

Роль 1,4-бутиндиола в процессе электровосстановления Sn(II) и Ag(I) с образованием сплава Sn-Ag эвтектического состава

М. А. Шикун¹, О. Н. Врублевская², Т. Н. Воробьева¹

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
e-mail: mariawerner21@gmail.com

²НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

Сплав олово–серебро эвтектического состава (3,5 масс.% Ag) востребован при сборке изделий электронной техники, приборов, для соединения медных труб в холодильных установках и др., поскольку имеет низкую $T_{пл}$ (221 °C), хорошие эксплуатационные характеристики и малую токсичность [1, 2]. В принципе, получить эвтектику Sn–Ag можно путем совместного электрохимического восстановления Sn(II) и Ag(I) в водных растворах, что проще и дешевле, чем металлургическими методами. Проблема заключается в склонности соединений Sn(II) к гидролизу, а соединений Ag(I) – к восстановлению в объеме растворов, что делает необходимым использовать водные электролиты с $pH < 2$ или с $pH > 9$ и вводить в них антиоксиданты, например, гидрохиноны, катехолы. Кроме того, из-за высокого положительного значения электродного потенциала серебра крайне трудно ограничить содержание Ag в сплаве. Авторами доклада ранее [3] предложен стабильный раствор с $pH 1,1$ состава (моль/дм³): SnSO₄ – 0,1, AgNO₃ – 0,005, CS(NH₂)₂ – 0,053, H₂SO₄–0,005, гидрохинон – 0,0045 и 1,4-бутиндиол – 9,8 ммоль/дм³. Введение добавки 1,4-бутиндиола (БД), обеспечило, в отличие от известных электролитов, осаждение покрытий из сплава Sn–Ag с пониженной массовой долей серебра 7,8–3,7 % (что близко к составу эвтектики) и отсутствие образования дендритов.

Цель данной работы – анализ характера влияния БД на процессы совместного и раздельного восстановления Sn(II) и Ag(I), на микроструктуру покрытий в предложенном растворе. Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) изучали поведение медного электрода с барьерным слоем Ni–P в электролите полного состава, без и с БД, а также для сравнения – в электролите в присутствии лишь одного из ионов Sn(II) или Ag(I). Использовали хлорсеребряный электрод сравнения и измерительный платиновый электрод, скорость развертки потенциала 2 мВ/с. Микроструктуру покрытий изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

ЦВА исследование показало, что введение БД в раствор соли олова приводит к небольшому смещению потенциала начала восстановления Sn(II) от –0,63 до –0,61 В и уменьшению плотности катодного тока (рис. 1,

a). Плотность катодного тока восстановления ионов серебра в электролите в отсутствие соли олова в десятки раз меньше, чем ионов олова (рис. 1, *б*). На катодной ветви ЦВА кривой наблюдается плато предельного диффузионного тока. Введение БД в электролит, не содержащий Sn(II), приводит к существенному смещению потенциала начала восстановления серебра(I) в область больших потенциалов (от $-0,36$ до $-0,27$ В), при этом незначительно уменьшается плотность катодного тока восстановления Ag(I), которое, как и в предыдущем случае протекает на предельном диффузионном токе (рис. 1, *б*).

Совместное восстановление Sn(II) и Ag(I) независимо от наличия в растворе БД происходит с эффектом деполяризации по отношению к восстановлению как Sn(II), так и Ag(I), причем этот эффект гораздо ярче выражен в присутствии БД (рис. 1, *в*). Эффект деполяризации можно объяснить образованием интерметаллического соединения Ag_3Sn , обнаруженного в получаемых покрытиях методом рентгенофазового анализа. Образование интерметаллида подтверждается также наличием пика на катодной ветви ЦВА кривой при $-0,37$ и $-0,33$ В (в отсутствие и в присутствии БД в электролите, соответственно).

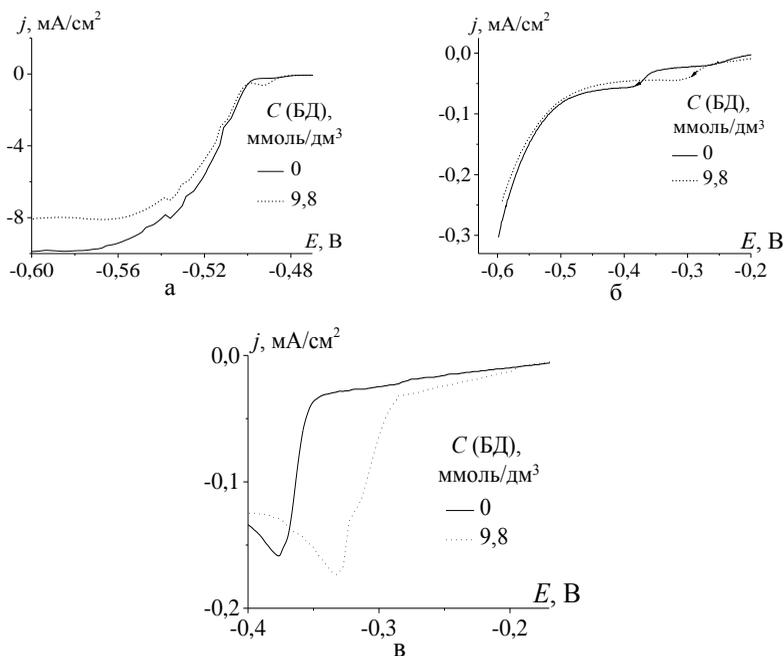


Рис. 1. Катодные ветви ЦВА-кривых для растворов в присутствии: *a* – ионов Sn(II), *б* – ионов Ag(I), *в* – ионов Sn(II) и Ag(I)

По данным СЭМ исследования введение БД в электролит вызывает существенное уменьшение размеров зерен сплава (рис. 2).

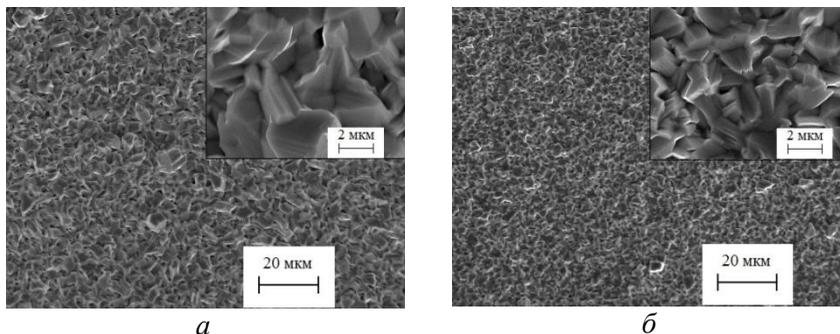


Рис. 2. СЭМ фото поверхности сплава Sn–Ag, полученного из раствора:
a–в отсутствие БД *б*– в присутствии БД ($9,8 \text{ ммоль/дм}^3$)

Полученные результаты свидетельствуют о том, что БД влияет как на кинетику восстановления ионов Sn(II) и Ag(I), так и на микроструктуру покрытий. Эти факты согласуются с данными работы [4], в которой указано, что БД выполняет функции блескообразователя и лиганда, в нашем случае, по-видимому, обеспечивающего формирование смешанных БД-тиомочевинных комплексов, как с ионами серебра, так и с ионами олова(II).

Список литературы

1. W. R. Osorio[et al.]. J. Alloys Comp. (2013) 572 : 97.
2. L. X. Wei, A. Haseeb, G. Yingxin. ASQED, 4th Asia Symp.IEEE (2012) : 291.
3. О. Н. Врублевская [и др.]. Химия БГУ (2018) 1 : (в печати).
4. G. I. Medvedev, A. A. Rybin, N. A. Makrushin. Russ. J. Appl. Chem. (2012) 85 : 1163.