

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНІ ПОКРИТТЯ СПЛАВАМИ НА ОСНОВІ ОЛОВА

А.О. МОСКАЛЕНКО^{1*}, В.М. АРТЕМЕНКО², А.А. МАЙЗЕЛИС³

¹ магістрант кафедри технічної електрохімії, НТУ «ХПІ», Харків, УКРАЇНА

² доцент кафедри технічної електрохімії, канд. техн. наук, НТУ «ХПІ», Харків, УКРАЇНА

³ старший науковий співробітник кафедри технічної електрохімії, канд. техн. наук, НТУ «ХПІ», Харків, УКРАЇНА

* email: a.maizelis@gmail.com

На даний час в електронній промисловості широке застосування знаходять функціональні покриття оловом та його сплавами. Технічне значення олова визначається його високою хімічною стійкістю, пластичністю, здатністю до пайки. Але, окрім цінних властивостей, у олова є певні недоліки, які в багатьох випадках перешкоджають застосуванню олов'яних покриттів. До таких недоліків в першу чергу відноситься самовільний перехід білого β -олова (решітка тетрагональна, об'ємноцентрована) в сіре α -олово (решітка алмазного типу). Алотропічний перехід супроводжується перетворюванням компактного металу в сірий порошок. З цієї ж причини в електролітичних покриттях оловом відбуваються структурні зміни, що призводять до аномального зростання окремих кристалів з утворенням так званих «вусів» або «віскерів», що є абсолютно неприпустимим для електронних приладів через небезпеку коротких замикань. Запобігання переходу білого олова в сіре досягається легуванням олова іншими металами, тобто осадженням електролітичних сплавів олова [1].

Одним з перспективних сплавів олова є його сплав з цинком. Покриття сплавом Sn-Zn поєднують в собі функціональні і захисні властивості обох металів. На заміну срібла та олова для пайки використовують сплави Sn-Zn з вмістом цинку на рівні 8 – 9%; такі сплави зберігають здатність до пайки більш тривалий час, ніж олов'яні. При вмісті цинку 20 – 30 % забезпечують анодний характер захисту сталевій основі. Завдяки олову виявляють більш високу корозійну стійкість як у промисловій атмосфері, так і в умовах морського і вологого тропічного клімату і можуть замінити кадмієві покриття. Останнім часом покриття сплавом олово-цинк все ширше застосовують в електронній техніці з метою економії дорогоцінних металів таких, як срібло.

Отримати покриття сплавом Sn-Zn з простих електролітів не представляється можливим через велику різницю стандартних потенціалів (620 мВ). Тому осадження сплаву ведуть з комплексних електролітів. Класичним прикладом є лужно-ціанідний електроліт, в якому більш позитивний метал – олово знаходиться у вигляді дуже міцних гідроксокомплексів $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ ($K_{\text{H}} = 10^{-63}$), а більш негативний метал – цинк зв'язаний в ціанідні комплекси $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ ($K_{\text{H}} = 10^{-19}$), які за міцністю

поступаються лужним комплексам олова. Це дозволяє зблизити рівноважні потенціали олова і цинку і отримати досить широку область спільних потенціалів під струмом обох металів. Даний електроліт характеризується високими технологічними характеристиками, дозволяє регулювати склад сплаву зміненням концентрацій комплексоутворювачів і лігандів. Як недоліки електроліту необхідно відзначити його надзвичайну токсичність, низькі виходи за струмом, необхідність підігріву до високих температур, формування на аноді транспасивної плівки. Все це викликає певні технологічні труднощі. Крім того, з лужних ціаністих електролітів неможливо осаджувати покриття з вмістом більше 50 %, яке є економічно ефективним анодним покриттям на деталях зі сталі.

Серед електролітів на заміну ціанідним розроблено ряд комплексних електролітів [2] як кислих, так і лужних. Запропоновані цитратні, сульфатно-глюконатні, сульфатно-тарtratні, пірофосфатні. У запропонованому кислому глюконатно-цитратному електроліті [3] для осадження покриттів з низьким вмістом олова можливість сплавоутвоєння пов'язують з тим, що олово утворює значно більш стійкі комплексні сполуки з глюконат- та цитрат-іонами, ніж цинк. Однак, електроліт потребує введення добавок для отримання компактних покриттів. Крім того, через низький вміст олова у сплаві, авторами рекомендується формування пасивної хроматної плівки на його поверхні. Це дозволяє отримати покриття з більш високими захисними властивостями у порівнянні з цинковим покриттям з аналогічною пасивацією.

Враховуючи наведене вище, нами пропонується використання полілігандних систем, в яких один ліганд – основний – є спільним для обох металів, а другий ліганд утворює комплекси тільки з одним із металів. Змішані комплекси можуть бути більш або менш міцними, ніж комплексні сполуки з основним лігандом, що дозволяє зменшити різницю рівноважних потенціалів.

Окрім цього, суттєву роль відіграє механізм відновлення металів. Як правило, при розряді змішаного комплексу стадії розряду передують стадія його дисоціації, яка може бути уповільненою і збільшувати перенапругу відновлення, що важливо для більш позитивного металу, якщо він знаходиться у змішаному комплексі. Якщо у змішаному комплексі знаходиться більш негативний метал, а при дисоціації комплексу утворюється електрохімічно-активна частинка, яка розряджається на катоді з меншими забрудненнями, то це також сприяє зближенню потенціалів металів під струмом і утворенню сплаву стабільного складу.

Список літератури:

1. Якименко, Г.Я. Гальванічні покриття. Аспекти вибору, функціональні властивості і технологія одержання: навч. Посібник / Г.Я. Якименко, В.М. Артеменко. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2009. – 148 с.
2. Tin–zinc alloy electrodeposition from aqueous citrate baths / [H. Kazimierzak, P. Ozga, A. Jalowiec, R. Kowalik] // Surface and Coatings Technology. – 2014. – V. 240. – P. 311 – 319.
3. Vitkova, St. Electrodeposition of low tin content zinc-tin alloys / St. Vitkova, V. Ivanova, G. Raichevsky // Surface and Coatings Technology. – 1996. – Т. 82. – №. 3. – С. 226-231.