

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 669.245:[546.74+546.811]/.243.82

КУДАКО

Антон Александрович

**ОСАЖДЕНИЕ ИЗ РАСТВОРОВ, СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
ПОКРЫТИЙ И ПОРОШКОВ ИЗ СПЛАВОВ НИКЕЛЯ С ОЛОВОМ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Минск, 2022

Работа выполнена в Белорусском государственном университете и
в Учреждении Белорусского государственного университета
«Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»

Научный руководитель – **Воробьева Татьяна Николаевна**,
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры неорганической химии
химического факультета
Белорусского государственного университета

Официальные оппоненты: **Мурашкевич Анна Николаевна**,
доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры химии, технологии
электрохимических производств и
материалов электронной техники
Учреждения образования «Белорусский
государственный технологический университет»

Егоров Владимир Владимирович,
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры аналитической химии
химического факультета
Белорусского государственного университета

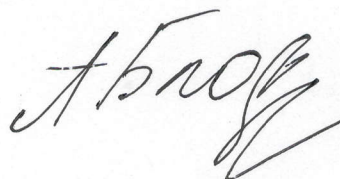
Оппонирующая организация – Государственное научное учреждение
«Институт общей и неорганической химии
Национальной академии наук Беларуси»

Защита состоится «15» ноября 2022 г. в 12.00 на заседании совета по защите
диссертаций Д 02.01.09 при Белорусском государственном университете
по адресу: 220030, г. Минск, ул. Ленинградская, 8 (юридический факультет),
ауд. 407. Телефон ученого секретаря +375-17-209-55-58, e-mail: blokhin@bsu.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского
государственного университета.

Автореферат разослан « » октября 2022 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций,
доктор химических наук, профессор



А.В. Блохин

КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Ni–Sn с содержанием никеля (35 ± 5) масс.% на основе интерметаллических соединений (Ni_3Sn_2 , Ni_3Sn_4) обладают высокой коррозионной и термической устойчивостью, твердостью, износостойкостью, довольно большой тепло- и электропроводностью. Покрытия из этих сплавов наносят для защиты изделий из меди и стали от коррозии, изготовления электроконтактов и финишных покрытий печатных плат, обеспечения способности к пайке. О практическом использовании порошков Ni–Sn имеется мало сведений, однако в ряде публикаций показана перспективность применения таких порошков для изготовления изделий конструкционного назначения методами порошковой металлургии, катализаторов, электродных материалов и высокотемпературных припоев.

Традиционно покрытия сплавом Ni–Sn осаждают электрохимическим путем из водных растворов солей металлов, однако при этом приходится решать ряд проблем. Например, водные электролиты нестабильны из-за гидролиза и окисления соединений Sn(II). В сплаве трудно регулировать долю олова, которое доминирует, поскольку его электродный потенциал больше, чем у никеля. С целью снижения доли олова в сплаве в состав электролитов вводят лиганды, чтобы связать ионы этого металла в прочные комплексы, однако подобрать лиганды сложно, поскольку комплексообразование характерно и для ионов Ni(II). Никель-оловянные покрытия склонны к растрескиванию и отслаиванию из-за высоких внутренних напряжений, причины возникновения которых до сих пор не выяснены. Возможным путем устранения указанных проблем может стать использование неводных растворов, однако в научной и технической литературе трудно найти информацию об электроосаждении покрытий Ni–Sn из таких электролитов.

Использование порошковых сплавов Ni–Sn для практических приложений сдерживается отсутствием простых, дешевых и хорошо воспроизводимых методов их производства. Существующие металлургические способы получения слитков сплавов с их последующим диспергированием, высокотемпературные процессы разложения или восстановления соединений металлов являются материало- и энергозатратными. Более того, крайне трудно управлять соотношением металлов в порошковом продукте, его фазовым составом, структурой и, следовательно, свойствами. Перспективным, простым и низкотемпературным способом получения порошков сплавов может стать контактное вытеснение ионов металлов из растворов. Этот процесс нашел применение в гидрометаллургии многих металлов, а также в получении покрытий из металлов и сплавов. В то же время получение порошков сплава Ni–Sn методом контактного вытеснения до сих пор не изучено.

Данная работа посвящена исследованию процессов электрохимического и контактного осаждения из растворов сплава Ni–Sn в виде покрытий и порошков и выявлению факторов, определяющих соотношение металлов в получаемых продуктах, их фазовый состав, микроструктуру, ряд структурно-чувствительных свойств, таких как коррозионная устойчивость, внутренние напряжения, способность к пайке, фазовые превращения при прогреве и др. Предполагалось, что результаты исследования позволят определить пути управления стабильностью используемых электролитов, составом и свойствами никель-оловянных покрытий и порошков, наметить новые пути их применения.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами.

Исследования по тематике данной диссертационной работы проводились в 2017–2021 гг. на кафедре неорганической химии Белорусского государственного университета (БГУ) и в Учреждении БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (НИИ ФХП БГУ). Отдельные этапы работы выполнялись в рамках следующих государственных программ научных исследований (ГПНИ) и исследовательских проектов:

– договор НИИ ФХП БГУ с ОАО «Электромодуль» (г. Молодечно) № 05/76-82/16 на выполнение научно-исследовательской работы (НИР) «Разработка способа химического осаждения из растворов пленок никеля на кремниевые пластины без использования драгоценных металлов для активации поверхности» (2016–2017 гг., № гос. рег. 20163491);

– ГПНИ «Механика, металлургия, диагностика в машиностроении», подпрограмма «Гальванотехника», задание 4.1.10 «Электрохимическое осаждение защитных и паяемых покрытий из бинарных и тройных сплавов на основе олова с регулируемым составом, микроструктурой и свойствами» (2016–2018 гг., № гос. рег. 20161382);

– грант Министерства образования Республики Беларусь на выполнение НИР «Получение порошковых сплавов медь–олово и никель–олово с использованием реакций контактного вытеснения» (2018 г., № гос. рег. 20180591);

– договор НИИ ФХП БГУ с Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований № X18M-060 на выполнение НИР «Сплавообразование при электрохимическом осаждении олова совместно с медью, серебром, никелем и висмутом из водных и неводных электролитов» (2018–2020 гг., № гос. рег. 20181583);

– ГПНИ «Механика, металлургия, диагностика в машиностроении», подпрограмма «Гальванотехника», задание 4.1.22 «Контактное и электрохимическое осаждение из растворов порошков меди, никеля и сплавов на их основе» (2019–2020 гг., № гос. рег. 20190700);

– грант Министерства образования Республики Беларусь на выполнение НИР «Извлечение меди и никеля из отработанных электролитов методом контактного вытеснения» (2020 г., № гос. рег. 20200569).

Тема диссертационной работы соответствует приоритетным направлениям научных исследований Республики Беларусь на 2016–2020 годы (п. 2 «Химический синтез и продукты», п. 8 «Многофункциональные материалы и технологии») согласно постановлению Совета Министров Республики Беларусь от 12.03.2015 № 190, а также приоритетным направлениям научной, научно-технической и инновационной деятельности Республики Беларусь на 2021–2025 годы (п. 2. «Биологические, медицинские, фармацевтические и химические технологии и производства: химические технологии и производства, тонкий химический синтез»), утвержденным Указом Президента Республики Беларусь от 07.05.2020 № 156.

Цель и задачи исследования. *Цель работы* – разработать методы осаждения из растворов сплава Ni–Sn в виде покрытий и порошков с контролируемым элементным, фазовым составом и структурой на основе изучения окислительно-

восстановительных процессов, гидролиза и комплексообразования с участием ионов Sn(II) и Ni(II), структурно-фазовых превращений в получаемых продуктах; определить влияние состава и микроструктуры покрытий и порошков на их свойства (коррозионная устойчивость, внутренние напряжения (ВН), способность к пайке, фазовые превращения при прогреве).

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие *задачи научного и прикладного характера*:

- изучить влияние состава водных и неводных электролитов, а также условий совместного электрохимического восстановления ионов никеля(II) и олова(II) на скорость осаждения покрытий из сплава Ni–Sn, выход по току (ВТ), стабильность растворов по отношению к гидролизу и окислению соединений Sn(II), соотношение металлов в сплаве, фазовый состав и микроструктуру покрытий;

- предложить модифицированный состав водного электролита и разработать стабильный неводный электролит для осаждения плотных мелкозернистых покрытий Ni–Sn на основе интерметаллидов с минимальными ВН без снижения скорости роста и ВТ;

- изучить процессы окисления-восстановления в объеме растворов и на границе раздела твердой и жидкой фаз, гидролиза и комплексообразования с участием ионов Sn(II) и Ni(II) в объеме растворов;

- выявить особенности состава и микроструктуры покрытий Ni–Sn, характеризующихся минимальными ВН, способностью к пайке, сохраняющейся длительное время, и высокой коррозионной устойчивостью;

- разработать методы безэлектролитного осаждения из растворов порошкового сплава на основе интерметаллических соединений никеля и олова с контролируемым соотношением металлов, а также выявить факторы, определяющие элементный, фазовый состав, микроструктуру получаемых порошков и влияющие на полноту извлечения ионов никеля из раствора;

- выявить особенности состава и микроструктуры порошковых сплавов, получаемых последовательным или совместным восстановлением ионов Ni(II) и Sn(II) порошком цинка, определяющие возможные области их практического использования.

Объекты исследования – растворы для электрохимического и контактного осаждения покрытий и порошков из сплава Ni–Sn; твердофазные продукты, получаемые восстановлением ионов Ni(II) и Sn(II) из растворов.

Предмет исследования – процессы получения покрытий и порошков из сплавов никеля с оловом с использованием электрохимического и контактного восстановления ионов никеля(II) и олова(II) из водных и неводных растворов, а также факторы, определяющие фазовый состав, микроструктуру синтезируемых сплавов и их структурно-чувствительные физико-химические свойства.

Научная новизна полученных результатов

Экспериментальным путем выявлены причины преимуществ разработанного этиленгликолевого (ЭГ) электролита для осаждения сплава Ni–Sn с доминирующей кристаллической фазой интерметаллида Ni₃Sn₂ по сравнению с традиционными водными растворами, которые заключаются: а) в подавлении гидролиза соединений оло-

ва(II) в объеме электролита при хранении и в прикатодной области при электроосаждении сплава в результате замены воды на этиленгликоль, содержащий около 9 масс.% воды, необходимой для регулирования вязкости и электропроводности электролита; б) в связывании ионов олова(II) в смешанные цитратно-этиленгликолевые комплексные соединения предполагаемого состава $\text{Sn(EG)(H}_2\text{Cit)}_2$, что позволило предотвратить окисление Sn(II) в объеме электролита и увеличить долю никеля в сплаве; в) в совместном восстановлении Ni(II) и Sn(II) с эффектом деполяризации, обусловленным сплавообразованием, который более ярко выражен для никеля.

Определено, что основными причинами ВН в покрытиях Ni–Sn являются изменение их структуры по мере осаждения (рост размеров зерен, появление надструктур из агрегатов зерен), а также отклонение от стехиометрии состава интерметаллида Ni_3Sn_2 . Выяснение этих причин позволило, во-первых, целенаправленно модифицировать состав традиционного водного хлоридно-фторидного (ХФ) электролита путем замены комплексообразующей добавки фторида аммония на фторид натрия, снижения концентрации компонентов и подбора их соотношения, а во-вторых, обосновать необходимость жесткого контроля состава электролита в процессе роста покрытий. Поскольку в водных электролитах из-за восстановления ионов водорода на катоде такой контроль трудно осуществить, проблему снижения ВН удалось решить путем осаждения покрытий из неводного цитратно-этиленгликолевого электролита. Показано, что покрытия на основе интерметаллических соединений олова и никеля с малыми ВН обладают высокой адгезией. Такое сочетание свойств оказалось необходимым для их осаждения на неметаллические подложки с гладкой поверхностью (пластины монокристаллического кремния, полиимидную пленку, керамику из оксида или нитрида алюминия с тонким никелевым подслоем) в отсутствие отслаивания и растрескивания в процессах пайки и жесткой механической обработки изделий.

Методом ИК-спектроскопии впервые установлено, что при растворении в ЭГ кристаллогидрата хлорида олова(II) и лимонной кислоты образуются смешанные комплексные соединения Sn(II) с дигидроцитрат-ионами и молекулами ЭГ предполагаемого состава $\text{Sn(EG)(H}_2\text{Cit)}_2$. Именно благодаря связыванию Sn(II) в эти комплексы и, судя по литературным данным, их большей устойчивости по сравнению с аналогичными комплексами никеля создаются благоприятные термодинамические условия снижения доли этого металла в сплаве, образующемся при совместном электрохимическом восстановлении никеля(II) и олова(II) из ЭГ электролита. В результате олово не выделяется в виде индивидуальной фазы, происходит электрокристаллизация интерметаллидов.

Показана возможность и найдены конкретные условия иодатометрического количественного определения Sn(II) и Sn(IV) при их совместном присутствии в ХФ водных и ЭГ растворах, содержащих ионы Ni(II), фторид-ионы, поверхностно-активное вещество ОС-20 и лимонную кислоту. Это позволило определять убыль концентрации ионов олова(II) при электрохимическом осаждении покрытий, а также получать количественную информацию о процессах окисления Sn(II) в объеме растворов, гидролиза соединений олова и предлагать методы подавления этих нежелательных процессов. Определено, что такими методами являются не только строгий контроль

pH в процессе эксплуатации ХФ электролита, но и подбор концентрации его компонентов, замена воды на ЭГ, введение в электролит добавки лимонной кислоты.

Впервые определены условия проведения процессов последовательного и совместного контактного восстановления из растворов ионов никеля(II) и олова(II) порошком цинка с формированием сплавов, включающих кристаллические фазы цинка, наноструктурированного никеля, β -Sn и интерметаллидов $NiZn_3$, Ni_3Sn_4 и $Ni_{3+x}Sn_4Zn$. Новым является тот факт, что малоизвестный тройной интерметаллид нестехиометрического состава $Ni_{3+x}Sn_4Zn$ можно получить из раствора вытеснением цинком ионов Ni(II) и Sn(II) при их совместном присутствии, а не сплавлением индивидуальных металлов.

Выявлено, что образующийся при восстановлении цинком ионов Ni(II) наноструктурированный никель проявляет не свойственную кристаллическому никелю активность в восстановлении ионов Sn(II) из раствора с формированием интерметаллида Ni_3Sn_4 .

Основные положения диссертации, выносимые на защиту

1. Совокупность экспериментальных результатов, демонстрирующих влияние состава водных и неводных электролитов, а также условий совместного электрохимического восстановления ионов никеля(II) и олова(II) на скорость осаждения покрытий из сплава Ni–Sn, выход металлов по току, соотношение металлов в сплаве, фазовый состав и морфологию покрытий.

2. Составы модифицированного промышленного водного хлоридно-фторидного электролита и разработанного нового этиленгликолевого электролита, которые обеспечивают осаждение плотных мелкозернистых покрытий Ni–Sn, включающих 60–70 масс.% олова с доминированием кристаллической фазы интерметаллида Ni_3Sn_2 , при скорости роста 9–20 мкм·ч⁻¹ и выходе сплава по току 89–96%.

3. Экспериментальные данные о физико-химических процессах в объеме растворов и на границе раздела твердой и жидкой фаз, таких как накопление продуктов гидролиза и окисления соединений олова(II) в объеме электролитов, эффект деполяризации при катодном восстановлении ионов Sn(II) и Ni(II), связывание этих ионов в смешанные комплексные соединения с молекулами этиленгликоля и дигидроцитрат-ионами, образование интерметаллических соединений при электрохимическом осаждении покрытий.

4. Экспериментально выявленные зависимости внутренних напряжений в покрытиях, их способности к пайке и высокой коррозионной устойчивости от микроструктуры покрытий и ее изменения в процессе их роста, от наличия в них интерметаллида Ni_3Sn_2 и степени отклонения его состава от стехиометрического.

5. Методы последовательного или совместного контактного восстановления из растворов ионов Ni(II) и Sn(II) порошком цинка, обеспечивающие синтез порошков Ni–Zn и Ni–Sn–Zn с варьруемым в широких пределах (20–65 ат.%) соотношением металлов, наличием в их составе кристаллических фаз цинка, β -Sn, наноструктурированного никеля и интерметаллидов $NiZn_3$, Ni_3Sn_4 , $Ni_{3+x}Sn_4Zn$, зерна которых имеют строение типа ядро – рыхлая оболочка, состоящая из пластинчатых, игольчатых или сферических частиц.

6. Экспериментально обоснованные предложения о практическом использовании

порошков, синтезируемых контактным восстановлением ионов Ni(II) и/или Sn(II) из растворов, в процессах пайки и в качестве наполнителей металл-полимерных токопроводящих композитов, а также о применении процесса контактного вытеснения ионов Ni(II) цинком для извлечения до 90% никеля из отработанных растворов никелирования.

Личный вклад соискателя. Лично соискателем разработаны составы использованных для получения пленок и порошков растворов, методики получения покрытий и порошков, осуществлен их синтез, изучены элементный и фазовый состав, структура и свойства, обработаны и описаны экспериментальные результаты. Планирование исследований, анализ и обобщение полученных результатов, подготовка и написание научных публикаций осуществлялись совместно с научным руководителем профессором Т.Н. Воробьевой. Вклад других сотрудников состоял в проведении совместных спектроскопических (к.х.н. Д.А. Котиков, С.С. Перевозников), рентгенографических (к.х.н. Л.С. Ивашкевич, Г.К. Тучковский), электронно-микроскопических (К.В. Скроцкая) и кондуктометрических измерений (к.х.н. А.А. Савицкий), а также экспериментов по изготовлению токопроводящих композиционных покрытий и измерению их удельного электросопротивления (А.В. Кобец). Соавторы работ, представленных в списке публикаций соискателя, участвовали в проведении отдельных химических экспериментов.

Апробация результатов диссертации. Результаты исследований были представлены на следующих международных и республиканских конференциях и семинарах: Республиканская научно-практическая конференция по химии и химическому образованию «Менделеевские чтения» (Брест, 2017, 2020); 74-ая Научная конференция студентов и аспирантов Белорусского государственного университета (Минск, 2017); XVIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2017); Международная конференция по химии и химическому образованию «Свиридовские чтения» (Минск, 2018, 2021); Международная научно-техническая конференция «Современные электрохимические технологии и оборудование – 2019» (Минск, 2019); V International Scientific Conference «Materials Science. Non-Equilibrium Phase Transformations» (Варна, Болгария, 2019); Belarusian-Indian seminar «Nanomaterials and Advanced Materials» (Минск, 2019); VIII Всероссийская конференция «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Чебоксары, 2020); 14-ая Международная научно-техническая конференция, посвященная 60-летию порошковой металлургии Беларуси «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка» (Минск, 2020); XXXI Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященная 90-летию со дня рождения профессора В.М. Жуковского «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2021); IX Всероссийская конференция с международным участием, посвященная 100-летию со дня рождения Я.А. Угая «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (ФАГРАН-2021) (Воронеж, 2021).

Опубликованность результатов диссертации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 21 научной работе, в том числе в 7 статьях в науч-

ных рецензируемых журналах, соответствующих п. 18 «Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь», общим объемом 6,6 авторских листа, 1 статье в научно-техническом журнале, 1 главе книги, 9 статьях в сборниках материалов конференций и семинаров, 3 тезисах докладов. Получен 1 евразийский патент.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из перечня сокращений и условных обозначений, введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, библиографического списка и приложения. Полный объем диссертации составляет 196 стр., в том числе 1 приложение на 8 стр., 16 таблиц на 7 стр., 47 рисунков на 21 стр. Библиографический список включает 369 используемых литературных источников на 29 стр. и 22 публикации соискателя на 4 стр.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** приведен аналитический обзор имеющейся информации о влиянии условий синтеза покрытий и порошков сплавов с использованием процессов электрохимического осаждения и контактного вытеснения (КВ) из растворов на их элементный и фазовый состав, структуру и свойства.

Анализ литературных данных показал, что несмотря на широкое использование водных растворов (хлоридно-фторидных или дифосфатных) для электроосаждения покрытий Ni–Sn существует ряд проблем, решение которых имеет не только научное, но и практическое значение. Используемые водные электролиты быстро выходят из строя в основном из-за гидролиза и особенно окисления соединений олова(II). По причине преимущественного восстановления на катоде олова снижается доля интерметаллидов (Ni_3Sn_2 , Ni_3Sn_4) в сплаве и, как следствие, коррозионная устойчивость, уменьшается при хранении покрытий их способность к пайке. В то же время доминирование фаз интерметаллидов обуславливает высокие ВН в покрытиях, что приводит к их растрескиванию и отслаиванию от подложек. В результате ограничены области применения покрытий. Частично указанные проблемы решают введением в растворы добавок поверхностно-активных и других органических веществ, что удорожает электролиты и затрудняет корректировку их состава. Исходя из найденной информации о неводных растворах для электроосаждения покрытий металлами и сплавами, их достоинствах и недостатках, для решения указанных выше проблем целесообразным представляется электроосаждение сплавов из гликолевых электролитов, однако сведений о получении покрытий Ni–Sn из таких растворов не удалось найти.

В литературе отсутствует информация о получении порошков сплава Ni–Sn методом КВ, хотя этот метод синтеза прост и дешев, в качестве восстановителей можно использовать отходы металлургической промышленности (порошки, пыль, стружки металлов). Источником солей металлов могут быть отработанные электролиты. Анализ литературных источников позволил установить принципиальную возможность сплавообразования при КВ, выделить факторы, влияющие на скорость процесса, состав и структуру образующихся продуктов, и наметить направления экспериментальных исследований в данной работе.

Во **второй главе** приведены и обоснованы составы водных ХФ электролитов

(№ 1–4) и неизвестных ранее неводных ЭГ (№ 5–7) электролитов (таблица 1), использованных для электроосаждения покрытий Ni–Sn, а также условия проведения процессов: режим постоянного тока плотностью (j) 0,5–1,0 А·дм⁻², перемешивание, температура (60 ± 2) °С в случае ХФ и (85 ± 2) °С в случае ЭГ электролитов, никелевые аноды.

Таблица 1. – Составы водных и неводных электролитов, использованных для электрохимического осаждения покрытий из сплава Ni–Sn

Компоненты, моль·дм ⁻³	Номер раствора						
	1	2	3	4	5	6	7
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0,42	0,42	0,42	0,84	0,42	0,84	0,84
SnCl ₂ ·2H ₂ O	0,09	0,09	0,09	0,18	0,09	0,18	0,18
NaF	0,71	–	0,71	0,95	–	–	–
NH ₄ F	–	0,71	–	–	–	–	–
Синтанол ОС-20	–	–	0,5 г·дм ⁻³	–	–	–	–
HCl	–	–	–	–	0,04	0,04	–
C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O (моногидрат лимонной кислоты)	–	–	–	–	–	–	0,35

Примечание. Состав электролита № 4 близок к используемому в промышленности. В электролите № 1 изменены концентрации компонентов для улучшения его характеристик. Электролиты № 5–7 предложены впервые.

Описаны методики синтеза порошков Ni–Sn–Zn либо совместным восстановлением ионов Ni(II) и Sn(II) порошком цинка из ХФ электролита № 4, либо последовательным восстановлением ионов Ni(II) порошком цинка из раствора NiCl₂ с рН в пределах 1,2–4,8, а затем ионов Sn(II) полученным порошком Ni–Zn из раствора SnCl₂ с рН 1,2.

Указаны методики определения толщины и скорости осаждения покрытий, выхода сплава по току, а также электропроводности (кондуктометрический метод) и вязкости (метод вискозиметрии) ЭГ растворов.

Описаны методы определения концентрации ионов металлов в растворах (рентгенофлуоресцентный анализ – РФЛА, иодатометрическое титрование), изучения процессов комплексообразования в объеме ЭГ электролитов (ИК-спектроскопия). Приведено описание электрохимических методов изучения катодных процессов (вольтамперометрия – ВА). Указаны методы определения химического состава покрытий и порошков (РФЛА, атомно-эмиссионная спектроскопия – АЭС, энергодисперсионный рентгеновский микроанализ – EDX), их фазового состава (рентгенофазовый анализ – РФА), морфологии (сканирующая электронная микроскопия – СЭМ), а также свойств: коррозионное поведение покрытий (ВА), фазовые и термические превращения при прогреве (РФА, дифференциальная сканирующая калориметрия – ДСК), внутренние напряжения в покрытиях (метод гибкого катода, в качестве которого использована полиимидная пленка с тонким подслоем Ni–P), способность покрытий к пайке (растекание капли припоя и определение прочности паяного соединения), электропроводность полимерных покрытий, наполненных металлическим порошком (четырёхзондовый метод).

В **третьей главе** обобщены результаты экспериментального исследования влияния состава водных ХФ электролитов на закономерности протекания процессов на катоде и в объеме растворов, соотношение металлов в осажденном сплаве Ni–Sn и его фазовый состав, структуру и свойства никель-оловянных покрытий.

Показано, что при $j = 0,5-1,0 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, температуре $60 \text{ }^\circ\text{C}$ и перемешивании из ХФ электролитов № 1 и № 4 осаждаются со скоростью $10-21 \text{ мкм} \cdot \text{ч}^{-1}$ и ВТ 94–96% покрытия на основе интерметаллида Ni_3Sn_2 нестехиометрического состава с избытком олова (иногда с примесью интерметаллида Ni_3Sn_4) (рисунок 1, *a* и *б*). Суммарная доля олова в них по данным АЭС 65–68 масс.%, или 48–51 ат.%. Преимущества электролита № 1 заключаются в получении более мелкозернистых и плотных покрытий (рисунок 1, *з* и *д*) с меньшим на 3,5–4,3% содержанием олова и в 1,2–5,0 раз сниженными ВН.

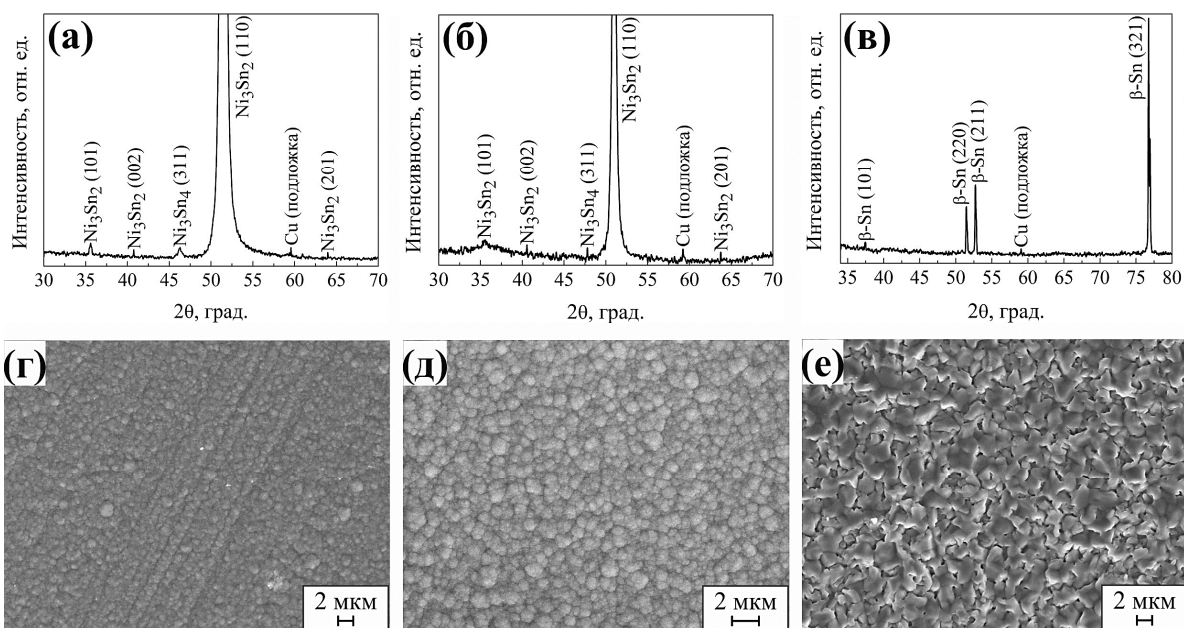


Рисунок 1. – Рентгенограммы и СЭМ-изображения поверхности покрытий Ni-Sn (3,5–4,5 мкм), осажденных на медь при $j = 0,5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ из ХФ растворов № 1 (*a*, *з*), № 4 (*б*, *д*), № 3 (*в*, *е*)

Замена в ХФ электролите № 1 NaF на NH_4F (электролит № 2) не оказывает влияния на скорость роста покрытий, долю олова в них, ВТ сплава, однако приводит к осаждению хрупких покрытий, ВН в которых увеличены в 2–3 раза.

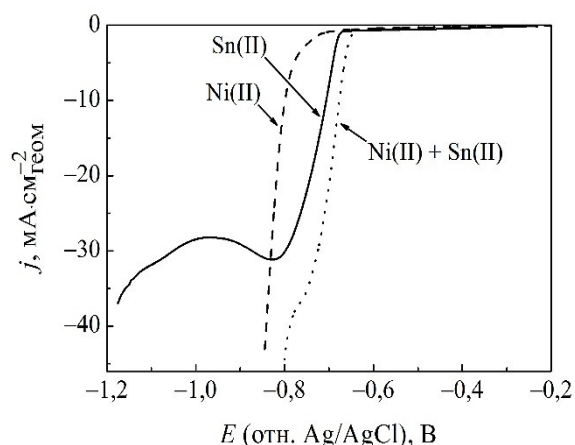


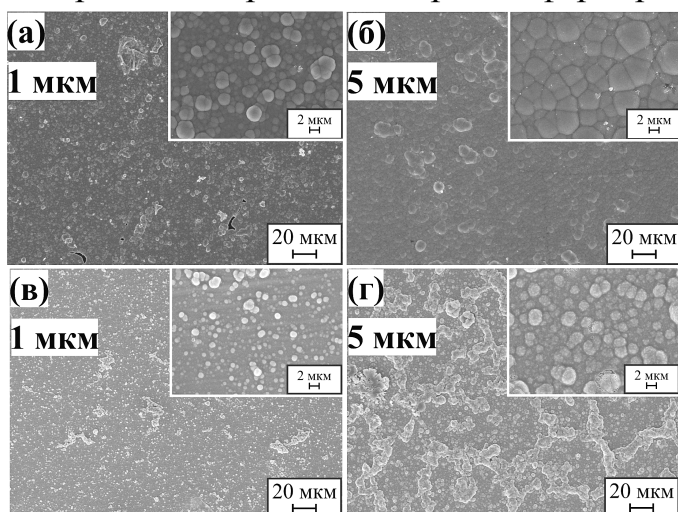
Рисунок 2. – Кривые катодной поляризации графитового электрода в ХФ растворах, содержащих ионы Ni(II) и/или Sn(II)

Введение в раствор № 1 часто используемой поверхностно-активной добавки ОС-20 (электролит № 3) приводит к получению крупнозернистых (1,0–3,0 мкм) и пористых покрытий, обогащенных оловом (99,5–99,8 масс.% Sn по данным АЭС, преобладающая кристаллическая фаза – $\beta\text{-Sn}$), но с уменьшенными до 12 раз значениями ВН (рисунок 1, *в* и *е*).

Методом ВА определено, что совместное восстановление Ni(II) и Sn(II) из ХФ электролитов № 1 и № 4 на графитовом, никелевом и никель-оловянном электродах протекает с эффектом деполяризации восстановления ионов обоих металлов благодаря электрокристаллизации интерметаллида Ni_3Sn_2 , причем этот эффект сильнее выражен для восстановления никеля (рисунок 2).

Показано, что водные ХФ электролиты недостаточно стабильны из-за протекания в их объеме процессов гидролиза и окисления соединений Sn(II). Для отслеживания динамики этих процессов автором диссертации разработан метод иодатометрического определения олова(II) и олова(IV) при их совместном присутствии в водных и ЭГ растворах, а также наличии других компонентов (ионы никеля(II), фторид-ионы, ОС-20, лимонная кислота). Ошибка анализа не превышает 2,2%. Полученные этим методом данные о процессах с участием соединений Sn(II) в объеме электролитов позволили подобрать оптимальный pH водного электролита ($4,0 \pm 0,2$) и условия корректировки его состава по хлориду олова(II), что обеспечило увеличение срока эксплуатации электролита до года вместо трех месяцев.

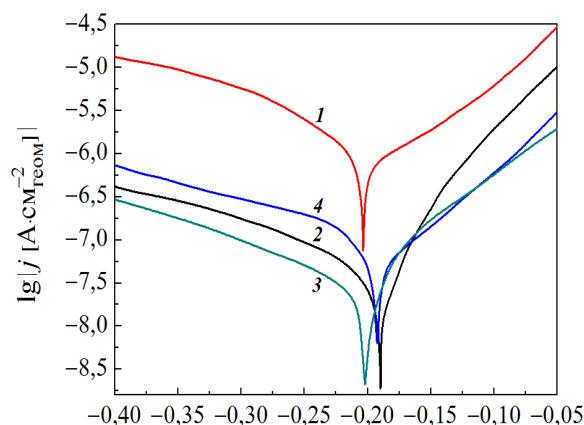
Для выяснения причин возникновения ВН сравнивали морфологию поверхности покрытий Ni–Sn разной толщины, а также определяли степень отклонения Ni_3Sn_2 от стехиометрии, то есть отличие экспериментально найденного содержания олова от теоретического (40 ат.% Sn в Ni_3Sn_2). Обнаружено, что в случае покрытий с высокими значениями ВН, осажденных из водных электролитов № 2 и № 4, характерны существенные изменения структуры с ростом толщины от 1 мкм до 5 мкм и более, заключающиеся в срастании зерен в агломераты и формировании надструктур (рисунок 3, в и з).



Элементный состав (± 2 ат.%):

Ni – 53, Sn – 47 (а, б); Ni – 50, Sn – 50 (в, г)

Рисунок 3. – СЭМ-изображения поверхности покрытий Ni–Sn разной толщины, осажденных на полиимид с подслоем Ni–P из ХФ электролитов № 1 с добавкой NaF (а, б) или № 2 с добавкой NH_4F (в, г) при $j = 0,5 \text{ A} \cdot \text{дм}^{-2}$



E (отн. Ag/AgCl), В

1 – Ni; 2, 3 и 4 – покрытия Ni–Sn осаждены из ХФ электролитов № 1, № 4 и ЭГ электролита № 7 соответственно ($j = 0,5 \text{ A} \cdot \text{дм}^{-2}$, толщина 10 мкм)

Рисунок 4. – Поляризационные кривые, отражающие поведение в 3,5% растворе NaCl медных электродов с покрытиями

Содержание олова в покрытиях из этих электролитов на 10% больше, чем в интерметаллиде Ni_3Sn_2 стехиометрического состава. В случае покрытий с малыми ВН, осажденных из электролита № 1, микроструктура с увеличением толщины меняется мало (рисунок 3, а и б), соотношение металлов в сплаве более соответствует составу Ni_3Sn_2 . Следовательно, ВН возникают в результате изменения микроструктуры покрытий в процессе их роста и избыточного по сравнению со стехиометрическим содержания олова в интерметаллиде, вызывающего искажения кристаллической решетки интерметаллида.

Показано, что коррозионная устойчивость в 3,5% растворе NaCl и защитная способность покрытий Ni–Sn на основе интерметаллида Ni₃Sn₂, осажденных из электролита № 1, выше, чем покрытий Ni–Sn, полученных из раствора № 3 с добавкой ОС-20 и концентрированного раствора № 4, а также гальванических никелевых покрытий (при их одинаковой толщине; рисунок 4, кривые 1, 2 и 3).

Покрытия Ni–Sn, осажденные из модифицированного электролита № 1, способны к длительной (до двух лет) пайке. Это обусловлено высокой коррозионной устойчивостью сплава на основе интерметаллида (судя по малым токам коррозии; см. рисунок 4) и отсутствием фазовых превращений в покрытиях при их хранении и прогреве до 260 °С по данным РФА.

Показана возможность осаждения покрытий Ni–Sn из электролита № 1 не только на медь, но и на диэлектрические и полупроводниковые подложки (кремний, полиимид, керамика на основе оксида и нитрида алюминия) с подслоем из никеля. Это, наряду с коррозионной устойчивостью и длительной способностью к пайке покрытий, открывает перспективы их использования в электронике, производстве печатных плат, термостойких датчиков и сенсоров.

В **четвертой главе** описаны результаты исследования электроосаждения покрытий Ni–Sn из ЭГ электролитов № 5–7, раскрывающие зависимости скорости роста покрытий и ВТ сплава от состава растворов, их электропроводности (κ) и вязкости (η), а также факторы, определяющие состав и структуру получаемых сплавов.

На основании результатов экспериментального поиска разработан новый цитратно-этиленгликолевый электролит № 7, полученный растворением кристаллогидратов хлоридов никеля(II), олова(II) и лимонной кислоты (ЛК) в ЭГ. Этот раствор при температуре 85 °С и плотностях тока 0,5–1,0 А·дм^{–2} обеспечивает осаждение покрытий Ni–Sn на основе интерметаллида Ni₃Sn₂ со скоростью 9–18 мкм·ч^{–1} и ВТ 89–94% (таблица 2).

Таблица 2. – Влияние состава ЭГ электролитов № 6 с добавкой HCl и № 7 с добавкой ЛК на величины κ и η растворов, а также j на скорость роста (ν) покрытий Ni–Sn на меди при 85 °С, долю олова ω_{Sn} в них (данные АЭС) и ВТ сплава

Номер раствора	κ , мкСм·см ^{–1}	η , ±0,1 мПа·с	j , А·дм ^{–2}	d , ±0,2 мкм	ω_{Sn} , ±0,9 масс. %	ν , ±0,2 мкм·ч ^{–1}	ВТ, ±2%
6	5280 ± 10 (25 °С) 17400 ± 200 (60 °С) 26100 ± 200 (85 °С)	31,1 (25 °С) 6,9 (60 °С) 2,8 (85 °С)	0,5	5	49,4	8,5	92
				10	49,3		
			1,0	5	52,5	17,0	83
				10	47,3		
7	4280 ± 20 (25 °С) 22700 ± 200 (60 °С) 31000 ± 500 (85 °С)	41,5 (25 °С) 7,6 (60 °С) 3,3 (85 °С)	0,5	5	60,8	9,0	94
				10	58,5		
			1,0	5	60,8	18,0	89
				10	58,0		

По последним характеристикам раствор № 7 превосходит ЭГ электролиты с добавкой HCl (№ 5 и № 6) и, кроме того, при хранении стабилен не только по отношению к гидролизу соединений олова(II), но и к окислению Sn(II) кислородом воздуха. Электролит позволяет на протяжении двух лет эксплуатации при периодической корректировке состава по хлориду олова(II) осаждать покрытия с неизменными составом, структурой и внешним видом.

Показано, что значения κ ЭГ электролитов № 6 и № 7 в 15000–17000 раз больше, чем исходного ЭГ при 25 °С, и в 5–7 раз возрастают с повышением температуры от 25 °С до 85 °С. Особенно резкое повышение κ и ее наиболее высокие значения (~ 31000 мкСм·см⁻¹) характерны для электролита № 7 (см. таблицу 2). Вязкость ЭГ электролитов при 25 °С в 1,4–2,5 раза выше, чем исходного ЭГ, несмотря на небольшое содержание воды (5–9 масс.%), введенной при растворении кристаллогидратов. С ростом температуры растворов от 25 °С до 85 °С η уменьшается более чем на порядок. Скорость роста покрытий тем больше, чем выше κ , возрастающая с повышением температуры раствора и концентрации солей металлов и, соответственно, ниже η .

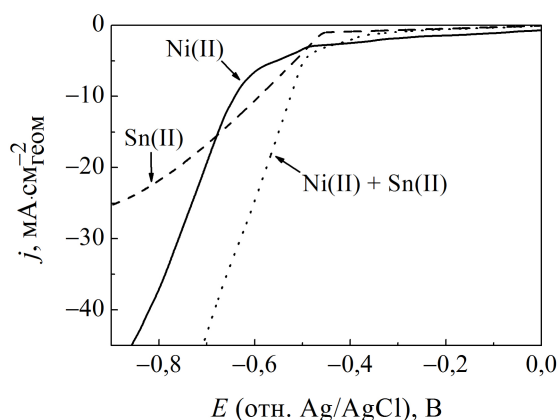


Рисунок 5. – Кривые катодной поляризации графитового электрода в ЭГ растворах с добавкой ЛК, содержащих Ni(II) и/или Sn(II)

Совместное восстановление Sn(II) и Ni(II) из электролита № 7 на графитовом и никель-оловянном электродах происходит с эффектом деполяризации восстановления обоих металлов (рисунок 5), что обусловлено образованием интерметаллида Ni₃Sn₂. Эффект деполяризации более ярко выражен для никеля. Он наблюдается также при совместном восстановлении ионов металлов из ЭГ электролита № 6.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что при растворении кристаллогидратов хлоридов никеля(II) и олова(II) в ЭГ образуются комплексные соединения Ni(EG)₂Cl₂ и Sn(EG)Cl₂ с

бидентатной координацией молекул ЭГ. К наиболее существенным доказательствам

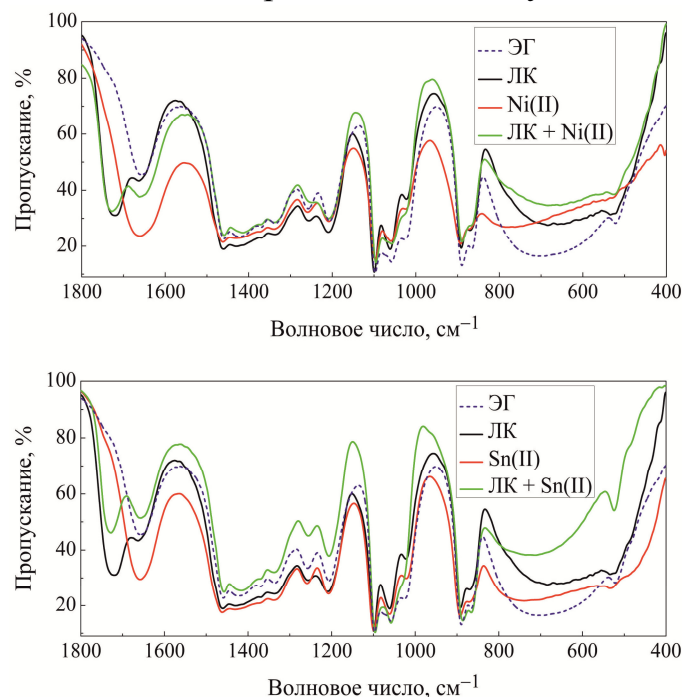


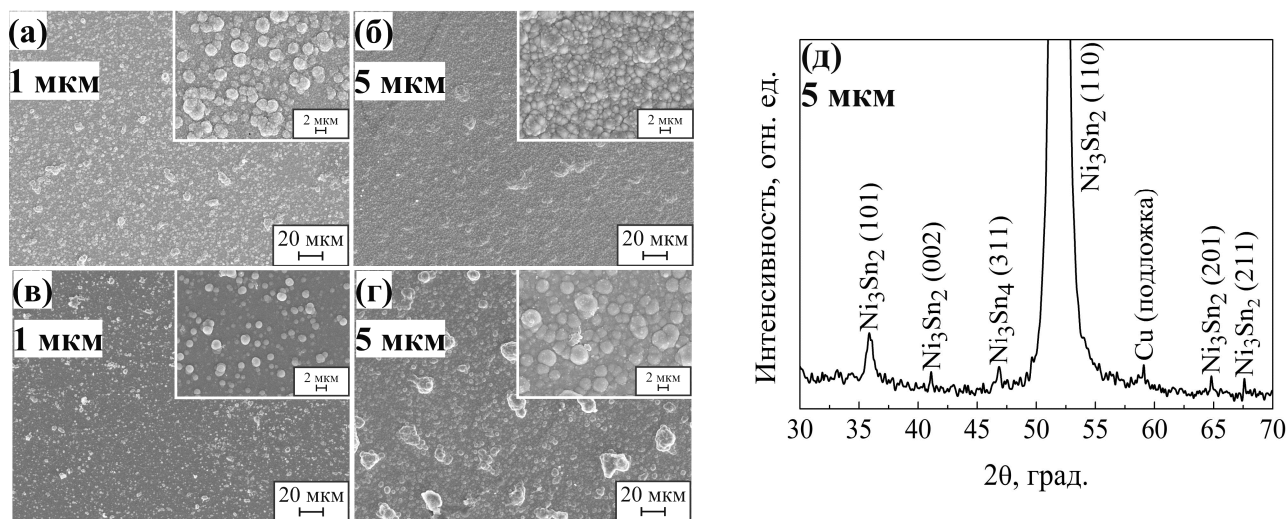
Рисунок 6. – Фрагменты ИК-спектров ЭГ и растворов ЛК и/или кристаллогидратов солей Ni(II) и Sn(II) в ЭГ (концентрации такие же, как в электролите № 7)

образования смешанных комплексов Ni(II) или Sn(II) с хлорид-ионами и молекулами ЭГ относятся: ослабление интенсивности полос поглощения с максимумами при 770 см⁻¹ и 522 см⁻¹, приписываемых торсионным колебаниям СО и деформационным колебаниям ССО в молекулах ЭГ, и их сдвиг в область больших волновых чисел, а также появление полос поглощения при 490 см⁻¹ (в случае раствора SnCl₂·2H₂O) и 404 см⁻¹ (в случае раствора NiCl₂·6H₂O), относящегося к валентным колебаниям связи металл–кислород между ионами олова(II) или никеля(II) и молекулами ЭГ (рисунок 6).

При добавлении HCl к ЭГ растворам хлоридов металлов указанные комплексы в значительной степени разрушаются, о чем свидетельствует снижение интенсивности основной части полос

в ИК-спектре. При введении ЛК в ЭГ раствор $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ наблюдается снижение интенсивности поглощения в области $750\text{--}650\text{ см}^{-1}$, приписываемой в литературе комплексу $\text{Ni}(\text{EG})_2\text{Cl}_2$, а также исчезает полоса поглощения при 404 см^{-1} (см. рисунок 6). При введении ЛК в ЭГ раствор $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ уменьшаются интенсивности всех максимумов, относящихся к колебаниям связей в соединениях олова(II) с молекулами ЭГ. Заметно уменьшены по сравнению с ЭГ раствором ЛК интенсивность полосы при 700 см^{-1} , а также интенсивность максимума при 522 см^{-1} (см. рисунок 6). Все эти данные указывают на то, что при введении ЛК в ЭГ растворы хлоридов металлов в соединениях $\text{Ni}(\text{EG})_2\text{Cl}_2$ и $\text{Sn}(\text{EG})\text{Cl}_2$, вероятно, происходит замещение хлорид-ионов на дигидроцитрат-ионы (H_2Cit^-) – продукт неполной диссоциации ЛК в ЭГ. При этом предположительно образуются комплексы $\text{Ni}(\text{EG})_2(\text{H}_2\text{Cit})_2$ и более прочный, судя по литературным данным, $\text{Sn}(\text{EG})(\text{H}_2\text{Cit})_2$. Связывание в комплексные соединения типа $\text{Sn}(\text{EG})(\text{H}_2\text{Cit})_2$ ионов $\text{Sn}(\text{II})$ затрудняет их восстановление и способствует получению сплава с высоким (~ 40 масс.%) содержанием никеля, а также предотвращению окисления $\text{Sn}(\text{II})$ до $\text{Sn}(\text{IV})$ в объеме электролита № 7 при его хранении.

Из раствора № 7 осаждаются мелкозернистые плотные покрытия Ni–Sn, морфология которых мало меняется по мере их роста и имеет большое сходство с характерной для покрытий, полученных из водного электролита № 1 (рисунок 7). Из раствора № 6 осаждаются более рыхлые трещиноватые покрытия.



Электролит № 7 с добавкой ЛК (а, б, д) или № 6 с добавкой HCl (в, з, д); $j = 0,5\text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$

Рисунок 7. – СЭМ-изображения поверхности покрытий Ni–Sn толщиной 1 мкм и 5 мкм, осажденных на полиимид с подслоем Ni–P из ЭГ электролитов (а–з), и рентгенограмма, соответствующая покрытиям на рисунках б и з

Основной кристаллической фазой в покрытиях, полученных из обоих ЭГ электролитов, является Ni_3Sn_2 , причем в случае раствора № 7 отклонения от стехиометрии минимальны: 43 ат.% Sn вместо 40 ат.%. Величина ВН в покрытиях из электролита № 7 толщиной 5 мкм в 2,5 раза меньше, чем у их аналогов, осажденных из электролита № 1, что согласуется с данными о неизменности их микроструктуры по мере роста и минимальными ВН.

Покрытия, осажденные из ЭГ электролита № 7, характеризуются высокой коррозионной устойчивостью в 3,5% растворе хлорида натрия, не уступающей устойчи-

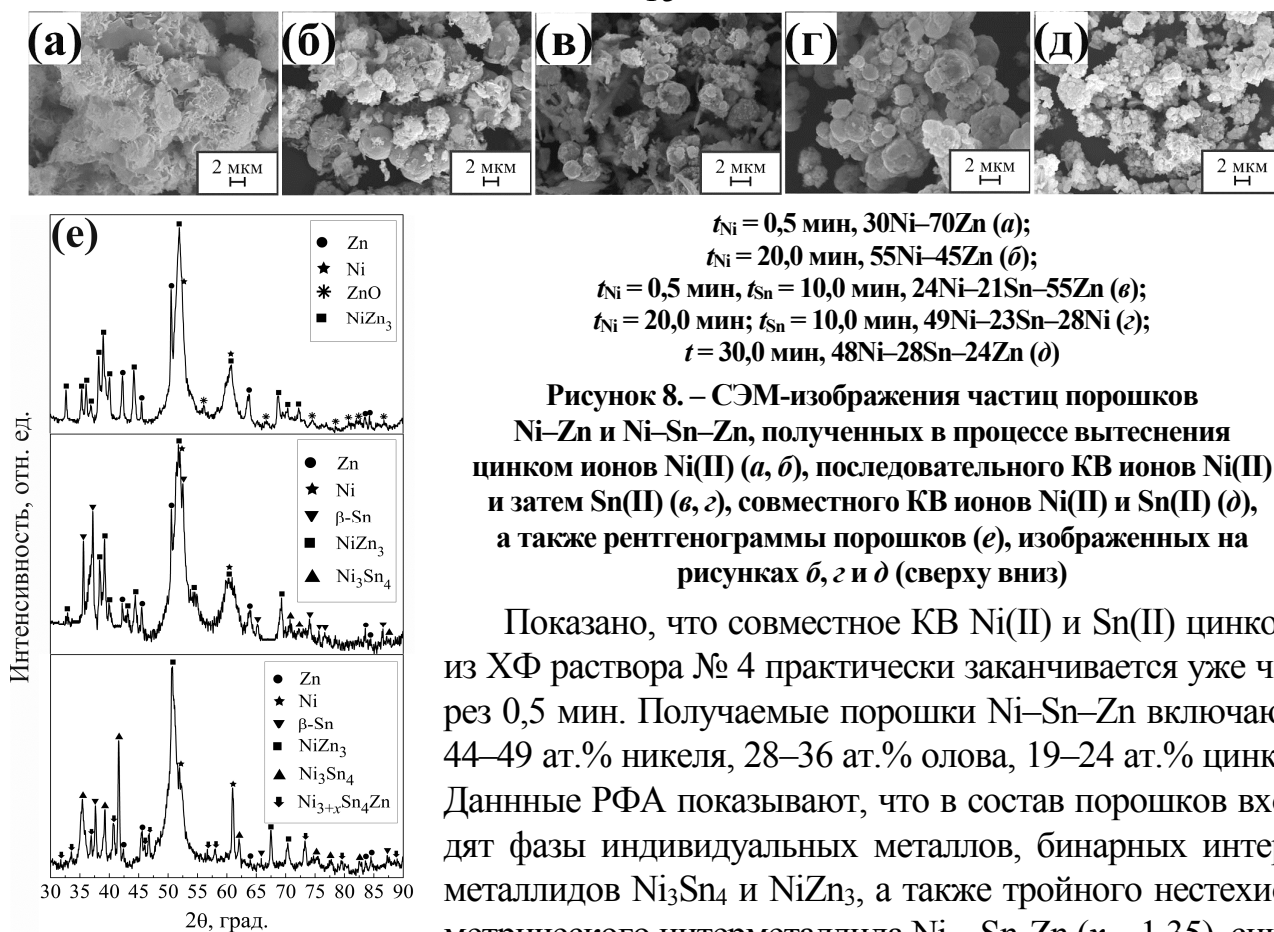
ности сплава, полученного из модифицированного хлоридно-фторидного электролита № 1, и превышающей устойчивость никелевых покрытий такой же толщины (рисунок 4, кривые 1, 2 и 4). При хранении покрытий, осажденных из цитратно-этиленгликолевого электролита № 7, в течение года, а также при их прогреве при температурах до 300 °С изменений фазового состава не наблюдается.

В **пятой главе** приведены результаты низкотемпературного синтеза порошковых сплавов Ni–Sn–Zn и их прекурсора – порошка сплава Ni–Zn с использованием методов последовательного (двухстадийного) или совместного контактного восстановления (КВ) ионов Ni(II) и Sn(II) порошком цинка из растворов хлоридов металлов, изучения влияния условий синтеза на долю металлов в сплавах, фазовый состав и структуру продуктов, а также некоторых свойств, определяющих потенциальные области применения порошков.

При двухстадийном КВ с использованием 0,42 моль·дм⁻³ раствора NiCl₂ при температуре 50 °С на первой стадии синтезированы порошки Ni–Zn с содержанием никеля 24–65 ат.% (данные РФЛА), которое зависит от длительности процесса (t_{Ni}) в пределах 0,5–60,0 мин, рН раствора в пределах 1,2–4,8 и мольного соотношения $n(Zn) : n(Ni^{2+})$ либо 1 : 1, либо 2 : 1. Увеличить долю никеля до (80 ± 3) ат.% можно обработкой свежеполученного порошка Ni–Zn в 20% растворе NaOH при температуре (65–70) °С в течение 1,0–1,5 ч. Показано, что процесс КВ Ni(II) порошковым цинком позволяет извлечь до 90% никеля из растворов его соли с довольно высокой концентрацией (0,42 моль·дм⁻³), что представляет интерес для выделения никеля из отработанных электролитов никелирования при их утилизации.

По данным РФА порошки Ni–Zn включают кристаллические фазы цинка, интерметаллида NiZn₃ нестехиометрического состава, следовые количества ZnO, а также никель, который судя по сильно уширенному рефлексу на рентгенограмме (рисунок 8, *e*) и данным СЭМ-исследования находится в наноструктурированном состоянии. Форма и размер частиц порошков зависят от рН раствора и длительности КВ (t_{Ni}). По мере протекания процесса исходные сферические частицы цинка величиной 0,2–8,0 мкм разрушаются (в первую очередь это касается фракции мелких зерен) и образуют рыхлой оболочкой из наночастиц никеля и пластинчатых кристаллов интерметаллида NiZn₃. Частицы продукта образуют агрегаты (рисунок 8, *a* и *b*).

По данным РФЛА порошков Ni–Zn после их обработки на второй стадии в 0,05 моль·дм⁻³ растворе SnCl₂, подкисленном для предотвращения гидролиза, восстановление Sn(II) почти прекращается уже после 0,5 мин процесса. Доля олова в порошковом продукте практически постоянна и составляет 21–25 ат.%, а доля никеля в зависимости от t_{Ni} равна 24–49 ат.%. Выявлено, что в восстановлении Sn(II) порошком Ni–Zn принимает участие не только цинк, но и наноструктурированный никель, образованный при восстановлении Ni(II) цинком. В результате формируется интерметаллид Ni₃Sn₄. Получаемые двухстадийным синтезом порошки Ni–Sn–Zn включают фазы цинка, β-Sn, наноструктурированного никеля, а также интерметаллидов NiZn₃ и Ni₃Sn₄ (рисунок 8, *e*). В процессе обрастания зерен цинка продуктами КВ образуются рыхлые агрегаты частиц протяженностью до 30–40 мкм, а также игольчатые частицы и дендриты длиной от 1,0 мкм до 10 мкм (рисунок 8, *в* и *г*).



$t_{Ni} = 0,5$ мин, 30Ni–70Zn (а);
 $t_{Ni} = 20,0$ мин, 55Ni–45Zn (б);
 $t_{Ni} = 0,5$ мин, $t_{Sn} = 10,0$ мин, 24Ni–21Sn–55Zn (в);
 $t_{Ni} = 20,0$ мин; $t_{Sn} = 10,0$ мин, 49Ni–23Sn–28Ni (г);
 $t = 30,0$ мин, 48Ni–28Sn–24Zn (д)

Рисунок 8. – СЭМ-изображения частиц порошков Ni–Zn и Ni–Sn–Zn, полученных в процессе вытеснения цинком ионов Ni(II) (а, б), последовательного КВ ионов Ni(II) и затем Sn(II) (в, г), совместного КВ ионов Ni(II) и Sn(II) (д), а также рентгенограммы порошков (е), изображенных на рисунках б, г и д (сверху вниз)

Показано, что совместное КВ Ni(II) и Sn(II) цинком из ХФ раствора № 4 практически заканчивается уже через 0,5 мин. Получаемые порошки Ni–Sn–Zn включают 44–49 ат.% никеля, 28–36 ат.% олова, 19–24 ат.% цинка. Данные РФА показывают, что в состав порошков входят фазы индивидуальных металлов, бинарных интерметаллидов Ni₃Sn₄ и NiZn₃, а также тройного нестехиометрического интерметаллида Ni_{3+x}Sn₄Zn ($x \sim 1,35$), синтезировать который ранее, судя по литературным данным, удавалось лишь сплавлением металлов (см. рисунок 8, е). Порошок Ni–Sn–Zn, полученный совместным КВ ионов Ni(II) и Sn(II), состоит из сферолитов диаметром 2–10 мкм с плотной оболочкой из пластинок, иголок, сферических частиц размером 100–400 нм (см. рисунок 8, д).

Исследование фазовых превращений при термической обработке порошков состава (в ат.%) 31Ni–25Sn–44Zn, перспективных, судя по литературным данным, в качестве высокотемпературных припоев, показало, что при их прогреве при 260 °С происходит плавление олова и эвтектики Sn–Zn (эндо-пики соответственно при 229 °С и 171 °С на кривой ДСК; рисунок 9, кривая 1) и образуется кристаллическая фаза тройного интерметаллида Ni_{3+x}Sn₄Zn. При прогреве термообработанных порошков вплоть до 400 °С их плавления не наблюдается (рисунок 9, кривая 2), что важно для процессов повторной пайки, поскольку образованные при первичной пайке соединения не смогут плавиться при последующих технологических операциях.

Установлено, что порошок Ni–Zn, содержащий (80 ± 3) ат.% никеля (получен обработкой свежеполученного порошка Ni–Zn в растворе NaOH), после ультразвукового диспергирования его суспензии в смеси с терморасщепленным графитом (ТРГ), пригоден для получения токопроводящих металл-полимерных покрытий в качестве наполнителя полиакрилатной матрицы. При соотношении массовых долей порошка Ni–Zn, ТРГ и полиакрилата 2 : 2 : 1, толщине покрытий ~ 70 мкм их удельное объемное сопротивление составляет $(0,26 \pm 0,02)$ Ом·см, что почти вдвое меньше, чем в случае замены Ni–Zn на порошок меди.

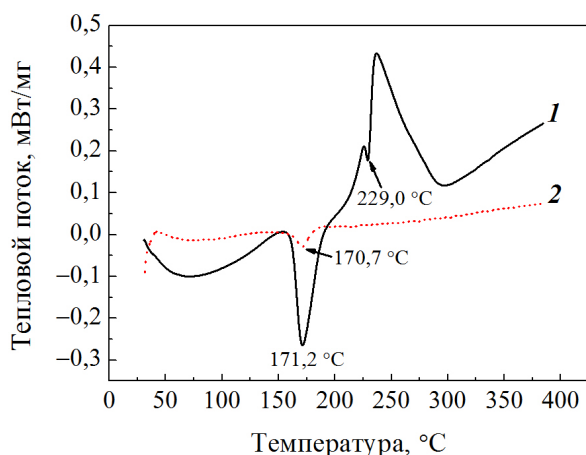


Рисунок 9. – Кривые ДСК, иллюстрирующие термическое поведение таблеток, спрессованных из порошков 31Ni–25Sn–44Zn: 1 – свежеполученных; 2 – прогретых при 260 °С в течение 3 ч

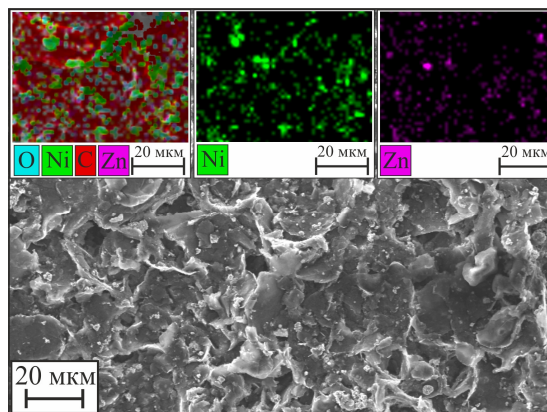


Рисунок 10. – СЭМ-изображение поверхности композиционного покрытия с наполнителем 80Ni–20Zn + ТРГ и распределение элементов по результатам EDX-картирования поверхности (вставки)

Результаты СЭМ-исследования и EDX-картирования показывают, что пластины ТРГ равномерно покрыты частицами порошка Ni–Zn и образуют в полимере сшитую сетку (рисунок 10), обеспечивая тем самым электропроводность композита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Предложен модифицированный водный хлоридно-фторидный электролит для осаждения покрытий Ni–Sn, отличающийся от традиционного раствора пониженной концентрацией хлоридов никеля(II) и олова(II), добавкой NaF взамен NH_4F , отсутствием ПАВ, значением pH 4,0, который без снижения эксплуатационных характеристик (плотность тока 0,5–1,0 А·дм^{–2}, скорость осаждения покрытий 10–20 мкм·ч^{–1}, выход сплава по току 94–96%) обеспечивает получение покрытий на основе нестехиометрического интерметаллида Ni_3Sn_2 и суммарным содержанием олова 65–68 масс.%. Покрытия сформированы мелкими плотноупакованными зёрнами, имеют малые внутренние напряжения, повышенную коррозионную устойчивость по сравнению с гальваническими никелевыми и обогащенными оловом покрытиями Ni–Sn, способны к пайке в течение длительного времени (два года и более), что обеспечивает возможность их осаждения на монокристаллический кремний, полиимидную пленку, керамику на основе оксида или нитрида алюминия с никелевым подслоем для последующей сборки приборов [2, 8, 11, 12, 22].

2. Разработан новый стабильный этиленгликолевый электролит на основе хлоридов никеля(II), олова(II) и лимонной кислоты с суммарным содержанием воды в составе вводимых в этиленгликоль кристаллогидратов 9 масс.%, обеспечивающий, как и модифицированный хлоридно-фторидный электролит, получение плотных, мелкозернистых, коррозионностойких покрытий из сплава Ni–Sn на основе интерметаллида Ni_3Sn_2 , содержащих 58–61 масс.% олова, при скорости осаждения 9–18 мкм·ч^{–1} в диапазоне плотности тока 0,5–1,0 А·дм^{–2} и выходе по току сплава 89–94%. Преимущества этиленгликолевого электролита заключаются в его более высокой стабильности (до двух лет вместо одного года), осаждении покрытий Ni–Sn с минималь-

ными внутренними напряжениями, неизменности структуры покрытий по мере роста их толщины. Скорость роста покрытий увеличивается с ростом электропроводности и уменьшением вязкости этиленгликолевого электролита, что наблюдается при повышении температуры раствора и концентрации в нем хлоридов металлов [6, 7, 8, 21].

3. Изучены физико-химические процессы в объеме водного и этиленгликолевого электролитов и на границе раздела электрод/электролит. На основании результатов разработанного метода иодатометрического отдельного определения олова(II) и олова(IV) в водных и этиленгликолевых растворах в присутствии Ni(II), F⁻, поверхностно-активного вещества ОС-20 и лимонной кислоты выявлено, что реакции гидролиза и окисления соединений Sn(II) – основные причины нестабильности водного хлоридно-фторидного электролита. Даны рекомендации по замедлению этих реакций, к которым относятся: корректировка pH, содержания хлорида олова(II) и фторид-ионов для регулирования комплексообразования в водном электролите, замена воды на этиленгликоль и введение в него лимонной кислоты в качестве источника лигандов для Sn(II). Методом ИК-спектроскопии обнаружено образование в этиленгликолевом электролите смешанных комплексных соединений олова(II) наиболее вероятного состава Sn(EG)(H₂Cit)₂, что не только замедляет окисление Sn(II), но создает термодинамические затруднения восстановления ионов этого металла и обеспечивает осаждение покрытий с востребованной для практических приложений высокой долей никеля (32–42 масс.%). Методом вольтамперометрии установлен эффект деполяризации катодного восстановления ионов Ni(II) и Sn(II), вызванный образованием интерметаллида Ni₃Sn₂ и более заметно выраженный в случае восстановления ионов никеля [2, 5, 6, 7, 10, 13, 15, 18, 21].

4. Впервые показано, что главными причинами появления внутренних напряжений являются изменения структуры покрытий Ni–Sn в процессе осаждения (увеличение размеров зерен, их срастание друг с другом, формирование надструктур), а также отклонение от стехиометрии интерметаллического соединения Ni₃Sn₂ – основной кристаллической фазы в покрытиях. Выявлено, что доминирование этой фазы и плотная мелкозернистая структура покрытий обеспечивают их высокую коррозионную устойчивость и способность к пайке, сохраняющуюся длительное время (до двух лет и более) [2, 8, 11, 12, 15, 22].

5. Разработаны методы получения никель- и оловосодержащих порошков последовательным (двухстадийным) или совместным контактным восстановлением из растворов ионов Ni(II) и Sn(II) цинковым порошком. Методы позволяют варьировать долю металлов в продуктах в пределах 24–65 ат.% никеля в порошках Ni–Zn или 24–49 ат.% никеля, 21–36 ат.% олова, 19–55 ат.% цинка в порошках Ni–Sn–Zn путем изменения мольного соотношения порошка цинка и ионов металлов в растворе (1 : 1 или 2 : 1), его pH (от 1,2 до 4,8) и длительности процесса контактного восстановления (от 30 с до 60 мин). Показано, что порошковые продукты контактного восстановления включают помимо кристаллического цинка фазы наноструктурированного никеля, β-Sn и интерметаллидов NiZn₃ и Ni₃Sn₄ в случае последовательного восстановления ионов никеля(II) и олова(II) цинком, а также дополнительно при совместном восстановлении ионов металлов тройного нестехиометрического интерметаллида

$\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4\text{Zn}$, впервые полученного осаждением из раствора. Порошки имеют структуру типа ядро – рыхлая оболочка из пластинчатых, игольчатых или сферических частиц размером от 100 нм до 10 мкм, строение которых определяется условиями и длительностью синтеза. Найдено, что наноструктурированный никель, образованный при восстановлении Ni(II) цинком, способен восстанавливать ионы Sn(II) из раствора с формированием интерметаллида Ni_3Sn_4 при двухстадийном синтезе порошка Ni-Sn-Zn [1, 3, 4, 9, 14, 17, 19].

6. Изучены перспективные для практического применения свойства порошков – продуктов контактного вытеснения ионов Ni(II) и Sn(II) цинком. Данные о термическом поведении порошка состава (в ат.%) 31Ni–25Sn–44Zn свидетельствуют о плавлении олова и эвтектики Sn–Zn при 260 °С с образованием тройного интерметаллида $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4\text{Zn}$, который не плавится вплоть до 400 °С, что определяет возможность применения порошка в процессах пайки. Изготовление металл-полимерных покрытий толщиной около 70 мкм на основе полиакрилатной матрицы и наполнителя – смеси порошка Ni–Zn ((80 ± 3) ат.% Ni) с терморасщепленным графитом в соотношении масс 1 : 2 : 2 соответственно – позволяет получить токопроводящие элементы с удельным объемным сопротивлением (0,26 ± 0,02) Ом·см, что указывает на возможность замены таким материалом серебро- и медьсодержащих паст. В процессе синтеза порошка Ni–Zn можно извлечь до 90% никеля из растворов, что представляет интерес для утилизации отработанных электролитов никелирования [9, 16, 20].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Покрyтия Ni–Sn, получаемые из предложенного водного хлоридно-фторидного электролита, благодаря низким внутренним напряжениям, коррозионной устойчивости, способности к пайке, не снижающейся при хранении, можно осаждать не только для традиционной защиты стали от коррозии, но и на кремний (подтверждено патентом и результатами заводских испытаний), керамику из оксида и нитрида алюминия (подтверждено актом о проведении испытаний), полиимидную пленку с тонким подслоем никеля для придания электропроводности, что свидетельствует о перспективности их применения в электронике, приборостроении, производстве печатных плат, датчиков, керамических антенн.

Перспективен для практического применения разработанный цитратно-этиленгликолевый электролит, позволяющий осаждать плотные мелкозернистые коррозионностойкие покрытия Ni–Sn с доминирующей кристаллической фазой интерметаллида Ni_3Sn_2 , имеющие меньшие внутренние напряжения в сравнении с получаемыми из водного раствора. Электролит не уступает известным водным аналогам по скорости осаждения, диапазону плотности тока, выходу по току сплава и стабилен в отличие от водных растворов по отношению к процессам гидролиза и окисления Sn(II) .

Разработанная методика прямого иодатометрического определения Sn(II) и Sn(IV) при их совместном присутствии в хлорид-содержащих водных и этиленгликолевых растворах, в том числе при наличии ионов Ni(II) , фторид-ионов, поверхностно-активного вещества ОС-20 и лимонной кислоты, позволяет с ошибкой анализа не более 2,2% определять содержание олова в разной степени окисления в электролитах

осаждения олова и его сплавов и может быть рекомендована для гальванических производств.

Разработанные методы контактного восстановления из растворов ионов Ni(II) и Sn(II) порошком цинка перспективны для низкотемпературного синтеза порошковых сплавов Ni–Zn и Ni–Sn–Zn, применимых в процессах пайки (в составе паст) и в качестве наполнителей металл-полимерных токопроводящих композитов. Процесс контактного вытеснения порошком цинка ионов Ni(II) можно применять для извлечения никеля из отработанных электролитов с получением пригодных для использования порошков. Результаты исследования используются на химическом факультете Белорусского государственного университета в лабораторном практикуме по курсу «Неорганическая химия» (подтверждено актом о практическом использовании результатов исследования в образовательном процессе).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Главы в книгах

1. Synthesis of powders and coatings of tin and its alloys with a controlled composition and structure by cementation from solutions / O.N. Vrublevskaya, T.N. Vorobyova, M.G. Galuza, M.A. Shikun, A.A. Kudaka, E.E. Venhlinkskaya // *Advances in Chemistry Research* ; ed. : J.C. Taylor. – New York, 2019. – Vol. 52. – Ch. 4. – P. 133–251.

Статьи в рецензируемых научных журналах и периодических сборниках научных статей

2. Воробьева, Т.Н. Зависимость состава, микроструктуры и свойств электрохимических покрытий Ni–Sn от условий осаждения из фторидно-хлоридного электролита / Т.Н. Воробьева, А.А. Кудако // *Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия.* – 2017. – № 2. – С. 28–35.

3. Кудако, А.А. Получение порошковых сплавов Ni–Zn и Ni–Zn–Sn из растворов методом контактного вытеснения / А.А. Кудако, Т.Н. Воробьева // *Свиридовские чтения : сб. ст. / Белорус. гос. ун-т, Научн.-исслед. ин-т физ.-хим. проблем ; редкол. : О.А. Ивашкевич [и др.].* – Минск, 2018. – Вып. 14. – С. 19–33.

4. Получение порошковых сплавов со структурой частиц ядро–оболочка безэлектролизным осаждением из растворов / Т.Н. Воробьева, О.Н. Врублевская, А.А. Кудако, М.Г. Галуза, А.В. Кобец, А.А. Петрова, Г. Аль-Нахар // *Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2020. – Т. 56, № 4. – С. 408–418.

5. Кудако, А.А. Титриметрическое определение олова(II, IV) в электролитах, применяемых в гальванотехнике для осаждения покрытий Sn, Cu–Sn, Ni–Sn / А.А. Кудако, М.Г. Галуза, Т.Н. Воробьева // *Журн. аналит. хим.* – 2021. – Т. 76, № 7. – С. 660–668.

Kudaka, A.A. Titrimetric determination of tin(II, IV) in electrolytes used in electroplating for the deposition of Sn, Cu–Sn, and Ni–Sn coatings / A.A. Kudaka, M.G. Galuza, T.N. Vorobyova // *J. Analyt. Chem.* – 2021. – Vol. 76, № 7. – P. 898–905.

6. Vorobyova, T.N. Electrodeposition of Ni–Sn alloy from ethylene glycol electrolyte. Part 1. Cathodic reactions / T.N. Vorobyova, A.A. Kudaka // *Trans. Inst. Met. Finish.* – 2022. – Vol. 100, № 1. – P. 36–42.

7. Vorobyova, T.N. Electrodeposition of Ni–Sn alloy from ethylene glycol electrolyte. Part 2. Reactions in the bulk electrolytes / T.N. Vorobyova, A.A. Kudaka // *Trans. Inst. Met. Finish.* – 2022. – Vol. 100, № 3. – P. 138–144.

8. Кудако, А.А. Свойства покрытий никель–олово, осаждаемых из водных и неводных электролитов / А.А. Кудако, Т.Н. Воробьева // *Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия.* – 2022. – № 1. – С. 72–82.

Статьи в других научных изданиях

9. Kudaka, A.A. Phase transformations at heating of Sn–Ni–Zn powders obtained by cementation from solutions / A.A. Kudaka, T.N. Vorobyova // *Materials Science. Non-Equilibrium Phase Transformations.* – 2019. – Vol. 5, № 3. – P. 99–101.

Материалы конференций и семинаров

10. Воробьева, Т.Н. Процессы гидролиза и окисления соединений олова(II) в электролите осаждения сплава Ni–Sn / Т.Н. Воробьева, А.А. Кудако // *Менделеевские чтения 2017 : материалы междунар. науч.-практ. конф. по химии и хим. образованию, Брест, 24 фев. 2017 г. / Брест. гос. ун-т им. А.С. Пушкина ; редкол. : Н.С. Ступень [и др.]. – Брест, 2017. – С. 22–28.*

11. Кудако, А.А. Электрохимическое осаждение покрытий Ni–Sn на кремниевые пластины под пайку / А.А. Кудако // *74-я науч. конф. студентов и аспирантов БГУ : сб. работ, Минск, 15–24 мая 2017 г. : в 3-х ч. / Белорус. гос. ун-т ; редкол. : С.Г. Берлинская [и др.]. – Минск, 2017. – Ч. 1. – С. 276–280.*

12. Кудако, А.А. Влияние условий электрохимического осаждения покрытий из сплава никель–олово на их состав, микроструктуру и свойства / А.А. Кудако // *Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XVIII междунар. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых им. проф. Л.П. Кулёва, Томск, 29 мая – 1 июня 2017 г. / Томск. политехн. ун-т. – Томск, 2017. – С. 62–63.*

13. Преимущества и проблемы процессов электрохимического осаждения сплавов олова из гликолевых электролитов / Т.Н. Воробьева, О.Н. Врублевская, А.А. Кудако, М.Г. Галуза // *Современные электрохимические технологии и оборудование : материалы докл. междунар. науч.-техн. конф., Минск, 13–17 мая 2019 г. / Белорус. гос. техн. ун-т ; редкол. : И.В. Войтов [и др.]. – Минск, 2019. – С. 196–200.*

14. Synthesis by cementation from solutions of Sn–Ag, Sn–Cu, Sn–Ni–Zn powdery alloys applicable for soldering, their composition and structure / T.N. Vorobyova, O.N. Vrublevskaya, M.G. Galuza, A.A. Kudaka, M.A. Shikun // *Nanomaterials and advanced materials : proceedings of Belarusian-Indian seminar, Minsk, 25–27 Sep. 2019 / State Scientific Institution “O.V. Roman Powder Metallurgy Institute”, National Academy of Sciences of Belarus ; ed. board : A.Ph. Pyushchanka [et al.]. – Minsk, 2019. – P. 141–148.*

15. Кудако, А.А. Гликолевый электролит осаждения сплава Ni–Sn / А.А. Кудако, Т.Н. Воробьева // *Менделеевские чтения 2020 : материалы республ. науч.-практ. конф. по химии и хим. образованию, Брест, 28 фев. 2020 г. / Брест. гос. ун-т им. А.С. Пушкина ; редкол. : Э.А. Тур [и др.]. – Брест, 2020. – С. 74–79.*

16. Галуза, М.Г. Извлечение меди и никеля из отработанных электролитов методом контактного вытеснения / М.Г. Галуза, А.А. Кудако, Т.Н. Воробьева //

Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: материалы VIII Всерос. конф., Чебоксары, 16–17 апр. 2020 г. / Чуваш. гос. ун-т им. И.Н. Ульянова; редкол.: К.В. Липин, Л.И. Мухортова. – Чебоксары, 2020. – С. 90–91.

17. Получение порошковых сплавов металлов методом контактного вытеснения / Т.Н. Воробьева, О.Н. Врублевская, М.Г. Галуза, А.В. Кобец, А.А. Кудачко, А.А. Петрова, М.А. Шикун // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы 14-й междунар. науч.-техн. конф., посвящ. 60-летию порошковой металлургии Беларуси, Минск, 9–11 сен. 2020 г. / Нац. акад. наук Беларуси [и др.]; редкол.: А.Ф. Ильющенко [и др.]. – Минск, 2020. – С. 94–96.

18. Кудачко, А.А. Количественное определение Sn(II) и Sn(IV) в этиленгликолевых растворах методом иодатометрии / А.А. Кудачко, М.Г. Галуза, Т.Н. Воробьева // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2021): материалы IX Всерос. конф. с междунар. участием, посвящ. 100-летию со дня рожд. Я.А. Угая, Воронеж, 4–7 окт. 2021 г. / Воронеж. гос. ун-т [и др.]; отв. ред.: О.А. Козадеров [и др.]. – Воронеж, 2021. – С. 205–206.

Тезисы докладов

19. Кудачко, А.А. Получение порошка Ni–Sn–Zn методом контактного вытеснения из раствора / А.А. Кудачко, Т.Н. Воробьева // Sviridov Readings 2018: 8th Intern. Conf. on Chemistry and Chemical Education: book of abstr., Minsk, 10–13 Apr. 2018 / Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State Univ.; ed. board: T.N. Vorobyova, E.I. Vasilevskaya. – Minsk, 2018. – P. 59–61.

20. Conductive composites based on copper- and nickel-containing powders deposited from solutions instead of silver pastes / A.V. Kobets, A.A. Kudaka, V.P. Novikov, M.G. Galuza, T.N. Vorobyova // Sviridov Readings 2021: 9th Intern. Conf. on Chemistry and Chemical Education: book of abstr. [Electronic resource], Minsk, 13–14 Apr. 2021 / Belarusian State Univ.; ed.: T.N. Vorobyova, E.I. Vasilevskaya. – Minsk, 2021. – P. 21. – Режим доступа: <https://elib.bsu.by/bitstream/123456789/269308/1/21.pdf>. – Дата доступа: 05.05.2022.

21. Кудачко, А.А. Осаждение сплава Ni–Sn из цитратно-гликолевого электролита / А.А. Кудачко, Т.Н. Воробьева // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXXI Рос. молодежн. науч. конф. с междунар. участием, посвящ. 90-летию со дня рожд. проф. В.М. Жуковского, Екатеринбург, 20–23 апр. 2021 г. / Урал. федерал. ун-т; редкол.: И.Е. Анимича [и др.]. – Екатеринбург, 2021. – С. 199.

Патенты

22. Способ осаждения из растворов многослойных металлических структур на монокристаллический кремний: пат. ЕАЕУ 036179 / Т.Н. Воробьева, О.Н. Врублевская, М.Г. Галуза, А.А. Кудачко, А.М. Хасьянов, В.Р. Елисеева. – Опубл. 09.10.2020.

РЕЗЮМЕ

Кудако Антон Александрович

Осаждение из растворов, состав, структура и свойства покрытий и порошков из сплавов никеля с оловом

Ключевые слова: никель, олово, сплав, покрытие, порошок, электрохимическое осаждение, контактное вытеснение, состав, структура, свойство.

Цель работы: разработать методы осаждения из растворов сплава Ni–Sn в виде покрытий и порошков с контролируемым элементным, фазовым составом и структурой на основе изучения окислительно-восстановительных процессов, гидролиза и комплексообразования с участием ионов Sn(II) и Ni(II), структурно-фазовых превращений в получаемых продуктах; определить влияние состава и микроструктуры покрытий и порошков на их свойства (коррозионная устойчивость, внутренние напряжения, способность к пайке, фазовые превращения при прогреве).

Методы исследования: энергодисперсионный рентгеновский микроанализ, рентгенофлуоресцентный анализ, АЭС, СЭМ, РФА, иодатометрическое титрование, ИК-спектроскопия, вискозиметрия, кондуктометрия, вольтамперометрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, измерение внутренних напряжений, а также способности к пайке и удельного сопротивления покрытий.

Полученные результаты и их новизна: 1) на основе экспериментальных данных о процессах в объеме водных и этиленгликолевых растворов и на границе твердое/раствор модифицирован состав промышленного водного хлоридно-фторидного электролита и разработан новый цитратно-этиленгликолевый электролит, из которых электрохимически осаждаются мелкозернистые плотные покрытия из сплава Ni–Sn на основе интерметаллида Ni₃Sn₂, содержащие 32–42 масс.% никеля, характеризующиеся низкими внутренними напряжениями, высокими коррозионной устойчивостью и способностью к пайке, сохраняющейся длительное время; 2) выявлены условия образования интерметаллидов (Ni₃Sn₂, Ni₃Sn₄, Ni_{3+x}Sn₄Zn) при электрохимическом и контактном восстановлении ионов металлов из растворов, найдены причины внутренних напряжений в покрытиях; 3) впервые разработаны методы синтеза порошков Ni–Sn–Zn контактными вытеснением ионов Ni(II) и Sn(II) цинком с контролируемым содержанием металлов (24–49 ат.% Ni, 21–36 ат.% Sn, 19–55 ат.% Zn), включающих в качестве кристаллических фаз наряду с индивидуальными металлами бинарные интерметаллиды Ni₃Sn₄, NiZn₃ и тройной интерметаллид Ni_{3+x}Sn₄Zn.

Рекомендации по использованию: 1) разработанные электролиты (водный хлоридно-фторидный и неводный цитратно-этиленгликолевый) пригодны для осаждения никель-оловянных покрытий не только на изделия из стали с медным подслоем, но и на кремний, керамику из оксида и нитрида алюминия, полимеры, что открывает новые области применения покрытий Ni–Sn в приборостроении, электронике, производстве печатных плат, датчиков, керамических антенн; 2) порошки Ni–Zn, Ni–Sn–Zn, получаемые контактными вытеснением Ni(II) и/или Sn(II) цинком, перспективны для изготовления припоев и в качестве наполнителей металл-полимерных токопроводящих композитов, а метод их синтеза – для извлечения ионов Ni(II) при утилизации отработанных электролитов никелирования.

Области применения: электроника, гальванотехника, приборостроение, порошковая металлургия.

РЭЗЮМЭ

Кудака Антон Аляксандравіч

Асаджэнне з раствораў, састаў, структура і ўласцівасці пакрыццяў і парашкоў са сплаваў нікелю з волавам

Ключавыя словы: нікель, волава, сплаў, пакрыццё, парашок, электрахімічнае асаджэнне, кантактнае выцясненне, састаў, структура, уласцівасць.

Мэта работы: распрацаваць метады асаджэння з раствораў сплаву Ni–Sn у выглядзе пакрыццяў і парашкоў з кантраляваным элементным, фазавым саставам і структурай на аснове вывучэння акісляльна-аднаўленчых працэсаў, гідролізу і комплексаўтварэння з удзелам іонаў Sn(II) і Ni(II), структурна-фазавых ператварэнняў у атрымоўваных прадуктах; вызначыць уплыў саставу і мікраструктуры пакрыццяў і парашкоў на іх уласцівасці (каразійная ўстойлівасць, унутраныя напружанні, здольнасць да паяння, фазавыя ператварэнні пры прагрэве).

Метады даследавання: энергадысперсійны рэнтгенаўскі мікрааналіз, рэнтгенафлуарэсцэнтны аналіз, АЭС, СЭМ, РФА, ёдатаметрычнае цітраванне, ГЧ-спектра-скапія, вісказіметрыя, кандуктаметрыя, вольтампераметрыя, дыферэнцыяльная сканіруючая каларыметрыя, вымярэнне ўнутраных напружанняў, а таксама здольнасці да паяння і ўдзельнага супраціўлення пакрыццяў.

Атрыманыя вынікі і іх навізна: 1) на аснове эксперыментальных дадзеных аб працэсах у аб'ёме водных і этыленгліколевых раствораў і на мяжы цвёрдае/раствор мадыфікаваны састаў прамысловага воднага хларыдна-фтарыднага электраліту і распрацаваны новы цытратна-этыленгліколевы электраліт, з якіх электрахімічна асаджаюцца дробназярністыя шчыльныя пакрыцці са сплаву Ni–Sn на аснове інтэрметаліду Ni_3Sn_2 , што змяшчаюць 32–42 мас.% нікелю, характарызуюцца нізкімі ўнутранымі напружаннямі, высокімі каразійнай устойлівасцю і здольнасцю да паяння, якая захоўваецца працяглы час; 2) выяўлены ўмовы ўтварэння інтэрметалідаў (Ni_3Sn_2 , Ni_3Sn_4 , $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4\text{Zn}$) пры электрахімічным і кантактным аднаўленні іонаў металаў з раствораў, знойдзены прычыны ўнутраных напружанняў у пакрыццях; 3) упершыню распрацаваны метады сінтэзу парашкоў Ni–Sn–Zn кантактным выцясненнем іонаў Ni(II) і Sn(II) цынкам з кантраляваным утрыманнем металаў (24–49 ат.% Ni, 21–36 ат.% Sn, 19–55 ат.% Zn), якія ўключаюць у якасці крышталічных фаз разам з індывідуальнымі металамі бінарныя інтэрметаліды Ni_3Sn_4 , NiZn_3 і трайны інтэрметалід $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4\text{Zn}$.

Рэкамендацыі па выкарыстанні: 1) распрацаваныя электраліты (водны хларыдна-фтарыдны і неводны цытратна-этыленгліколевы) прыдатныя для асаджэння нікель-алавяных пакрыццяў не толькі на вырабы са сталі з медным падслоем, але і на крэмній, кераміку з аксіду і нітрыду алюмінію, палімеры, што адкрывае новыя вобласці прымянення пакрыццяў Ni–Sn ў прыборабудаванні, электроніцы, вытворчасці друкаваных плат, датчыкаў, керамічных антэн; 2) парашкі Ni–Zn, Ni–Sn–Zn, якія атрымліваюцца кантактным выцясненнем Ni(II) і/або Sn(II) цынкам, перспектывуныя для вырабу прыпояў і ў якасці напаўняльнікаў метал-палімерных токаправодных кампазітаў, а метады іх сінтэзу – для вымання іонаў Ni(II) пры ўтылізацыі адпрацаваных электралітаў нікеліравання.

Вобласці прымянення: электроніка, гальванатэхніка, прыборабудаванне, парашковая металургія.

SUMMARY

Kudaka Anton Aleksandrovich

Deposition from solutions, composition, structure and properties of coatings and powders based on alloys of nickel with tin

Keywords: nickel, tin, alloy, coating, powder, electrochemical deposition, contact displacement, composition, structure, property.

The purpose of the work is to develop the methods of depositing from solutions Ni–Sn alloy coatings and powders with controlled elemental, phase composition and structure, which are based on the study of redox processes, hydrolysis and complexation with the participation of Sn(II) and Ni(II) ions, structural and phase transformations in the resulting products; to determine the effect of the coatings and powders composition and microstructure on their properties (corrosion resistance, internal stresses, solderability, phase transformations at heating).

The methods of the research: energy dispersive X-ray microanalysis, X-ray fluorescence analysis, AES, SEM, X-ray phase analysis, iodometric titration, IR spectroscopy, viscosimetry, conductometry, voltammetry, differential scanning calorimetry, measurement of internal stresses as well as solderability and resistivity of coatings.

The obtained results and their novelty: 1) the composition of the industrial aqueous chloride-fluoride electrolyte has been modified and a new citrate ethylene glycol electrolyte has been developed based on experimental data on the processes in the bulk of aqueous and ethylene glycol solutions and on the solid/solution interface; these electrolytes provide the electrodeposition of fine-grained dense Ni–Sn alloy coatings based on the intermetallic Ni_3Sn_2 , which contain 32–42 wt% of nickel and are characterized by low internal stresses, high corrosion resistance and long-term solderability; 2) the conditions of intermetallics (Ni_3Sn_2 , Ni_3Sn_4 , $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4\text{Zn}$) formation during the electrochemical and contact reduction of metal ions from solutions have been revealed, and the reasons of internal stresses in coatings have been found; 3) the methods of Ni–Sn–Zn powders synthesis with the controlled metal content in the range of 24–49 at% Ni, 21–36 at% Sn, 19–55 at% Zn by Ni(II) and Sn(II) ions contact displacement with zinc have been first developed; the powders obtained include crystalline phases of Ni_3Sn_4 , NiZn_3 binary intermetallics and $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4\text{Zn}$ ternary intermetallic along with individual metals.

Recommendations on the use: 1) the developed electrolytes (aqueous chloride-fluoride and non-aqueous citrate ethylene glycol) are applicable for nickel-tin coatings deposition not only on steel products with a copper sublayer, but also on silicon, ceramics based on alumina and aluminium nitride, polymers, that discover new areas of Ni–Sn coatings application in instrument-making industry, electronics, production of printed circuit boards, detectors, ceramic antennas; 2) Ni–Zn and Ni–Sn–Zn powders, obtained by Ni(II) and/or Sn(II) contact displacement with zinc, are prospective for the solders production and as the fillers for metal-polymer conductive composites; the method of the powders synthesis is promising for Ni(II) ions recovery during the recycling of spent nickel plating electrolytes.

Fields of application: electronics, electroplating, instrument-making industry, powder metallurgy.