются с одинаковой скоростью на всех его участках, в результате образуется мелкозернистый равномерный электролитический осадок. На поляризационной кривой (рис. 1.2) образуется горизонтальный участок, характерный для предельного тока, значения которого намного меньше значений предельного тока диффузии разряжающихся ионов. На этот предельный ток сдвиг потенциала влияет не только природа иона, но и природа адсорбционного слоя.

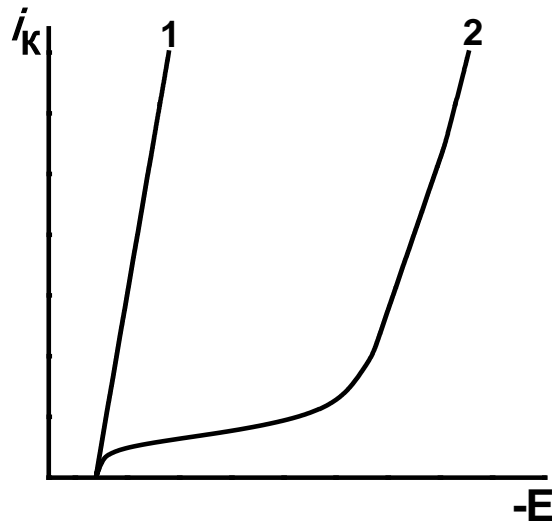


Рис. 1.2. Поляризационные кривые при электроосаждении олова из сульфатного электролита
1 – электролит без ПАВ; 2 – 1 + ПАВ.

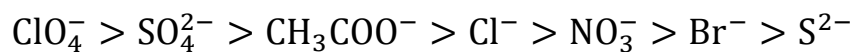
Это явление впервые было открыто, подробно изучено и подтверждено М.А. Лошкаревым и сотрудниками при электроосаждении ряда металлов [29-31]. В настоящее время это явление называют «эффектом Лошкарева». Горизонтальный участок поляризационной кривой, отражающий незначительное влияние потенциала на скорость электролиза, был условно назван адсорбционным предельным током. По отношению диффузионного тока к адсорбционному можно судить об эффективности действия добавки как ингибитора электродных процессов.

Степень торможения электродного процесса зависит как от поверхностной концентрации адсорбированных частиц, так и от природы адсорбционного слоя и ионов, участвующих в электрохимической реакции. Наибольшее торможение электродного процесса наблюдается при концентрации органических поверхностно-активных веществ, соответствующей высокой степени заполнения поверхности адсорбированными молекулами, и при отсутствии большой подвижности этих молекул. Различия в знаках заряда разряжающихся ионов и адсорбируемых частиц, а также образование между ними нестойких комплексных соединений или сольватов, уменьшают торможение

процесса, так как увеличивается проницаемость адсорбционной пленки. При совпадении знаков заряда ионов и адсорбируемых частиц торможение усиливается, что вызывает значительное увеличение поляризации электрода. Повышение концентрации разряжающихся ионов приводит к уменьшению торможения электродного процесса, но не снимет его полностью [31].

Установлено [32-34] также специфическое влияние анионов и кислотности растворов на проницаемость адсорбционных пленок, что связано соответственно с адсорбцией анионов и нейтральных молекул кислот, комплексообразованием и диссоциацией добавок. Наибольшее тормозящее действие органических добавок обнаружено в перхлоратных, сернокислых электролитах, наименьшее – в растворах с галоидными ионами.

Как отмечается в [34] действие органических добавок уменьшается в присутствии анионов в следующей последовательности:



Уменьшение торможения под действием галоидных и некоторых других анионов объясняется возможностью образования промежуточных комплексов катионов металла с анионами адсорбционного слоя типа электрод – ClMe^{n+} , в котором ион хлора служит электронным мостиком. При разряде ионов через такой комплекс требуется значительно меньшая энергия активации. В других случаях, когда например, адсорбционный слой состоит из органических анионов, галоидные ионы, наоборот, увеличивают поляризацию, что объясняется упрочнением адсорбционного слоя органических анионов.

Значительное торможение процесса обнаружено также при совместном присутствии нескольких органических добавок, образующих смешанные адсорбционные слои [31]. Это может быть обусловлено аттракционным взаимодействием между молекулами органических веществ, а также образованием комплексных соединений адсорбированных молекул. В определенных условиях при этом могут образовываться очень плотные прочные пленки, для разряда через которые требуется высокая энергия активации. Это способствует выделению металла с мелкозернистой структурой.

В отдельных случаях, когда адсорбционный слой прочно удерживается на поверхности катода, возможно выделение металла на адсорбционной пленке за счет большего числа микроскопических мостиков, возникающих в микропорах этой пленки. При этом осадок металла получается загрязненным органическими веществами, вследствие чего становится более хрупким. При выделении металла непосредственно на такой пассивирующей катод пленке, осадок легко отслаивается с поверхности основы, что используется в гальванопластике для получения металлических копий.

В настоящее время накапливается и систематизируется экспериментальный и теоретический материал по адсорбции на электродах нейтральных органических соединений, которые образуют на электроде конденсированные адсорбционные слои [35-39]. Такие слои на поверхности электрода могут возникать как в процессе адсорбции органических молекул из объема раствора, так и в результате изменения ориентации уже адсорбированных молекул, которые в первоначальном адсорбционном состоянии конденсированного слоя не образовывались.

Следует отметить, что не во всех случаях добавки органических веществ, оказывающих определенное действие на катодный потенциал, могут положительно влиять на качество получаемого осадка в различных электролитах. Одна и та же добавка может оказывать в одних случаях положительное, а в других отрицательное влияние на качество осадка. Так, например, добавки желатина и клея, способствующие выделению плотных мелкозернистых и светлых осадков олова, свинца и кадмия из кислых растворов их солей, вредны в никелевых, медных и частично в кислых цинковых ваннах. При электролизе из этих растворов осадки получаются, как правило, хрупкими, ноздреватыми с трещинами, что в данном случае объясняется включением в осадок органического вещества.

Добавки органических веществ особенно необходимы к кислым электролитам, применяемым для кадмирования, оловянирования, свинцевания и цинкования. Особенно резко меняется структура и внешний вид осадка при добавлении определенных органических веществ в кислые кадмиевые и

оловянные ванны. Обычно грубые крупнозернистые осадки кадмия и олова, получаемые из простых кислых растворов солей этих металлов без специальных органических добавок, после введения последних, становятся мелкозернистыми, гладкими, светлыми.

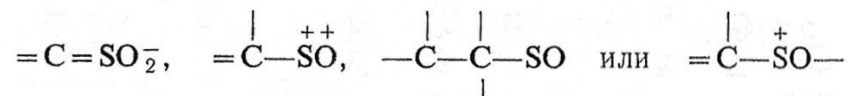
Следует отметить, что на качество осадка (и изменение катодного потенциала) часто оказывают влияние также реактивная квалификация и способ приготовления органической добавки. В некоторых случаях органические добавки благоприятно действуют только в неочищенном от примесей виде и не оказывают никакого влияния, когда они вводятся в электролит в чистом виде. Так, например, при электролизе кислого раствора сернокислого олова благоприятное влияние на структуру оловянных покрытий оказывают смолы, которые присутствуют в незначительном количестве в неочищенном крезоле или феноле. При введении же в электролит очищенного (путем обработки серной кислотой и отгонки при соответствующих температурах) крезола или фенола катодные осадки олова получаются такими же, как и в отсутствие добавок. В других случаях, наоборот, добавки, загрязненные вредными для процесса примесями, сильно ухудшают качество осадка, вызывая иногда образование губки на катоде.

Некоторые органические вещества образуют с ионами металлов комплексные химические соединения. В результате, наряду с повышенной катодной поляризацией, увеличиваются значения рН гидролиза солей металлов, улучшаются буферные свойства, повышается устойчивость (к гидролизу или окислению) электролита и т.п.

В последнее время органические добавки к электролитам широко используются в гальванотехнике для получения блестящих и выравнивающих микрорельеф поверхности основы осадков.

1.4. Блестящие покрытия

Исследования в области получения блестящих гальванических покрытий непосредственно из ванн без последующей полировки имеет более чем вековую давность. Так, например, для этой цели еще в первой половине XIX столетия в цианистые электролиты серебрения вводили сероуглерод. Начиная с тридцатых годов XX столетия, было заявлено большое число патентов и выполнено много исследований, главным образом никелирования, цинкования, серебрения. В настоящее время предложено большое количество органических веществ, которые способствуют образованию блестящих покрытий. Сделаны попытки классифицировать эти соединения по группам. Большинство исследователей делят их в основном на два класса [40]. К 1 классу блескообразователей относят алифатические и ароматические соединения, содержащие в своем составе следующие группы:



Блескообразователи этого класса в основном повышают мелкозернистость электроосадков и вызывают или, вернее, сохраняют их блеск на тонко отполированных, зеркально блестящих подкладках.

Блескообразователи никелирования второго класса делятся на 2 группы. Одну группу составляют неорганические соли металлов, характеризующиеся высоким перенапряжением для разряда на них ионов водорода, например, Zn, Cd, Hg, Tl, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se. Ко второй группе блескообразователей II класса относятся непредельные алифатические и ароматические соединения, имеющие в своем составе следующие группировки атомов: C=O, C=C, C≡C, C=N, N=N, N=O. Конечно, эта классификация блескообразователей никеля является чисто эмпирической и далеко не охватывает всех органических соединений, способных вызвать блеск электроосадков. Несмотря на это, она является полезным ориентиром при поисках новых добавок, улучшающих качество никелевых гальванопокрытий.

Органические вещества, которые применяются в гальванотехнике подразделяются на анионоактивные, катионоактивные и молекулярного типа, продукты конденсации (ОС-20, синтанол ДС-10 и др.) красители.

В качестве блескообразующих добавок можно использовать как отдельные органические вещества [41-43], так и различные смеси [44-46].

По вопросу об условиях способствующих образованию блестящих гальванопокрытий имеются различные точки зрения. Ряд авторов высказываются в пользу решающей роли текстуры блестящих гальванопокрытий.

С.М. Кочергин [47] пришел к выводу, об отсутствии зависимости между блеском никелевых осадков и степенью совершенства текстуры его кристаллов. Напротив, им было установлено, что в никелевых осадках, полученных на блестящих катодах, степень совершенства текстуры с основным направлением (001) растет до толщины 12-15 мкм; блеск же по мере увеличения толщины резко падает. Это объясняется следующим. Идеальное отражение поверхности (зеркальное) нарушается в тех случаях, когда высота профиля, образующегося на поверхности, не удовлетворяет уравнению

$$\varrho\lambda = 2H \cos\varphi,$$

где λ – падающих лучей света;

H – высота профиля;

φ – угол падения лучей;

ϱ – небольшая дробь (примерно 0,1).

Для видимых лучей света можно принять $\lambda = 5000 \text{ \AA}$, или 0,5 мкм. При перпендикулярном падении лучей $\varphi = 0^\circ$, $\varrho = 0,1$. Подставляя в уравнение соответствующие значения, получаем

$$0,1 \cdot 0,5 = 2H \cos 0^\circ,$$

$$H = \frac{0,05}{2} = 0,025 \text{ мкм},$$

т.е. на зеркальной поверхности допускаются только такие выступы, которые по своим линейным размерам в 20 раз меньше длины волны падающего света.

Принимая размеры зерна электролитических никелевых осадков в пределах 1,9-2 мкм, что в 80 раз больше допустимого профиля, и учитывая часто наблюдающееся агрегатообразование под влиянием посторонних примесей, С.М. Кочергин считает, что рельефность профилей может быть в несколько раз больше той, которая необходима для зеркального отражения. Рельефность поверхности увеличивается по мере роста толщины осадка, что приводит к увеличению диффузного рассеивания света и уменьшению блеска. На этом основании делается заключение, что в силу большой агрегатной рельефности, возникающей при осаждении слоев, превышающих 1-2 мкм, нельзя получать непосредственно из ванн блестящие никелевые осадки только за счет максимальной степени совершенства текстуры по оси (001).

В работе [48] исследован процесс кристаллизации при электроосаждении никеля с добавками различных органических соединений. Обсуждается возможность возникновения ориентированной адсорбции в процессе электроосаждения. Развита представления об ориентированной адсорбции исследованных органических соединений на кристаллографических гранях никеля. Показано, что существует прямая связь между степенью случайной ориентации и блеском покрытий. Случайная ориентация связана с ингибированием роста грани, которая в нормальных условиях растет быстрее других. Ингибирование роста кристаллографических граней зависит от ориентированной адсорбции молекул органических соединений.

Механизм действия блескообразователей довольно подробно исследован Ю.Ю. Матулисом. В его работах отмечается, что в образовании блестящих покрытий большую роль играют высокодисперсные золи, например основных соединений или гидроксидов металлов, возникающих в прикатодном слое [40, 49, 52]. Как показано в работе [53] при измерении величины рН прикатодного слоя при электролизе из электролита для блестящего никелирования, блестящие осадки никеля образуются при величинах рН в прикатодном слое достигающих рН гидратообразования электролита. Отмечается также, что блестящие осадки

получаются лишь в определенном интервале плотностей тока, в то время как рН прикатодного слоя практически не зависит от плотности тока.

При одних и тех же значениях рН прикатодного слоя и плотностях тока блеск возникает лишь в присутствии блескообразующей добавки или комбинации добавок. Таким образом, наличие коллоидных гидратов, по-видимому, является необходимым, но еще недостаточным условием для получения блестящих покрытий.

Блескообразующие добавки расходуются в процессе электролиза. В работе [54] изучено электрохимическое поведение ряда блескообразователей в процессе электроосаждения цинка и никеля. Установлено, что изменение блескообразующей добавки в процессе электролиза протекает значительно интенсивнее на тех катодах, на которых происходит совместный разряд ионов металла и водорода по сравнению с катодами, на которых выделяется лишь один водород. Так, в случае Na-соли(2,7)-нафталиндисульфокислоты, процесс восстановления добавки при совместном выделении Ni^{2+} и H^+ протекает примерно в три раза быстрее. Это еще более заметно в случае электроосаждения в присутствии тиомочевины. Если тиомочевина совершенно не изменяется в процессе выделения водорода, то при совместном выделении водорода с цинком и никелем, наблюдается ее гидрирование. В работах [55-58] показано, что блескообразующие добавки разлагаются на катоде, что приводит к включению в осадок серы и углерода.

В [59] изучена кинетика катодного разложения тиомочевины при электроосаждении кобальта в зависимости от концентрации и условий электролиза. Установлено, что характер действия тиомочевины на процесс электроосаждения кобальта определяется степенью ее разложения. Катодная поляризация, блеск, выравнивание и внутреннее напряжение кобальта меняются симбатно с атомным соотношением углерода и серы, включающихся в осадок.

В работе [60] изучена взаимосвязь потенциала катода, степени заполнения его поверхности адсорбированной добавкой и блеска гальванопокрытий Cu. Исследования проводились в сульфатном электролите меднения. В качестве

блескообразующей добавки применяли тиомочевину. Показано, что необходимым условием получения блеска покрытий является определенная скорость адсорбции добавки и заполнения поверхности веществом. Установлено, что максимальный блеск гальванопокрытий Cu образуется в тех случаях, когда адсорбированной тиомочевинной заполняется около $1/3$ поверхности катода.

В [61] исследовано поведение тиомочевины в цианистых электролитах серебрения. На основании химического анализа и радиохимических измерений показано, что тиомочевина при электролизе цианистых растворов серебрения восстанавливается выделяющимся водородом. Высказано предположение, что возникновение блестящих покрытий связано с адсорбцией на поверхности катода молекул тиомочевины, а не продуктов ее восстановления. Показано, что максимально блестящие покрытия получаются при условии, когда степень заполнения поверхности молекулами добавки близка к единице.

О связи блеска со степенью заполнения поверхности в сернокислых электролитах оловянирования указано в [62]. Показано, что в сернокислых электролитах оловянирования в присутствии блескообразующих добавок осадки с блеском получают в том случае, когда степень заполнения поверхности составляет 0,21-0,25.

Следует отметить, что в качестве блескообразователей применяются также и продукты конденсации. Так в работе [63] исследован процесс электроосаждения блестящих цинковых покрытий из сернокислого электролита с фиксатором, являющимся продуктом конденсации фенола с формальдегидом.

Блестящие покрытия могут получаться и без блескообразователей. Так в работе [64] при исследовании цианистого электролита серебрения установлено, что для получения блестящих покрытий необходимо выполнение двух условий:

1. в прикатодном слое должен образоваться золь или высокодисперсная суспензия, частицы которой были бы способны реагировать с адсорбированным водородом;
2. на катоде должна образоваться водородная пленка, которая заставила бы коллоидные частицы реагировать с водородом и после реакции, принять

форму ее поверхности (поверхность зеркала на фазе жидкость/газ).

В [65] рассмотрен один из возможных механизмов блескообразования при получении никелевых покрытий импульсным током из простого сернокислого электролита. Предполагается, что основную роль играют высокодисперсный кинетически устойчивый коллоидный гидроксид никеля, а также пленка активного (способного восстанавливать гидроксид) атомарного водорода. Необходимое условие формирования указанных факторов создаются особенностями параметров импульсного тока: крутым передним фронтом, короткой длительностью импульсов и высокой амплитудной плотностью.

В электролитах с органическими добавками анионы могут оказывать значительное влияние на катодный процесс. Так в работе [66] установлено, что Cl^- ионы, вводимые в сульфатный электролит электроосаждения олова, содержащий органические вещества, расширяет диапазон рабочих плотностей тока для получения блестящих покрытий, смещая его в сторону более высоких значений i_k .

В [67] рассмотрены новые методические подходы к исследованию блескообразующих композиций, применяемых при электроосаждении блестящих покрытий сплавами на основе олова и к разработке новых электролитов для электроосаждения функциональных покрытий сплавами на основе олова. Приводится классификация блескообразующих добавок, применяемых в кислых электролитах для осаждения олова и его сплавов.

В работе [68] на основании потенциалов ионизации органических веществ и экспериментальных данных по их влиянию на катодную поляризацию и внешний вид покрытий разработан метод подбора органических веществ для получения блестящих покрытий цинка, олова и его сплавов. Обнаружено, что для образования блестящих покрытий цинка необходимо присутствие в электролите органических веществ с потенциалами ионизации 8,70 – 10,5 эВ.

Для образования блестящих покрытий олова необходимо присутствие в электролите комбинации органических веществ: ингибитор + формальдегид + блескообразующая добавка. В качестве ингибитора можно применять продукты конденсации: синтанол ДС-10, ОП-7, ОП-10, ОС-20, выравниватель ВА-20, а

также клей (мездровый), желатин совместно с крезолом, фенолом, нафтолом. Блескообразующими добавками в электролите с ингибиторами и формальдегидом являются органические вещества с потенциалами ионизации 7,25; 8,95 ÷ 10,5 эВ.

Метод выбора органических веществ с учетом их потенциалов ионизации был положен в основу разработки сульфатных электролитов для получения блестящих покрытий цинка, олова и его сплавов: Sn-Cu, Sn-Bi, Sn-Co, Sn-Cd, Sn-Sb, Sn-Ni, Sn-Zn.

В целом надо отметить, что выбор органических веществ для получения блестящих покрытий проводится в основном эмпирическим путем.

1.5. Распределение металла на микропрофиле катода

Во многих областях применения гальванотехники к микрогеометрическим характеристикам поверхности электролитических осадков предъявляют определенные требования. Так, поверхность защитно-декоративных металлических покрытий на готовых изделиях, как правило, должна быть гладкой с зеркальным блеском. Наоборот, при производстве металлической фольги для электронной и радиотехнической промышленности желательны осадки с развитым микрорельефом. Жесткие требования обычно предъявляют к микрогеометрии локальных электролитических осадков металлов, наносимых на отдельные строго фиксированные участки поверхности (производство печатных схем, сеток и т.п.).

Микрорельеф поверхности электроосажденного металла зависит от начальных микрогеометрических характеристик поверхности катода и от характера микрораспределения осаждаемого металла. Под термином «микрораспределение» обычно понимают распределение скорости электроосаждения на отдельных элементах рельефа. С размерами, не превышающими десятых долей миллиметра, совокупность которых образует так называемый микропрофиль.

Различают три основных типа микрораспределения металла, которые схематически показаны на рис. 1.3: равномерное (идеальное микрораспределение), положительное истинное выравнивание и отрицательное выравнивание (антивыравнивание), называемое также плохим микрораспределением [69]. Равномерному распределению (рис. 1.3, а) отвечают одинаковые значения скорости осаждения на всех участках микропрофиля. При положительном выравнивании (рис. 1.3, б) наблюдаются более высокие скорости осаждения в микроуглублениях по сравнению с микровыступами. При отрицательном выравнивании (рис. 1.3, в) характер микрораспределения противоположный.

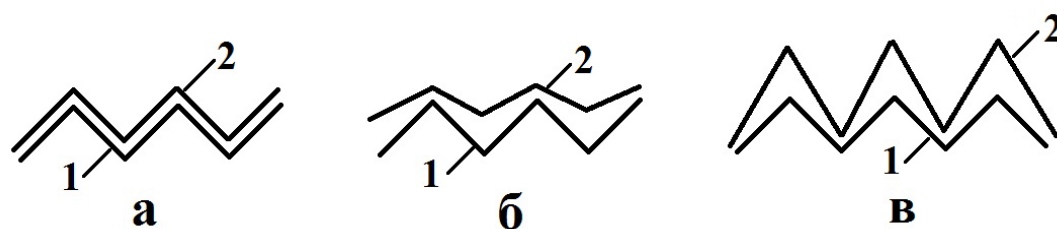


Рис. 1.3. Три типа микрораспределения металлов

а – равномерное; б – положительное истинное выравнивание;

в – отрицательное выравнивание

1 – микропрофиль начальной поверхности катода;

2 – микропрофиль поверхности осадка

В качестве выравнивающих добавок могут применяться различные органические вещества [69]. Механизм выравнивающего действия объясняется адсорбционно-диффузионной теорией, согласно которой выравнивающие добавки должны адсорбироваться на поверхности катода и расходоваться на диффузионном контроле [70, 71].

Как видно из рис. 1.4 [70] в никелевом электролите без добавок катодный потенциал практически не зависит от режима перемешивания (кривые 1а, 1б, 1в). В электролите с выравнивающими добавками поляризация возрастает с увеличением числа оборотов электрода (кривые 2-4). Из графиков рисунков 1.5, 1.5, построенных по данным рис. 1.4, видно, что с уменьшением толщины диффузионного слоя (с увеличением $\sqrt{\omega}$) в выравнивающих электролитах

поляризация (при $i_k = \text{const}$) увеличивается (рис. 1.5), а скорость катодного процесса при данном потенциале падает (рис. 1.6).

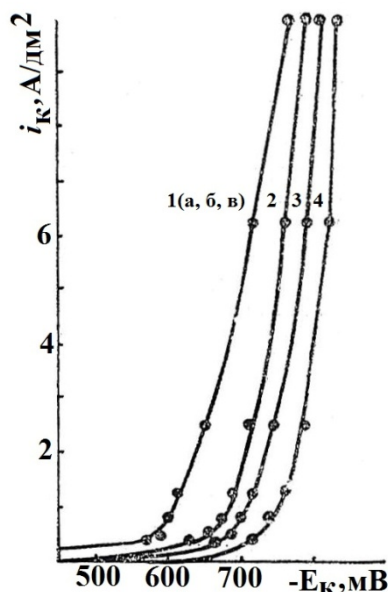


Рис. 1.4. Катодная поляризация в никелевом электролите без добавок и с добавкой 0,15 г/л кумарина. pH – 4,5; t° – 50°. 1 – без добавок (а – 36; б – 324; в – 972 об/мин); 2 – 4 – с добавкой 0,15 г/л кумарина (2 – 36; 3 – 972; 4 – 2916 об/мин) [71]

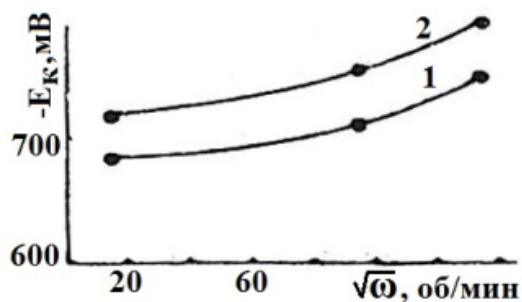


Рис. 1.5. Влияние перемешивания на катодный потенциал в никелевом электролите с добавкой 0,15 г/л кумарина при $i_k = \text{const}$. pH – 4,5; t° – 50°. Вращающийся катод. 1 – 1; 2 – 2,5 [71].

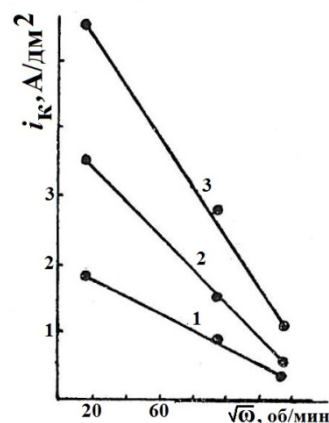


Рис. 1.6. Влияние перемешивания на скорость катодного процесса в никелевом электролите с добавкой 0,15 г/л кумарина при $E_k = \text{const}$. pH – 4,5; t° – 50°. Вращающийся катод. 1 – 700; 2 – 725; 3 – 750 [71].

Таким образом, измерения катодных потенциалов на вращающемся дисковом электроде показывают, что степень торможения процесса электроосаждения никеля сильно зависит от скорости подвода добавки к поверхности катода: чем больше последняя, тем больше торможение процесса.

Поляризационные кривые, снятые на дисковом электроде при разных скоростях вращения, качественно моделируют катодный процесс на выступах (большие числа оборотов) и во впадинах (малая скорость вращения электрода). Полученный таким образом характер зависимости катодной поляризации от скорости вращения электрода можно принять за основу при классификации добавок на выравнивающие и невыравнивающие.

Для выравнивания наряду с торможением катодного процесса необходимо удаление добавки с поверхности, например, включение ее в осадок. При этом скорость удаления добавки с поверхности должна быть достаточной для того, чтобы при поверхностных концентрациях, обуславливающих значительное торможение осаждения металла, мог возникнуть диффузионный поток добавки на электрод, существенно больший к микровыступам, чем в углубления. Исходя из этого, для оценки действия добавок достаточно измерить катодный потенциал в электролите с добавкой при двух режимах перемешивания. Если поляризация с увеличением числа оборотов возрастает, то можно ожидать, что добавка в данных условиях будет оказывать выравнивающее действие.

1.6. Электролиты для электроосаждения сплава Sn-In

Сплавы олово-индий используются в качестве легкоплавких припоев, а также омических контактов на кремнии и германии в полупроводниковых приборах. Эти сплавы обладают достаточно высокой коррозионной стойкостью в агрессивных средах и низкой температурой плавления [72,73].

Перспективен сплав олово-индий при выполнении монтажа соединений методом пайки в процессах сборки интегральных схем и микроблоков [74].

Для электроосаждения сплава олово-индий используются кислые и щелочные электролиты. Наиболее полный обзор электролитов для электроосаждения индия и его сплавов до 1995 года приведен в работах Ю.П. Перельгина [20-22].

Покрытие сплавом с содержанием индия 60-80% серебристого цвета, хорошо сцепленное с основой из малоуглеродистой стали, осаждается из электролита, содержащего, (г/л): хлорид индия – 2-8; станат натрия – 50; натрий виннокислый – 80. Осаждение сплава проводят при плотности тока 0,1-0,4 А/дм², температуре 25-45°С и рН 11,5 [75].

Разработан щелочной электролит [76] для осаждения покрытий сплавом индий-олово (7-16 мас. % олова). В состав электролита входит (г/л): InCl₃ – 30-65; SnCl₄ – 20-65; NaOH – 115-210; комплексообразователь – 135-170; стабилизатор – 85-110; рН электролита 9-11. Рассеивающая способность электролита в ячейке Молера – 41-61%.

Испытания электролитов на длительную проработку током с использованием растворимых индиевых анодов с последующими испытаниями полученных покрытий на паяемость показали, что после 150 А·ч/л паяемость получаемых покрытий не ухудшалась. Во всех случаях качество паяного шва соответствовало нормативным требованиям.

Разработанный электролит для осаждения сплава индий-олово обеспечивает получение хорошо паяемых при нагреве (150 °С) покрытий. При средней плотности тока 3-5 А/дм² скорость осаждения покрытий составляет 0,75-1,2 мкм/мин. Электролит в условиях длительной эксплуатации позволяет получать покрытия со стабильными свойствами. Разработаны методы химического анализа состава электролита и покрытия [76].

Известен [77] щелочной электролит осаждения покрытия сплавом с отношением компонентов 1:1 следующего состава (г/л): станнат натрия – 113; сульфат индия и калий-натрий виннокислый – 300. Осаждение сплава проводят при температуре 50°С, рН 8,5-9,5 и плотности тока 2 А/дм². Данный электролит

обладает малой стабильностью во времени вследствие выпадения в осадок гидроксида индия [78,79].

Перельгин Ю.П. [80] исследовал процесс электроосаждения сплава Sn-In из электролита состава (моль/л): натрий виннокислый – 1-3; NaOH – 2-5; хлорид индия – 0,022-0,087; хлорид олова – 0,4-0,34 при плотности тока 1 А/дм², рН = 10, температура раствора 60 °С. Содержание индия в сплаве 8–85 %. Выход по току сплава 85-81 %. Установлено, что выход по току сплава практически не зависит от соотношения содержания Sn и In в электролите. Влияние плотности тока, рН и температуры проводилось в электролите состава (моль/л): хлорид олова (IV) – 0,38; хлорид индия – 0,044; тартрат натрия – 1,3; NaOH – 2,5 (рис.1.7).

Показано, что с повышением температуры, содержание индия в покрытии и катодный ВТ сплава возрастают соответственно от 42 до 55 и от 62 до 87%. При повышении плотности тока содержание индия в осадке увеличивается, а ВТ сплава уменьшается. С изменением рН от 10 до 12,8 содержание индия в сплаве возрастает, а выход по току остается равным 83-87 %. Аноды платиновые или графитовые, так как индиевый анод пассивируется в этом электролите [80].

Из кислых электролитов применяют перхлоратные, сульфаминовые, хлоридные, сульфатно-хлоридные, глицериновые, сульфатные, фторборатные.

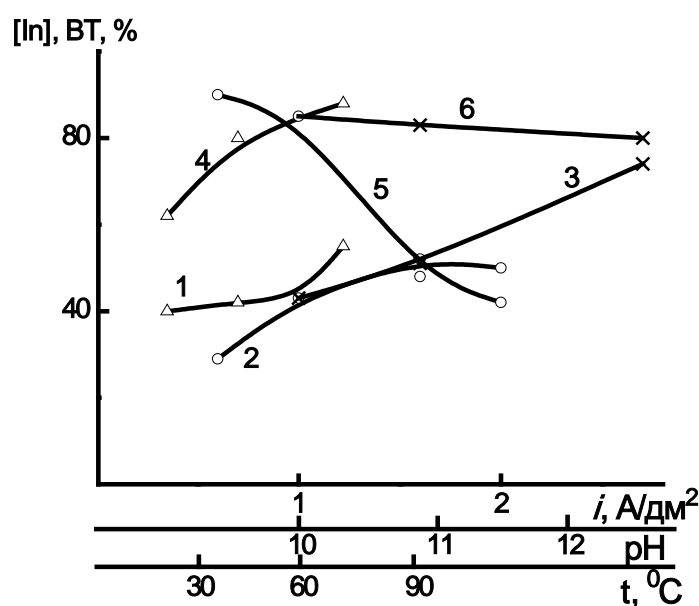


Рис.1.7. Зависимость содержания In в сплаве (1-3) и катодного выхода по току сплава (4-6) от температуры (1,4), рН (3,6) и плотности тока (2,5) [80]

В [81] предложен фторборатный электролит для электроосаждения сплава олово-индий. Электролитические осадки сплава олово-индий с содержанием олова до 18% осаждаются при плотности тока 2,5-5,0 А/дм² и комнатной температуре из электролита следующего состава, (г/л): In(BF₄)₃ – 40-45; SnCl₂·2H₂O – 5; HBF₄ – 10-15; H₃BO₃ – 10-15; NH₄F – 5,5-6; NH₄BF₄ – 20.

Увеличение относительной доли ионов олова в электролите приводит к увеличению его содержания в сплаве и ВТ от 40 до 80%. ВТ сплава возрастает с увеличением плотности тока и рН. При рН менее 1 с увеличением плотности тока содержание олова в покрытии резко уменьшается, при более высоких значениях рН состав сплава практически не зависит от плотности тока [81].

Из перхлоратного электролита [82] осаждается покрытие сплавом с содержанием индия до 12%.

Сплав аналогичного состава при плотности тока 1 А/дм² и рН 1-3 осаждается из сульфатного электролита [83], (г/л): In₂(SO₄)₃ – 5; SnSO₄ – 20; СТАВ – 5; Na₂(EDTA) – 5.

А.К. Кривцов с сотрудниками [84] разработали сульфаминовокислый электролит осаждения сплава с содержанием индия до 29% следующего состава (г/л): SnSO₄ – 6-8; In₂(SO₄)₃ – 120-140; пептон – 2-3; сульфаминовая кислота до рН 2-3. При комнатной температуре и плотности тока 2 А/дм² ВТ равен 21%.

Для нанесения сплава олово-индий с содержанием олова 12-18% на алюминий или магний в [85] рекомендуется ацетамидный раствор хлоридов индия и олова 0,1-0,45 моль/л каждого. Покрытие осаждается за счет контактного обмена (растворение алюминия или магния и осаждение сплава) толщиной 8-15 мкм на алюминий и 40-70 мкм на магний.

Из глицеринового электролита, содержащего хлориды индия и олова в отношении 4:1 (в пересчете на металлы), при плотности тока 1,5-1,8 А/дм² и температуре 60°C происходит осаждение полублестящего равномерного покрытия сплавом по составу, близкому к эвтектическому (индия 53, олова 47%). Повышение температуры до 140°C способствует получению качественных

покрытий толщиной до 100 мкм и прочно сцепленных с основой из никеля, меди, кобальта и нержавеющей стали [86].

При совместном осаждении индия и олова из глицеринового электролита наблюдается деполяризация осаждения индия и олова, что, очевидно, обусловлено теплотой образования интерметаллического соединения [86].

Изучено электроосаждение сплава олово-индий из хлоридно-сульфатного и фторборатного электролитов, содержащих органические добавки, [87]. Установлено, что из хлоридно-сульфатного электролита с добавкой алифатического полиэтоксиглицированного спирта (синтанол АЛМ-10) осаждаются покрытия с невысоким содержанием индия, которое с увеличением катодной плотности тока от 0,5-2 А/дм² растет от 2-7 % (рис.1.8, кривая 1). Введение в электролит тиокарбамида способствует существенному увеличению содержания индия в покрытии (до 15-23 %), причем в интервале $i_K = 1-1,5$ А/дм² оно мало меняется (рис. 1.8, кривая 2 и 3). С увеличением температуры электролита содержание In в покрытии снижается (рис.1.8, кривая 3).

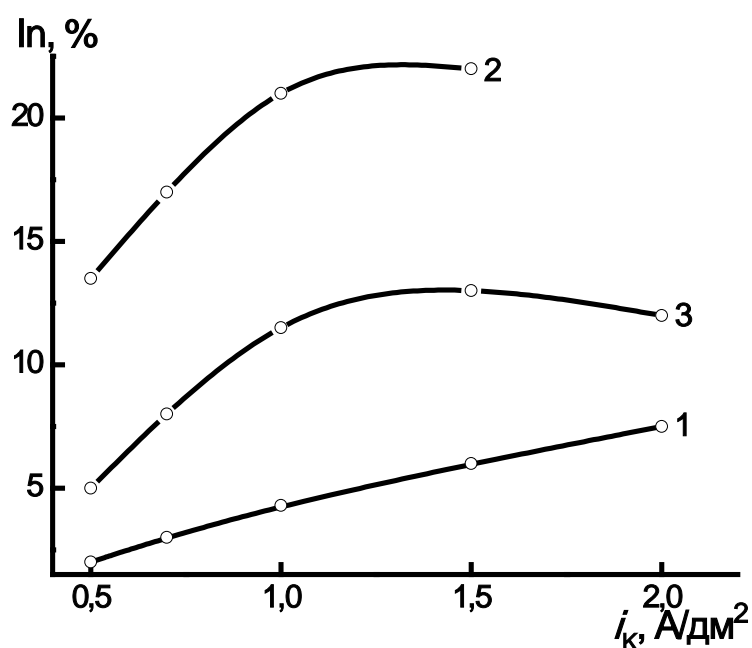


Рис.1.8. Зависимость содержания In в покрытиях от i_K , составы электролитов (г/л):

1 – Sn (SnCl_2) 5.3, In ($\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) 23, NaF 50, NaCl 30, синтанол АЛМ-10 5;

2 и 3 – 1+тиокарбамид 7 г/л. pH 1,5. 1 и 2 – 20°C. 3 – 40°C [87]

Введение тиокарбамида в электролит практически не изменяет ВТ Sn, но увеличивается ВТ In. При увеличении температуры ВТ Sn увеличивается, а In – снижается. [87]

Покрyтия, получаемые из фторборатного электролита с синтанолом АЛМ-10, в котором соотношение In к Sn равно 10, содержит 90% In, причем это содержание мало зависит от i_k в широком его интервале. При увеличении содержания Sn в электролите содержание In в сплаве уменьшается и в большей степени зависит от i_k .

Постоянство состава сплава в широком интервале i_k определяется независимостью выхода по току металлов от i_k . Авторы отмечают, что ВТ отдельных металлов и, следовательно, сплава очень низкий. Для сплава ВТ составляет около 25 %, а при низких i_k , еще меньше.

Зорькина О.В. и Перельгин Ю.П. [88] исследовали процесс электроосаждения сплава олово-индий из сульфатного электролита в присутствии ПАВ. Повышение катодной плотности тока от 0,5 до 1,5 А/дм² способствует уменьшению содержания индия в сплаве от 60 до 12,6 %, выход по току (ВТ) сплава при этом снижается с 40 до 11 %.

Увеличение концентрации ПАВ (ОС-20) в электролите с 0,1 до 0,5 г/л приводит к снижению ВТ сплава с 73 до 31 % и уменьшению содержания индия в покрытии с 78 до 10 %.

Повышение концентрации ионов индия в электролите с 5 до 20 г/л (при неизменной концентрации других компонентов) приводит к увеличению его содержания в сплаве от 17 до 39 %, ВТ сплава при этом снижается. Увеличение концентрации в электролите ионов олова (II) от 1 до 4 г/л способствует уменьшению содержания индия в сплаве и снижению ВТ сплава.

Повышение температуры от 20 до 50 °С приводит к увеличению содержания индия в сплаве до 72 % и повышает ВТ сплава с 35 до 70 %.

Увеличение концентрации серной кислоты в электролите с 50 до 150 г л приводит к уменьшению содержания индия в сплаве с 65 до 22%, ВТ сплава при

этом снижается с 48 до 22%, а качество покрытия сплавом улучшается. При концентрации серной кислоты 200 г/л ВТ сплава возрастает до 85%.

Перемешивание электролита способствует уменьшению содержания индия в сплаве до 22-28 % и понижению ВТ сплава до 10-25 %.

Таким образом, для получения плотных ровных мелкокристаллических осадков сплавом олово-индий с содержанием индия от 12 до 78 % авторы [144] рекомендуют электролит следующего состава, (г/л): хлорид индия (на металл) 5-20, сульфат олова (на металл) 1-3, серная кислота 180-200, ОС-20 0,1-0,4. Электроосаждение проводят при температуре 20-50°C и плотности тока от 0,5 до 1,5 А/дм². Выход по току сплава зависит от режима электролиза и находится в пределах от 11 до 70 %.

В настоящее время значительный интерес представляют сульфатные электролиты для электроосаждения сплава индий-олово. Такие электролиты сравнительно дешевы и просты в эксплуатации, к тому же более безопасны для окружающей среды, чем предложенные ранее. Как следует из литературного обзора, сульфатных электролитов для электроосаждения сплава олово-индий довольно мало. Все они работают при низких плотностях тока и позволяют получать матовые покрытия сплава. 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.

Целью настоящей работы является 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.

2. Методика эксперимента

2.1. Приготовление сульфатных электролитов для электроосаждения сплавов Sn-In

При исследовании электроосаждения сплава олово-индий использовали сульфатный электролит следующего состава, г/л: SnSO_4 – 5-30; H_2SO_4 – 20-150; $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 5-90 ХЧ; синтанол ДС-10 – 0,5-2 г/л ТУ 6-14-577-77; формалин (37%-й) – 1-10 мл/л ГОСТ 1625-75; кумарин – 1-3; 1,4-бутиндиол 5-30 мл/л; 1,4-бутиндиол 5-30 мл/л.

Для приготовления сульфатного электролита в небольшое количество дистиллированной воды приливали рецептурное количество концентрированной серной кислоты при непрерывном перемешивании. После охлаждения в раствор добавляли необходимое количество сернокислого олова и перемешивали до полного растворения. После полного растворения электролит фильтровали и добавляли сульфат индия. Затем добавляли в необходимом количестве органические вещества и доводили водой до нужного уровня электролита.

2.2. Подготовка поверхности образцов

Покрyтия 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, а также на пластинки из нержавеющей стали. Образцы обрабатывали по следующей схеме:

1. обезжиривание венской известью;
2. промывка холодная;
3. активирование (H_2SO_4 , 200г/л);
4. промывка дистиллированной водой;
5. получение осадков;
6. промывка холодная;
7. сушка.

Для получения осадков сплава использовали полиэтиленовую ванночку объемом 0,5 л. Анодами служили пластины из олова, индия, а также сплава олово-индий. Для электролиза брали 250 мл электролита, исследование проводили при температуре 18-50° С.

2.3. Химический анализ осадков сплава

Анализ сплава производили методом прямого комплексонометрического определения индия. Метод основан на прямом комплексонометрическом титровании индия при $pH = 5$ в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого при температуре раствора 80 °С. Олово связывали в комплекс винной кислотой. [89].

2.3.1. Реактивы и растворы

Кислота азотная по ГОСТ 4461-67.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-67.

Кислота винная (виннокаменная кислота) по ГОСТ 5817-69, 20%-й раствор.

Смесь кислот для растворения: к 75 мл 20%-ного раствора винной кислоты прибавляют 45 мл азотной и 5 мл соляной кислот.

Уротропин медицинский по ГОСТ 1381-73, 20%-й раствор.

Калий азотнокислый по ГОСТ 4217-77.

Ксиленоловый оранжевый: 1 весовую часть индикатора тщательно смешивают со 100 весовыми частями азотнокислого калия.

Индий по ГОСТ 10297-75.

Стандартный раствор индия: 1,0 г металлического индия растворяют в 25-30 мл азотной кислоты, переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, доводят до метки водой и перемешивают.

1 мл раствора содержит 0,001 г индия.

Трилон Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) по ГОСТ 10652-63, 0,025 М раствор: 9,3 г трилона Б растворяют в 1 л воды, или стандарт – титр трилона Б той же концентрации.

2.3.2. Проведение анализа

1. Навеску припоя массой 0,3 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, прибавляют 5-7 мл смеси кислот для растворения и растворяют при умеренном нагревании. Приливают 100 мл воды, нагревают раствор до 80 °С, добавляют на кончике шпателя индикатор ксиленоловый оранжевый, нейтрализуют раствором уротропина до перехода окраски раствора из желтой в малиновую, приливают 20 мл в избыток (рН=5) и титруют раствором трилона Б до перехода окраски раствора в лимонно-желтую.
2. Для установки титра трилона Б отбирают пипеткой 25 мл стандартного раствора индия, помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, разбавляют водой до 100 мл, нагревают до 80° С и далее продолжают, как описано в пункте 1.

Установку титра производят из четырех – пяти определений и высчитывают среднеарифметическое значение.

Титр раствора трилона Б, выраженный в г/мл индия, вычисляют по формуле:

$$T = m/V, \quad (2.1)$$

где m – масса навески индия, соответствующая взятой аликвотной части раствора, г;

V – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование индия, мл.

2.3.3. Обработка результатов анализа

1. Содержание индия (x) в процентах находят по формуле:

$$X = \frac{T \cdot V}{m} \cdot 100, \quad (2.2)$$

где T – титр трилона Б, выраженный в г/мл индия;

V – объем трилона Б, израсходованный на титрование, мл;

m – масса навески пробы, г.

2. Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должны превышать 0,5%.

2.4. Анализ состава электролита

2.4.1. Определение содержания олова (II)

Метод основан на окислении олова (II) йодом до олова (IV) в кислой среде [90]

Отбирали 5 мл электролита в колбу на 250 мл, добавляли 20 мл соляной кислоты, 50 мл воды, 20 мл насыщенного раствора двууглекислого натрия. Затем добавляли 2 мл крахмала и быстро титровали 0,1Н раствором йода до исчезающей синей окраски раствора.

Содержание ионов олова (II) в электролите рассчитывали по формуле:

$$C_{Sn} = \frac{V \cdot 0,005935 \cdot 1000}{a}, \text{ г/л} \quad (2.3)$$

где V – количество 0,1 Н раствора йода, израсходованного на титрование, мл;

0,005935 – теоретический титр 0,1 Н раствора йода по олову, г/мл;

a – количество электролита, взятое для анализа, мл.

2.4.2. Определение содержания серной кислоты

1 мл электролита переносили в коническую колбу на 250 мл, добавляли 50 мл воды, 5 капель индикатора тропеолина 00 и титровали 0,5 Н раствором NaOH до перехода красного окрашивания в желтое [90].

Содержание серной кислоты (г/л) рассчитывали по формуле:

$$C_{H_2SO_4} = \frac{V \cdot 49 \cdot N}{a}, \quad (2.4)$$

где V – количество раствора NaOH, затраченное на титрование, мл;

49 – коэффициент пересчета на H_2SO_4 ;

N – нормальность раствора NaOH;

a – количество электролита, взятое на титрование, мл.

2.4.3. Определение содержания формалина

Метод основан на окислении формальдегида в щелочной среде йодом до муравьиной кислоты [91]. Избыток йода оттитровывали тиосульфатом натрия в присутствии крахмала.

В коническую колбу на 250 мл отбирали 25 мл электролита, добавляли 75 мл воды, 20 мл раствора йода (0,1 Н), 50 мл едкого натра (4%-го) и перемешивали. Колбу закрывали, через 15 мин. добавляли 25 мл раствора серной кислоты (1:4), перемешивали и титровали выделившийся йод тиосульфатом натрия (0,1 Н) до светло-зеленой окраски раствора. Затем добавляли крахмал и титровали до перехода синей окраски раствора в зеленую.

Содержание формальдегида (г/л) рассчитывали по формуле:

$$C_{\phi} = \frac{(V_1 \cdot C - V_2) \cdot 0,0015 \cdot k \cdot 1000}{a} = 0,06k(V_1 C - V_2) \quad (2.5)$$

Содержание 37%-ого раствора формалина (г/л) находили по формуле

$$C_{\phi} = \frac{(V_1 \cdot C - V_2) \cdot 0,006 \cdot k \cdot 1000}{37} = 0,162k(V_1 C - V_2) \quad (2.6)$$

где V_1 – количество 0,1 Н раствора йода, взятое для определения, мл;

V_2 – количество 0,1 Н раствора тиосульфата натрия, израсходованное на титрование избытка йода, мл;

C – соотношение концентраций 0,1 Н растворов тиосульфата натрия и йода;

0,0015 – теоретический титр 0,1 Н тиосульфата натрия по формальдегиду, г/мл;

k – коэффициент нормальности 0,1 Н тиосульфата натрия;

a – количество электролита, взятое для анализа, мл;

37 – процентное содержание формальдегида.

2.4.4. Определение содержания бутиндиола

Бутиндиол-1,4 в электролите бромится броматным раствором, непрореагировавший бром определяется йодометрически [40].

Анализируемый электролит (250 мл) вводили в коническую колбу, добавляли 75 мл воды, 10 мл раствора бромидбромата и 5 мл концентрированной соляной кислоты. Затем закрытую колбу выдерживали 5 мин в темноте. Добавляли 10 мл йодистого калия и по истечении 1-2 мин выделившийся йод титровали тиосульфатом натрия до тех пор, пока окраска раствора полностью не исчезнет. Затем прибавляли 10-15 капель раствора крахмала и продолжали титрование до появления зеленой окраски электролита.

Содержание бутиндиола в электролите рассчитывали по формуле:

$$C_B = 1,08 \cdot N(V_0 - V), \text{ г/л} \quad (2.7)$$

где N – нормальность раствора тиосульфата натрия;

V, V_0 – количество раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование электролита и холостой пробы соответственно, мл.

2.4.5. Определение содержания кумарина

Определение кумарина производится оксидиметрическим методом, окисляя его марганцевокислым калием [40]. Аликвоту раствора 5 мл переносили в колбу емкостью 250 мл, добавляли 10 мл воды и нагревали до 90 °С. Содержимое колбы нагревали до кипения и сразу снимали с огня (во избежание улетучивания кумарина). В колбу добавляли 20 мл сульфата цинка и дистиллированной воды до 150 мл, а также 25 мл 0,1 Н раствора марганцевокислого калия. Затем смесь нагревали до кипения и кипятили в течение 10 мин. Образующийся осадок двуокиси марганца отфильтровывали. К фильтрату добавляли 25 мл щавелевой кислоты и 25 мл 10%-й серной кислоты, нагревали до 70°С и титровали 0,1 Н раствором марганцевокислого калия, пока фильтрат не окрасится в розовый цвет.

Содержание кумарина в электролите определяли по формуле:

$$C_K = \frac{(V - V_0) \cdot T}{a} \cdot 1000, \text{ г/л} \quad (2.8)$$

где V, V_0 – количество марганцевокислого калия израсходованного на титрование пробы электролита и холостой пробы соответственно;

T – титр KMnO_4 на кумарин;

a – количество электролита, взятого на титрование, мл.

Установка титра раствора KMnO_4 на кумарин производится по водному раствору кумарина ($T = 0,01538$ г/мл).

2.5. Методика определения выхода по току сплава

Выход по току определяли с помощью медного кулометра и рассчитывали по формуле:

$$BT = \frac{\Delta m_{\text{спл}} \cdot q_{\text{Cu}}}{\Delta m_{\text{Cu}} \cdot q_{\text{спл}}} \cdot 100, \% \quad (2.9)$$

где q_{Cu} , $q_{\text{спл}}$ – электрохимические эквиваленты меди и сплава соответственно, г/(А·ч);

Δm_{Cu} , $\Delta m_{\text{спл}}$ –привесы образца и катода кулометра соответственно, г.

Время для электроосаждения сплава Sn – In заданной толщины рассчитывали по формуле:

$$\tau = \frac{\delta \cdot d_{\text{спл}} \cdot 60}{i_k \cdot q_{\text{спл}} \cdot BT}, \text{мин} \quad (2.10)$$

где δ – толщина покрытия, мкм.;

$d_{\text{спл}}$ – плотность сплава, г/см³;

i_k – катодная плотность тока, А/дм²;

$q_{\text{спл}}$ – электрохимический эквивалент сплава, г/А·ч;

BT – выход по току сплава, %.

Плотность сплава и электрохимический эквивалент сплава рассчитывали по формуле[92]:

$$d_{\text{спл}} = \frac{d_{\text{Sn}} \cdot d_{\text{In}}}{d_{\text{Sn}} \cdot N_{\text{In}} + d_{\text{In}} \cdot N_{\text{Sn}}}, \text{г/см}^3 \quad (2.11)$$

$$q_{\text{спл}} = \frac{q_{\text{Sn}} \cdot q_{\text{In}}}{q_{\text{Sn}} \cdot N_{\text{In}} \cdot q_{\text{In}} \cdot N_{\text{Sn}}}, \text{г/А} \cdot \text{час} \quad (2.12)$$

где N_{Sn} , N_{In} – массовые доли олова и индия в сплаве соответственно.

2.6. Измерение поляризационных кривых

Катодные поляризационные кривые снимали в ячейке, представленной на рис. 2.1., с помощью потенциостата П-5827 в потенциодинамическом режиме. Скорость развертки потенциала составляла 0,2 В/мин.

Электродом сравнения служил ртутно-сульфатный полуэлемент. Значения потенциалов приведены относительно стандартного водородного электрода. Перед снятием катодной кривой рабочий платиновый электрод покрывали на толщину 10 мкм оловом, индием или сплавом олово-индий в зависимости от изучаемых процессов. Поляризационные кривые также снимали на стационарном и вращающемся дисковом электродах (рис. 2.2) со скоростью вращения от 200 до 2000 об/мин. Погрешность $\pm 3\%$.

2.7. Измерение дифференциальной емкости

Измерение дифференциальной емкости проводили в процессе электролиза с помощью моста переменного тока Р-5027 в комплекте с потенциостатом П-5827 при частоте 1кГц (рис. 2.3).

Для исследования применялась стеклянная четырехэлектродная ячейка (рис. 2.4). Исследуемый электрод представлял собой платиновую проволоку, впаянную в стекло. Электрод крепился с помощью шлифа в крышке ячейки.

Поверхность электрода составила 0,126 см². Вспомогательный электрод для поляризации переменным током – платинированный цилиндр диаметром 10 мм был припаян к крышке ячейки двумя стеклянными трубочками. Рабочий электрод помещали в центре платинированного цилиндра. Вспомогательный электрод для поляризации постоянным током представлял из себя платиновую пластину площадью 2 см². Перед каждым измерением на поверхность платинового электрода наносили олово, индий или сплав олово-индий толщиной 10 мкм. В качестве электрода сравнения использовали ртутно-сульфатный электрод.

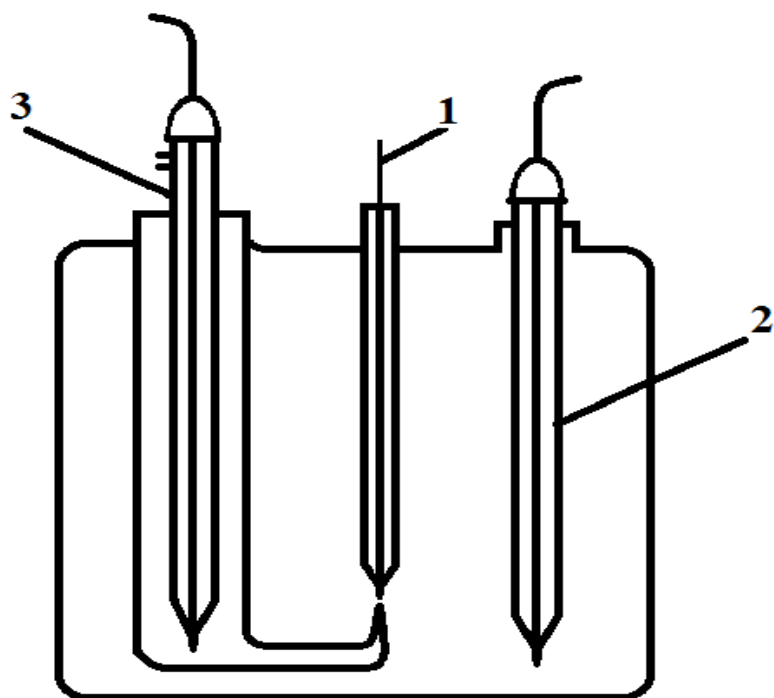


Рис. 2.1. Схема ячейки для снятия поляризационных кривых

1 – рабочий электрод; 2 – вспомогательный электрод;

3 – электрод сравнения

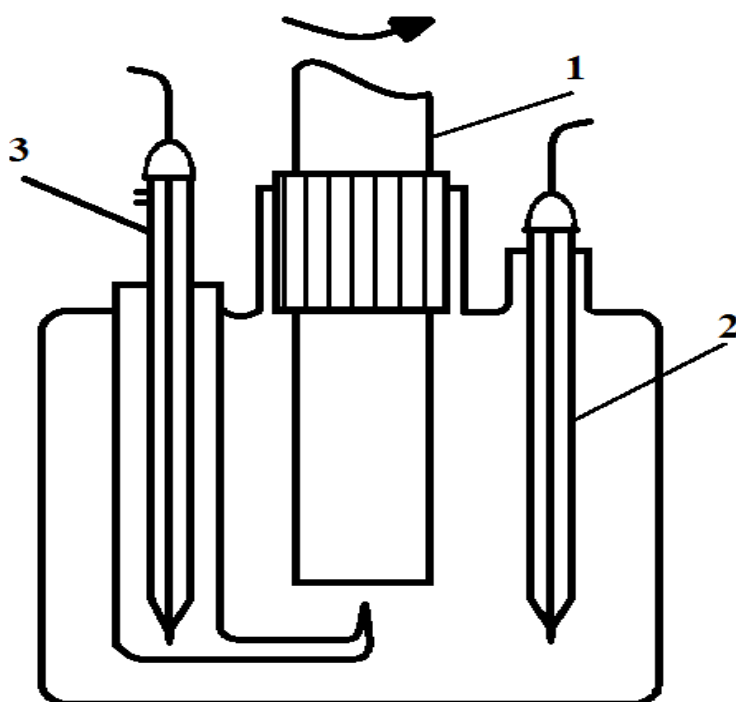


Рис. 2.2. Ячейка для поляризационных измерений на вращающемся
дисковом электроде

1 – вращающийся дисковый электрод; 2 – вспомогательный электрод; 3 –
электрод сравнения

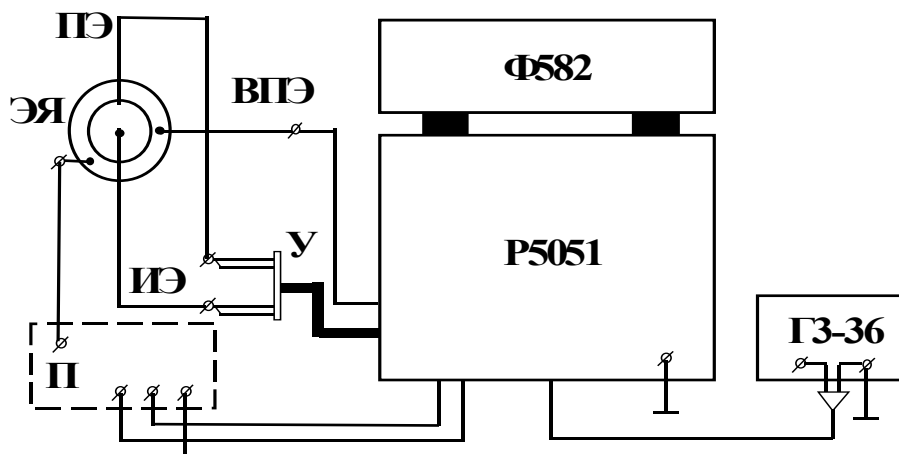


Рис. 2.3. Схема подключения моста переменного тока к ячейке и потенциостату
 ЭЯ – электрохимическая ячейка; ИЭ – исследуемый электрод; ПЭ – поляризующий электрод; ВПЭ – вспомогательный поляризующий электрод; ЭС – электрод сравнения; П – потенциостат; Ф-582 – индикатор нуля переменного тока; P-5021 – мост переменного тока; ГЗ-36 – генератор сигналов синусоидальной формы.

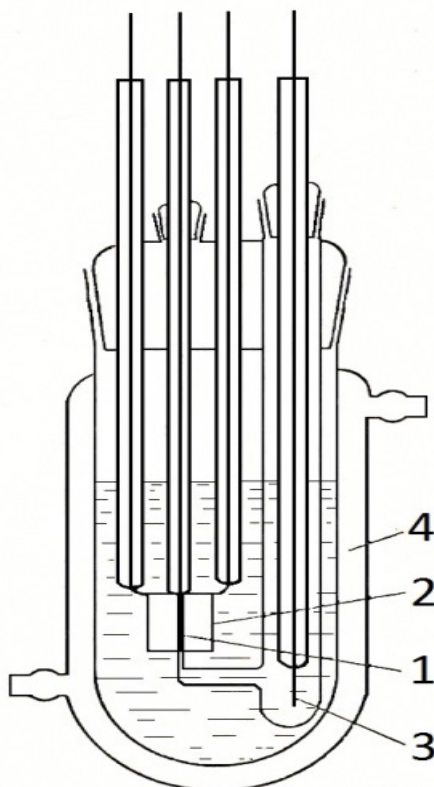


Рис. 2.4. Ячейка для измерения дифференциальной емкости
 1 – исследуемый электрод; 2 – цилиндрический вспомогательный электрод;
 3 – электрод сравнения; 4 – рубашка для термостатирования.

2.8. Определение выравнивающей способности электролитов

Выравнивающая способность электролитов (Р) изучалась прямым профилографическим методом при помощи профилографа-профилометра «Калибр» модель 252 и рассчитывалась по формуле [93]:

$$P = \frac{2,3 \cdot a}{2\pi \cdot \delta} \cdot \lg \cdot \frac{H_0}{H_\tau} \quad (2.13)$$

где a – длина волны синусоиды ($a = 45$ мкм);

δ – средняя толщина покрытия ($\delta = 10$ мкм);

H_0 и H_τ – амплитуда профиля до и после осаждения сплава.

2.9. Определение рассеивающей способности электролитов

Рассеивающая способность электролитов (РС) измерялась в щелевой ячейке Молера на десятисекционном разборном катоде, согласно методике разработанной Н.Т. Кудрявцевым и Г.Н. Начиновым [94]. Параметры ячейки: $l/h=2,35$. Схема включения ячейки приведена на рис. 2.5.

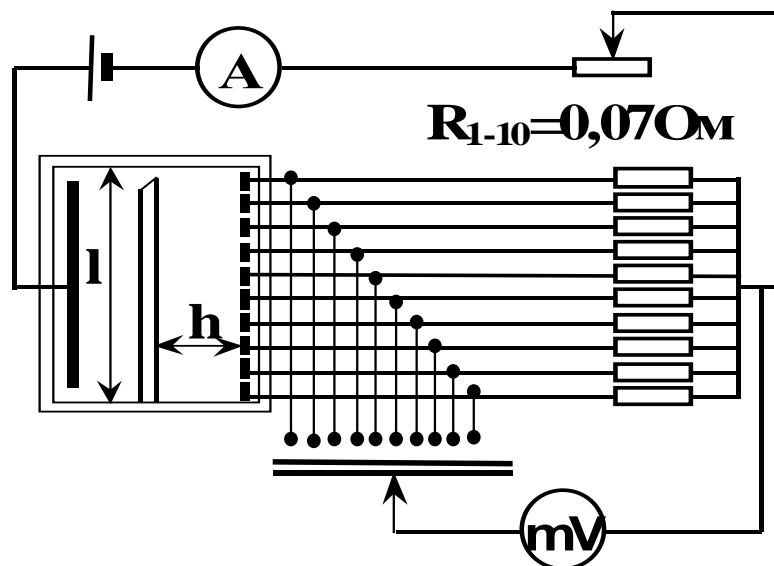


Рис. 2.5. Схема измерения рассеивающей способности электролита.

Рассеивающая способность для десятисекционного катода рассчитывалась по формуле [150]:

$$PC = \left(1 - \frac{\sum_{n=1}^{10} |b_n - 1|}{\sum_{n=1}^{10} |a_n - 1|} \right) \cdot 100 \quad (2.14)$$

где $a_n = (i_n/i_{cp})_I$ – первичное распределение тока;

$b_n = (i_n/i_{cp})_{II}$ – вторичное распределение тока при расчете рассеивающей способности по току – PC_T ;

$b_n = (\Delta g/\Delta g_{cp})$ – распределение металла при расчете рассеивающей способности по металлу – PC_M .

Для щелевой ячейки с параметрами $\ell/h = 2,35 \sum_{n=1}^{10} |a_n - 1| = 6,371$.

Расчет рассеивающей способности по металлу проводили по следующей формуле [95]:

$$PC_M = PC_T - (100 - PC_T) \left[\frac{d \ln VT}{d \ln i_K} - \frac{d \ln (N_1 + \Xi)}{d \ln i_K} \right] \quad (2.15)$$

где PC_M – рассеивающая способность по металлу, %;

PC_T – рассеивающая способность по току, %;

i – плотность тока, А/дм²;

N_1 – доля олова в сплаве;

VT – выход по току;

Ξ – электрохимический эквивалент:

$$\Xi = \frac{g_{Sn}}{g_{In} - g_{Sn}}$$

g_{Sn} – электрохимический эквивалент олова, г/А·ч;

g_{In} – электрохимический эквивалент индия, г/А·ч.

2.10. Определение степени блеска, пористости покрытий и прочности сцепления покрытий с основным металлом

Степень блеска покрытий измеряли на фотоэлектрическом блескомере ФБ-2. Пористость покрытий определяли методом наложения фильтровальной бумаги по ГОСТ 9.302-88. На обезжиренную поверхность образцов с осадком сплава Sn-In толщиной 6, 12, 24 мкм накладывали фильтровальную бумагу пропитанную раствором $K_3[Fe(CN)_6]$ – 10 г/л и NaCl – 5 г/л. Через 40 минут фильтровальная бумага снималась с образцов, споласкивалась, высушивалась и подсчитывалось количество синих точек (количество пор), приходящихся на 1 см^2 .

Качественная оценка прочности сцепления покрытий с основой (медь, сталь) оценивалась в соответствии с ГОСТ 9.302-88 методом нанесения сетки царапин и методом изгиба.

2.11. Определение микротвердости

Микротвердость электролитических осадков измерялась на приборе ПМТ-3 методом вдавливания алмазной пирамидки при нагрузке 20 г. Толщина покрытий составляла 10 мкм.

Микротвердость определяли по формуле [96]:

$$H = \frac{1854 \cdot P}{d^2}, \text{ кг/мм}^2 \quad (2.16)$$

где P – нагрузка, кг;

d – диагональ отпечатка, мкм;

2.12. Определение внутренних напряжений

Внутренние напряжения осадков измеряли методом деформации гибкого катода [97]. О внутренних напряжениях судили по прогибу тонкой медной

пластины $7,0 \times 40,0 \times 0,01$ мм, одну сторону которой изолировали лаком, а другая, обращенная к аноду, покрывалась в процессе электролиза. Для определения величины изгиба отсчет производили при помощи горизонтального микроскопа с микрометрической шкалой.

Внутренние напряжения рассчитывали по формуле:

$$\text{ВН} = \frac{z d_{\text{к}}}{3 \ell d_{\text{ос}}} E (d_{\text{к}} + d_{\text{ос}}), \text{ кг/см}^2 \quad (2.17)$$

где z – отклонение конца катода, см;

$d_{\text{к}}$ – толщина катода, см;

ℓ – длина покрытой осадком части катода, см; $d_{\text{ос}}$ – толщина осадка, см;

E – модуль упругости меди, кг/см^2 .

2.13. Коррозионные испытания

Коррозионные испытания покрытий 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). Во всех случаях после коррозионных испытаний покрытия проверялись на наличие очагов коррозии и паяемость. Коррозионные испытания покрытий проводили в химической лаборатории Новомосковской АК «Азот».

2.14. Определение переходного электрического сопротивления

Метод основан на измерении переходного сопротивления точечного контакта проводников из меди и ее сплавов с контролируемым покрытием по ГОСТ 9.302-88.

Схема установки приведена на рис. 2.6.

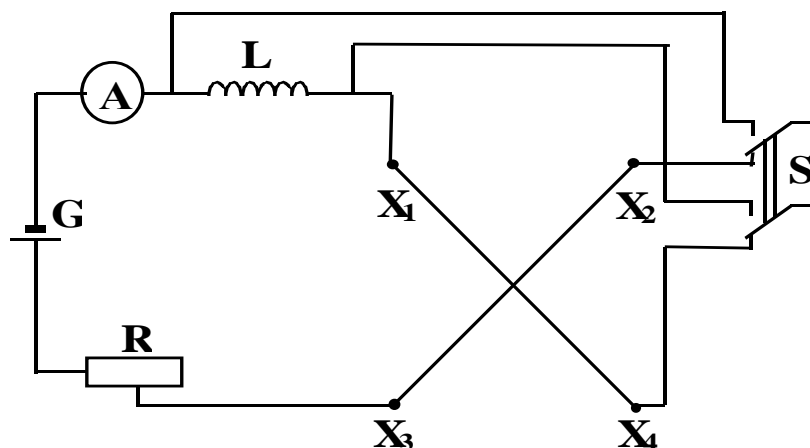


Рис. 2.6. Схема установки для определения переходного сопротивления.

Для измерения переходного сопротивления контролируемое покрытие получали на проволоке диаметром 1 мм из меди или ее сплавов.

Контролируемый обезжиренный образец подключали с помощью клемм X_1 , X_2 , X_3 , X_4 в установку, состоящую из источника постоянного тока G , амперметра A , эталонной катушки L , реостата R .

С помощью специального приспособления изменяли нагрузку на верхнюю или нижнюю проволоку. Падение напряжения в месте контакта и на зажимах эталонной катушки измеряли при помощи цифрового вольтметра В7-16А.

Измерение переходного сопротивления производили при нагрузке 0,098; 0,196; 0,49 и 0,98 Н и силе тока 50 мА.

Переходное сопротивление (R_x), Ом, определяли по формуле:

$$R_x = \frac{\Delta E}{I} \quad (2.18)$$

где ΔE – падение напряжения в контакте, мВ;

I – сила тока в цепи, мА.

За результаты измерений принимали среднее арифметическое значение трех измерений.

2.15. Определение паяемости

Определение паяемости проводилось на медных образцах по ГОСТ 23752-79 с использованием флюса ФКСп (40% канифоли, 60% этилового спирта). Испытания проводили следующим образом: вначале протравливали испытуемый образец, наносили методом погружения флюс и в течение 2-3 мин. ожидали, когда стекнут остатки флюса, паяли припоем однократным прикосанием жала паяльника к контактной площадке при температуре 123-125° в течение 2-3 сек., удаляли остатки флюса, проверяли качество паяемости на соответствие ГОСТ 23752-79.

2.16. Рентгенофазовый анализ осадков сплавов

Исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3. Рентгенограммы были получены на монохроматированном медном излучении (графитовый монохроматор на дифракционном пучке). Съёмку образцов проводили в непрерывном режиме с записью рентгенограммы на ленте самописца марки КПС-4 и двухкоординатном самописце.

Расчет межплоскостных расстояний проводили по формуле Брегга-Вульфа:

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (2.19)$$

где $n = 1$;

$\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ для CuK_α – излучения;

d_{hkl} – межплоскостное расстояние семейства атомных сеток;

θ – дифракционный угол скольжения, то есть угол скольжения, при котором удовлетворяется уравнение (2.19).

Идентификацию фаз проводили на основе данных картотеки ICPDS [98] и справочника по рентгеноструктурному анализу [99].

Рентгеноструктурный анализ выполнен в лаборатории физико-химических методов анализа Новомосковского института азотной промышленности.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Выбор органических веществ для электроосаждения сплава олово-индий из сульфатных электролитов

Как уже было отмечено в литературном обзоре, в работе [10] при электроосаждении олова и его сплавов (Sn-Zn, Sr-Sn, 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 блестящее действие и позволяют получать покрытия в широком интервале плотностей тока.

Представляет интерес на основании потенциалов ионизации различных органических веществ выделить те соединения, которые будут способствовать образованию качественных 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.

Осадки сплава толщиной 10 мкм осаждали на медные и стальные образцы. Органические вещества для исследования (табл. 3.1) выбирали на основе литературных данных по электроосаждению олова и его сплавов [68]. Потенциалы ионизации органических веществ брали из работы [68].

Исследования по влиянию органических веществ на внешний вид покрытий показал, что присутствие в электролите синтанола ДС-10, а также препарата ОС-20 обеспечивает получение матовых покрытий. В присутствии остальных органических веществ получают шероховатые осадки темно-серого цвета.

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 серые покрытия.

Поверхностно-активные вещества, исследованные в работе

№№ п/п	Название органического вещества	Химическая формула	I, эВ
1	синтанол ДС-10	$C_{10}H_{22}O(C_2H_4O)_{10}H$	9,4
2	препарат ОС-20	$C_{18}H_{37}O(C_2H_4O)_{20}H$	9,2
3	формальдегид	CH_2O	10,88
4	анилин	C_6H_7N	7,70
5	8-оксихинолин	C_9H_7NO	7,90
6	гидрохинон	$C_6H_4(OH)_2$	7,95
7	пирогаллол	$C_6H_6O_3$	8,00
8	пирокатехин	$C_6H_6O_2$	8,07
9	нафталин	$C_{10}H_8$	8,20
10	резорцин	$C_6H_4(OH)_2$	8,31
11	кумарин	$C_9H_6O_2$	8,97
12	бутендиол-1,4	$HOCH_2CH_2OH$	9,13
13	бутиндиол-1,4	$HOCH_2CH_2OH$	9,77
14	3,5-динитробензойная кислота	$C_7H_4N_2O_6$	10,70
15	нитрометан	CH_3NO_2	11,18
16	тринитробензойная кислота	$C_7H_3N_3O_8$	11,30
17	валериановая кислота	C_4H_9COOH	12,20

Как известно [67], в электролиты с органическими добавками для получения блестящих осадков олова и его сплавов вводят дополнительно формальдегид. Учитывая это, дальнейшие исследования по влиянию органических веществ на процесс электроосаждения сплава Sn-In проводили в электролитах, содержащих 2 г/л синтанола ДС-10 и 6 мл/л формалина (37% раствор). Как видно из табл. 3.2, в присутствии кумарина и бутиндиола-1,4 качественные покрытия с блеском получаются при плотностях тока 1-7 А/дм², а в присутствии бутендиола-1,4 – 2-6 А/дм². Блестящие покрытия сплава образуются при $i_k=1-7$ А/дм² в электролитах, если вместо синтанола ДС-10 применять препарат ОС-20. Потенциалы ионизации органических веществ, которые способствуют образованию блестящих покрытий сплавом Sn-In, находятся в пределах 8,97-9,77 эВ. Следует отметить, что качественные покрытия с блеском получаются только в перемешиваемом электролите. Без перемешивания получают матовые покрытия. Химический анализ электролитических осадков, полученных из исследуемых электролитов для

получения блестящих покрытий показал, что в этом случае образуется сплав Sn-In.

Таблица 3.2.

Влияние органических веществ на внешний вид покрытий
 Состав электролита, (г/л): $\text{SnSO}_4 - 30$; $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 5$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 100$;
 синтанол ДС-10 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л.
 Механическое перемешивание

№ п/п	Название добавки	i_k , А/дм ²	Внешний вид покрытий
1	анилин	1-7	некачественные черные
2	8-оксихинолин	1-3 4-7	матовые матовые с темными полосами
3	гидрохинон	1-4 5-7	матовые матовые с темными полосами
4	пирогаллол	1-3 4-5 6-7	матовые матовые светло-серые матовые с темными полосами
5	пирокатехин	1-4 5-7	матовые светло-серые матовые
6	нафталин	1-2 3-4 5-7	матовые светло-серые матовые матовые с темными полосами
7	резорцин	1 2-4 5-7	матовые светло-серые матовые матовые с темными полосами
8	кумарин	1-7 8	блестящие блестящие с пригаром по краям
9	бутендиол-1,4	1 2-6 7	полублестящие блестящие полублестящие с темными полосами
10	бутиндиол-1,4	1-7 8	блестящие блестящие с пригаром по краям
11	3,5-динитробензойная кислота	1-2 3-7	матовые матовые с темными полосами
12	нитрометан	1-3 4-7	матовые матовые с темными полосами
13	тринитробензойная кислота	1-3 4-7	матовые матовые с темными полосами
14	валериановая кислота	1-4 5-7	матовые матовые с темными полосами

Концентрации веществ 1, 3, 4, 5, 7-14 составляли $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, для веществ 2 и 6 – концентрация насыщения.

На основании полученных данных дальнейшие исследования проводили в сульфатных 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 синтаноло ДС-10 препарат ОС-20.

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

Данные по влиянию концентрации органических веществ на внешний вид покрытий в зависимости от катодной плотности тока представлены в табл. 3.3, откуда следует, что для получения блестящих покрытий в электролите, содержащем синтанол ДС-10 2 г/л и формалин (37% раствор) 6 мл/л, концентрация бутиндиола-1,4 (35% раствор) и бутендиола-1,4 (35% раствор) составляет 15-25 мл/л, а кумарина – 1-2 г/л.

Таблица 3.3

Влияние концентрации органических веществ на внешний вид покрытий сплава Sn-In

Состав электролита, (г/л): SnSO_4 – 30; $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 5; H_2SO_4 – 100; синтанол ДС-10 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л; $i_k = 4$ А/дм². Механическое перемешивание.

Название добавки	Концентрация, мл/л	Внешний вид покрытий
бутиндиол -1,4 (35% раствор)	5-15	полублестящие
	15-25	блестящие
	25-30	блестящие с матовыми полосами
кумарин, г/л	0,5	полублестящие
	1-2	блестящие
	2-4	блестящие с матовыми полосами
бутендиол -1,4 (35% раствор)	5-15	матовые светло-серые
	15-25	блестящие
	25-30	полублестящие с матовыми полосами

Исследования по влиянию концентрации формалина (табл. 3.4) и синтанола ДС-10 (табл. 3.5) на внешний вид покрытий показали, что наиболее широкий интервал плотностей тока для получения качественных покрытий с блеском получается при концентрации формалина (37% раствор) 6-8 мл/л и синтанола ДС-10 1-2 г/л.

Таблица 3.4

Влияние концентрации формалина на внешний вид покрытий сплава Sn-In.
Состав электролита, (г/л): $\text{SnSO}_4 - 30$; $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 5$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 100$;
синтанол ДС-10 – 2 г/л. Механическое перемешивание.

Название добавки	Концентрация формалина (37% раствор), мл/л	i_k , А/дм ²	Внешний вид покрытий
бутиндиол -1,4 (35% раствор) С=15 мл/л	1-2	1-7	матовые
	3-5	1-7	полублестящие
	6-8	1-7	блестящие
	9-10	1-7	блестящие с темными полосами
кумарин С=2 г/л	1-2	1-7	матовые
	3-5	1 2-7	матовые полублестящие
	6-8	1-7 8	блестящие блестящие с темными полосами
	9-10	1 2-7	матовые полублестящие
бутендиол -1,4 (35% раствор) С=15 мл/л	1-2	1-7	матовые
	3-5	1-2 3-7	матовые полублестящие с матовыми полосами
	6-8	1 2-6	матовые блестящие
	9-10	1-7	полублестящие

Таблица 3.5

Влияние концентрации синтанола ДС-10 на внешний вид покрытий сплава Sn-In.
 Состав электролита, (г/л): $\text{SnSO}_4 - 30$; $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 5$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 100$;
 формалин (37% раствор) – 6 мл/л. Механическое перемешивание.

Название добавки	Концентрация синтанола ДС-10, г/л	i_k , А/дм ²	Внешний вид покрытий
бутиндиол -1,4 (35% раствор) С=15 мл/л	0,5-1	1-7	полублестящие
	1-2	1-7	блестящие
	3-4	1-7	полублестящие
кумарин С=2 г/л	0,5-1	1-7	полублестящие
	1-2	1-7 8	блестящие блестящие с темными полосами
	3-4	1-3 4-6 7	полублестящие блестящие блестящие с темными полосами
бутендиол -1,4 (35% раствор) С=15 мл/л	0,5-1	1-7	матовые
	1-2	1 2-6 7	матовые блестящие полублестящие с матовыми полосами
	3-4	1-3 4-6 7	матовые полублестящие полублестящие с матовыми полосами

Исследовано влияние концентрации препарата ОС-20 на внешний вид покрытий в электролитах содержащих формалин, бутиндиол-1,4, бутендиол-1,4, кумарин. Установлено, что в электролитах содержащих препарат ОС-20 – 1-2 г/л, блестящие покрытия сплава образуются с бутиндиолом-1,4 и кумарином при $i_k = 1-7$ А/дм², а с бутендиолом-1,4 при $i_k = 2-6$ А/дм².

Зависимость степени блеска покрытий сплавом Sn-In от состава электролита и плотности тока приведена на рис. 3.1. Видно, что в электролитах с бутиндиолом-1,4, бутендиолом-1,4 и кумарином степень блеска покрытий с ростом катодной плотности тока проходит через максимум. Наиболее высокое

значение степени блеска наблюдается в электролите с бутиндиолом-1,4 (рис. 3.1, кривая 1).

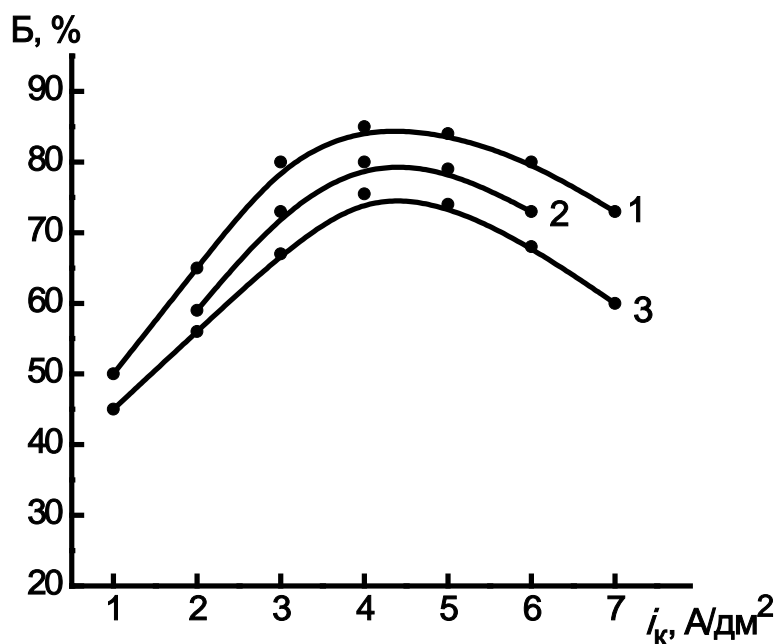


Рис. 3.1. Зависимость степени блеска покрытий сплавом Sn-In от катодной плотности тока

Состав электролита, (г/л): SnSO_4 – 30; $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 5; H_2SO_4 – 100; синтанол ДС-10 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л. Механическое перемешивание. 1, 2, 3 – электролит + бутиндиол-1,4 (35% раствор) – 20 мл/л; бутендиол-1,4 (35% раствор) – 20 мл/л; кумарин – 2 г/л соответственно.

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. Данные приведены на рис. 3.2-3.4. Из рисунков следует, 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 $i_k = 1-7 \text{A/дм}^2$. С другой стороны, 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 A/дм^2 . Следует отметить, что во всех исследуемых электролитах получаются блестящие покрытия сплавом Sn-In.

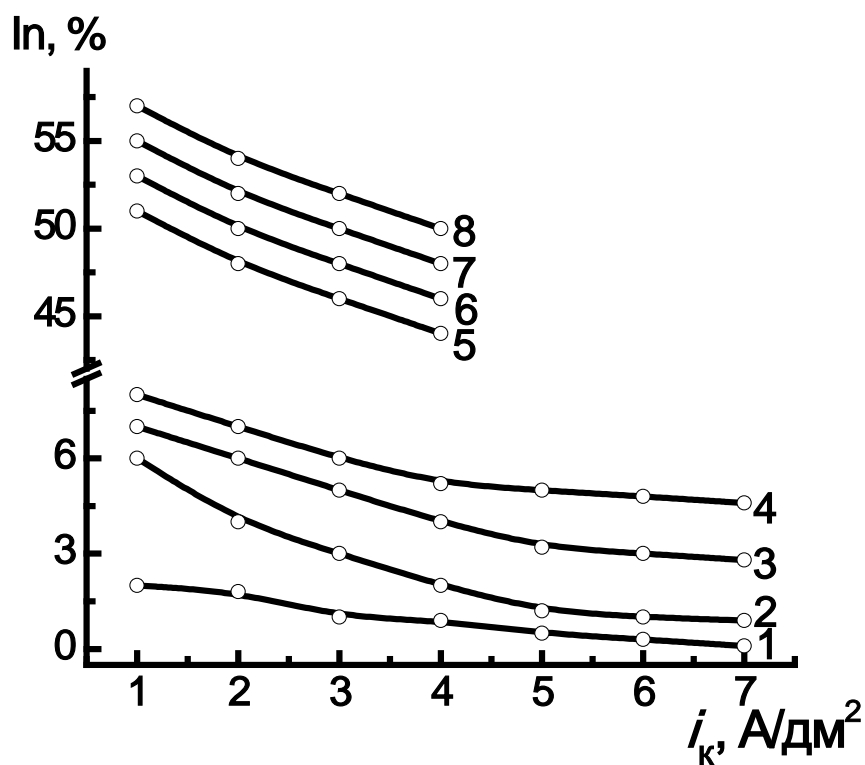


Рис. 3.2. Содержание индия в сплаве (% мас.) в зависимости от плотности тока и концентрации индия в электролите.

Состав электролита, (г/л): SnSO_4 – 5-30; H_2SO_4 – 100;

Синтанол ДС-10 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л; бутиндиол-1,4 (35% раствор) – 15 мл/л; механическое перемешивание.

1, 2, 3, 4 – электролит (SnSO_4 – 30 г/л) + 5, 10, 15, 20 г/л $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ соответственно.

5, 6, 7, 8 – электролит (SnSO_4 – 5 г/л) + 30, 60, 75, 90 г/л $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ соответственно.

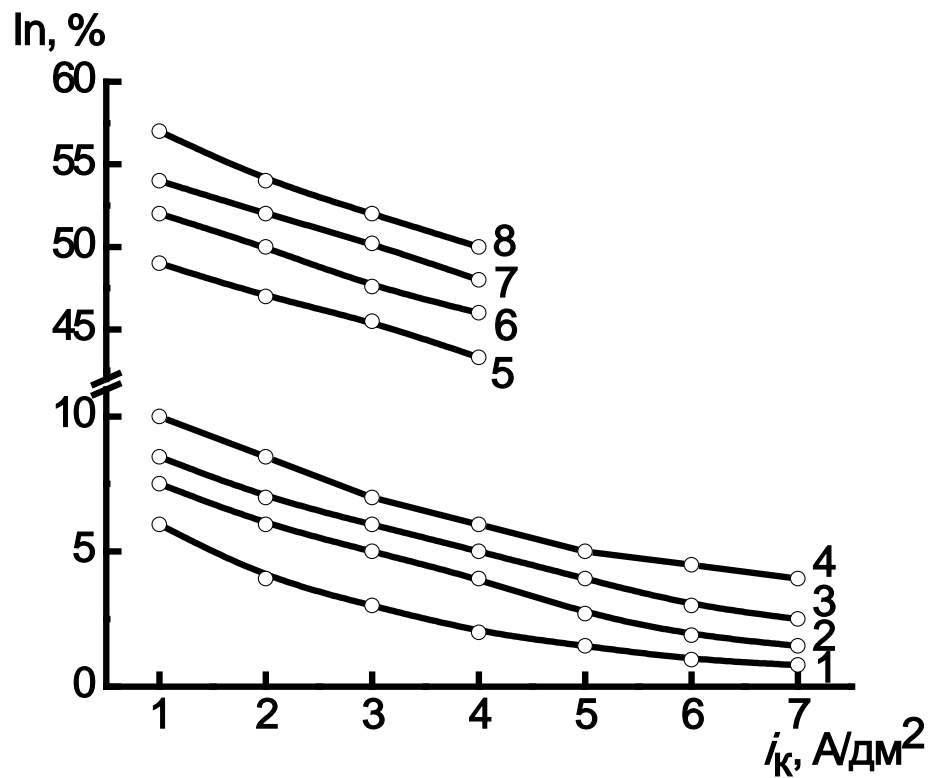


Рис. 3.3. Содержание индия в сплаве(% мас.) в зависимости от плотности тока и концентрации индия в электролите.

Состав электролита, (г/л): SnSO_4 – 5-30; H_2SO_4 – 100;

Препарат ОС-20 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л; бутендиол-1,4 (35% раствор) – 15 мл/л; механическое перемешивание.

1, 2, 3, 4 – электролит (SnSO_4 – 30 г/л) + 5, 10, 15, 20 г/л $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ соответственно.

5, 6, 7, 8 – электролит (SnSO_4 – 5 г/л) + 30, 60, 75, 90 г/л $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ соответственно.

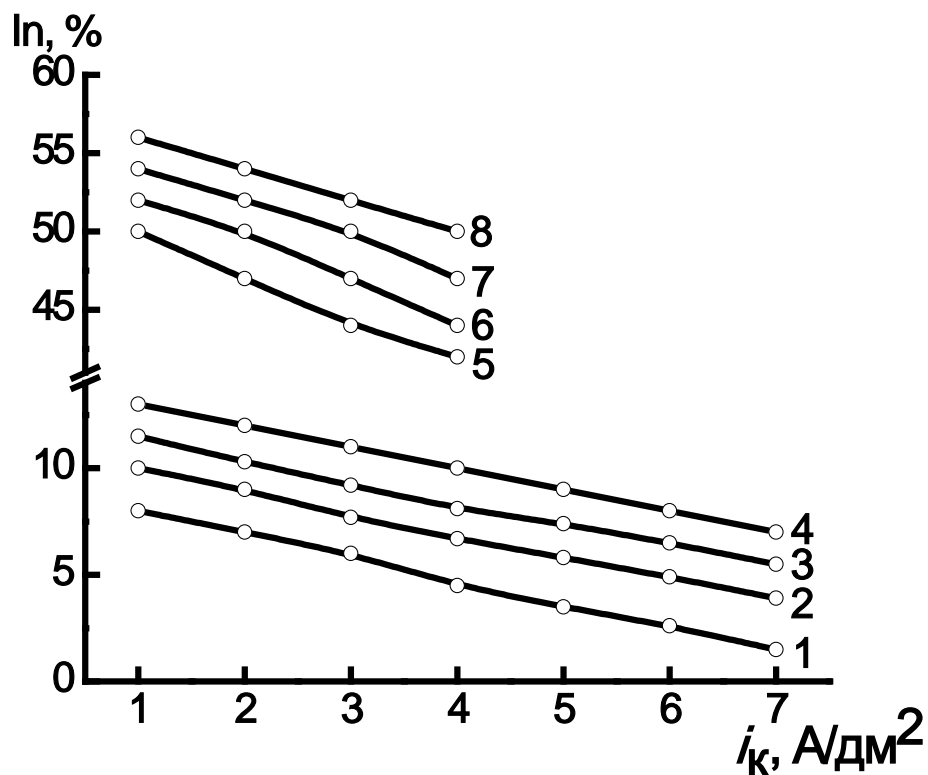


Рис. 3.4. Содержание индия в сплаве (% мас.) в зависимости от плотности тока и концентрации индия в электролите.

Состав электролита, (г/л): SnSO_4 – 5-30; H_2SO_4 – 100;

Синтанол ДС-10 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л; кумарин – 2;
механическое перемешивание.

1, 2, 3, 4 – электролит (SnSO_4 – 30 г/л) + 5, 10, 15, 20 г/л $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
соответственно.

5, 6, 7, 8 – электролит (SnSO_4 – 5 г/л) + 30, 60, 75, 90 г/л $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
соответственно.

В электролитах для электроосаждения сплава измерен выход по току. Как видно из рис. 3.5-3.7 с ростом катодной плотности тока выход по току сплава уменьшается (кривые 1–8).

Следует отметить, что в электролите, содержащем более высокую концентрацию соли индия по отношению к соли олова, выход по току сплава довольно сильно уменьшается с ростом плотности тока (с 98 до 27%), рис. 3.5 (кривые 5–8). Снижение выхода по току сплава с ростом плотности тока связано с процессом выделения водорода. Значительное снижение выхода по току в электролите с более высокой концентрацией соли индия связано с тем, что в этом случае образуется сплав, содержащий более высокий процент индия, перенапряжение выделения водорода на котором значительно меньше, чем на олове, что приводит к увеличению выделения водорода и снижению выхода по току сплава.

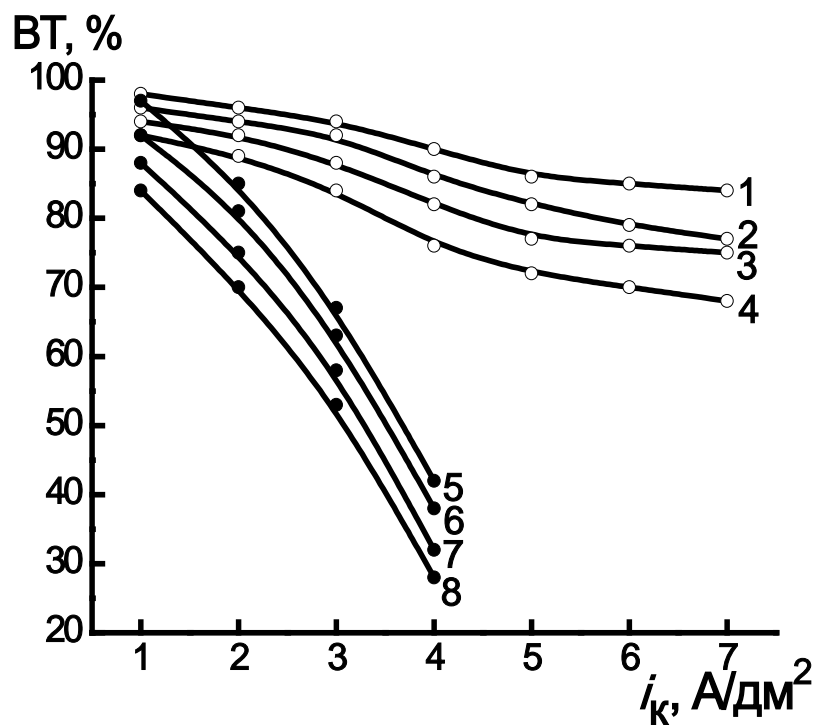


Рис. 3.5. Выход по току сплава ВТ (%) в зависимости от плотности тока и концентрации индия в электролите.

Состав электролита, (г/л): $SnSO_4$ – 5-30; H_2SO_4 – 100; Синтанол ДС-10 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л; бутиндиол-1,4 (35% раствор) – 15 мл/л; механическое перемешивание.

1,2,3,4,5,6,7,8 – составы электролитов приведены в подписи к рис. 3.2

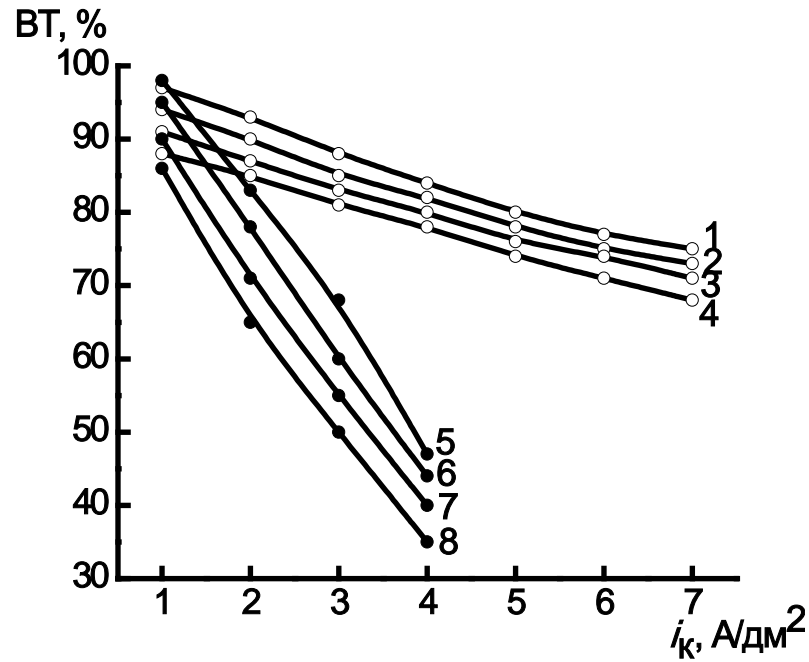


Рис. 3.6. Выход по току сплава ВТ (%) в зависимости от плотности тока и концентрации индия в электролите.

Состав основного электролита приведен в подписи к рис. 3.3

Кривые 1,2,3,4,5,6,7,8 соответствуют составам электролитов, приведенных в подписи к рис. 3.3

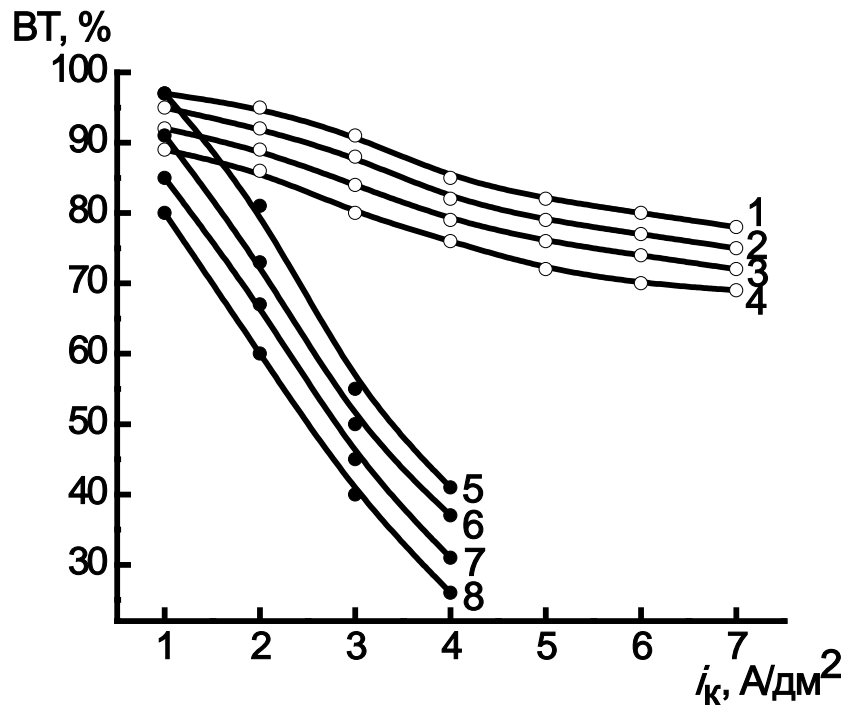


Рис. 3.7. Выход по току сплава ВТ (%) в зависимости от плотности тока и концентрации индия в электролите.

Состав основного электролита приведен в подписи к рис. 3.4

Кривые 1,2,3,4,5,6,7,8 – соответствуют составам электролитов, приведенных в подписи к рис. 3.4

Изучено влияние концентрации H_2SO_4 на внешний вид покрытий 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 (табл. 3.6-3.11). Наиболее высокое содержание индия в сплаве (53 мас.%) наблюдается при $i_k = 1$ А/дм² (табл.3.7).

Таблица 3.6

Влияние концентрации H_2SO_4 и катодной плотности тока
на содержание индия в сплаве Sn-In

Состав электролита, (г/л): $SnSO_4$ – 30; $In_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$ – 10; синтанол ДС-10 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л; бутиндиол-1,4 (35% раствор)– 15 мл/л,
механическое перемешивание

Катодная плотность тока, А/дм ²	Концентрация H_2SO_4 , г/л						
	80	90	100	110	120	140	150
	Содержание индия в сплаве, мас.%						
1	5	5,8	6	5,5	4,8	3,8	3,2
2	3	3,7	4	3,6	3,2	2,7	2,4
3	2	2,7	3	2,6	2,3	1,8	1,5
5	0,8	1,2	1,4	1,2	1	0,8	0,5

Таблица 3.7

Влияние концентрации H_2SO_4 и катодной плотности тока
на содержание индия в сплаве Sn-In

Состав электролита, (г/л): $SnSO_4$ – 5; $In_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$ – 60; синтанол ДС-10 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л; бутиндиол-1,4 (35% раствор) – 15 мл/л,
механическое перемешивание

Катодная плотность тока, А/дм ²	Концентрация H_2SO_4 , г/л						
	80	90	100	110	120	140	150
	Содержание индия в сплаве, мас.%						
1	48	51,3	53	52,3	50	46	45
2	46	48	50	49	46	44	43
3	44	46,5	48	47,5	45	43	42
4	42	44,5	46	45	43,5	42	41

Таблица 3.8

Влияние концентрации H_2SO_4 и катодной плотности тока
на содержание индия в сплаве Sn-In

Состав электролита, г/л: $SnSO_4$ – 30; $In_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$ – 10; H_2SO_4 – 100,
препарат ОС-20 – 2 г/л; формалин (37% раствор) – 6 мл/л; бутендиол-1,4 (35%
раствор) – 15 мл/л

Катодная плотность тока, А/дм ²	Концентрация H_2SO_4 , г/л						
	80	90	100	110	120	140	150
	Содержание индия в сплаве, мас. %						
1	6	7,8	8,5	7,3	6,6	5,3	4
2	3	5,5	6	5	4,8	4	3
3	1,8	3	4,5	3,5	3	2,4	1,9
5	0,5	2	3	2,4	1,8	1,2	0,8

Таблица 3.9

Влияние концентрации H_2SO_4 и катодной плотности тока
на содержание индия в сплаве Sn-In

Состав электролита, г/л: $SnSO_4$ – 5; $In_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$ – 60; H_2SO_4 – 100,
препарат ОС-20 – 2 г/л; формалин (37% раствор) – 6 мл/л; бутендиол-1,4 (35%
раствор) – 15 мл/л

Катодная плотность тока, А/дм ²	Концентрация H_2SO_4 , г/л						
	80	90	100	110	120	140	150
	Содержание индия в сплаве, мас. %						
1	45	47	52	49	46	45	44
2	43	45	48	44	43	42	41
3	41	43	47	42	41	38	36
4	40	41	45	40,5	39	36	32

Таблица 3.10

Влияние концентрации H_2SO_4 и катодной плотности тока
на содержание индия в сплаве Sn-In

Состав электролита, (г/л): $SnSO_4$ – 30; $In_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$ – 10; синтанол ДС-10
– 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л; кумарин – 2, механическое перемешивание

Катодная плотность тока, А/дм ²	Концентрация H_2SO_4 , г/л						
	80	90	100	110	120	140	150
	Содержание индия в сплаве, мас. %						
1	7	9	10	9,5	8	7	6,5
3	5	6,8	7,7	6,5	5,3	3,8	3,3
5	3,5	4,8	5,8	5	4	2,8	2,2
7	2	3,3	3,9	3,3	2,8	2	1,6

Влияние концентрации H_2SO_4 и катодной плотности тока
на содержание индия в сплаве Sn-In

Состав электролита, (г/л): $SnSO_4$ – 5; $In_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$ – 60; синтанол ДС-10 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л; кумарин – 2, механическое перемешивание

Катодная плотность тока, А/дм ²	Концентрация H_2SO_4 , г/л						
	80	90	100	110	120	140	150
	Содержание индия в сплаве, мас. %						
1	47	51	52	50,5	47	40	38
2	44	48,5	50	48,5	42	36	34
3	42	45,5	47	44	38	33	32
4	39	42	44	40	33	30	29

Такое влияние H_2SO_4 можно объяснить тем, что при увеличении концентрации кислоты может происходить изменение ионного состава электролита. Помимо гидратированных ионов $[Sn(H_2O)_6]^{2+}$ [68], $[In(H_2O)_6]^{3+}$ [89] в электролите образуются сульфатные комплексы $Sn[Sn(SO_4)_2]$ [100], $In[(SO_4)_2]^-$, $In[(SO_4)_3]^{3-}$ [101] различной прочности. По-видимому, наиболее устойчивым комплексом в электролите является нейтральный сульфатный комплекс олова $Sn[Sn(SO_4)_2]$, наличие которого приводит к снижению активности Sn^{2+} и смещению потенциала его восстановления в сторону более электроотрицательных значений. При этом возрастают кинетические затруднения разряда олова, и сплав обогащается индием. По всей вероятности, нейтральный сульфатный комплекс устойчив при концентрации H_2SO_4 до 100 г/л. При дальнейшем увеличении концентрации кислоты (>100 г/л) происходит разрушение этого комплекса [102], что приводит к увеличению содержания олова и уменьшению содержания индия в сплаве.

Выход по току сплава (ВТ) с ростом концентрации H_2SO_4 в электролите и катодной плотности тока уменьшается. Наиболее сильное снижение наблюдается при концентрации H_2SO_4 120–150 г/л и $i_k = 3-4$ А/дм² (Табл.3.12-3.17).

Таблица 3.12

Влияние концентрации H_2SO_4 и катодной плотности тока
на выход по току сплава Sn-In

Состав электролита приведен в подписи к табл. 3.6

Катодная плотность тока, А/дм ²	Концентрация H_2SO_4 , г/л						
	80	90	100	110	120	140	150
	Выход по току сплава сплава, %						
1	95	96	96	95	94	92	91,5
2	93	94	94	93,5	92,5	91	90,5
3	91	92	92	91	90	89	88,5
5	80	81,5	82	80	77	75	74,5

Таблица 3.13

Влияние концентрации H_2SO_4 и катодной плотности тока
на выход по току сплава Sn-In

Состав электролита приведен в подписи к табл. 3.7

Катодная плотность тока, А/дм ²	Концентрация H_2SO_4 , г/л						
	80	90	100	110	120	140	150
	Выход по току сплава сплава, %						
1	94	93,5	93	91	86	65	60
2	85	84	83	81	76	60	56
3	66	65,5	64	60	58	54	50
4	42	41	40	38	36	35	34

Таблица 3.14

Влияние концентрации H_2SO_4 и катодной плотности тока
на выход по току сплава Sn-In

Состав электролита приведен в подписи к табл. 3.8

Катодная плотность тока, А/дм ²	Концентрация H_2SO_4 , г/л						
	80	90	100	110	120	140	150
	Выход по току сплава сплава, %						
1	94	93	93	92	91	89	87
2	92	91	90,8	90	88	86	84
3	90	89	89	87	85,5	83,7	82
5	89	87	86,5	84	83	82	79

Таблица 3.15

Влияние концентрации H_2SO_4 и катодной плотности тока
на выход по току сплава Sn-In

Состав электролита приведен в подписи к табл. 3.9

Катодная плотность тока, А/дм ²	Концентрация H_2SO_4 , г/л						
	80	90	100	110	120	140	150
	Выход по току сплава сплава, %						
1	93	94	95	91	88	70	66
2	85	84	83	81	76	60	56
3	66	63	62	58	52	46	40
4	45	43	41	39	35	33	31

Таблица 3.16

Влияние концентрации H_2SO_4 и катодной плотности тока
на выход по току сплава Sn-In

Состав электролита приведен в подписи к табл. 3.10

Катодная плотность тока, А/дм ²	Концентрация H_2SO_4 , г/л						
	80	90	100	110	120	140	150
	Выход по току сплава сплава, %						
1	93,5	94,5	95	94	93	91	90
3	86	87,5	88	87	85	84	83,5
5	76	78	79	77	75	72	71
7	72	74	75	74	72	70	69

Таблица 3.17

Влияние концентрации H_2SO_4 и катодной плотности тока
на выход по току сплава Sn-In

Состав электролита приведен в подписи к табл. 3.11

Катодная плотность тока, А/дм ²	Концентрация H_2SO_4 , г/л						
	80	90	100	110	120	140	150
	Выход по току сплава сплава, %						
1	83	90	91	89	82	73	67
2	67	72	73	67	63	55	51
3	42	48	50	46	40	34	30
4	28	35	37	29	25	20	18

Исследовано 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 сплава 18–25°C. С увеличением температуры содержание индия в сплаве увеличивается на 5–7% и повышается выход по току на 3–4%.

Как уже отмечалось ранее, зависимость между составом сплава и концентрацией компонентов металлов в электролите при образовании механической смеси носит линейный характер. В случае электроосаждения твердого раствора или интерметаллического соединения зависимость не линейна.

На рис. 3.8-3.13 представлена зависимость $\lg[\text{Sn}]/[\text{In}] - \lg[\text{Sn}^{2+}]/[\text{In}^{3+}]$ для сплавов Sn-In. Из рис. 3.8, 3.9, 3.10 видно, что для сплавов, содержащих 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 (кривые 1–5). В то же время для сплавов содержащих от 57 до 45 мас. % In в растворе, 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 (рис. 3.11, 3.12, 3.13, кривые 1–4). 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) (рис. 3.14).

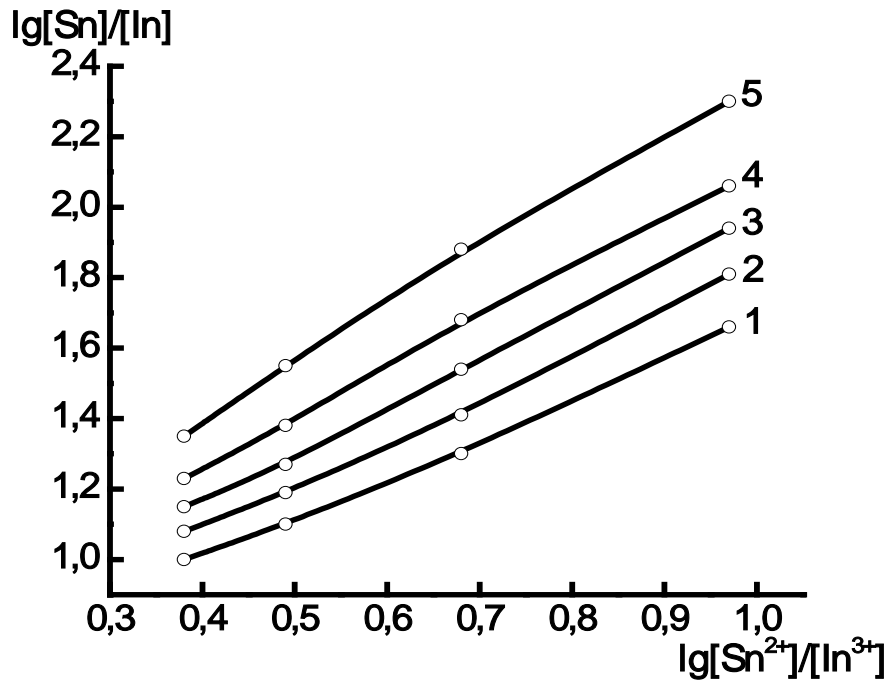


Рис. 3.8. Зависимость $\lg[\text{Sn}]/[\text{In}] - \lg[\text{Sn}^{2+}]/[\text{In}^{3+}]$ для сплавов Sn-In
 Состав электролита, г/л: $\text{SnSO}_4 - 30$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 100$; синтанол ДС-10 – 2; формалин
 (37% раствор) – 6 мл/л; бутиндиол-1,4 (35% раствор) – 15 мл/л;
 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 5, 10, 15, 20$; механическое перемешивание
 1, 2, 3, 4, 5 – плотности тока, $\text{A}/\text{дм}^2$ 1, 2, 3, 4, 6 соответственно.

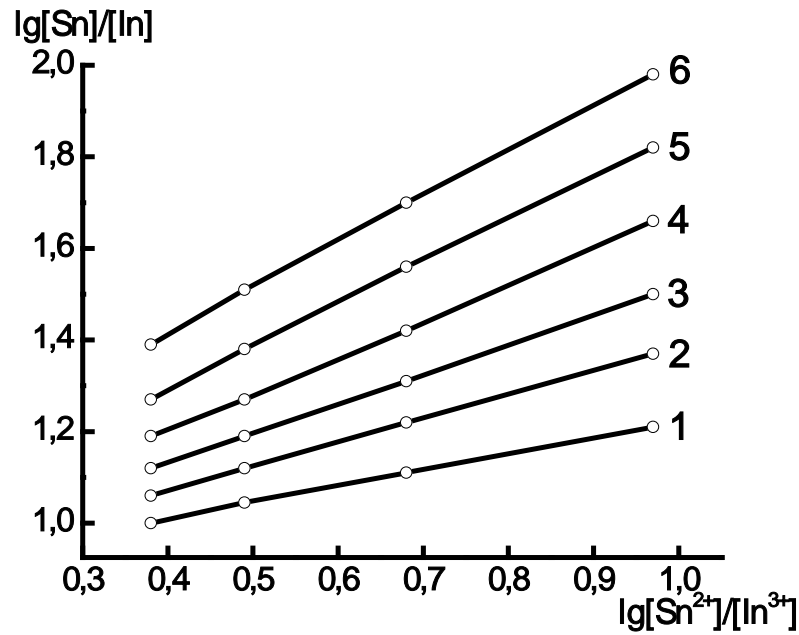


Рис. 3.9. Зависимость $\lg[\text{Sn}]/[\text{In}] - \lg[\text{Sn}^{2+}]/[\text{In}^{3+}]$ для сплавов Sn-In
 Состав электролита, г/л: $\text{SnSO}_4 - 30$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 100$; синтанол ДС-10 – 2; формалин
 (37% раствор) – 6 мл/л; бутендиол-1,4 (35% раствор) – 15 мл/л;
 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 5, 10, 15, 20$; механическое перемешивание
 1, 2, 3, 4, 5, 6 – плотности тока, $\text{A}/\text{дм}^2$ 1, 2, 3, 4, 5, 6 соответственно.

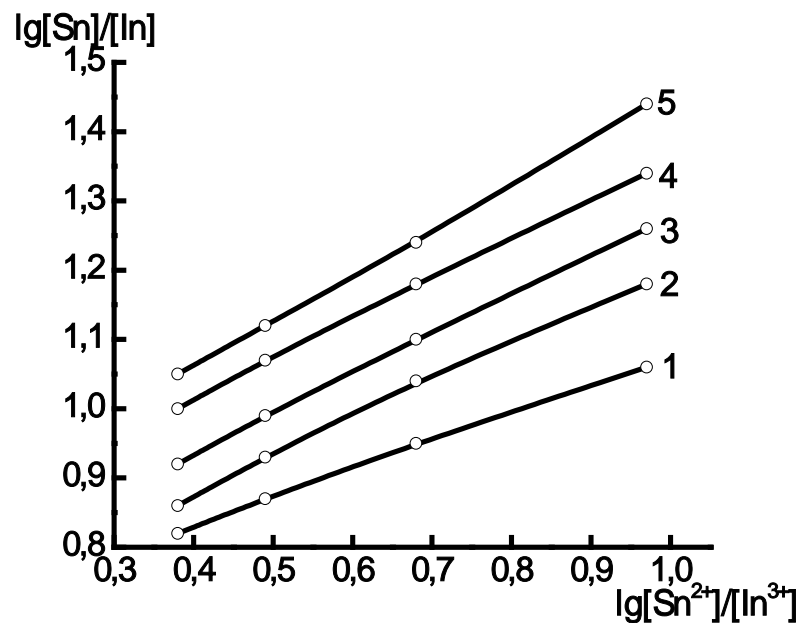


Рис. 3.10. Зависимость $\lg[\text{Sn}]/[\text{In}] - \lg[\text{Sn}^{2+}]/[\text{In}^{3+}]$ для сплавов Sn-In
 Состав электролита, г/л: $\text{SnSO}_4 - 30$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 100$; синтанол ДС-10 – 2; формалин
 (37% раствор) – 6 мл/л; кумарин – 2 г/л;
 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 5, 10, 15, 20$; механическое перемешивание
 1, 2, 3, 4, 5 – плотности тока, $\text{A}/\text{дм}^2$ 1, 2, 3, 4, 5 соответственно.

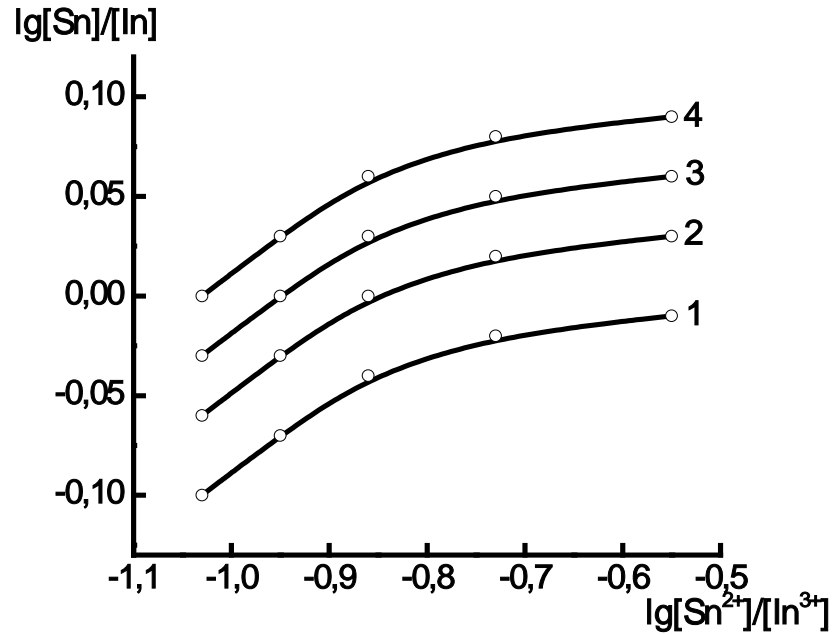


Рис. 3.11. Зависимость $\lg[\text{Sn}]/[\text{In}] - \lg[\text{Sn}^{2+}]/[\text{In}^{3+}]$ для сплавов Sn-In
 Состав электролита, г/л: $\text{SnSO}_4 - 5$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 100$; синтанол ДС-10 – 2; формалин
 (37% раствор) – 6 мл/л; бутиндиол-1,4 (35% раствор) – 15 мл/л;
 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 30, 45, 60, 75, 90$; механическое перемешивание
 1, 2, 3, 4 – плотности тока, А/дм^2 1, 2, 3, 4 соответственно.

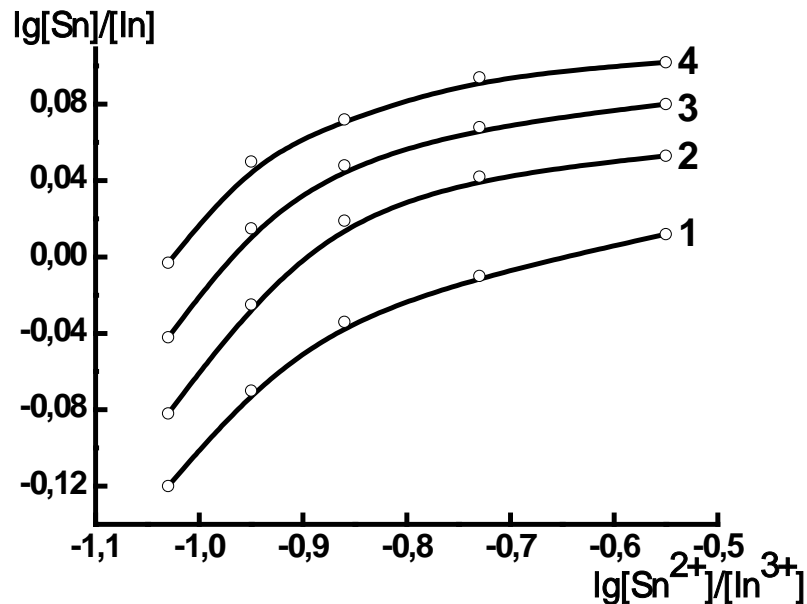


Рис. 3.12. Зависимость $\lg[\text{Sn}]/[\text{In}] - \lg[\text{Sn}^{2+}]/[\text{In}^{3+}]$ для сплавов Sn-In
 Состав электролита, г/л: $\text{SnSO}_4 - 5$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 100$; синтанол ДС-10 – 2; формалин
 (37% раствор) – 6 мл/л; бутендиол-1,4 (35% раствор) – 15 мл/л;
 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 30, 45, 60, 75, 90$; механическое перемешивание
 1, 2, 3, 4 – плотности тока, А/дм^2 1, 2, 3, 4 соответственно.

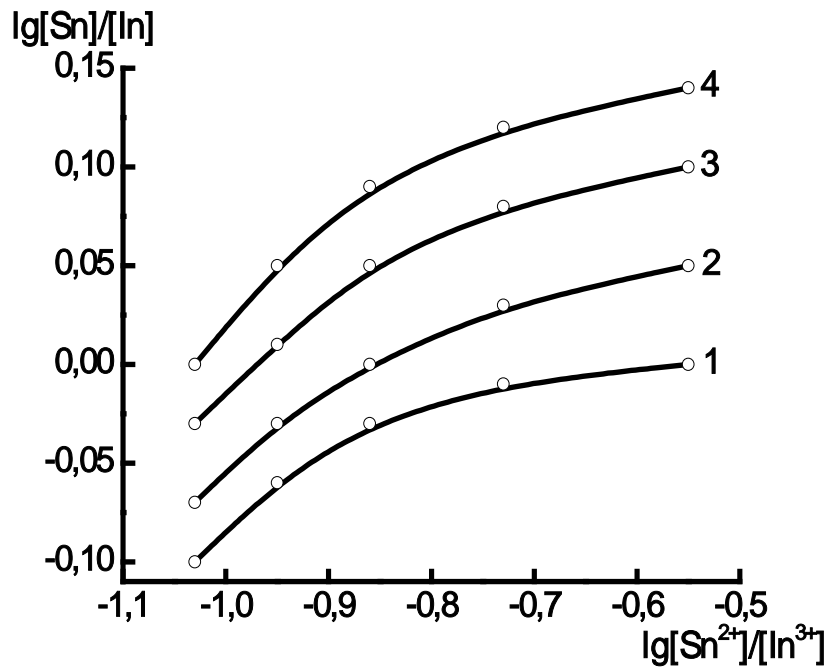


Рис. 3.13. Зависимость $\lg[\text{Sn}]/[\text{In}] - \lg[\text{Sn}^{2+}]/[\text{In}^{3+}]$ для сплавов Sn-In
 Состав электролита, г/л: $\text{SnSO}_4 - 5$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 100$; синтанол ДС-10 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л; кумарин – 2 г/л; $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 30, 45, 60, 75, 90$;
 механическое перемешивание
 1, 2, 3, 4 – плотности тока, $\text{A}/\text{дм}^2$ 1, 2, 3, 4 соответственно.

Данные рентгенофазового анализа осадков сплава Sn-In согласуются с диаграммой состояния металлургического сплава [103]. 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.

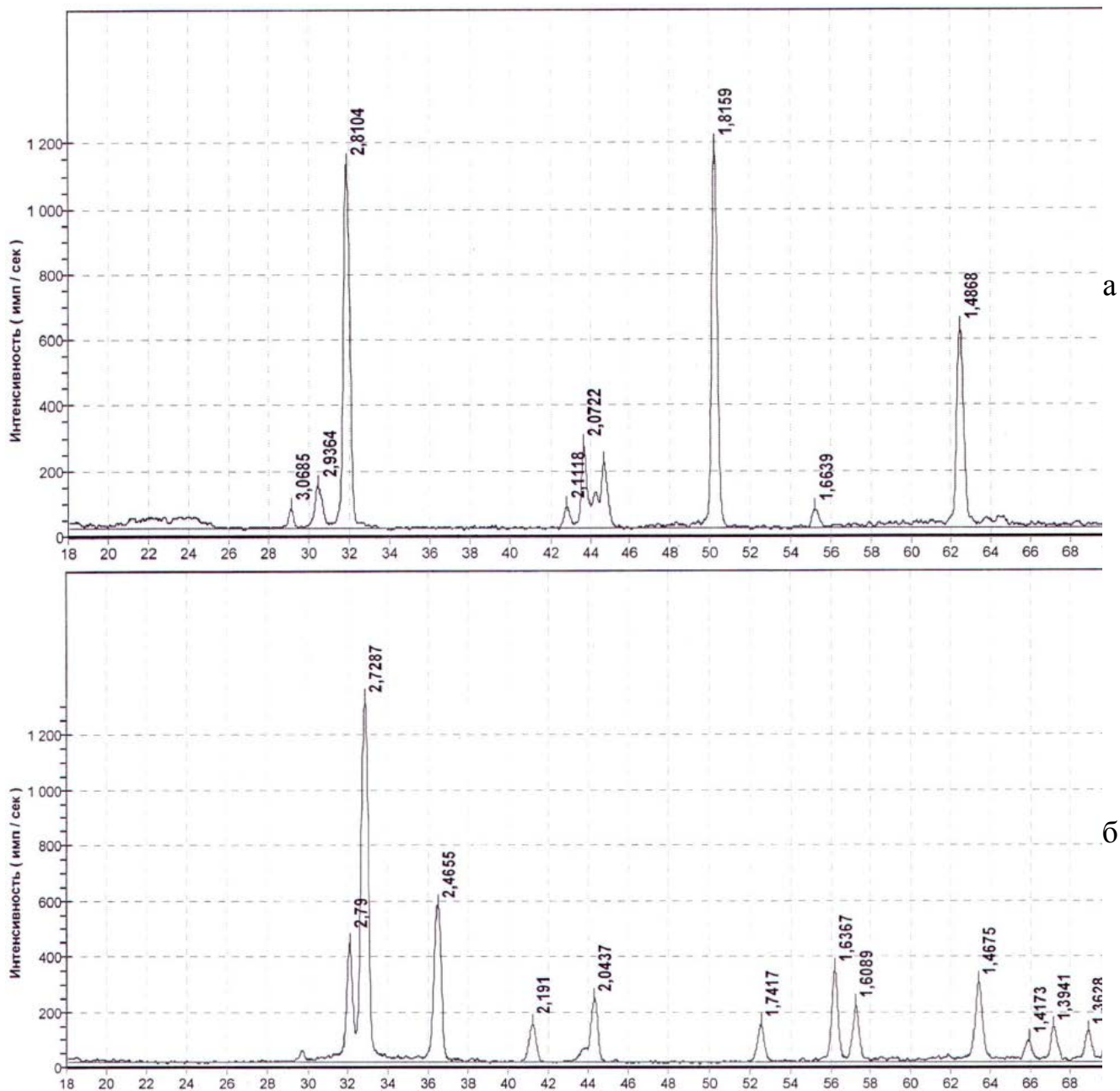


Рис. 3.14. Рентгенограммы сплава Sn-In

а – содержание In в сплаве – 45%;

б – содержание In в сплаве – 10%.

3.3. Катодная поляризация в электролитах для электроосаждения сплава олово-индий

Для выяснения влияния органических веществ на процесс электроосаждения были сняты катодные поляризационные кривые выделения олова, индия и сплава олово-индий.

На рис. 3.15 – 3.20 представлены катодные поляризационные кривые в электролитах оловянирования с различными органическими добавками. Видно, что добавление в электролит синтанола ДС-10, а также препарата ОС-20 (кривые 1, 2) приводит к заметному увеличению катодной поляризации (ΔE_k). Введение в электролит с синтанолом формалина (кривая 3) оказывает депполяризующее действие. Дополнительное введение бутиндиола-1,4, бутендиола-1,4, кумарина несколько увеличивает ΔE_k (кривые 3, 4). Следует отметить, что в электролитах с органическими добавками на катодных поляризационных кривых наблюдаются площадки предельного тока.

Перемешивание электролита приводит к уменьшению величины ΔE_k (рис. 3.15 – 3.16, кривые 4, 5; рис. 3.17-3.20, кривые 2, 3).

Катодные поляризационные кривые выделения индия приведены на рис. 3.21 – 3.26. В отличие от олова, при выделении индия происходит сильное смещение катодного потенциала в отрицательную сторону.

Добавление в электролит синтанола (рис. 3.31-3.32, кривые 1, 2) ингибирует процесс электроосаждения индия. Введение формалина (кривая 3) снижает катодную поляризацию. Последующее введение в электролит с синтанолом и формалином бутиндиола, бутендиола или кумарина (кривая 3, 4) приводит к увеличению катодной поляризации. Во всех исследованных электролитах при совместном присутствии органических веществ перемешивание снижает величину ΔE_k .

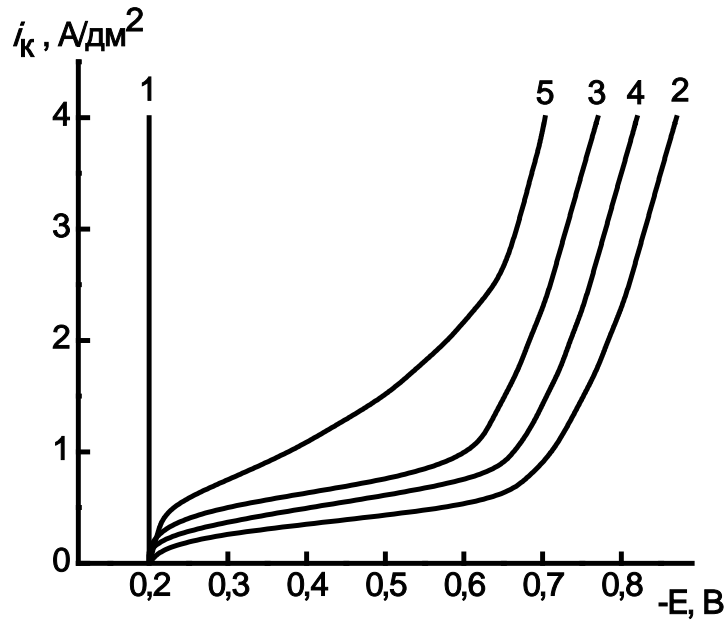


Рис. 3.15. Катодные поляризационные кривые выделения олова

Состав электролита, г/л: $\text{SnSO}_4 - 5$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 100$

1 – электролит; 2 – 1+синтанол ДС-10 – 2 г/л;

3 – 2+формалин (37% раствор) – 6 мл/л; 4 – 3+бутиндиол-1,4 (35% раствор) – 15 мл/л; 5 – 4+механическое перемешивание

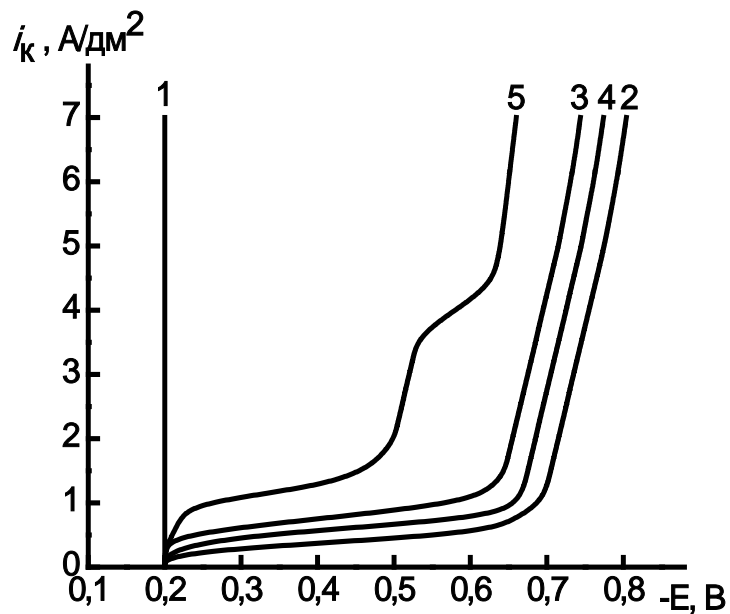


Рис. 3.16. Катодные поляризационные кривые выделения олова

Состав электролита, г/л: $\text{SnSO}_4 - 30$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 100$

1 – электролит; 2 – 1+синтанол ДС-10 – 2 г/л;

3 – 2+формалин (37% раствор) – 6 мл/л; 4 – 3+бутиндиол-1,4 (35% раствор) – 15 мл/л; 5 – 4+механическое перемешивание

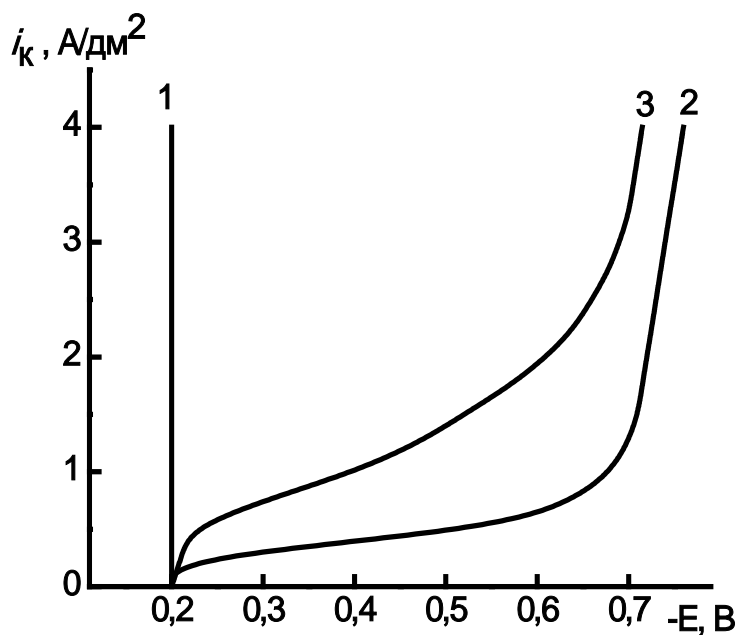


Рис. 3.17. Катодные поляризационные кривые выделения олова

Состав электролита, г/л: SnSO_4 – 5; H_2SO_4 – 100

1 – электролит; 2 – 1+ препарат ОС-20 – 2 г/л; формалин (37% раствор) – 6 мл/л;
 бутендиол-1,4 (35% раствор) – 15 мл/л;
 3 – 2+механическое перемешивание

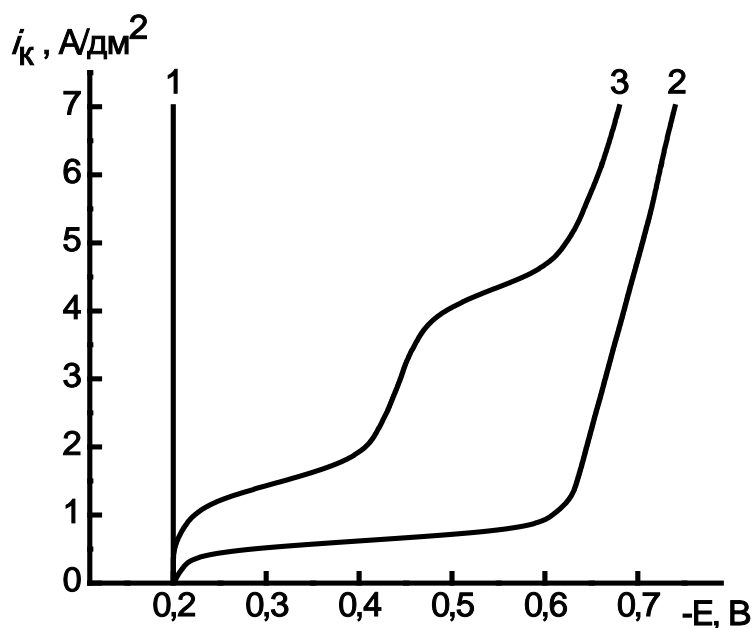


Рис. 3.18. Катодные поляризационные кривые выделения олова

Состав электролита, г/л: SnSO_4 – 30; H_2SO_4 – 100

1 – электролит; 2 – 1+ препарат ОС-20 – 2 г/л; формалин (37% раствор) – 6 мл/л;
 бутендиол-1,4 (35% раствор) – 15 мл/л;
 3 – 2+механическое перемешивание

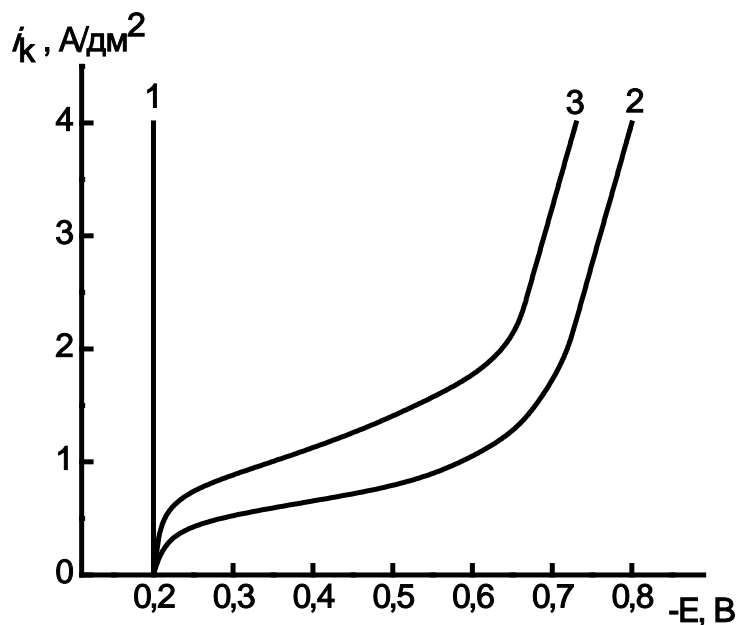


Рис. 3.19. Катодные поляризационные кривые выделения олова

Состав электролита, г/л: $\text{SnSO}_4 - 5$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 100$

1 – электролит; 2 – 1+синтанол ДС-10 – 2 г/л; формалин (37% раствор) – 6 мл/л, кумарин – 2 г/л; 3 – 2+механическое перемешивание

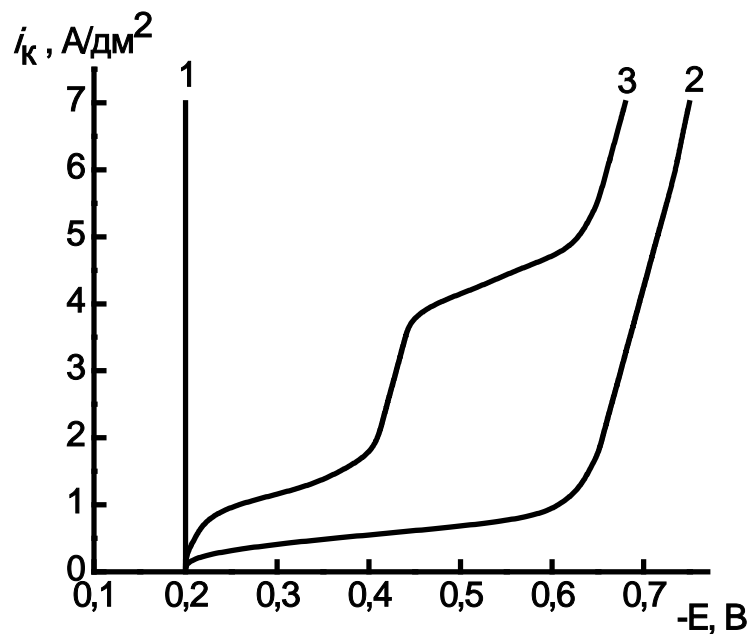


Рис. 3.20. Катодные поляризационные кривые выделения олова

Состав электролита, г/л: $\text{SnSO}_4 - 30$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 100$

1 – электролит; 2 – 1+синтанол ДС-10 – 2 г/л; формалин (37% раствор) – 6 мл/л; кумарин – 2 г/л; 3 – 2+механическое перемешивание

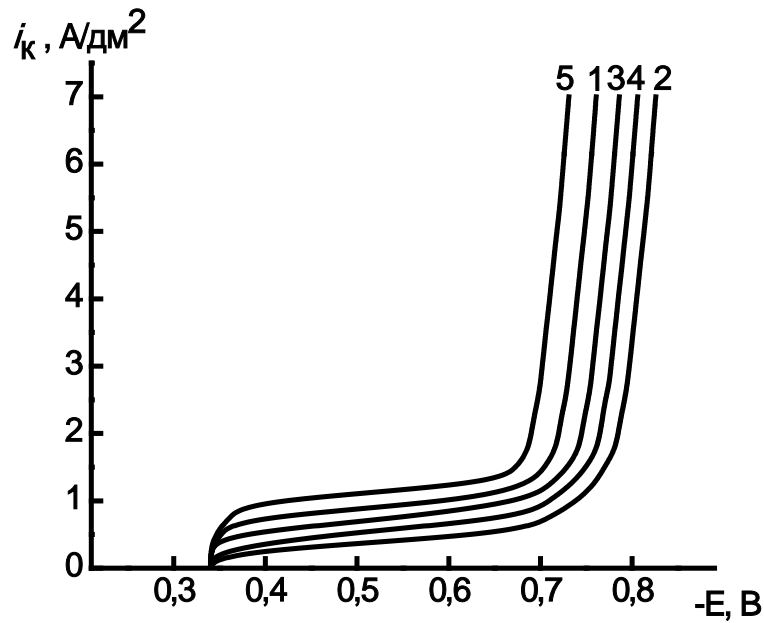


Рис. 3.21. Катодные поляризационные кривые выделения индия
Состав электролита, г/л: $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 20$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 100$

1 – электролит; 2 – 1+синтанол ДС-10 – 2 г/л;
3 – 2+формалин (37% раствор) – 6 мл/л; 4 – 3+бутиндиол-1,4 (35% раствор) – 15
мл/л; 5 – 4+механическое перемешивание

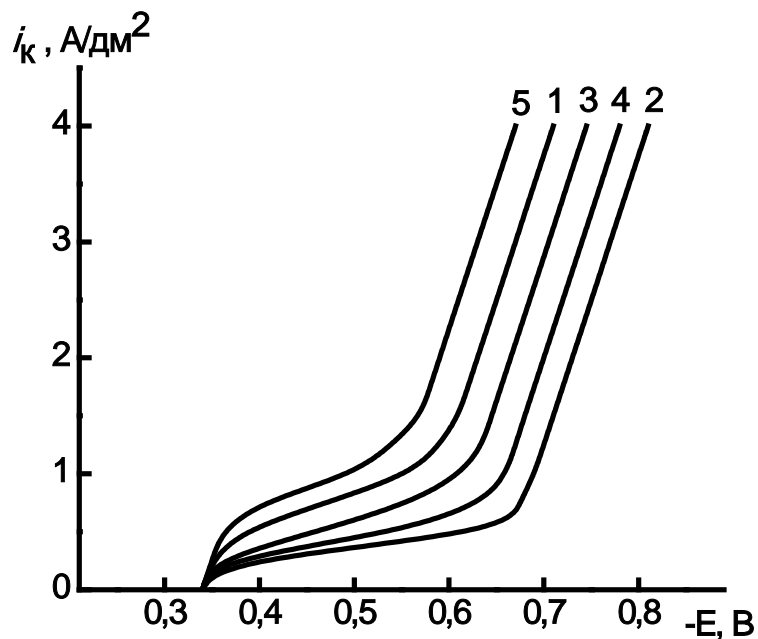


Рис. 3.22. Катодные поляризационные кривые выделения индия
Состав электролита, г/л: $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 60$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 100$

1 – электролит; 2 – 1+синтанол ДС-10 – 2 г/л;
3 – 2+формалин (37% раствор) – 6 мл/л; 4 – 3+бутиндиол-1,4 (35% раствор) – 15
мл/л; 5 – 4+механическое перемешивание

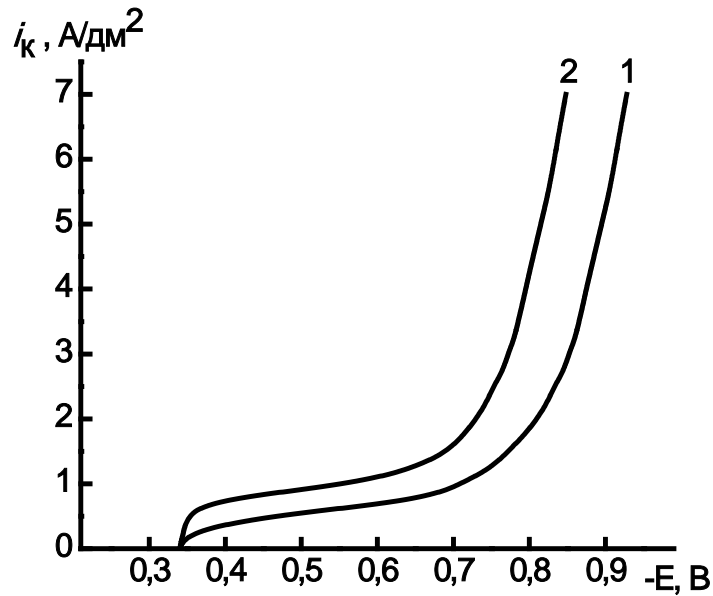


Рис. 3.23. Катодные поляризационные кривые выделения индия
 Состав электролита, г/л: $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 20; H_2SO_4 – 100;
 препарат ОС-20 – 2, формалин (37% раствор) – 6 мл/л,
 бутендиол-1,4 (35% раствор) – 15 мл/л
 1 – электролит; 2 – 1+механическое перемешивание

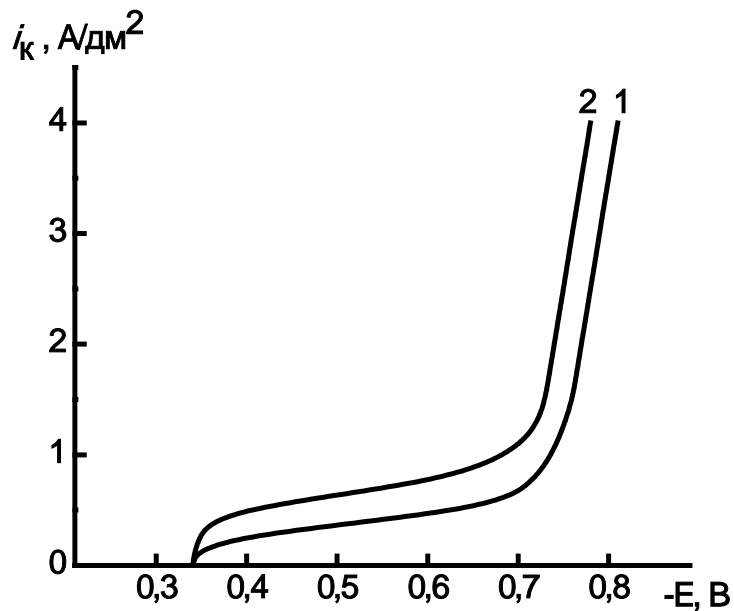


Рис. 3.24. Катодные поляризационные кривые выделения индия
 Состав электролита, г/л: $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 60; H_2SO_4 – 100;
 препарат ОС-20 – 2, формалин (37% раствор) – 6 мл/л,
 бутендиол-1,4 (35% раствор) – 15 мл/л
 1 – электролит; 2 – 1+механическое перемешивание

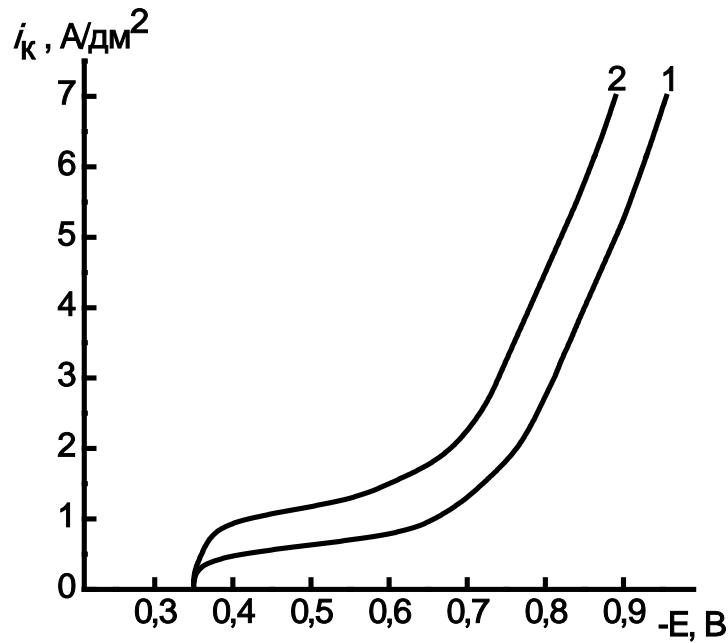


Рис. 3.25. Катодные поляризационные кривые выделения индия
 Состав электролита, г/л: $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 20; H_2SO_4 – 100;
 синтанол ДС-10 – 2, формалин (37% раствор) – 6 мл/л, кумарин – 2
 1 – электролит; 2 – 1+механическое перемешивание

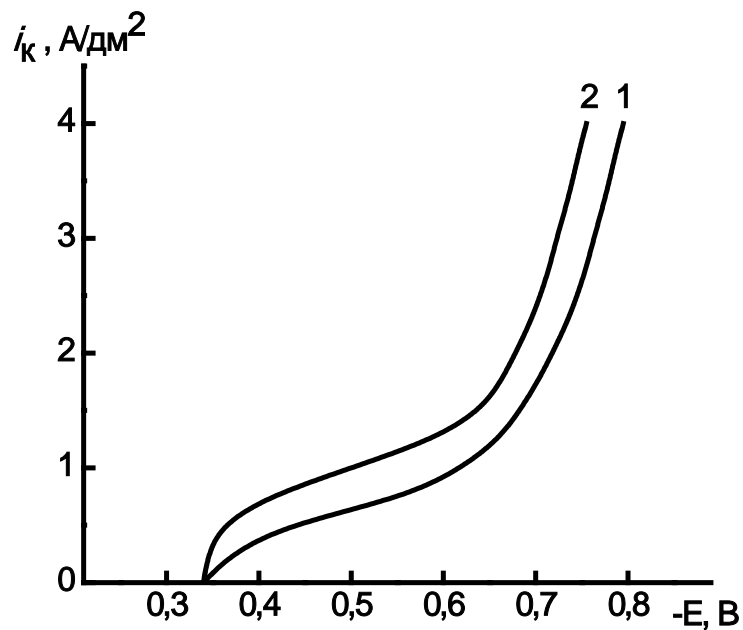


Рис. 3.26. Катодные поляризационные кривые выделения индия
 Состав электролита, г/л: $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 60; H_2SO_4 – 100;
 синтанол ДС-10 – 2, формалин (37% раствор) – 6 мл/л, кумарин – 2
 1 – электролит; 2 – 1+механическое перемешивание

Катодные поляризационные кривые электроосаждения сплава Sn-In в присутствии органических веществ представлены на рис. 3.27 – 3.32. Из рисунков видно, что на поляризационных кривых наблюдаются площадки предельного тока. Перемешивание электролита уменьшает величину катодной поляризации (кривые 1, 2).

Действие органических веществ на процесс электроосаждения олова, индия и сплава олово-индий связано с их адсорбцией на поверхности электрода. Это подтверждается данными по измерению дифференциальной емкости. Как видно из рис. 3.33 – 3.37, введение органических веществ в электролиты для электроосаждения олова, индия и сплава Sn-In приводит к снижению дифференциальной емкости.

Эти данные позволяют отметить, что предельный ток, который наблюдается в электролитах с органическими добавками для электроосаждения олова, индия и сплава олово-индий, связан с формированием на поверхности электрода адсорбционных слоев (эффект Лошкарева) [29].

При более высоких катодных потенциалах (выше предельного тока) происходит десорбция органических веществ с поверхности электрода, нарушается сплошность адсорбционного слоя, что приводит к ускорению процесса электроосаждения [30]. Для выяснения скорости выделения отдельных компонентов в сплав в работе рассчитаны парциальные плотности тока выделения Sn, In в сплав. Расчет проводили с учетом данных анализа состава сплава, ВТ и электрохимических эквивалентов Sn, In и сплава Sn-In [92]. Данные расчетов для электролитов разного состава приведены в табл. 3.18-3.20.

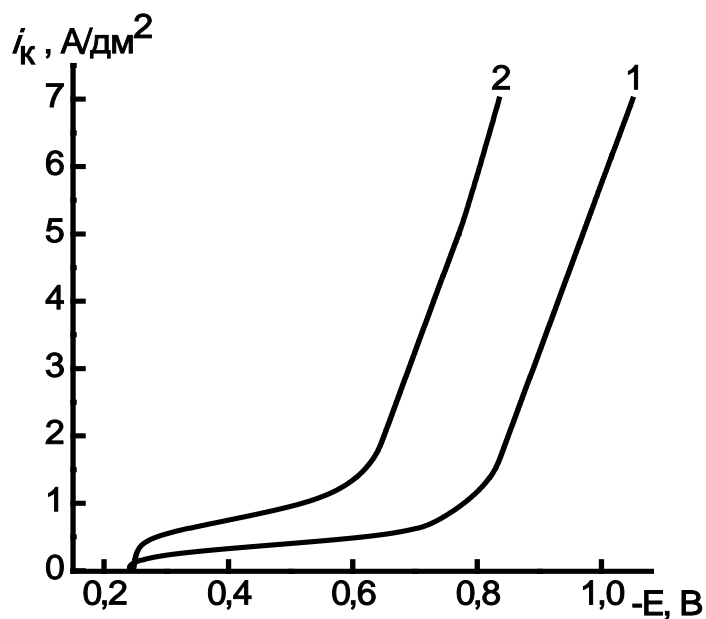


Рис. 3.27. Катодные поляризационные кривые выделения сплава олово-индий
 Состав электролита, г/л: SnSO_4 – 30; $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 20; H_2SO_4 – 100;
 синтанол ДС-10 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л;
 бутиндиол-1,4 (35% раствор) – 15 мл/л;
 1 – электролит; 2 – 1+механическое перемешивание

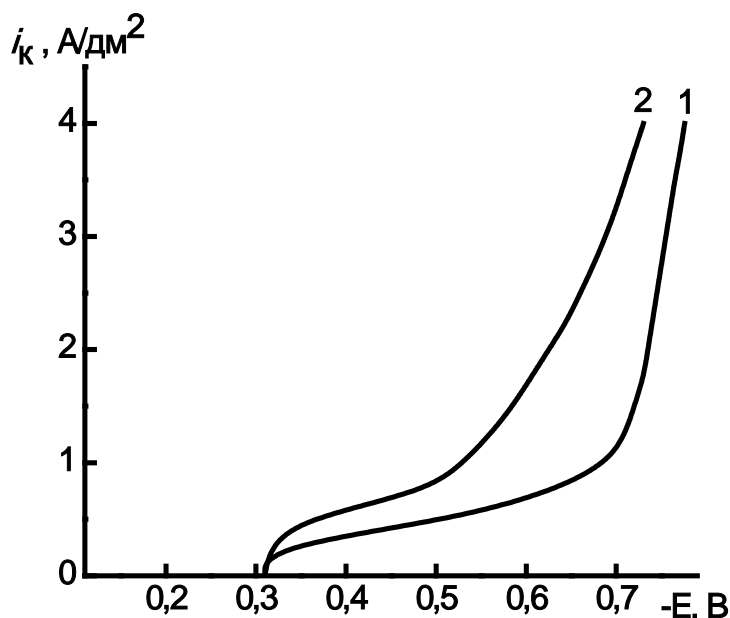


Рис. 3.28. Катодные поляризационные кривые выделения сплава олово-индий
 Состав электролита, г/л: SnSO_4 – 5; $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 60; H_2SO_4 – 100;
 синтанол ДС-10 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л;
 бутиндиол-1,4 (35% раствор) – 15 мл/л;
 1 – электролит; 2 – 1+механическое перемешивание

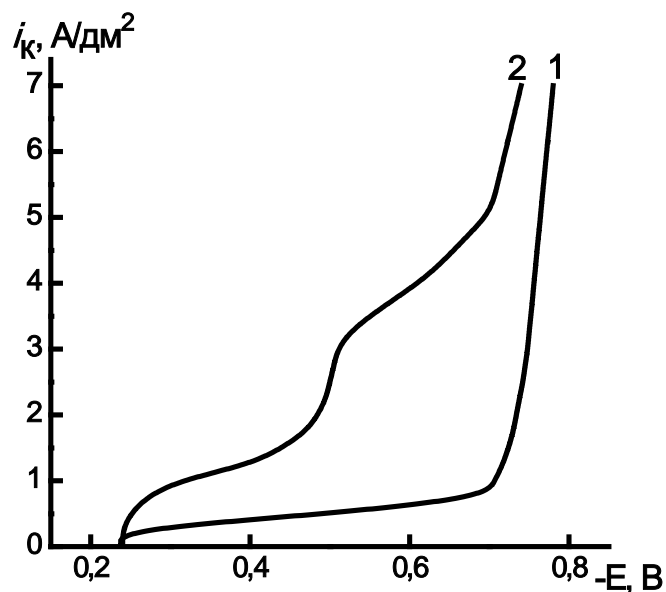


Рис. 3.29. Катодные поляризационные кривые выделения сплава олово-индий
 Состав электролита, г/л: SnSO_4 – 30; $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 20; H_2SO_4 – 100;
 препарат ОС-20 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л;
 бутендиол-1,4 (35% раствор) – 15 мл/л;
 1 – электролит; 2 – 1+механическое перемешивание

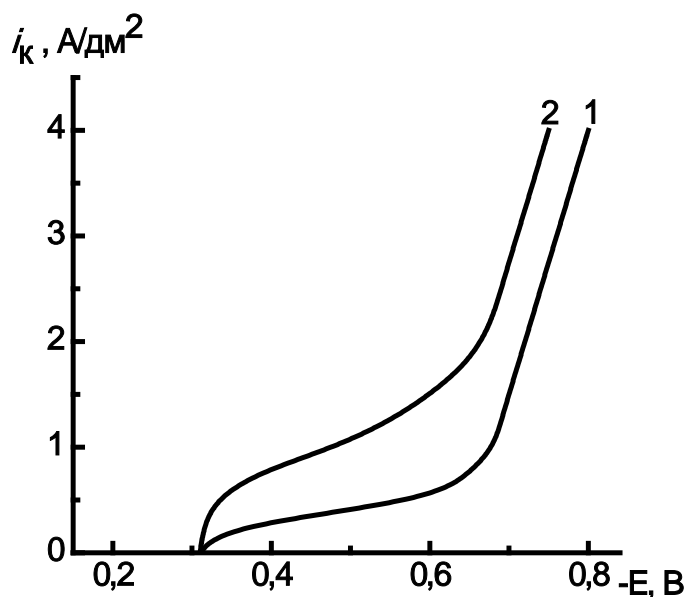


Рис. 3.30. Катодные поляризационные кривые выделения сплава олово-индий
 Состав электролита, г/л: SnSO_4 – 5; $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 60; H_2SO_4 – 100;
 препарат ОС-20 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л;
 бутендиол-1,4 (35% раствор) – 15 мл/л;
 1 – электролит; 2 – 1+механическое перемешивание

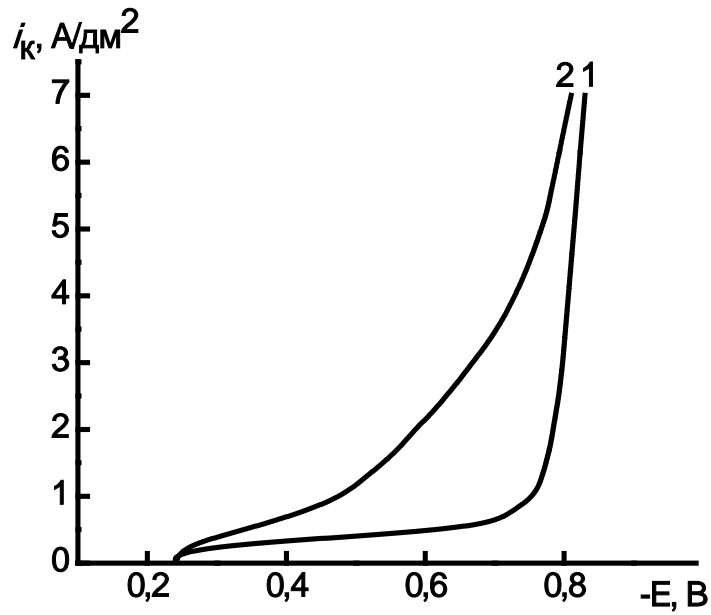


Рис. 3.31. Катодные поляризационные кривые выделения сплава олово-индий
 Состав электролита, г/л: SnSO_4 – 30; $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 20; H_2SO_4 – 100;
 синтанол ДС-10 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л; кумарин – 2;
 механическое перемешивание.

1 – электролит; 2 – 1+механическое перемешивание

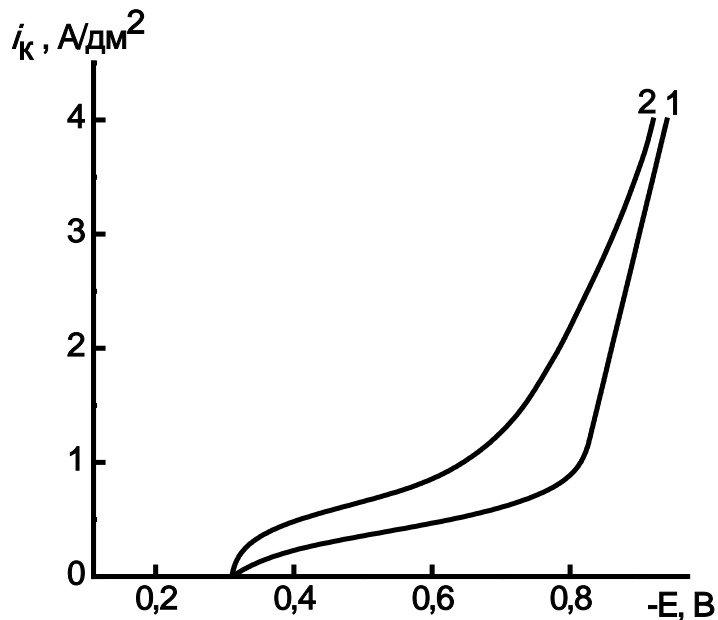


Рис. 3.32. Катодные поляризационные кривые выделения сплава олово-индий
 Состав электролита, г/л: SnSO_4 – 5; $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 60; H_2SO_4 – 100;
 синтанол ДС-10 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л;
 кумарин – 2;

1 – электролит; 2 – 1+механическое перемешивание

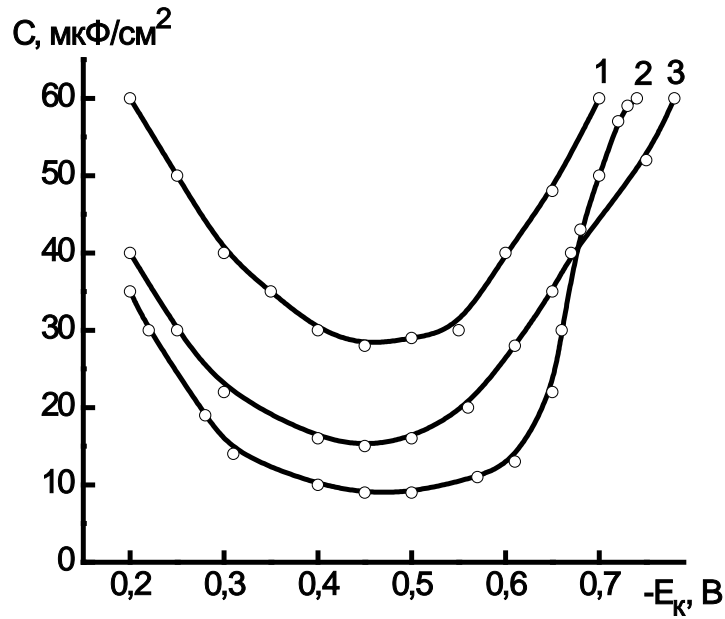


Рис. 3.33. Зависимость дифференциальной емкости от потенциала электрода в электролитах оловянирования

- 1 – SnSO_4 – 30 г/л; H_2SO_4 – 100 г/л [10];
 2 – 1+синтанол ДС-10 – 2 г/л, бутиндиол-1,4 (35% раствор) – 15 мл/л, формалин (37% раствор) – 6 мл/л; 3 – 1+синтанол ДС-10 – 2 г/л, кумарин – 2 г/л, формалин (37% раствор) – 6 мл/л.

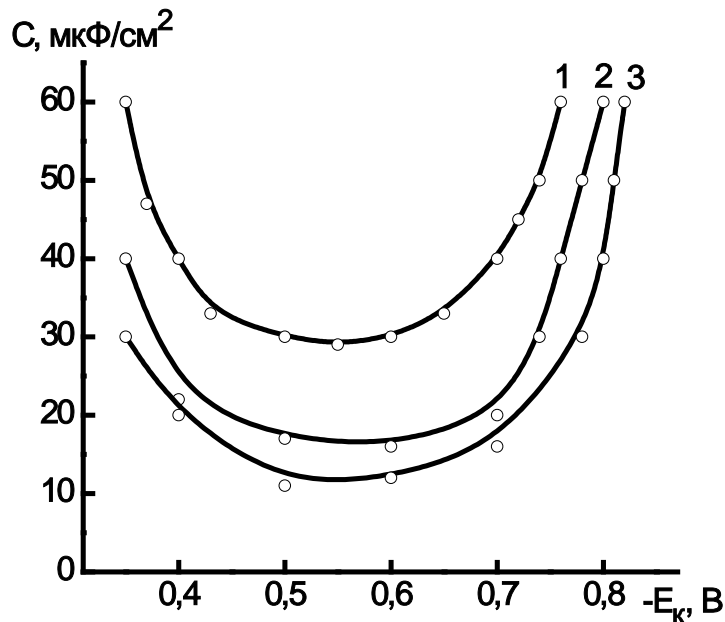


Рис. 3.34. Зависимость дифференциальной емкости от потенциала электрода в электролитах индирования

- 1 – $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 20 г/л; H_2SO_4 – 100 г/л;
 2 – 1+синтанол ДС-10 – 2 г/л, бутиндиол-1,4 (35% раствор) – 15 мл/л, формалин (37% раствор) – 6 мл/л; 3 – 1+синтанол ДС-10 – 2 г/л, кумарин – 2 г/л, формалин (37% раствор) – 6 мл/л.

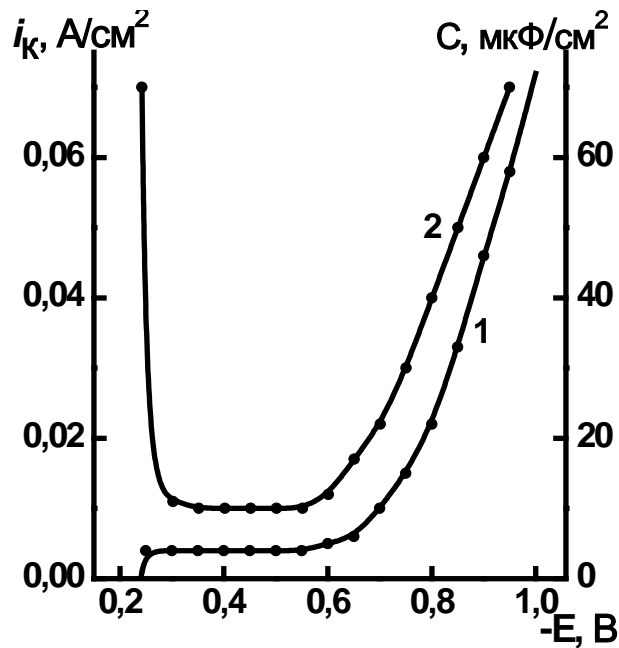


Рис. 3.35. Зависимость плотности тока (1) и дифференциальной емкости (2) от потенциала электрода.

Состав электролита (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; синтанол ДС-10 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л; бутиндиол-1,4 (35% раствор) – 15 мл/л

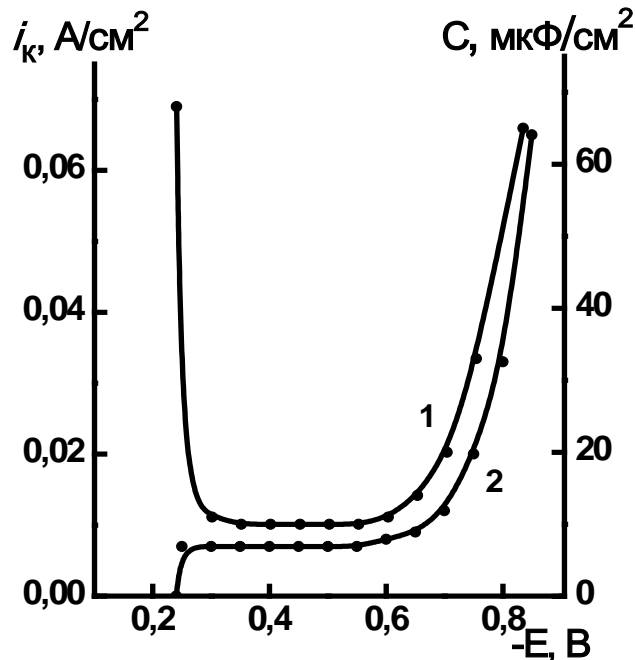


Рис. 3.36. Зависимость плотности тока (1) и дифференциальной емкости (2) от потенциала электрода.

Состав электролита (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; препарат ОС-20 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л; бутендиол-1,4 (35% раствор) – 15 мл/л

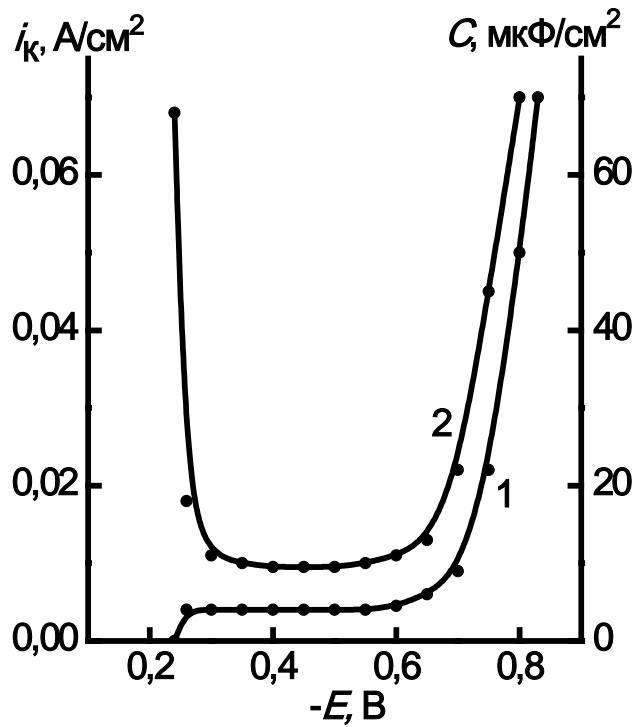


Рис. 3.37. Зависимость плотности тока (1) и дифференциальной емкости (2) от потенциала электрода.

Состав электролита (г/л): $SnSO_4$ – 30; $In_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$ – 20; H_2SO_4 – 100; синтанол ДС-10 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л; кумарин – 2

Таблица 3.18

Парциальные плотности тока олова и индия
при выделении их в сплав Sn-In.

Состав электролита, г/л: H_2SO_4 – 100; синтанол ДС-10 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л; бутиндиол-1,4 (35% раствор) – 15 мл/л.

Катодная плотность тока, $\text{A}/\text{дм}^2$	Электролит №1 SnSO_4 – 30г/л $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 20г/л		Электролит №2 SnSO_4 – 5г/л $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 60 г/л	
	Парциальные плотности тока, $\text{A}/\text{дм}^2$			
	i'_{Sn}	i'_{In}	i'_{Sn}	i'_{In}
1	0,8	0,11	0,33	0,64
2	1,42	0,17	0,58	1,01
3	2,11	0,21	0,78	1,15
4	2,42	0,22	0,79	1,24
5	2,75	0,25	–	–
6	3,19	0,26	–	–
7	3,62	0,27	–	–

Таблица 3.19

Парциальные плотности тока олова и индия
при выделении их в сплав Sn-In.

Состав электролита, г/л: H_2SO_4 – 100; препарат ОС-20 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л; бутендиол-1,4 (35% раствор) – 15 мл/л.

Катодная плотность тока, $\text{A}/\text{дм}^2$	Электролит №3 SnSO_4 – 30 г/л $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 20 г/л		Электролит №4 SnSO_4 – 5г/л $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 60 г/л	
	Парциальные плотности тока, $\text{A}/\text{дм}^2$			
	i'_{Sn}	i'_{In}	i'_{Sn}	i'_{In}
1	0,752	0,13	0,26	0,21
2	1,5	0,21	0,42	0,4
3	2,21	0,26	0,61	0,44
4	2,84	0,27	0,68	0,5
5	3,43	0,28	–	–
6	4,12	0,29	–	–
7	4,47	0,30	–	–

Парциальные плотности тока олова и индия
при выделении их в сплав Sn-In.

Состав электролита, г/л: H₂SO₄ – 100; синтанол ДС-10 – 2;
формалин (37% раствор) – бмл/л; кумарин – 2.

Катодная плотность тока, А/дм ²	Электролит №5 SnSO ₄ – 30 г/л In ₂ (SO ₄) ₃ ·H ₂ SO ₄ ·7H ₂ O – 20 г/л		Электролит №6 SnSO ₄ – 5 г/л In ₂ (SO ₄) ₃ ·H ₂ SO ₄ ·7H ₂ O – 60 г/л	
	Парциальные плотности тока, А/дм ²			
	i'_{Sn}	i'_{In}	i'_{Sn}	i'_{In}
1	0,72	0,17	0,4	0,52
2	1,42	0,3	0,7	0,83
3	2,01	0,39	0,85	1,02
4	2,59	0,45	0,84	1
5	3,12	0,48	–	–
6	3,7	0,5	–	–
7	4,33	0,51	–	–

Видно, что в электролитах № 1,3,5, содержащих более высокую концентрацию соли олова по сравнению с концентрацией соли индия, парциальные плотности тока олова значительно выше, чем индия, что приводит к получению более богатых по олову сплавов (рис. 3.2 – 3.4, кривые 1–4). С другой стороны, в электролитах №2, 4, 6, где концентрация соли индия выше концентрации соли олова $i'_{In} > i'_{Sn}$ во всем исследуемом интервале плотностей тока, что приводит к получению более богатых по индию сплавов (рис. 3.2 – 3.4, кривые 5–8).

Анализ катодных поляризационных кривых, полученных в электролитах 1–6 для электроосаждения олова, индия и сплава Sn-In с учетом парциальных плотностей тока для олова и индия показывает (рис. 3.38 – 3.43), что олово и индий выделяются в сплав со сверхполяризацией. Сверхполяризация очевидно обусловлена присутствием в электролите органических веществ.

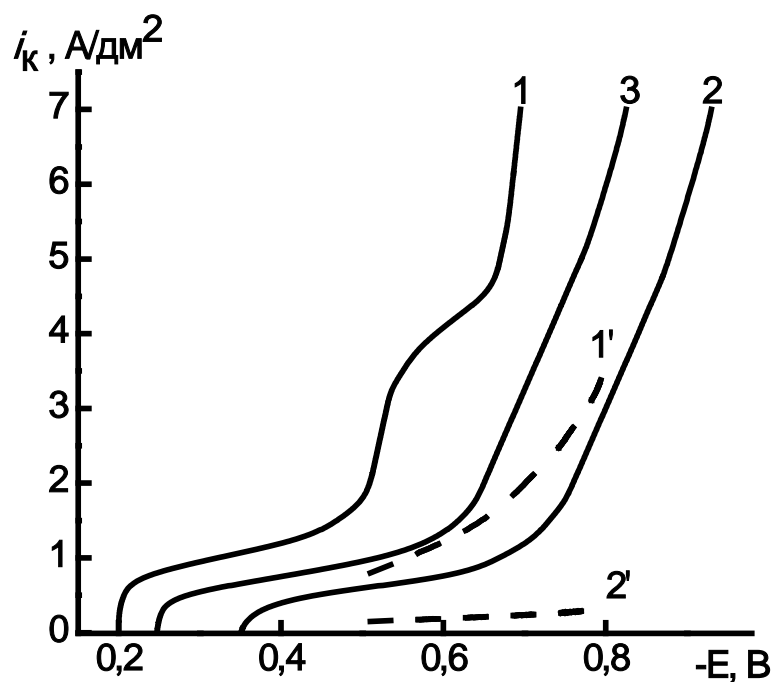


Рис. 3.38. Катодные поляризационные кривые олова (1), индия (2) и сплава олово-индий (3)

Состав электролита, г/л: H_2SO_4 – 100; синтанол ДС-10 – 2;
 формалин (37% раствор) – 6 мл/л; бутиндиол-1,4 (35% раствор) – 15 мл/л;
 механическое перемешивание.

1 – электролит + 30 г/л SnSO_4 ; 2 – электролит + 20 г/л $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 3 – 1+2; 1', 2' – парциальные плотности тока олова и индия соответственно

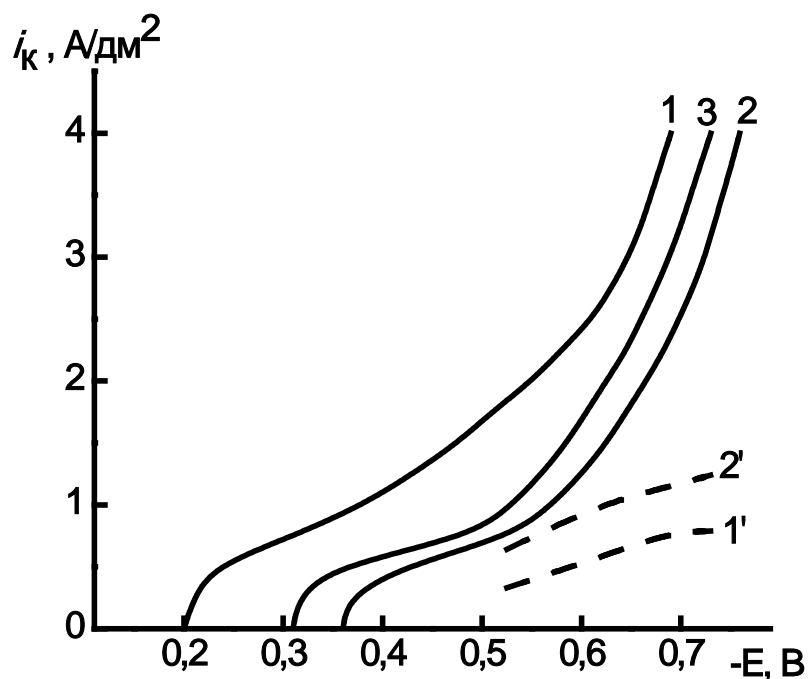


Рис. 3.39. Катодные поляризационные кривые олова (1), индия (2) и сплава олово-индий (3)

Состав электролита, г/л: H_2SO_4 – 100; синтанол ДС-10 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л; бутиндиол-1,4 (35% раствор) – 15 мл/л; механическое перемешивание.

1 – электролит + 5 г/л SnSO_4 ; 2 – электролит + 60 г/л $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
3 – 1+2; 1', 2' – парциальные плотности тока олова и индия соответственно

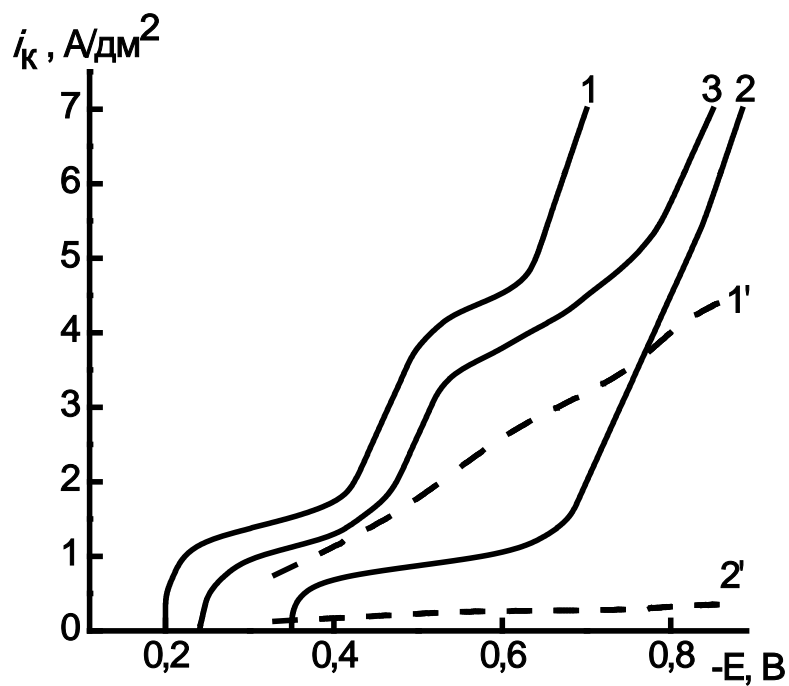


Рис. 3.40. Катодные поляризационные кривые олова (1), индия (2) и сплава олово-индий (3)

Состав электролита, г/л: H_2SO_4 – 100; препарат ОС-20 – 2;
 формалин (37% раствор) – 6 мл/л; бутендиол-1,4 (35% раствор) – 15 мл/л;
 механическое перемешивание.

1 – электролит + 30 г/л SnSO_4 ; 2 – электролит + 20 г/л $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 3 – 1+2; 1', 2' – парциальные плотности тока олова и индия соответственно

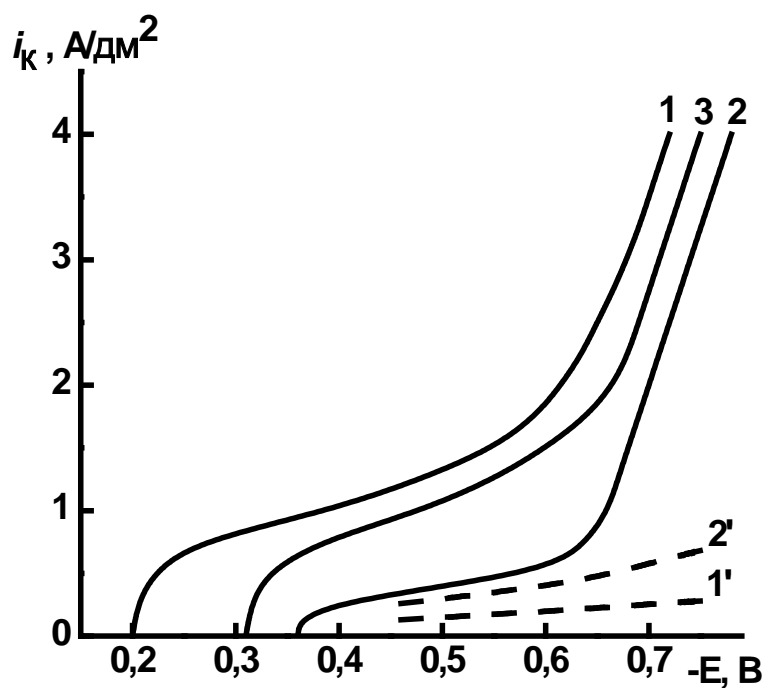


Рис. 3.41. Катодные поляризационные кривые олова (1), индия (2) и сплава олово-индий (3)

Состав электролита, г/л: H_2SO_4 – 100; препарат ОС-20 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л; бутендиол-1,4 (35% раствор) – 15 мл/л; механическое перемешивание.

1 – электролит + 5 г/л SnSO_4 ; 2 – электролит + 60 г/л $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 3 – 1+2; 1', 2' – парциальные плотности тока олова и индия соответственно

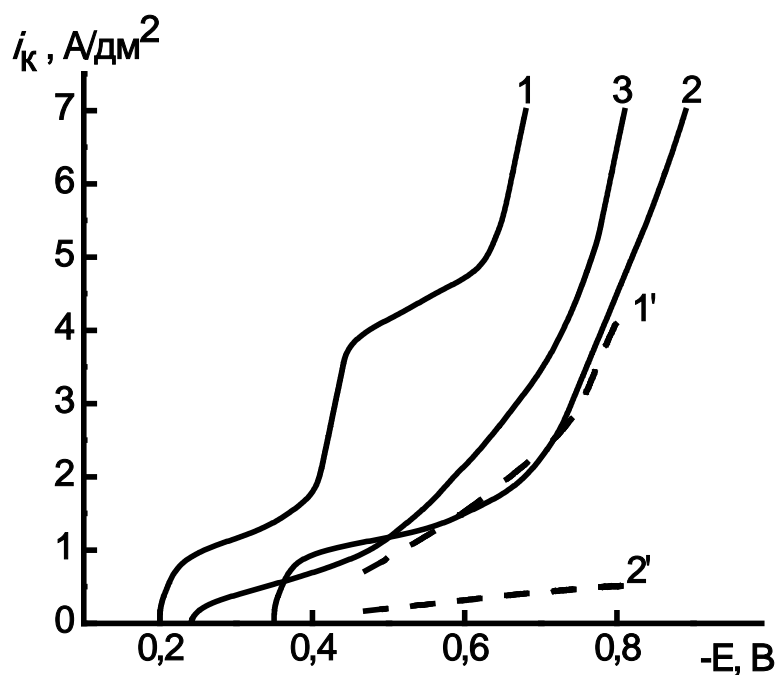


Рис. 3.42. Катодные поляризационные кривые олова (1), индия (2) и сплава олово-индий (3)

Состав электролита, г/л: H_2SO_4 – 100; синтанол ДС-10 – 2;
 формалин (37% раствор) – 6 мл/л; кумарин – 2;
 механическое перемешивание.

1 – электролит + 30 г/л SnSO_4 ; 2 – электролит + 20 г/л $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 3 – 1+2; 1', 2' – парциальные плотности тока олова и индия соответственно

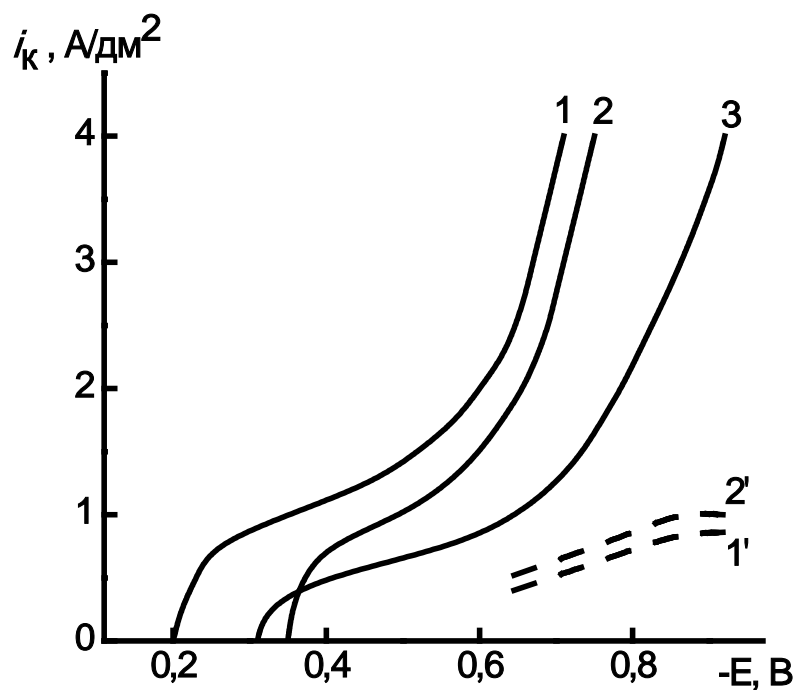


Рис. 3.43. Катодные поляризационные кривые олова (1), индия (2) и сплава олово-индий (3)

Состав электролита, г/л: H_2SO_4 – 100; синтанол ДС-10 – 2;

формалин (37% раствор) – 6 мл/л; кумарин – 2;

механическое перемешивание.

1 – электролит + 5 г/л SnSO_4 ; 2 – электролит + 60 г/л $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

3 – 1+2; 1', 2' – парциальные плотности тока олова и индия соответственно

Таким образом, экспериментальные данные, полученные при исследовании влияния органических веществ на внешний вид покрытий показывают, что для получения блестящих покрытий необходима определенная комбинация органических веществ и перемешивание электролита. Это, очевидно, свидетельствует о том, что при формировании таких покрытий адсорбция органических веществ на поверхности катода является необходимым, но не единственным условием. В этом случае, вероятно, существуют другие факторы, наличие которых приводит к образованию блеска покрытий. Возможно, что при этом важное значение имеют сложные физико-химические процессы, протекающие в прикатодном слое [40], а также диффузионно-гидродинамический режим подвода (или отвода) ионов, который изменяет структуру и свойства адсорбционного слоя на поверхности катода. Необходимо также принять во внимание возможность электрохимического превращения молекул органических веществ. В таком случае блескообразующим действием может обладать не сами добавки, а продукты их превращения на электроде [40].

3.4. Выравнивающая и рассеивающая способности сульфатных электролитов

В сульфатных электролитах для электроосаждения блестящих покрытий сплава Sn-In измерена выравнивающая способность (P). Составы исследуемых электролитов приведены в табл. 3.21.

Таблица 3.21

Составы сульфатных электролитов для электроосаждения сплава Sn-In

Концентрация компонентов	Электролит			
	№1	№2	№3	№4
SnSO ₄ , г/л	30 и 5	30 и 5	30 и 5	30
In ₂ (SO ₄) ₃ ·H ₂ SO ₄ ·7H ₂ O, г/л	20 и 60	20 и 60	20 и 60	20
H ₂ SO ₄ , г/л	100	100	100	100
синтанол ДС-10, г/л	2	2	2	-
препарат ОС-20, г/л	-	-	-	2
формалин (37% раствор), мл/л	6	6	6	-
бутиндиол-1,4 (35% раствор), мл/л	20	-	-	-
бутендиол-1,4 (35% раствор), мл/л	-	20	-	-
кумарин, г/л	-	-	2	-

Для выяснения влияния отдельных органических веществ на процесс микрораспределения исследовали зависимости $P - i_k$ в электролитах с различными органическими веществами (рис. 3.44). Присутствие в электролите одного синтанола приводит к антивывравниванию поверхности (рис. 3.44а, кривая 1). Добавление в электролит с синтанолом формалина при $i_k = 1-4 \text{ А/дм}^2$ приводит к усилению процесса антивывравнивания (рис.3.44а, кривая 2).

При повышении плотности тока до $5-6 \text{ А/дм}^2$ эффект антивывравнивания уменьшается и при $i_k = 7 \text{ А/дм}^2$ $P=0$. Дополнительное введение в электролит, содержащий синтанол ДС-10, формалин бутиндиола-1,4, бутендиола-1,4, кумарина приводит к положительному выравниванию поверхности (рис. 3.44а, кривые 3–8).

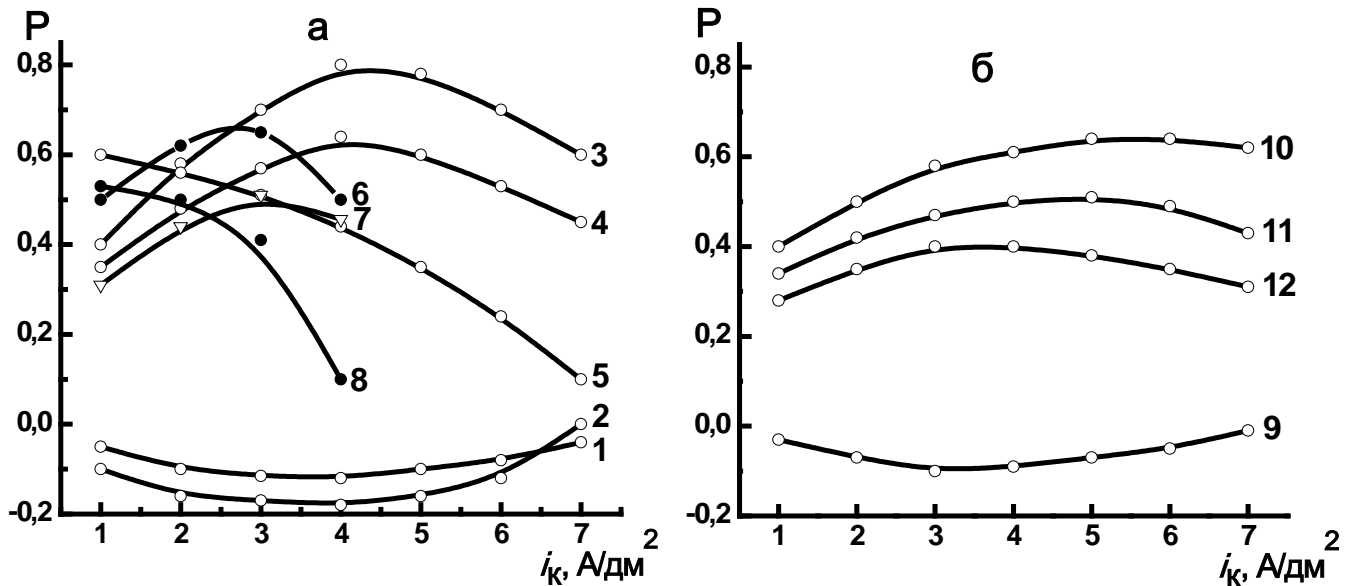


Рис. 3.44. Зависимость выравнивающей способности P сульфатных электролитов при электроосаждении сплава Sn-In от катодной плотности тока

Состав электролита, 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

(а) – 1 – электролит + синтанол ДС-10 2 г/л; 2 – 1 + формалин (37% раствор) 6 мл/л; 3,4,5 – 2 + бутиндиол (35% раствор) 20 мл/л; бутендиол (35% раствор) 20 мл/л; кумарин 2 г/л соответственно; 6–8 – 3 – 5 при концентрации SnSO_4 – 5 г/л;

$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 60 г/л

(б) – 9 – электролит + препарат ОС-20 2 г/л + формалин (37% раствор) 6 мл/л; 10,11,12 – 9 + бутиндиол (35% раствор) 20 мл/л; бутендиол (35% раствор) 20 мл/л;

кумарин 2 г/л соответственно

Установлено что в электролите, содержащем препарат ОС-20 и формалин также наблюдается небольшое антивывравнивание при $i_k = 1-7 \text{ А/дм}^2$ (рис. 3.44б, кривая 9), дополнительное введение в этот электролит бутиндиола-1,4, бутендиола-1,4 и кумарина приводит к положительному выравниванию, причем в этом случае величина выравнивания незначительно отличается от значений, полученных в электролитах с синтанолом ДС-10 (рис. 3.44б, кривые 10, 11, 12). Таким образом, в смеси органических веществ (синтанол ДС-10, препарат ОС-20, формалин, бутиндиол-1,4, бутендиол-1,4, кумарин) выравнивающими добавками являются последние три.

Анализ данных, представленных на рис. 3.44, показывает, что в электролитах № 1–3 характер зависимости $P - i_k$ определяется природой выравнивающей добавки и концентрацией SnSO_4 в электролите.

В электролитах № 1, 2 зависимость $P - i_k$ проходит через максимум (кривые 3,4), в электролите №3 величина P уменьшается с ростом i_k (кривая 5). Максимальная величина выравнивания наблюдается в присутствии бутиндиола-1,4: $P = 0,8$ при $i_k = 4 \text{ А/дм}^2$ (кривая 3). В электролитах, содержащих 5 г/л SnSO_4 и 60 г/л $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, характер зависимости $P - i_k$ такой же, как и в электролитах № 1–2, однако выравнивающая способность в них ниже (кривые 3,6 и 4,7).

В электролите № 3 изменение концентрации SnSO_4 и $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ также приводит к изменению величины P (кривые 5,8).

Влияние концентрации выравнивающих добавок на величину P представлено на рис. 3.45. Как видно, с ростом концентрации бутиндиола-1,4 C_1 (кривая 1) и бутендиола-1,4 C_2 (кривая 2) 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, (кривые 1,2).

В электролите № 3 величина выравнивания с ростом концентрации кумарина увеличивается и при $C = 2,0 \text{ г/л}$, $P=0,4$.

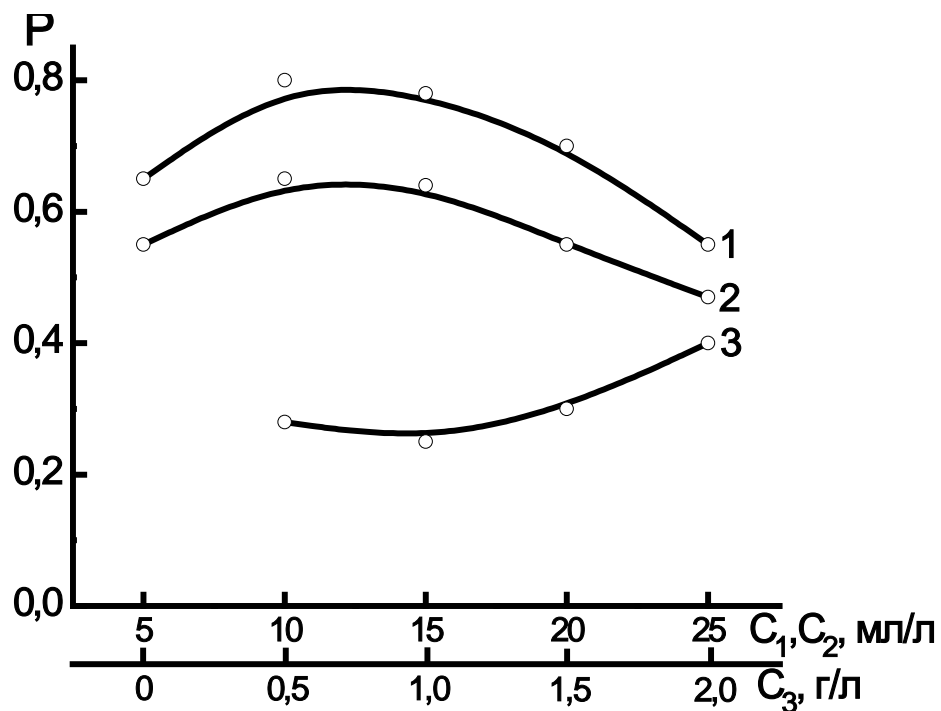


Рис.3.45. Зависимость выравнивающей способности P сульфатных электролитов для электроосаждения сплава Sn-In от концентрации бутиндиола-1,4 (1), бутендиола-1,4 (2) и кумарина (3) при $i_k = 4 \text{ A/дм}^2$
 Состав электролита, г/л: $\text{SnSO}_4 - 30$; $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 20$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 100$, синтанол ДС-10 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л

Данные рис. 3.44, 3.45 показывают, 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.

Изменение выравнивающей способности сульфатных электролитов с органическими добавками при концентрации $\text{SnSO}_4 - 5$, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 60$ и $\text{SnSO}_4 - 30$, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 20$ г/л (рис.3.44) указывает на дополнительное влияние на адсорбционно-диффузионные процессы наряду с гидродинамической составляющей еще одного параметра – концентрации ионов металла.

На рис.3.46 приведены катодные поляризационные кривые выделения сплава в электролитах с органическими добавками в зависимости от скорости вращения электрода. Как видно, в электролитах № 1–3 (рис. 3.46, а,б,в) на катодных поляризационных кривых наблюдается площадка предельного тока $i_{\text{пр}}$. С ростом скорости вращения величина $i_{\text{пр}}$ возрастает, катодная поляризация снижается. Величина $i_{\text{пр}}$ в электролитах связана с адсорбцией органических веществ и образованием на поверхности электрода полимолекулярных адсорбционных слоев (эффект Лошкарева) [35].

Анализ поляризационных кривых в электролитах для электроосаждения сплава олово-индий с органическими добавками показывает, что в электролитах № 1–3 (рис. 3.46, а,б,в) катодные поляризационные кривые, снятые при различных режимах перемешивания, не моделируют распределение скорости электроосаждения сплава на микропрофиле [70, 71]. Причиной этого, вероятно, является образование полимолекулярных адсорбционных слоев.

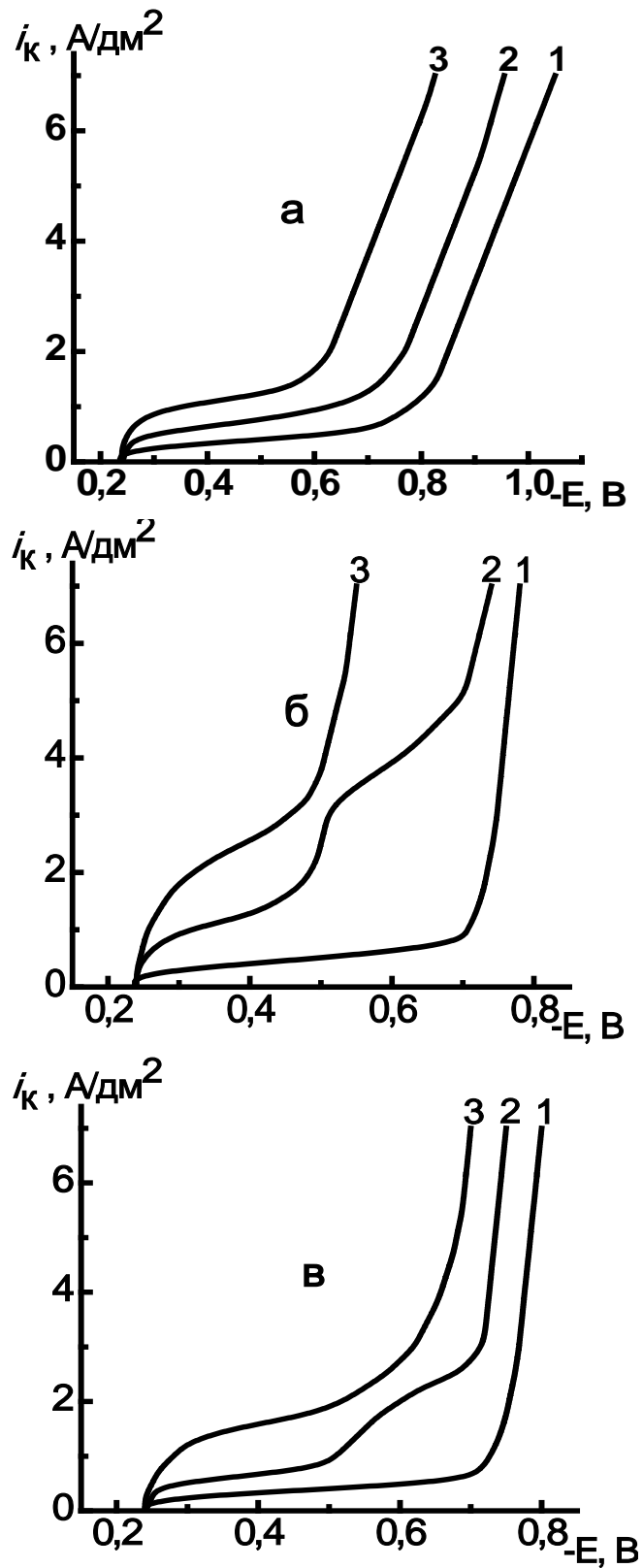


Рис. 3.46. Катодные поляризационные кривые электроосаждения сплава Sn-In, полученные в электролитах № 1–3 (концентрация $SnSO_4$ – 30 г/л; $In_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$ – 20 г/л) при различных скоростях вращения электрода
Скорость вращения (об/мин): 1 – 0; 2 – 200; 3 – 2000

Таким образом на основании данных измерений выравнивающей способности сульфатных электролитов для электроосаждения сплава Sn-In можно заключить, что катодные поляризационные кривые, полученные при разных скоростях вращения электрода не могут моделировать распределение скорости электроосаждения сплава на микропрофиле и их нельзя принимать за основу при классификации добавок на выравнивающие и невыравнивающие, как это следует из адсорбционно-диффузионной теории выравнивания [70, 71]. Следует отметить, что полученные экспериментальные данные по выравниванию согласуются с данными по выравнивающей способности электролитов оловянирования и электролитов для электроосаждения сплава олово-сурьма [104, 105].

В электролитах для получения блестящих покрытий сплавом Sn-In измерена рассеивающая способность (РС). Значения рассеивающей способности представлены в табл. 3.22.

Видно, что РС изменяется в зависимости от состава электролита и плотности тока. Наибольшее значение РС наблюдается в электролите, содержащем синтанол, 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.

Рассеивающая способность по толщине ($\text{PC}_{\text{тол}}$) для всех исследованных электролитов совпадает с PC_M , так как плотности олова и индия имеют одинаковые значения ($d=7,3$ г/см³).

Рассеивающая способность электролитов для электроосаждения сплава Sn-In

№ электролита	Состав электролита, г/л	Рассеивающая способность, % при плотности тока, А/дм ²					
		1	2	3	4	5	
1	SnSO ₄ – 30; In ₂ (SO ₄) ₃ ·H ₂ SO ₄ ·7H ₂ O – 5; H ₂ SO ₄ – 100; синтанол ДС-10 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л; 1,4-бутиндиол (35% раствор) – 15 мл/л	30	25	20	19	17	РСМ
		29	24	19	16	15	РСТ
2	SnSO ₄ – 5; In ₂ (SO ₄) ₃ ·H ₂ SO ₄ ·7H ₂ O – 60; H ₂ SO ₄ – 100; синтанол ДС-10 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л; 1,4-бутиндиол (35% раствор) – 15 мл/л	35	31	28	22	-	РСМ
		31	28	25	20	-	РСТ
3	SnSO ₄ – 30; In ₂ (SO ₄) ₃ ·H ₂ SO ₄ ·7H ₂ O – 5; H ₂ SO ₄ – 100; препарат ОС-20 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л; 1,4-бутендиол (35% раствор) – 15 мл/л	28	25	20	18	16	РСМ
		26	24	21	17	15	РСТ
4	SnSO ₄ – 5; In ₂ (SO ₄) ₃ ·H ₂ SO ₄ ·7H ₂ O – 60; H ₂ SO ₄ – 100; препарат ОС-20 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л; 1,4-бутендиол (35% раствор) – 15 мл/л	29	25	21	19	-	РСМ
		27	23	19	17	-	РСТ
5	SnSO ₄ – 30; In ₂ (SO ₄) ₃ ·H ₂ SO ₄ ·7H ₂ O – 5; H ₂ SO ₄ – 100; синтанол ДС-10 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л; кумарин – 2	31	29	25	20	18	РСМ
		29	27	21	18	16	РСТ
6	SnSO ₄ – 5; In ₂ (SO ₄) ₃ ·H ₂ SO ₄ ·7H ₂ O – 60; H ₂ SO ₄ – 100; синтанол ДС-10 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л; кумарин – 2	40	38	34	28	-	РСМ
		38	32	30	26	-	РСТ

3.5. Физико-механические свойства осадков сплава Sn-In

Блестящие покрытия сплавом Sn-In исследовали на прочность сцепления, пористость, паяемость, внутренние напряжения, твердость и переходное сопротивление.

Прочность сцепления осадков сплава Sn-In с основой (медью и сталью) проверялась методом изгиба образцов под углом 180° С до излома, а также нанесением сетки царапин на покрываемой поверхности [96]. После испытаний образцы обследовались под микроскопом. При этом дефекты (трещины и отслаивания) в покрытиях не были обнаружены.

Определение пористости проводили по ГОСТ 9.302-88 методом нанесения фильтровальной бумаги. Измерения показали, что сплавы при толщине 6 мкм получают беспористые.

Внутренние напряжения (ВН) измерялись при различных плотностях тока и толщинах покрытий. При всех исследованных условиях в осадках сплава Sn-In возникали ВН сжатия, изменяющиеся в зависимости от состава электролита и условий электролиза.

Для покрытий, полученных из всех исследуемых электролитов, наблюдается увеличение ВН с ростом катодной плотности тока (табл. 3.23).

Таблица 3.23

Значения внутренних напряжений осадков сплава Sn-In

Состав электролита №1, г/л: SnSO_4 – 30; $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 5; H_2SO_4 – 100; синтанол ДС-10 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л;

Состав электролита №2, г/л: SnSO_4 – 5; $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 60; H_2SO_4 – 100; синтанол ДС-10 – 2; формалин (37% раствор) – 6 мл/л;

Состав электролита	Внутренние напряжения, МПа при плотности тока, $\text{A}/\text{дм}^2$				
	1	2	3	4	5
Эл-лит №1 + бутиндиол-1,4 (35% раствор) – 15 мл/л	24	26	28	35	40
Эл-лит №2 + бутиндиол-1,4 (35% раствор) – 15 мл/л	22	25	27	34	39
Эл-лит №1 + кумарин–2 г/л	26	28	30	34	38
Эл-лит №2 + кумарин–2 г/л	21	24	28	33	41
Эл-лит №1 + бутендиол-1,4 (35% раствор) – 15 мл/л	22	26	29	34	40
Эл-лит №2 + бутендиол -1,4(35% раствор) – 15 мл/л	21	24	30	36	42

Проверка паяемости покрытий сплавом Sn-In, содержащих 40-50 мас.% In, толщиной 12, 24 мкм на соответствие ГОСТ 23752-79 показала, что все исследованные образцы обладали хорошей способностью к пайке.

Значения микротвердости осадков сплава Sn-In, полученных из сульфатных электролитов различного состава в зависимости от плотности тока, представлены в табл. 3.24.

Анализ данных показал, что микротвердость осадков сплава Sn-In увеличивается с ростом содержания In в сплаве. При увеличении плотности тока наблюдается снижение микротвердости, что может быть связано со снижением содержания индия в сплаве.

Таблица 3.24

Микротвердость сплава Sn-In в зависимости от содержания индия в сплаве (толщина покрытий 10 мкм).

In, мас. %	5	10	20	30	40	45
P, МПа	218,5	243,1	259,7	249,8	216,1	215,2

В работе проводились измерения переходного сопротивления ($R_{пер}$) осадков олова и сплава Sn-In (табл. 3.25). Как видно, переходное электрическое сопротивление сплава Sn-In несколько выше, чем у олова, уменьшается с ростом нагрузки и увеличивается при повышении содержания индия в сплаве от 5 до 30 мас. % и составляет 0,004 – 0,012 Ом.

Таблица 3.25

Переходное сопротивление блестящих покрытий олова и сплава олово-индий (толщина покрытий 10 мкм).

Содержание In в сплаве, мас. %	Переходное сопротивление сплава Sn-In (Ом) при нагрузке, Н			
	0,098	0,196	0,49	0,98
0	0,005	0,004	0,003	0,002
5	0,006	0,005	0,005	0,004
10	0,008	0,007	0,007	0,006
15	0,009	0,009	0,009	0,007
30	0,012	0,011	0,01	0,009

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

При электроосаждении сплавов большое значение имеет вопрос о выборе материала анода. Поскольку химический состав большинства сплавов в значительной мере зависит от соотношения концентраций ионов металлов в электролите, анодный процесс необходимо вести таким образом, чтобы количество осаждающихся на катоде металлов восполнялось эквивалентным количеством металлов, приходящих в электролит с анодов.

Анализ литературных данных по электроосаждению сплава Sn-In показывает, что в качестве анодов в сульфатных электролитах применяют чистое олово, сплав олово-индий, свинец, графит [80, 87, 88]. Аноды из олова рекомендуется использовать, если осаждается сплав Sn-In с содержанием индия 5-10 мас. %. При осаждении сплава Sn-In с более высоким содержанием индия в сплаве (20-50 мас. %) рекомендуется применять в качестве анодов сплав олово-индий.

В настоящей работе в качестве анодов применяли олово, сплав олово-индий, графит.

Установлено, что анодный выход по току олова и индия при $i_k = 1-3 \text{ А/дм}^2$ составляет 100-120 %. Повышенное значение выхода по току по отношению к теоретическому является результатом химического растворения олова и индия, электрохимическим растворением индия с образованием In^+ , а также шламообразованием. Анодный шлам в процессе электролиза частично спадает на дно ванны, загрязняя электролит.

Для улучшения химической стабильности сульфатных электролитов в работе применяли антиоксидант Р-1, который разработан в РХТУ им. Д.И. Менделеева. Установлено, что в электролите, не содержащем Р-1, потеря ионов Sn^{2+} , связанная с их окислением составляет 12% в месяц, а в электролите с Р-1, потеря Sn^{2+} снижается до 3%. Показано, что наиболее высокую химическую стабильность проявляет сульфатный электролит, содержащий синтанол ДС-10, формалин, кумарин.

Исследования по влиянию антиоксиданта на состав сплава и внешний вид покрытий, полученных из сульфатных электролитов в присутствии органических веществ, показали, что Р-1 не изменяет интервал рабочих плотностей тока для получения блестящих покрытий, хотя степень блеска осадков несколько уменьшается. На состав сплава антиоксидант практически не оказывает влияния. Присутствие в электролитах антиоксиданта не изменяет величину катодной поляризации. Выход по току сплава в электролите с антиоксидантом снижается на 2-3%.

Электрохимическая стабильность сульфатных электролитов изучалась путем анализа состава сплава и внешнего вида покрытий, а также состава электролита на содержание олова и индия. Исследования проводили в электролитах, содержащих: синтанол ДС-10, формалин, бутиндиол-1,4; синтанол ДС-10, формалин, бутендиол-1,4; синтанол ДС-10, формалин, кумарин с антиоксидантом Р-1 и без него.

Установлено, что наибольшей электрохимической стабильностью обладает электролит, содержащий синтанол ДС-10, формалин и кумарин. В присутствии антиоксиданта и без него качественные покрытия сплава Sn-In получают при пропускании 1300 А·ч/л, для электролитов с бутиндиолом-1,4 и бутендиолом-1,4 – 1100А·ч/л. После пропускания соответствующих А·ч электролиты подвергаются радикальной очистке [40].

В процессе работы необходимо корректировать электролит по всем компонентам. Корректирование электролита по SnSO_4 , $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 , формалину, бутиндиолу-1,4, бутендиолу-1,4, кумарину проводится по данным химического анализа [40, 89, 90, 97, 106]. Расход бутиндиола-1,4 и бутендиола-1,4 составляет 0,08-0,1 мл/А·ч, кумарина – 0,012-0,015 г/А·ч. Добавка синтанола ДС-10 (препарата ОС-20) в процессе эксплуатации электролита корректируется на основе определения уноса электролита обрабатываемыми деталями. При этом принимается, что унос электролита при обработке деталей на подвесках составляет 0,3-0,5 л/м² [107]. С учетом сложности состава

антиоксиданта Р-1, его корректирование в электролите также осуществлялось с учетом уноса электролита с обрабатываемыми деталями.

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

На основании проведенных исследований разработаны сульфатные электролиты с органическими добавками для электроосаждения блестящих покрытий сплава Sn-In. Составы электролитов и их основные характеристики представлены в табл. 3.26.

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. Процесс электроосаждения сплава Sn-In следует вести при температуре 18-25 °С. Повышение температуры (> 35°С) приводит к ухудшению качества получаемых покрытий. Для получения качественных покрытий с блеском процесс электроосаждения следует проводить в электролите с перемешиванием. Перемешивание электролита осуществляется механической мешалкой или сжатым воздухом через барботер. Сравнение этих двух методов показало, что наибольшая степень блеска наблюдается у покрытий, полученных в электролите с механическим перемешиванием. Блестящие покрытия сплава имеют мелкокристаллическую структуру, при толщине 6 мкм беспористые, имеют прочное сцепление с основным металлом (медь, сталь).

Составы электролитов для электроосаждения сплава
Sn-In и условия электролиза

Характеристика	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% раствор), мл/л	5–7					
Бутиндиол-1,4 (35% раствор)	15-20		-		-	
Бутендиол-1,4 (35% раствор)	-		15-20		-	
Кумарин, г/л	-		-		1-2	
t, °C	18–25					
<i>i</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
BT, %	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 отдельным токоподводом. Анодные плотности тока устанавливаются с учетом анодного и катодного выходов по току, а также процентного содержания сплава на катоде.

Для уменьшения попадания анодного шлама в электролит аноды следует помещать в чехлы из полипропиленовой ткани.

Покрyтия 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.

Химический анализ сплава Sn-In представляет собой довольно трудоемкую работу и требует значительного количества времени. 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 (рис. 3.47). 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 превышают 3%. Экспресс-метод значительно сокращает время на анализ состава сплава по сравнению с комплексонометрическим методом.

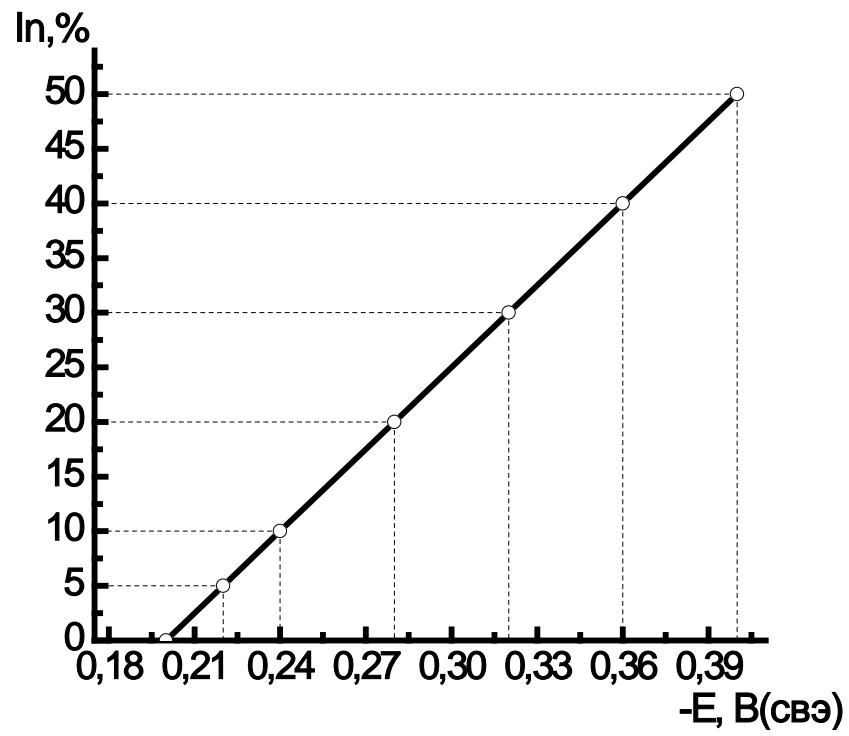


Рис. 3.47. Калибровочная кривая для определения содержания индия In (% мас.) в сплаве Sn-In в зависимости от потенциала электрода, E_k (В, с.в.э.).

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 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 сплавом олово-индий 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.
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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федотьев Н. П., Бибииков Н. Н., Вячеславов П. М., Грихилес С. Я. Электролитические сплавы. М.–Л.: 1962. 312 с.
2. Полукаров Ю.М., Горбунова К.М. Некоторые вопросы теории электрокристаллизации сплавов / Труды 4-го совещания по электрохимии. М.: АН СССР. 1959. С. 404-409.
3. Горбунова К.М., Полукаров Ю.М. Электроосаждение сплавов / Итоги науки. Серия Химия. 1960. Выпуск 1. С. 59-113.
4. Бондарь В.В., Мельникова М.М., Полукаров Ю.М. Электроосаждение магнитных сплавов / Итоги науки. Серия Химия. 1960. Выпуск 1. С. 114-165.
5. Горбунова К.М., Полукаров Ю.М. Электрокристаллизация сплавов / Сборник электролитическое осаждение сплавов. М.: Машгиз. 1961. С. 31-55.
6. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997. 384 с.
7. Медведев Г.И., Соловьев Г.С., Губенко Н.В. Исследование влияния двухатомных спиртов на процесс электроосаждения сплава олово-висмут // Журнал прикладной химии. 1978. Т. 51. №12. С. 2734-2737.
8. Медведев Г.И., Ткаченко Н.А. Исследование процесса электроосаждения сплава медь-олово из сернокислого электролита в присутствии синтанола ДС-10 // Защита металлов. 1984. Т.20. №3. С. 484-486.
9. Медведев Г.И., Макрушин Н.А., Дубенков А.Н. Электроосаждение сплава олово-висмут из сульфатного электролита с органическими добавками // Защита металлов. 2003. Т. 39. №4. С. 424-427.
10. Медведев Г.И., Шмачкова И.Г. Электроосаждение сплава олово-никель из сернокислого электролита с органическими добавками. // Журнал прикладной химии. 1994. Т. 67. №9. С. 1431-1436.

11. Иванова Т.А. Электролитическое осаждение блестящих покрытий олова, кадмия и сплава кадмий-олово: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 1980. 16 с.
12. Ларин И.О. Электроосаждение сплавов олова из электролитов на основе метансульфоновой кислоты: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 1998. 16 с.
13. Подловченко Б.И., Максимов Ю.М., Азаренко Т.Л., Егорова Е.Н. О влиянии образования адатомов на процесс электроосаждения сплавов // Электрохимия. 1994. Т. 30. №2. С. 285-288.
14. Вагнер К. Термодинамика сплавов. М.: Metallurgizdat. 1957. 340 с.
15. Карбасов Б.Г., Исаева Н.Н., Бодягина М.Г. О механизме электрохимического сплавообразования // Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 427-430.
16. Казаринов В.Е. Кинетика сложных электрохимических реакций. М.: Наука. 1981. С. 200-239.
17. Винокуров Е.Г., Бондарь В.В. Модельные представления для описания и прогнозирования электроосаждения сплавов. М.: ВИНТИ РАН. 2009. 164 с.
18. Винокуров Е.Г. Физико-химические основы выбора лигандов при разработке составов растворов для электроосаждения сплавов и мультивалентных металлов: дис. ... докт. хим. наук. М., 2010. 345 с.
19. Федотьев Н. П., Бибииков Н. Н., Вячеславов П. М., Грихилес С. Я. Электролитические сплавы. М.– Л.: Машгиз, 1962. 198 с.
20. Перелыгин Ю.П. Электроосаждение, свойства и области применения индия и его двойных сплавов. Пенза.: Изд-во Пенз. политех. ин-та. 1993. 84 с.
21. Перелыгин Ю.П. Электроосаждение индия и сплавов на его основе. Распределение тока между совместными реакциями восстановления ионов на катоде: дис. ... докт. хим. наук. М., 1996. 235 с.
22. Перелыгин Ю.П. Электрохимия. Распределение тока на электроде при

- одновременном протекании нескольких реакций / Учебное пособие. Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та. 1998. 64 с.
23. Бондарь В.В. Расчет состава электроосажденных сплавов в зависимости от условий электролиза // Электрохимия. 1973. Т. 9. №12. С. 1859-1861.
 24. Селиванов В.Н. Особенности, закономерности электроосаждения металлов из электролитов-коллоидов и технологические решения: дис. ... докт. техн. наук. Новочеркасск, 2002. 307 с.
 25. Кудрявцева Н.Д. Кукоз Ф.И., Балакай В.И. Электроосаждение металлов из электролитов-коллоидов / Итоги науки и техники. Серия электрохимия. Из-во ВИНТИ. 1996. Т. 33. С. 50-85.
 26. Копин А.В. Математическое моделирование массопереноса в электролитах-коллоидах и закономерности электроосаждения металлов: дис. ... канд. техн. наук. Новочеркасск, 1999. 139 с.
 27. Кабанов Б.И. Электрохимия металлов и адсорбция. М.: Наука. 1966. 222 с.
 28. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука. 1968. 34 с.
 29. Лошкарев М.А., Есин О.А., Сотникова В.И. Поляризация при осаждении олова из кислых растворов его простых солей // Журнал общей химии. 1939. Т. 9. № 15. С. 1412-1422.
 30. Лошкарев М.А. Влияние органических веществ на катодное выделение и анодную ионизацию металлов / материалы Республиканской конференции. Днепрпетровск. 1970. С. 5-18.
 31. Лошкарев М.А. Адсорбция органических добавок на электродах и потенциальный барьер разряда-ионизации / материалы Республиканской конференции. Днепрпетровск. 1970. С. 10-14.
 32. Данилов Ф.И., Орехова В.В., Лошкарев М.А. О влиянии анионов на катодное поведение кадмия в присутствии органических добавок // Электрохимия. 1968. Т. 4. Вып. 7. С. 805-809.

33. Ризенкамитф А. К вопросу о влиянии хлоридных ионов на электролитическое осаждение цинка и кадмия // Электрохимия. 1971. Т. 7. № 11. С. 1633-1637.
34. Лошкарев Ю.М. О влиянии анионов на эффективность ингибирующего действия органических добавок при электроосаждении металлов // Защита металлов. 1972. Т. 8. № 1. С. 163-169.
35. Куряков Ю.Н., Дамаскин Б.Б., Дяткина С.Л. О формировании конденсированных слоев в присутствии этилового спирта // Электрохимия. 1975. Т. 9. №3. С. 485-491.
36. Лошкарев М.А., Нестеренко Л.Ф., Марк Л.И., Мурашева Е.В. О влиянии конденсированных адсорбционных слоев на скорость электродных процессов // Электрохимия. 1979. Т. 15. №7. С. 1083-1086.
37. Дамаскин Б.Б., Кристаллик Л.И. Строение границы металл/раствор и кинетика электрохимических реакций // Электрохимия. 1984. Т. 20. №3. С. 291-302.
38. Бендерский В.А., Величко Г.И., Дамаскин Б.Б., Стенина Е.В., Федорович Н.В. Фазовые переходы первого рода при образовании конденсированных слоев на ртутном электроде // Электрохимия. 1989. Т. 25. №9. С. 1369-1373.
39. Стенина Е.В., Свиридова Л.Н., Кривенко А.Г., Романова Л.Г., Еременко Л.Г. Новый тип конденсированного адсорбционного слоя на границе электрод/раствор из органических молекул каркасной структуры: адсорбция производных кубана на ртутном электроде // Электрохимия. 2003. Т. 39. №10. С. 1139-1146.
40. Матулис Ю. Ю. Блестящие электролитические покрытия. Вильнюс: МИНТИС. 1969. 612 с.
41. Геренрот Ю.Е., Ковальчук Л.П., Гольдин Л.З. Получение блестящих цинковых покрытий в присутствии бензальдегидов // Журнал прикладной химии. 1977. Т. 70. №1. С. 347-350.
42. Кочман Э.Д., Гусев В.Н. Осаждение блестящих цинковых покрытий из

- лимоннокислого электролита // Электрохимия. 1981. Т. 17. Вып. 12. С. 1776-1787.
43. Таран Л.А., Громаков В.С. Электроосаждение блестящих цинковых покрытий из сернокислого электролита // Защита металлов. 1982. Т. 18. №1. С. 129-132.
 44. Медведев Г.И., Некрасова Л.А., Макрушин Н.А. Электроосаждение олова из сульфатного электролита в присутствии синтанола, формалина и кумарина // Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76. Вып. 3. С. 402-405.
 45. Медведев Г.И., Макрушин Н.А. Электроосаждение олова из сульфатного электролита в присутствии синтанола, формальдегида и аллилового спирта // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. Вып. 11. С. 1799-1803.
 46. Аверин Е.В., Смирнов К.Н., Григорян Н.С., Харламов В.И. Электроосаждение сплава олово-сурьма из сернокислого электролита. // Гальванотехника и обработка поверхности. М. 2010. Т. XVIII. №3. С. 22-26.
 47. Кочергин С.М. Текстура электроосажденных металлов. М.: Metallurgizdat. 1960. 127 с.
 48. Шептичка Б. Влияние органических соединений на электрокристаллизацию никеля // Электрохимия. 2001. Т. 37. №7. С. 805-810.
 49. Рачинскас В.С., Матулис Ю.Ю. О некоторых условиях образования коллоидов в прикатодном слое при электроосаждении цинка из сернокислых растворов / Труды АН Литовской ССР. Серия Б. 1960. Т.2(22). С. 125-132.
 50. Кичас П.В., Матулис Ю.Ю. К вопросу образования коллоидов в прикатодном слое при электролизе растворов сернокислого никеля, содержащих некоторые добавки / Труды АН Литовской ССР. Серия Б. 1962. Т.1(27). С. 111-126.

51. Матулис Ю. Ю. Успехи гальванотехники // Журнал всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. 1971. Т.16. №6. С. 650-657.
52. Матулис Ю. Ю. К вопросу теории образования блестящих гальванопокрытий / Труды АН Литовской ССР. 1972. Сер. Б. Т.2 (69). С.17-27.
53. Овчинникова Т.М., Балашевская А.Ф., Ротинян А.Л. О величинах рН в прикатодном слое при осаждении блестящих никелевых осадков / Теория и практика блестящих покрытий. Вильнюс. 1963. С. 59.
54. Гольдекине О.К. К вопросу снижения активности некоторых блескообразователей в процессе электроосаждения никеля и цинка / Теория и практика блестящих покрытий. Вильнюс. 1963. С. 65.
55. Жеймите О.С., Бодневас А.И., Матулис Ю.Ю. Разложение некоторых ароматических сульфосоединений и включение серы и углерода в электроосадки никеля / Труды АН Литовской ССР. 1968. Сер. Б. Т.4 (55). С.49-56.
56. Пауликайте–Скаржинскене З.П., Валентелес Л.Ю., Матулис Ю.Ю. Расходование некоторых ароматических дисульфодисульфидов в кислом электролите меднения / Труды АН Литовской ССР. 1974. Сер. Б. Т.1 (80). С.47-53.
57. Жеймите О.С., Бодневас А.И., Матулис Ю.Ю. Действие добавок ацетиленового ряда при электроосаждении Ni // Катодное поведение натриевой соли пропин-3-сульфокислоты-1 и сульфометила натрия пропаргилового эфира п-аминофенола / Труды АН Литовской ССР. 1974. Сер. Б. Т.5 (84). С.69-74.
58. Жеймите О.С., Бодневас А.И., Матулис Ю.Ю. Действие добавок ацетиленового ряда при электроосаждении Ni // Катодное поведение некоторых производных 2-бутиндиола-1,4 в зависимости от строения их молекул / Труды АН Литовской ССР. 1975. Сер. Б. Т.2 (87). С.41-47.
59. Вягис Ю.К., Бодневас А.Н., Матулис Ю.Ю. О кинетике катодного

- разложения тиомочевины при электроосаждении кобальта // Защита металлов. 1966. Т. 2. №4. С. 471-476.
60. Валентелис Л.Ю., Камунтавичене И.Ю., Матулис Ю.Ю. О взаимосвязи потенциала катода и степени заполнения его поверхности адсорбированной добавкой и блеска гальванопокрытий Cu / Труды АН Литовской ССР. 1970. Сер. Б. Т.4 (63). С. 129-137.
61. Нечаев Е.А., Соловьев Г.С., Кудрявцев Н.Т. Поведение тиомочевины в цианистых электролитах серебрения // Электрохимия. 1970. Т. 6. №4. С. 496-499.
62. Медведев Г.И., Соловьев Г.С., Корбанюк М.С. О связи блеска со степенью заполнения поверхности в сернокислых электролитах оловянирования // Журнал прикладной химии. 1982. Т. 52. №3. С. 691-693.
63. Медведев Г.И., Макрушин Н.А., Хамуньела В. Электроосаждение блестящих цинковых покрытий из сульфатного электролита // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. Вып. 8. С. 1276-1281.
64. Кайкарис В.А., Пиворюнайте И.Ю. К вопросу о механизме образования блестящих серебряных покрытий в цианистых электролитах серебрения / Теория и практика блестящих гальванопокрытий. Вильнюс. 1963. С. 307.
65. Костин Н.А., Кривцов А.К., Абдилин В.С., Заблудовский В.А. О механизме блескообразования никелевых покрытий при импульсном электролизе // Электрохимия. 1982. Т. 18. Вып. 2. С. 210-213.
66. Медведев Г.И., Соловьев Г.С., Пичушкина Л.А. О влиянии анионов на катодное выделение олова из сернокислого электролита в присутствии органических веществ // Журнал прикладной химии. 1976. №3. С. 674-675.
67. Попов А.Н. Логические исследования блескообразующих композиций // Защита металлов. 1993. Т. 29. №5. С. 772-781.
68. Медведев Г.И. Электрохимическое получение блестящих осадков

- цинка, олова и его сплавов из сульфатных электролитов с органическими добавками: дис. ... докт. хим. наук. М., 2004. 400 с.
69. Кругликов С.С. Выравнивающая способность электролитов и микрогеометрические характеристики поверхности электроосажденных металлов // Электрохимия. 2001. Т. 37. №7. С. 776-779.
 70. Кругликов С.С., Воробьева Г.Ф., Кудрявцев Н.Т. О механизме действия выравнивающих добавок // Теория и практика блестящих гальванопокрытий. Вильнюс. 1963. С. 39-48.
 71. Кругликов С.С. Исследование выравнивания микропрофиля поверхности при электроосаждении металлов: дис. ... докт. хим. наук. М., 1970. – 346 с.
 72. Справочник по пайке / Под Ред. С.Н. Лоцманова, И.Е. Петрунина, И.Е. Фролова. М.: Машиностроение, 1975. 407 с.
 73. Материалы для полупроводниковых приборов / Под ред. М. Терпстра. М.: Металлургия, 1991. 128 с.
 74. Хмыль А.А., Ланин В.Л., Емельянов В.А. Сравнительная эффективность гальванических покрытий корпусов интегральных схем и микросборок. Минск: БелНИИТИ, 1983. 47 с.
 75. Abd El-Rehim S.S., Awad A., El-Sayed A. Electroplating of indium and indium-tin alloys from alkaline baths. // Hung. J. Ind. Chem. 1988. V. 16. №4. P. 419-426.
 76. Педан К.С., Решетникова Н.Ф. Электроосаждение сплава олово-индий // Гальванотехника и обработка поверхности. 1994. Т. 3. №5-6. С. 55-57.
 77. Японский патент №26451. Электролит для осаждения покрытия сплавом олово-индий.
 78. Зайцев Ю.В., Титов П.С. Тартратные электролиты для получения свинцовых и индиевых покрытий // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1962. Т. 5. №5. С. 852-853.
 79. Шукене В.Л. Исследование процесса электроосаждения индия из щелочных тартратных электролитов: Автореф. канд. дис. Вильнюс:

1975. С. 20.
80. Перелыгин Ю.П. // Электроосаждение сплава олово-индий // Защита металлов. 1992. Т.28. №5. С. 866.
 81. Могилев В.М., Фаличева А.И. Электроосаждение сплава индий-олово // Защита металлов. 1974. Т. 10. №2. С. 192-194.
 82. Фаличева А.И., Шаталова В.И., Спиридонов Б.А., Сенцова А.П. Исследование условий совместного электроосаждения индия и олова из перхлоратных электролитов / Сб. трудов кафедр физической и общей химии Воронежского политехнического института. Физическая химия неорганических пленок и покрытий: Воронеж. 1973. С. 85-87.
 83. Indira K.S., Udupa H.V. Quaternary ammonium compounds as addition agents. Part I. Alloy deposition // Metall finishing. 1973.V.71. №6 P. 52-57.
 84. Электролит для покрытий из сплава олово-индий. А.с. 865997. СССР. Оpubл. В БИ 1981. №35.
 85. Голубчик Е.М. Нанесение сплава индий-олово на магний, алюминий и их сплавы // Защита металлов. 1984. Т.10. №2. С. 286-289.
 86. Хаяк В.Г., Яценко С.П., Постовалов В.Г., Скачков М.П. Выделение сплавов индий-олово в твердом и жидком состояниях из глицеринового электролита // Расплавы. 1989. №1. С. 109-111.
 87. Раджюненс Б.С., Юктонис С.Э., Скоминас В.Ю. Влияние некоторых органических добавок на электроосаждение олово-индий // Гальванитехника и обработка поверхности. 1996. Т. IV. №2. С. 5-9.
 88. Зорькина О.В., Перелыгин Ю.П. Электроосаждение сплава олово-индий из сульфатного электролита / Материалы Всероссийской конференции «Прогрессивная технология и вопросы экологии в гальванотехнике и производстве печатных плат». Пенза. ДНТП. 2000. С. 48-49.
 89. Бусев А.И. Аналитическая химия индия. М.: АН СССР, 1958. 243 С.
 90. Котик Ф.И. Ускоренный контроль электролитов, растворов и расплавов. М.: Машиностроение. 1978. 192 с.

91. Вячеславов П.М. Новые электрохимические покрытия. Л.: Лениздат. 1972. 64 с.
92. Кудрявцев Н. Т. Основные закономерности электролитических процессов получения металлов и сплавов. М.: Издательство МХТИ, 1973. 124 с.
93. Практикум по прикладной электрохимии: Учеб. Пособие для ВУЗов / Н.Г. Бахчисарайцыян, Ю.В. Борисоглебский, Г.К. Буркат и др. Под ред. В.Н. Варапаева, В.Н. Кудрявцева. 3-е изд. Перераб. Л.: Химия. 1990. 304 с.
94. Начинов Г. Н., Кудрявцев Н. Г., Ежов Е. И. Определение рассеивающей способности электролитов в щелевой ячейке с разборным катодом // Журнал прикладной химии. 1975. Т. 51. №7. С. 1653 - 1656.
95. Помогаев В. М., Кругликов С. С., Начинов Г. Н. О соотношении между различными критериями рассеивающей способности электролитов // Электрохимия. 1984. Т. 20. №11. С. 1547 - 1550.
96. Вячеславов П. М., Шмелёва Н. М. Методы испытаний электролитических покрытий / Библиотека гальванотехника. Выпуск 9. Л.: Машиностроение, 1977. 88 с.
97. Круглова Е. Г., Вячеславов П. М. Контроль гальванических ванн и покрытий. М.: Машгиз. 1958. 108 с.
98. Index to the X-ray powder data file / American society for testing and materials. Philadelphia. 1972. 633 p.
99. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 864 с.
100. Дяткина С. А., Дамаскин Б. Б., Кольцова Т. Н., Космодамианская Л. В. Электрокапиллярные явления на ртутном капающем электроде в водных растворах $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SnSO}_4$. // Электрохимия. 1985. Т. 21 №3. С. 319-323.
101. Казанбаев Л.А. и др. Индий. Технология получения / Л.А. Казанбаев, П.А. Козлов, В.Л. Кубасев, В.Ф. Травкин. М.: Издательский дом «Руда

- и металлы». 2004. 168 С.
102. Disher A. Some properties of Tin-II Sulfate Solutions and Their Role in Electrodeposition of Tin. II. Solutions with Tin-II Sulfate and Sulfuric Acid Present // J. Electrochem. Soc. 1953. V. 100. P. 480-486.
 103. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. Том 3. М.: Наука. 1976. 814 с.
 104. Фурсова Н.Ю. Электроосаждение сплава Sn-Sb из сульфатных электролитов с органическими добавками: дис. ... канд. хим. наук. М., 2000. 146 с.
 105. Медведев Г.И., Кругликов С.С., Фурсова Н.Ю. Микрораспределение при электроосаждении сплава олово-сурьма из сульфатных электролитов с органическими добавками // Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74. № 11. С. 1703-1766.
 106. Жендарева О.Г., Мухина З.С. Анализ гальванических ванн. М.: Химия. 1970. 280 с.
 107. Виноградов С.С. Организация гальванического производства. Оборудование, расчёт производства, нормирование / Под ред. проф. В.Н. Кудрявцева. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: «Глобус», 2005. 240 с.