

Рассмотренные ограничения допустимых вариантов поведения самоорганизующихся систем могут оказаться очень полезными при разработке различных «молекулярных» приборов, прежде всего устройств, реализующих функции обработки информации с использованием химических реакций. Попытки создания устройств такого типа, например имитирующих функции информационных систем живых организмов, обычно малоэффективны из-за того, что модели, в отличие от живых объектов, не обладают способностью к самоорганизации. Эффекты самоорганизации при этом не обязательно необходимы для реализации самой имитируемой функции. В живой природе механизмы самоорганизации чаще всего используются для обеспечения устойчивости относительно простых процессов, которые в принципе могли бы протекать и в неорганизованной среде. Химическим реакциям, используемым в качестве средств передачи информации, однако, присущ высокий уровень шумов [14]. Поэтому для эффективной реализации даже несложных функций за счет химических превращений небольших количеств реагентов необходимо не только создать благоприятные условия для протекания реакций, но и предотвратить нежелательные процессы. Универсальным методом решения этой задачи является использование механизмов самоорганизации, которые, как уже было сказано, позволяют, с одной стороны, дискретизировать поведение систем, с другой стороны — уменьшить чувствительность к изменениям начальных условий и таким образом исключить нежелательные изменения в процессе функционирования системы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Международного научного фонда (грант № RWS000).

1. Shell M., Albahadily F. N., Safar J., Xu Y. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 4806.
2. Nachkar M., Beden B., Lamy C. // J. Electroanal. Chem. 1990. V. 287. P. 81.
3. Fetner N., Hudson J. L. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 6506.
4. Markovic N., Ross P. N. // Ibid. 1993. V. 97. P. 9771.
5. Gu Z. H., Chen J., Olivier A., Fahidy T. Z. // J. Electrochem. Soc. 1993. V. 140. P. 408.
6. Li W., Nobe K., Pearlstein A. J. // Ibid. P. 721.
7. Каданер Л. И., Федченко В. М., Ермолов И. Б. // Итоги науки и техн. ВИНТИ. Сер. Электрохимия. 1989. Т. 30. С. 1708.
8. Ragoisha G. A. // Proc. of 2nd Annual Sem. Nonlinear Phenomena in Complex Systems. St. Petersburg, 1993. P. 428.
9. Рагойша Г. А. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1993. № 2. С. 6.
10. Ragoisha G. A. // Interface. 1994. V. 3. N 4. P. 58.
11. Ragoisha G. A., Gurin V. S., Rogach A. L. // Proc. Int. Conf. Micro-and Nano-Engineering 94. 1994. Davos. P. 56.
12. Ragoisha G. A. // Proc. 14th European Conf. on Surface Science. 1994. Leipzig, WeA-P089.
13. Avramov-Ivic M., Anastasijevic N., Adzic R. R. // Electrochimica Acta. 1990. V. 35. P. 725.
14. Рагойша Г. А. Фотографическая регистрация информации. Химические аспекты. Мн., 1988.

УДК 541.13

Т. Н. ВОРОБЬЕВА, В. П. БОБРОВСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК СПЛАВА МЕДЬ-ОЛОВО

It is shown that chemical and phase composition of Cu-Sn alloy films is changing in the process of their growth under galvanostatic conditions. The films consist of supersaturated solid solution of tin in copper, intermetallic compounds and amorphous phases including tin or copper.

Бронза (сплав Cu-Sn), получаемая металлургическим путем, известна человечеству с древних времен и широко применяется благодаря легкой механической обрабатываемости, твердости, износостойкости и коррозионной устойчивости. Эти свойства обуславливают большой интерес к

получению защитно-декоративных покрытий из сплава Cu-Sn путем электрохимического осаждения из растворов. Широкое использование процессов осаждения осложняется в связи с тем, что трудно получать покрытия с заданными свойствами, поскольку на состав, микроструктуру, внешний вид и свойства осаждаемого сплава влияет большое количество факторов. Процессы осаждения покрытий из бронзы описаны в ряде работ [1—6], однако сведения носят в основном рецептурный характер, поэтому не представляется возможным проследить взаимосвязь между составом осаждаемых покрытий и их структурой, прогнозировать влияние на последнюю различных факторов.

Известно, что в состав электрохимически осажденных покрытий Cu-Sn может входить твердый раствор олова в меди, в том числе и пересыщенный, а также ряд интерметаллических соединений типа Cu_6Sn_5 , $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ [1, 6]. Состав определяется рецептурой электролита, условиями осаждения и температурными обработками покрытий. В литературе упоминается, что состав покрытий может изменяться с увеличением продолжительности электролиза: содержание олова в покрытии уменьшается с ростом толщины, а однородные по составу покрытия можно получать только в потенциостатических условиях [1, 7].

Эмпирические данные о влиянии многочисленных факторов на свойства и структуру пленок сплава Cu-Sn, а также трудности управления ими свидетельствуют о сложном механизме формирования сплава. До настоящего времени не ясны причины, обуславливающие получение пленок сплава с тем или иным составом и структурой. В связи с этим целью данной работы являлось изучение химического и фазового состава пленок сплава Cu-Sn, а также парциальных скоростей соосаждения обоих металлов в сплав на разных стадиях процесса электрохимического осаждения из раствора.

Электроосаждение сплава Cu-Sn проводили при комнатной температуре в гальваностатическом режиме при плотности тока 1 А/дм^2 из электролита состава (моль/л): CuSO_4 — $1,6 \cdot 10^{-2}$, SnSO_4 — $(1,4 - 2,3) \times 10^{-2}$, H_2SO_4 — $7,1 \cdot 10^{-2}$, фенол — $7,0 \cdot 10^{-3}$, тиомочевина — $6,6 \cdot 10^{-5}$, желатин — 2 г/л, обеспечивающего получение защитно-декоративных покрытий [1, 2]. Состав электролита сохраняли в процессе осаждения постоянным. Содержание соли олова в растворе варьировали: растворы 1, 2, 3 включали $1,4 \cdot 10^{-2}$, $1,9 \cdot 10^{-2}$, $2,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л SnSO_4 соответственно.

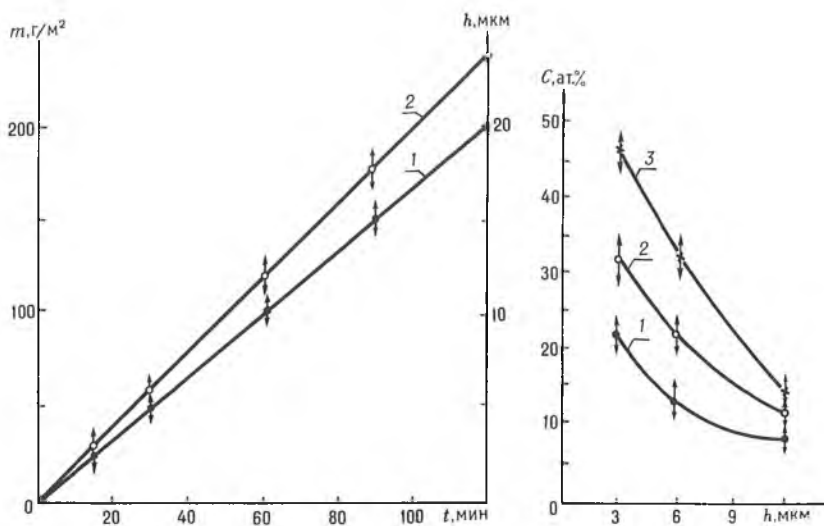


Рис. 1. Зависимость массы (1) и расчетной толщины (2) пленок сплава Cu-Sn от времени осаждения из растворов № 1—3 на металлизированную полиимидную пленку, медную фольгу и сталь

Рис. 2. Содержание олова в пленках сплава Cu-Sn (C) по данным химического анализа в зависимости от времени осаждения для растворов № 1—3

В качестве подложки использовали полиимидную пленку с осажденным на нее из раствора токопроводящим подслоем Ni-P. Такая подложка позволяла отделять осаждаемые покрытия для их химического или рентгенофазового анализа. Для сравнения в ряде случаев в качестве подложки использовали медную фольгу или сталь марки 12X18H10T1. Скорость осаждения определяли гравиметрическим методом по изменению массы образцов.

Содержание соосаждаемых меди и олова в сплаве анализировали фотометрическим методом после полного растворения последнего в смеси азотной и соляной кислот, используя в качестве лигандов, приводящих к образованию окрашенных комплексов, пирокатехинового фиолетового при определении олова по методике [8] и этилендиамина при анализе меди по методике [9].

Данные химического и рентгенофазового анализа*

Раствор, №	Время осаждения, мин	C, ат. % (±2,0)	a, Å (±0,005)	X, ат. %	Примечание
1	15	22	3,643	3,0	Единственная кристаллическая фаза—твердый раствор олова в меди (α-фаза)
	30	13	3,707	10,0	
	60	8	3,698	8,0	
	90	5	3,714	10,0	
2	15	32	3,690	8,0	Единственная кристаллическая фаза—α-фаза
	30	20	3,710	10,0	
	60	11	3,720	11,5	
	90	5	3,740	12,0	
3	15	43	3,643	3,0	Две кристаллические фазы: 1) α-фаза доминирует, 2) интерметаллид CuSn
	30	32	3,647	3,5	Две кристаллические фазы: 1) α-фаза в небольшом количестве, 2) Cu ₆ Sn ₅ или Cu _p Sn (где p = 3—6) доминирует
	90	5	3,651	4,0	Две кристаллические фазы: 1) α-фаза в малом количестве, 2) CuSn доминирует. Имеются следы Cu ₆ Sn ₅ , Cu _{5,6} Sn

* C — содержание олова в сплаве по данным химического анализа, a — параметр кристаллической решетки твердого раствора олова в меди, X — концентрация олова в твердом растворе.

Рентгенофазовый анализ исследуемых покрытий осуществляли с помощью рентгеновского дифрактометра HZG4/A (Karl Zeiss, Jena). Использовали излучение CuK_α (Ni-фильтр). Съемку рентгенограмм для фазового анализа проводили со скоростью записи 1 град/мин. Параметры элементарных ячеек твердых растворов на основе меди рассчитывали методом наименьших квадратов. Точность их определения была не хуже 0,005 Å. Исходя из этих параметров и пользуясь данными [10], определяли содержание олова в твердом растворе.

Осаждение образцов сплавов повторяли не менее трех раз в условиях соблюдения постоянного состава электролита. При этом получали воспроизводимые внешний вид, химический и фазовый состав покрытий. Данные о воспроизводимости приведены в таблице и на рис. 1, 2.

На рис. 1 представлены экспериментальные данные о зависимости массы осаждаемых пленок и их толщины от времени осаждения. Изменение массы пленок, осаждаемых из растворов 1—3 в довольно большом интервале времени (до 90 мин), описывается прямолинейной зависимостью $m \approx (1,7 \pm 0,03)t$, где m — масса 1 м² покрытия; t — время, причем эта зависимость сохраняется практически постоянной при изменении концентрации сульфата олова в растворе в указанных пределах или же при разбавлении раствора № 3 вдвое (см. рис. 1). Природа подложки практически не влияет на скорость осаждения сплава Cu-Sn в использовавшихся условиях.

Результаты химического анализа пленок на разных стадиях роста свидетельствуют о том, что большей концентрации ионов олова в растворе соответствует и более высокое содержание олова в пленках сплава (см. рис. 2). Различие в составе пленок заметнее при относительно небольшом времени осаждения (до 30 мин, 6 мкм) и менее выражено для толстых пленок.

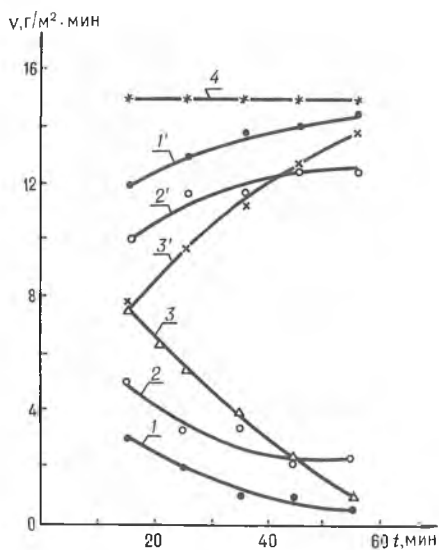


Рис. 3. Изменение парциальных скоростей осаждения олова (1—3) и меди (1'—3') во времени; 4 — суммарная скорость соосаждения олова и меди

Установлено, что состав всех изученных пленок меняется с ростом их толщины (см. рис. 2). Общее содержание олова в пленках сплава по мере их осаждения уменьшается, причем это уменьшение более ощутимо при осаждении тонких пленок толщиной до 5—6 мкм. Замедление осаждения олова особенно ярко выражено для концентрированного раствора № 3. Многократное повторение получения сплава Cu-Sn на разных подложках из всех исследованных сернокислых растворов в гальваностатическом режиме показало, что факт уменьшения относительного содержания олова в осаждаемых пленках сплава по мере роста их толщины не случаен и хорошо воспроизводится. На рис. 3 показано изменение парциальных скоростей осаждения меди и олова по мере протекания процесса в течение 50 мин в 2—7 раз. После 60 мин скорость осаждения олова в сплав близка к нулевой, однако внешний вид поверхности пленок на любых стадиях их роста вплоть до 20 мкм

свидетельствует о получении сплава, а не чистой меди.

Рентгенофазовый анализ пленок сплава Cu-Sn разной толщины, осажденных из растворов № 1—3 на разные подложки, показал, что в состав всех изученных пленок в том или ином количестве входит твердый раствор олова в меди (α -фаза). Концентрация олова и соответствующий ей параметр ячейки кубической решетки зависят от состава электролита и толщины пленки сплава (см. таблицу). Практически вся кристаллическая фаза, осажденная из растворов № 1 и № 2, представляет собой твердый раствор олова в меди, независимо от толщины пленок. По мере осаждения сплава концентрация олова в твердом растворе увеличивается от 3 до 10—12 ат.% при толщине пленок ~6 мкм, после чего перестает изменяться. Судя по появляющемуся на рентгенограммах с ростом пленок уширению оснований пиков, доминирующей α -фазе вполне определенного состава, по-видимому, сопутствует в небольших количествах более мелкодисперсная α -фаза другого состава, осажденная в начале процесса (см. таблицу). В случае осаждения из раствора № 3, содержащего наибольшую концентрацию ионов олова, α -фаза преобладает лишь в тонких пленках (ориентировочно 3 мкм, 15 мин осаждения). При большей толщине пленок из раствора № 3 формируется набор кристаллических фаз, в которых твердый раствор содержится лишь в небольшом количестве, а преобладают интерметаллические соединения Cu_3Sn , Cu_6Sn_5 или Cu_9Sn_6 , где $n = 3—6$.

Подчеркнем, что концентрация олова, растворенного в меди, в пленках, осаждаемых из растворов № 1 и № 2, превышает предельные известные значения растворимости в α -фазе. Сказанное следует из диаграммы состояний [10], согласно которой наибольшее содержание олова в α -фазе составляет не выше 9,1 ат.% при 500—700 °С. При более низких температурах растворимость олова значительно ниже и не превышает 1 ат.% при комнатной температуре. По данным [10], период решетки α -фазы для предела насыщения составляет 3,705 Å в то время

как в пленках, полученных нами, эта величина в ряде случаев больше (см. таблицу).

Внимания заслуживает тот факт, что концентрация олова в сплаве, определявшаяся путем химического анализа, в случае пленок сплава толщиной до 10 мкм выше рассчитанной по параметрам кристаллической решетки твердого раствора, определенным в ходе рентгенографического исследования. Вместе с тем кристаллическое олово в виде отдельной фазы в пленках сплава не обнаружено. Отсюда следует, что в осажденных пленках сплава некоторая часть олова находится в составе аморфной фазы, причем это особенно характерно для тонких пленок.

Интересен также факт повышенного содержания олова в α -фазе по сравнению с суммарным содержанием олова в сплаве в целом, что характерно для пленок толщиной ~15 мкм и более, осажденных из растворов № 1 и 2 (см. таблицу). Поскольку обогащенной медью кристаллической фазы в этих пленках не обнаружено, неизбежным становится вывод о наличии в толстых пленках содержащей медь аморфной фазы.

Полученные данные об изменении как химического, так и фазового состава пленок сплава Cu-Sn по мере их роста свидетельствуют о протекании в процессе осаждения не только кристаллизационных процессов, но и процессов перераспределения олова и меди. Механизм этого явления требует специального изучения. Существование подобных изменений по мере роста пленок сплава может служить объяснением типичной для многих электроосажденных покрытий сложного состава плохой воспроизводимости внешнего вида, механических свойств и коррозионной устойчивости, поскольку не учитывается влияние на эти параметры толщины покрытий. Работа финансируется Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь.

1. Бондарь В. В., Гринина В. В., Павлов В. Н. // Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. М., 1980. Т. 16. С. 151.
2. Chapman A. H., Hampshire W. B., Maikut D. Y. // *Plat. and Surface Finish*. 1983. V. 70. № 12. P. 40.
3. Lacombe L. // *Galvano-organo-trait. surface*. 1992. V. 61. N 631. P. 1005.
4. Burkhardt W. // *Galvanotechnik*. 1993. V. 84. N 8. P. 2585.
5. Jehn H. // *Galvanotechnik*. 1993. V. 84. N 10. P. 3340.
6. Raub Ch. J., Baumgärtner M. E. // *Proc. 80th AESF Annu. Techn. Conf.*, Anaheim, Calif., June 21—24, 1993. Orlando, 1993. P. 1121.
7. Тюрин Ю. М., Наумов В. И., Сазонтьева Т. В. // *Электрохимия*. 1994. Т. 30. № 2. С. 195.
8. Янкаускас Р., П., Нугарайте М. // *Тр. Лит. АН. Сер. Б*. 1978. Т. 2 (105). С. 49.
9. Tomic E. A., Bernard J. L. // *Anal. Chem.* 1962. V. 34. N 6. P. 632.
10. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов: В 2 т. М., 1962. Т. 2. С. 676.

УДК 621.793

И. Г. НОВОТОРЦЕВА, Т. В. ГАЕВСКАЯ

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ БОРА НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЛЕНОК НИКЕЛЬ - БОР

The electrochemical — corrosion behavior of Ni-B films have been investigated. It is shown that corrosion potential and current depends on the boron content in the Ni-B alloys.

Одним из основных требований, предъявляемых к функциональным пленочным покрытиям, является их коррозионная стойкость. Для прогнозирования коррозионного поведения таких покрытий необходимо исследовать кинетику их растворения и выявить особенности специфичных для них коррозионно-электрохимических процессов. Как правило, поведение легированных покрытий является более сложным, чем чистых металлов. Можно ожидать, что в этом случае основную роль будут играть химический и фазовый состав, а также текстура и дисперсность покрытий. Механизм растворения чистого никеля в различных средах изучен