

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Объект авторского права

УДК 669+66.091.1:[544.653.1]

ВРУБЛЕВСКАЯ
Ольга Николаевна

**СИНТЕЗ НЕРАВНОВЕСНЫХ СПЛАВОВ В ПРОЦЕССАХ
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук
по специальности 02.00.01– неорганическая химия

Минск, 2025

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

Научный консультант: **Свиридов Дмитрий Вадимович**,
доктор химических наук, профессор, член-
корреспондент НАН Беларуси, заведующий
кафедрой неорганической химии Белорусского
государственного университета

Официальные оппоненты: **Крутько Николай Павлович**,
доктор химических наук, профессор, академик
НАН Беларуси, заведующий отделом
композиционных материалов ГНУ «Институт
общей и неорганической химии НАН Беларуси»

Критченков Андрей Сергеевич,
доктор химических наук, заведующий
лабораторией сонохимии ГНУ «Институт
технической акустики НАН Беларуси»

Кузей Анатолий Михайлович,
доктор технических наук, доцент,
заведующий лабораторией физики поверхностных
явлений ГНУ «Физико-технический институт
НАН Беларуси»

Оппонирующая
организация: **Учреждение образования «Белорусский
государственный технологический университет»**

Защита состоится «27» мая 2025 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, ауд. 407. Телефон ученого
секретаря 209-53-90.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке
Белорусского государственного университета.

Автореферат разослан «18» апреля 2025 г.

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



Н.В. Логинова

ВВЕДЕНИЕ

Процессы электрохимического и химического осаждения из водных растворов металлических покрытий востребованы во многих отраслях промышленности, включая электронную, часовую, машино- и приборостроение и др. Применение сплавов вместо индивидуальных металлов позволяет придать покрытиям новые функциональные свойства, такие как твердость, износостойкость, способность к пайке, коррозионную устойчивость. Потребности в получении сплавов с заданными элементным и фазовым составами, структурой и эксплуатационными характеристиками путем использования методов осаждения из растворов на изделия разной химической природы, формы и размеров непрерывно возрастают.

Соотношением металлов при электрохимическом осаждении сплавов из водных растворов управляют путем сближения значений электродных потенциалов восстанавливаемых ионов металлов при варьировании их активности (в том числе с использованием процессов комплексообразования), а также изменяя режим процесса электроосаждения. Однако, при реализации указанных приемов на практике возникает ряд проблем. Например, широко востребованы в качестве покрытий под пайку для микросборки изделий электронной техники сплавы SnBi, SnAu, SnAg, SnCu эвтектического состава, в приборостроении – коррозионностойкие и жаропрочные покрытия NiCr. В случае электрохимического осаждения покрытий из этих сплавов сложно обеспечить стабильность растворов и постоянство состава сплавов из-за участия ионов восстанавливаемых металлов в процессах гидролиза (Sn(II, IV), Bi(III), Cr(III)), гидратной изомерии (комплексные ионы Cr(III)), в образовании полиядерных комплексных ионов (Bi(III), Cr(III)), а также в окислительно-восстановительных реакциях с восстановлением в объеме раствора Au(I, III), Ag(I) ионами Sn(II). Одним из путей преодоления указанных трудностей может быть использование неводных электролитов. Перспективы их применения основаны на возможностях подавления гидролиза, управления процессами специфической и неспецифической сольватации ионов металлов компонентами растворителей для регулирования условий сплавообразования, подавления выделения водорода, сопровождающего восстановление ионов металлов в водных растворах, что может приводить к образованию пор и снижению устойчивости покрытий к коррозии.

Для осаждения покрытий на незакоммутированные участки печатных плат или на изделия сложной формы используют методы химического (безэлектролизного) осаждения. Например, химически осаждаемые покрытия из сплавов NiPdP, NiWP востребованы в микроэлектронике как финишные покрытия и барьерные слои для последующего осаждения покрытий из золота или легкоплавких сплавов. При безэлектролизном осаждении покрытий восстановление ионов металлов – результат катализируемого процесса

окисления восстановителей (гипофосфит-, борогидрид-, гидразоний-ионов и др.), что вызывает трудности в подборе условий соосаждения в покрытие металла, не проявляющего каталитической активности, а также в получении покрытий толщиной свыше 0,1 мкм. Кроме того, восстановителем ионов металлов, присутствующих в растворе, может выступать металл подложки (контактное вытеснение), но изучению роли этого процесса в безэлектролизном осаждении сплавов в литературе внимания не уделяется. До начала исследований, выполненных в рамках диссертационной работы, практически отсутствовали рекомендации по управляемому химическому осаждению сплавов NiPd (случай высокой каталитической активности двух металлов) или NiW (отсутствие у вольфрама каталитической активности).

Известно, что процессы восстановления ионов металлов путем реализации процесса контактного вытеснения применяют для выделения металлов из обедненных руд, из отходов некоторых производств. Получение сплавов контролируемых составов с использованием процессов контактного вытеснения важно для порошковой металлургии, для производства металлосодержащих паст различного назначения (например, паяльных паст на основе порошков SnCu, SnAu, SnBi, SnAgCu). Однако, приемы управления фазовым составом и структурой частиц порошковых сплавов (формой, размером частиц, морфологией их поверхности) в литературе практически не рассматриваются, но поиск путей управления и их практическая реализация имеют принципиальное значение для регулирования функциональных свойств порошковых материалов и расширения сферы их практических приложений.

Таким образом, получение сплавов, таких как SnBi, SnCu, SnAg, SnAu, SnAgCu, NiCr, PdNiP, NiWP, в виде покрытий и порошков с управляемым составом и заданной структурой – актуальная практически значимая задача, для решения которой необходимо комплексное исследование многочисленных физико-химических процессов, протекающих при электрохимическом или безэлектролизном восстановлении ионов металлов из растворов.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с научными программами (проектами), темами. Научно-исследовательские (НИР) и практико-ориентированные работы по тематике диссертации выполнены в лаборатории химии тонких пленок Учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» в рамках ряда заданий (или НИР) государственных программ научных исследований, гранта БРФФИ, хозяйственных договоров и контрактов, включающих: задание 38 «Получение новых композиционных покрытий на основе сплавов металлов и полимерных соединений» (2003–2005 гг., № ГР 20053901) Государственной программы прикладных научных исследований «Химические реагенты»; задание 35 «Разработка новых

химических и электрохимических методов получения функциональных пленочных материалов на основе металлов, сплавов и металлоксидных композитов» (2006–2010 гг., № ГР 20065283) Государственной комплексной программы научных исследований «Химические реагенты и материалы»; задание 3.1.05 «Исследование физико-химических процессов обработки поверхности сплавов на основе алюминия для получения изделий с новыми функциональными свойствами» (2011–2013 гг., № ГР 20112500) Государственной программы научных исследований (ГПНИ) «Механика, техническая диагностика, металлургия», подпрограммы «Гальванические технологии и оборудование»; 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., № ГР 20161382) ГПНИ «Механика, металлургия, диагностика в машиностроении», подпрограммы «Гальванотехника»; задание 4.1.22 «Контактное и электрохимическое осаждение из растворов порошков меди, никеля и сплавов на их основе» (2019–2020 гг., № ГР 20190700) ГПНИ «Механика, металлургия, диагностика в машиностроении», подпрограммы «Гальванотехника»; задание 2.1.06 «Разработка новых составов композиционных материалов на основе металлов и их сплавов, модифицированного углерода, смешанных оксидов переходных металлов с контролируемой структурой для защиты от коррозии изделий из магний-алюминиевых сплавов и стали», НИР 2.1.06.02 «Получение композиционных покрытий силикатная матрица – цинк, модифицированных углеродными наноматериалами, для защиты стали от коррозии» (2021–2025 гг., № ГР 20210190) ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», подпрограммы «Химические технологии, процессы и реагенты»; грант БРФФИ № X05M-021 «Структурообразование при контактном вытеснении» (2005–2007 гг., № ГР 20051883); договор № 05/37-80/07 «Безэлектролизное осаждение металлов на сталь и поликарбонат» (2006–2008 гг.), заказчик – PPG Industries, Inc. (США); договор-поставки № 05/76-82/13 «Изготовление концентратов растворов» (2013 г.), заказчик – ООО «РМТ» (Российская Федерация); договор № 05/04-82/14 «Предоставление учтенной копии Технологической инструкции №100050710.25171.00017 «Технологическая инструкция приготовления и корректировки раствора для безэлектролизного осаждения золотых покрытий»» (2014 г.), заказчик – ООО «РМТ» (Российская Федерация); договор поставки № 05/62-80/09 «Изготовление опытной партии концентратов растворов для химического золочения корпусов интегральных микросхем» (2009 г.), заказчик – ОАО «Коралл», завод «Модуль»; договор № 05/88-82/12х/д «Разработка условий химического осаждения из растворов золотых покрытий заданной толщины и изготовление опытной партии корпусов интегральных

схем с каталитическим золотым покрытием» (2012 г.), заказчик – ОАО «Коралл»; договор № 05/76-82/16 «Разработка способа химического осаждения из растворов пленок никеля на кремниевые пластины без использования драгоценных металлов для активации поверхности» (2016–2017 гг., № ГР 20163491), заказчик – ОАО «Электромодуль».

Цель, задачи, объект и предмет исследования. *Цель работы* – установление механизмов формирования неравновесных сплавов с различной структурной организацией в результате электрохимического и химического восстановления ионов металлов в водных и неводных растворах (гликоли, глубокие эвтектические растворители (ГЭР)), для получения функциональных (легкоплавких, коррозионностойких) покрытий с регулируемым фазовым и элементным составом, состоящих из сплавов олова с висмутом или d-элементами 1 группы, сплавов никеля с палладием или золотом, d-элементами 6 группы, а также ультра- и нанодисперсных сплавов олова, золота.

Задачи исследования:

- установление механизмов влияния гидроксилсодержащих поверхностно-активных веществ (ПАВ) на процессы электрохимического восстановления ионов Sn(II) и Bi(III), Sn(II) и Ag(I) в водных растворах для управления составом покрытий из сплавов SnBi, SnAg;

- установление механизмов совместного электрохимического восстановления ионов металлов (Sn(II) и Bi(III); Sn(IV) и Au(III); Sn(IV) и Cu(II); Ni(II) и Cr(III); Sn(II) и Ag(I)) в электролитах с растворителями – молекулярными жидкостями (гликолями) и глубокими эвтектическими растворителями (ГЭР) с образованием покрытий, основанных на механизмах специфической и неспецифической сольватации ионов металлов компонентами неводных растворителей;

- поиск способов управления процессами химического соосаждения из растворов покрытий из сплавов никеля с палладием, никеля с вольфрамом регулируемых составов, основанных на использовании полилигандных электролитов, на варьировании природы подложки, металл которой быть восстановителем ионов металлов и/или корродировать с генерированием водорода;

- выявление механизмов восстановления Au(I) и Au(III) сильными и слабыми восстановителями (гипофосфит-, гидразоний-, цитрат-ионы), а также никелем подложки и условий соосаждения в золотое покрытие никеля;

- поиск путей управления составом и структурой ультрадисперсных бинарных сплавов олова с висмутом, медью, серебром, золотом и тройного сплава олова с серебром и медью, получаемых восстановлением ионов металлов из растворов твердофазными (порошковыми) восстановителями;

- синтез нанодисперсных сплавов AuAg с управляемыми оптическими свойствами для использования в системах дот-блот диагностики.

Объекты исследования: водные и неводные (на основе гликолей или ГЭР) растворы для химического и электрохимического осаждения покрытий, ультра- или нанодисперсных порошков из сплавов SnBi, SnCu, SnAg, SnAu, SnAgCu, NiCr, AuNi, AuAg, NiPdP, NiWP, NiSi.

Предмет исследования: химические и электрохимические процессы с участием ионов металлов в водных и неводных растворах.

Научная новизна. Выявлены оригинальные пути управления составом и структурой сплавов, осаждаемых электрохимически или химически в виде покрытий и порошков из водных и неводных растворов, основанные на:

- различных механизмах влияния гидроксилсодержащих олигомерных (ПВС 10, ОП 10) и низкомолекулярного ПАВ – 1,4-бутиндиола (БД) на процессы электрохимического восстановления ионов Sn(II) и Bi(III), Sn(II) и Ag(I), заключающихся: в увеличении перенапряжения восстановления ионов Bi(III) в составе двухъядерных комплексных ионов с этилендиаминтетрауксусную кислоту (EDTA), за счет дополнительных диффузионных затруднений возникающих в присутствии олигомерных ПАВ; интенсификации массопереноса ионов Sn(II) в присутствии БД из-за конкурентного с EDTA или цитрат-ионами образования катионов $\text{Sn(БД)(H}_2\text{O)}_2^{2+}$ диффундирующих с большей скоростью; в образовании более прочных, чем цитратные, π -комплексных ионов Ag(БД)^+ , что подавляет восстановление Ag(I);

- учете механизмов сольватации ионов Sn(II, IV), Cu(II), Au(III), Ag(I), Ni(II), Cr(III) молекулами гликолей – этиленгликоля (EG), пропиленгликоля (PG), а также компонентами ГЭР (мочевинной (U), ионами Ch^+ и Cl^-), в том числе включающих образование комплексных ионов (моно- и полилигандных);

- выявленной возможности соосаждения никеля в сплавы с золотом или палладием при участии никеля подложки в многократно повторяющихся окислительно-восстановительных процессах, включающих контактное вытеснение в системах Ni(0)/Pd(II), Ni(0)/Au(I), коррозию никеля и восстановление накапливаемых в растворе ионов Ni(II) гипофосфит-ионами;

- повышении в сплаве NiWP доли вольфрама (каталитически неактивного металла), в результате восстановления W(VI) водородом, выделяющимся при коррозии подложки из алюминия;

- установленных зависимостях элементного и фазового составов ультрадисперсных неравновесных сплавов SnBi, SnCu, SnAg, SnAu, SnAgCu от протекающих параллельно с контактным вытеснением окислительно-восстановительных процессов, включающих: коррозию металла-цементатора; совместное восстановление ионов более благородного металла с ионами металла-цементатора в промежуточной степени окисления; совместное восстановление ионов металлов при накоплении в растворе продукта окисления металла-цементатора.

Положения, выносимые на защиту:

- оригинальные методы управления процессами электрохимического осаждения легкоплавких (эвтектических) практически важных сплавов SnBi, SnAg, основанные на различном влиянии олигомерных и низкомолекулярных гидроксилсодержащих ПАВ, на процессы восстановления комплексных ионов Sn(II) и Bi(III), Sn(II) и Ag(I);
- механизмы управления элементным и фазовым составами сплавов сплавов олова с висмутом или d-элементами 1 группы, никеля с хромом, осаждаемых электрохимически из неводных электролитов на основе гликолей и ГЭР, базирующиеся на образовании комплексных ионов с различными составами и устойчивостью с компонентами растворителей;
- подходы к управлению составами химически осаждаемых из водных растворов покрытий из сплавов никеля с палладием или вольфрамом, основанные на использовании: полилигандных электролитов; подложек из металлов – потенциальных восстановителей ионов металлов, присутствующих в растворе; подложек из металла, корродирующего с выделением водорода;
- экспериментально обоснованные механизмы восстановления золота в составе комплексных ионов Au(I) и Au(III) восстановителями в объеме раствора или никелем в составе подложки, условия соосаждения золота с никелем в сплав;
- пути управления элементным, фазовым составом и структурой ультрадисперсных порошков олова с висмутом или d-элементами 1 группы, получаемых с использованием твердофазного порошкового восстановителя;
- данные, характеризующие оптические свойства биметаллических золей AuAg с разной структурой, и применение золей в дот-блот анализе.

Личный вклад соискателя ученой степени в результаты диссертации.

Вклад автора диссертационной работы в научные исследования, положенные в ее основу, состоял в постановке задач, планировании эксперимента и последующей интерпретации полученных результатов. Научный консультант соискателя член-корреспондент НАН Беларуси Д.В. Свиридов принимал участие в оценке актуальности основных направлений работы и определении общей стратегии выполнения планируемого исследования. Обсуждение ряда экспериментальных результатов и подготовка соответствующих публикаций были выполнены совместно с профессором Т.Н. Воробьевой.

подавляющая часть экспериментальных данных, обобщенных в диссертации, в частности экспериментальные данные по изучению закономерностей химического осаждения из водных растворов золотых покрытий, сплавов AuNi, PdNiP, NiWP, NiSi, а также электрохимического осаждения из гликолевых растворов покрытий из никеля, хрома, висмута, сплавов олово–висмут, никель–хром, а также часть данных, относящаяся к сплаву олово–золото, получены соискателем лично. Часть экспериментальных результатов по электрохимическому осаждению покрытий из сплавов SnAu из гликолевых

растворов получена совместно со старшим научным сотрудником А.М. Мальтановой во время ее обучения в аспирантуре; исследование закономерностей формирования сплавов SnAg в виде покрытий и порошков в водных растворах и электролитах на основе ГЭР выполнено аспирантом М.А. Шикун (Гольмонт); экспериментальные работы по изучению закономерностей формирования порошковых сплавов SnCu в водных растворах выполнялись совместно с аспирантом М.Г. Галуза; работы по изучению закономерностей электрохимического формирования сплавов NiCr в электролитах на основе ГЭР выполнены совместно с магистрантом А.М. Рабенюк. Синтез бинарных золей AuAg с различной структурой частиц выполнен совместно с аспирантом В.А. Лазарчиком. Работы по проведению дот-блот анализа с использованием указанных золей в части подготовки клинического материала и выделения антител проведены сотрудниками РНПЦ эпидемиологии и микробиологии к.б.н. Т.С. Ермаковой, к.б.н. В.Л. Колодкиной.

Апробация диссертации информация об использовании ее результатов. Результаты исследований представлены на следующих конференциях, семинарах: VI Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка» (2004, Минск, Беларусь); III Международной конференции «Медико-социальная экология личности: состояние и перспективы» (2005, БГУ, Минск, Беларусь); International Conference «Nanomeeting 2005» (2005, Minsk, Belarus); Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (2005, ИФОХ НАН Беларуси, Минск); 4-th International conference on gold science, technology and its application «Gold 2006» (2006, Limerick, Ireland); Республиканской научной конференции по аналитической химии «Аналитика РБ-2010» (2010, БГУ, Минск, Беларусь); VI Международной конференции «Актуальные вопросы современной техники и технологии» (2012, Липецк, Российская Федерация); Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование» (2016, БГТУ, Минск, Беларусь); Международной научно-практической конференции по химии и химическому образованию «Менделеевские чтения 2017» (2017, БрГУ им. А.С. Пушкина, Брест, Беларусь); International Conference on Chemistry on Chemical Education «Sviridov reading» (2008, 2010, 2012, 2015, 2021, 2024, BSU, Minsk, Belarus).

Результаты диссертации использовались при выполнении ряда хозяйственных договоров по заказам ОАО «Электромодуль», ОАО «Коралл» и контрактов ООО «РМТ», (Российская Федерация), Корейского института промышленной технологии (Республика Корея), PPG Industries, Inc. (США).

Опубликованность результатов диссертации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 72 научных работах, включая 36 статей в

рецензируемых журналах, соответствующих п.19 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении званий (общим объемом 26 авторских листов), 10 статей в рецензируемых изданиях (2,9 авторских листов), восемь статей – в материалах конференций, 15 тезисов докладов, три патента на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа включает: перечень сокращений и условных обозначений, введение, общую характеристику работы, 8 глав, заключение, список использованных источников, приложение. Общий объем диссертации 314 страниц, в том числе 30 таблиц (16 стр.), 89 рисунков (46 стр.), приложение (14 стр.). Список использованных источников состоит из библиографического списка (441 работа на 37 стр.), из списка публикаций соискателя ученой степени (72 работы на 10 стр.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе (*Литературный обзор*) дан анализ литературных источников, характеризующих подходы к регулированию фазового и элементного состава сплавов, получаемых электрохимическим и химическим осаждением из растворов. Рассмотрены механизмы процессов электрохимического и химического осаждения покрытий из металлов и сплавов. Проведена оценка возможности использования неводных растворителей на основе молекулярных жидкостей (гликолей) и двухкомпонентных ГЭР, состоящих из CHCl_3 и U и/или этиленгликоля (EG), для регулируемого осаждения сплавов.

Во второй главе (*Методика эксперимента*) приведены сведения о составах использованных и разработанных в рамках выполнения диссертации водных и неводных растворов для осаждения сплавов, режимах электрохимического и химического осаждения покрытий и получения ультра- и нанодисперсий из сплавов SnBi , SnCu , SnAg , SnAu , SnAgCu , NiCr , NiPdP , NiWP , NiSi , AuNi , AuAg . Описаны методы элементного, химического и фазового анализа составов сплавов и их морфологии. Приведены методики оценки толщины, скорости осаждения покрытий, выхода металлов по току и некоторых функциональных свойств покрытий (адгезии, термического поведения). Охарактеризованы подходы к комплексному изучению многочисленных процессов с участием ионов металлов в объеме растворов и на границе раздела «твердое–раствор», позволившие выявить условия и механизмы сплавообразования при электрохимическом и химическом совместном восстановлении ионов металлов.

В третьей главе (*Электрохимическое осаждение сплавов олово–висмут, олово–серебро из водных растворов в присутствии поверхностно-активных веществ*) изложены результаты изучения влияния гидроксилсодержащих ПАВ: олигомерных – продукта обработки смеси моно- и диалкилфенолов оксидом этилена – $\text{O}(\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{O})_{10}\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--OH}$ (ОП 10), поливинилового спирта (ПВС 10) и низкомолекулярного – БД на закономерности отдельного и совместного

электрохимического восстановления ионов Sn(II) и Bi(III) или Sn(II) и Ag(I) , определены условия получения эвтектических сплавов и сплавов с пониженным содержанием Bi и Ag .

ПАВ вводили в растворы с $\text{pH } 1$, содержащие EDTA и ионы Sn(II) и Bi(III) или лимонную кислоту и ионы Sn(II) и Ag(I) . Показано, что в случае раствора без ПАВ содержание олова в сплавах SnBi достигает лишь 10,0–23,0 масс.% [36–А]. Введение олигомерных ПАВ в раствор для осаждения сплавов SnBi позволяет увеличить содержание олова до 80,0 масс.%. При использовании БД в качестве ПАВ максимально достижимое количество олова в сплаве SnBi составляет 63,0 масс.%. В случае сплавов SnAg , осаждаемых в присутствии БД, максимальное содержание олова составляет 92,9 масс.%, а в растворе без ПАВ не превышает 86,7 масс.% [32–А].

Из результатов вольтамперометрии, характеризующей раздельное и совместное восстановление ионов Sn(II) и Bi(III) (рисунок 1) в присутствии ПАВ и без них, а также из сопоставления значений экспериментально определенных коэффициентов диффузии ионов Sn(II) ($D_{\text{Sn(II)}}$) и Bi(III) ($D_{\text{Bi(III)}}$) (таблица 1) следует, что механизмы действия ПВС 10, ОП 10 и БД различны [36–А].

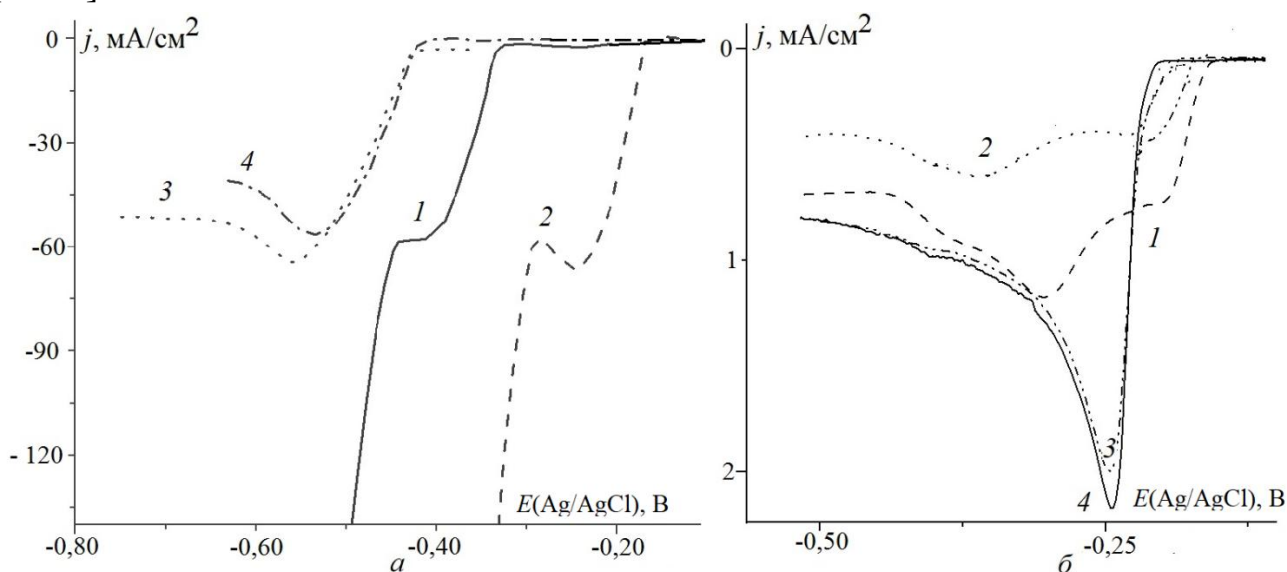


Рисунок 1 – Вольтамперные кривые, характеризующие восстановление (а) – ионов Sn(II) и (б) – ионов Bi(III) на графитовом рабочем электроде в растворах без ПАВ (1), с ПАВ: БД (2), ПВС 10 (3), ОП 10 (4) (скорость развертки потенциала (v) = 20 мВ/с) [36–А]

Значение потенциала начала восстановления ионов Sn(II) из растворов содержащих олигомерные ПАВ смещено на 0,09–0,11 В в отрицательную область (рисунок 1, а), в сравнении с раствором без ПАВ. В присутствии БД, наоборот, восстановление ионов Sn(II) начинается при потенциале на 0,16 В более положительном, чем в растворе без ПАВ, и происходит с большей плотностью тока и характеризуется максимальным значением $D_{\text{Sn(II)}}$. Такое

влияние БД на восстановление ионов Sn(II) может быть объяснено разрушением малоустойчивых ионов SnEDTA^{2-} (SnHEDTA^- , $\text{SnH}_2\text{EDTA}^-$), изначально присутствующих в растворе, с формированием катионов $\text{SnБД}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ (Sn(БД)_2^{2+}) с меньшими размерами, что облегчает их диффузию и восстановление [36–А].

Таблица 1 – Значения коэффициентов диффузии (D) для ионов Sn(II) и Bi(III) в растворах оловянирования и висмутирования с ПАВ и без них

Раствор	$D_{\text{Sn(II)}} \cdot 10^{-6}, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$D_{\text{Bi(III)}} \cdot 10^{-6}, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
Без ПАВ	1,660	4,947
БД	2,341	2,658
ПВС 10	2,143	1,791
ОП 10	2,035	1,284

Ход вольтамперных кривых в растворах висмутирования не содержащих ПАВ и с БД – двухступенчатый (рисунок 1, б), что характеризует восстановление Bi(III) , как двухстадийное. В соответствии с литературными данными, восстановление ионов Bi(III) – процесс одностадийный, а вышеуказанный ход катодных вольтамперных кривых характерен растворам с полиядерными комплексными ионами Bi(III) – продуктами гидролиза Bi(III) . С учетом того, что ионы BiHEDTA димеризованы и участвуют в образовании множественных водородных связей с молекулами растворителя, их доставка к катоду затруднена, а их разрушение требует больших перенапряжений по сравнению с недимеризованными ионами. В растворах содержащих ПВС 10 и ОП 10 значения $D_{\text{Bi(III)}}$ минимальны и ход катодных кривых для Bi(III) меняется на «одноступенчатый» и потенциал начала восстановления Bi(III) смещается в более отрицательную область (на 0,44–0,56 В), в сравнении с электролитами без ПАВ или с БД (рисунок 1, б) [36–А]. Низкая скорость диффузии ионов Bi(III) в присутствии олигомерных ПАВ объясняется дополнительными диффузионными затруднениями, связанными с образованием водородных связей между двухъядерными ионами BiHEDTA и гидроксильными группами ПАВ [36–А].

Возможность образования ионов $\text{SnБД}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$, (Sn(БД)_2^{2+}), а также π -комплексов Ag(БД)^+ подтверждается и результатами эксперимента, характеризующего отдельное и совместное восстановление ионов Sn(II) и Ag(I) в цитратных растворах с и без БД [32–А]. В присутствии БД процесс восстановления Ag(I) подавляется (рисунок 2, а), а восстановление Sn(II) интенсифицируется (рисунок 2, б). Для более полного обоснования механизма действия БД на восстановление ионов Sn(II) и Ag(I) был использован метод импедансной спектроскопии в условиях записи спектров при приложении потенциалов, соответствующих началу восстановления ионов Sn(II) и Ag(I) , равных –0,320 и –0,495 В, соответственно (рисунок 3).

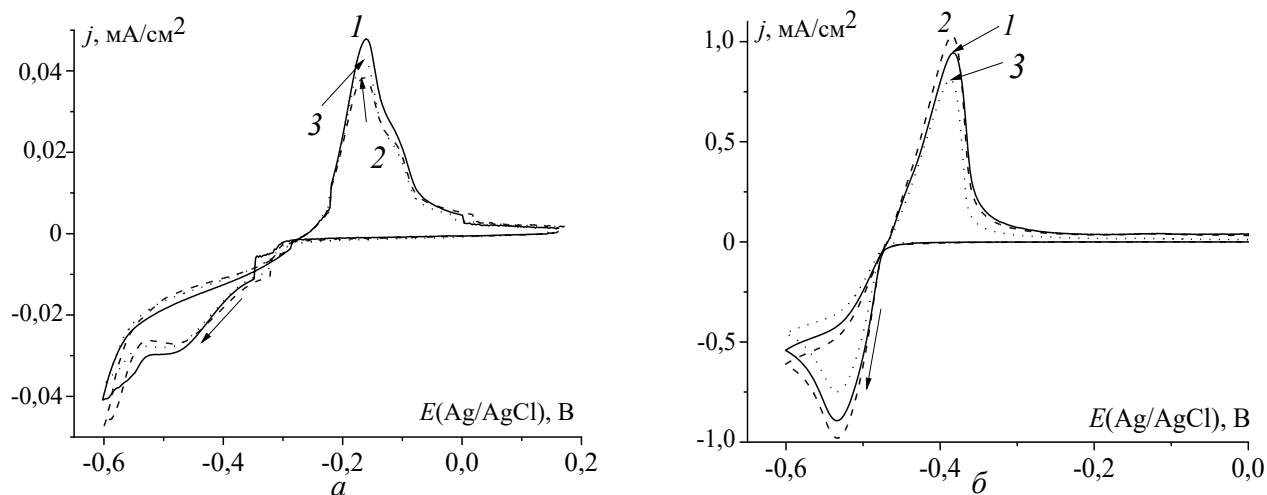


Рисунок 2 – Циклические вольтамперные кривые, для графитового рабочего электрода (а) – в растворах серебрения (без ионов Sn(II)), (б) – в растворах оловянирования (без ионов Ag(I)), без ПАВ (1), в присутствии БД в концентрациях: 0,015 моль/дм³ (2) и 0,05 моль/дм³ (3) ($\nu = 20$ мВ/с)

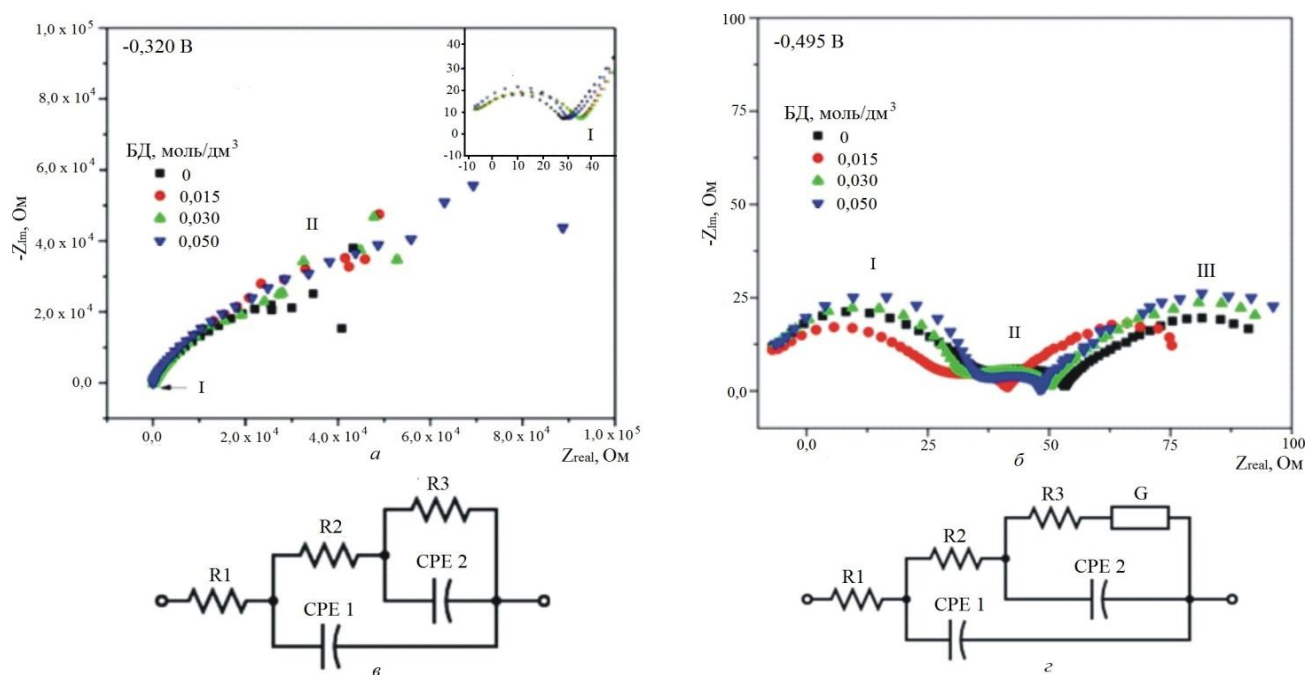


Рисунок 3 – Диаграммы Найквиста для растворов: (а) – серебрения при приложенном потенциале $-0,320$ В; (б) – оловянирования при приложенном потенциале $-0,495$ В. Эквивалентные схемы для растворов: (в) – без Sn(II); (г) – без Ag(I) [32–А]

Наблюдается рост сопротивления переносу заряда (R_3) с ростом концентрации БД при восстановлении Ag(I), что может быть объяснено

образованием более прочных, по сравнению с цитратными, π -комплексных ионов $\text{Ag}(\text{БД})^+$ (таблица 2). С другой стороны, регистрируемое при восстановлении ионов $\text{Sn}(\text{II})$ сопротивление переносу заряда (R_3) уменьшается с ростом концентрации БД в растворе осаждения, что, вероятно, является результатом разрушения цитратных комплексов $\text{Sn}(\text{II})$ с образованием катионов $\text{SnБД}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ ($\text{Sn}(\text{БД})_2^{2+}$).

Таблица 2 – Параметры импеданса для растворов серебрения и оловянирования

С(БД), моль/дм ³	0	0,015	0,050
Раствор серебрения, приложенный потенциал –0,320 В			
R_2 , Ом	44,3	48,2	44,4
R_3 , кОм	61,9	91,0	108
Y , мкСм*	63,0	56,6	36,0
n_2^{**}	0,753	0,763	0,771
Раствор оловянирования, приложенный потенциал –0,495 В			
R_2 , Ом	47,1	41,1	45,7
R_3 , Ом	18,1	13,1	10,9
Y , мкСм*	126	121	62,1
n_2^{**}	0,701	0,713	0,834

* Y – адмиттанс; ** n – постоянный показатель фазы, связанный с отклонением прямой емкостной линии от 90° на угол $\alpha=90^\circ$

В **четвертой главе** (*Электрохимическое осаждение сплавов из неводных растворов с растворителями на основе молекулярных жидкостей и глубоких эвтектических растворителей*) показана возможность и определены конкретные условия осаждения покрытий из никеля, олова и висмута со скоростями роста 11,7 – 17,8 мкм/ч, выходом металла по току 77,0 – 100 % из неводных растворов с использованием EG или PG в качестве растворителей и источниками металлов – хлоридом никеля(II), хлоридом олова(IV), цитратом или тартратом висмута(III). Установлено, что из полностью безводных электролитов осаждение металлов и сплавов не происходит [8–А; 18–А].

Установлено, что регулирование составов сплавов SnCu и SnAu , осаждаемых из гликолевых электролитов, с содержанием олова в пределах 57,0–95,0 масс.% и 18,0–55,0 масс.%, соответственно, достигается: (а) при условии формирования в растворе комплексных ионов $\text{SnCl}_2\text{G}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ ($\text{SnCl}_2\text{G}_2^{2+}$), где G – EG или PG; (б) при введении в раствор дополнительных лигандов – EDTA для ионов $\text{Cu}(\text{II})$ или ионов $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ [20–А; 23–А; 28–А]. Замена растворителя – EG на PG с большими диэлектрической проницаемостью и вязкостью способствует формированию сплавов с максимальной долей олова: для сплава SnCu – 92,0–95,0 масс.%; для сплава SnAu – 51,0–55,0 масс.% (таблица 3) [28–А].

Фазовый состав сплавов SnCu , SnAu является неравновесным. Сплавы SnCu с содержанием олова 50–64 масс.% включают фазы интерметаллидов

η -Cu₆Sn₅, ζ -Cu₁₀Sn₃ [28-A]. При повышении доли олова > 72,0 масс.%, кроме перечисленных инерметаллидов, в состав покрытия входит фаза β -Sn (таблица 3). Состав фаз сплавов SnAu зависит от содержания в них элементов: покрытие с массовой долей олова ($w(\text{Sn})$) ~20 масс.% состоит из одной фазы δ -AuSn; в состав покрытия с $w(\text{Sn}) = 30,0\text{--}35,0$ масс.% входят фазы δ -AuSn и ξ '-Au₅Sn, что соответствует эвтектике с температурой плавления 280 °С. Повышение в составе сплава доли олова до 35,0–44,0 масс.% приводит к появлению фазы ε -AuSn₂, при $w(\text{Sn}) > 44,0$ масс.% сплав рентеноаморфен или его составляют обогащенные оловом фазы ε -AuSn₂, η -AuSn₄, с примесью – δ -AuSn [18-A; 23-A].

Таблица 3 – Элементный и фазовый составы сплавов SnCu и SnAu, осаждаемых из гликолевых растворов при варьировании плотности тока

Растворитель	Состав электролита, моль/дм ³	j , мА/см ²	Состав сплава, масс. %		Фазовый состав
			Sn	Cu	
EG	SnCl ₄ ·5H ₂ O – 0,05; CuCl ₂ ·2H ₂ O – 0,04, Na ₂ EDTA – 0,09, H ₂ O – 0,9	2	64,0 ± 1,5	36,0 ± 1,5	η -Cu ₆ Sn ₅ , ζ -Cu ₁₀ Sn ₃
		5	67,0 ± 1,5	33,0 ± 1,4	
	SnCl ₄ ·5H ₂ O – 0,05; CuCl ₂ ·2H ₂ O – 0,07, Na ₂ EDTA – 0,09, H ₂ O – 1,3	2	50,0 ± 1,0	50,0 ± 1,9	
		5	57,0 ± 1,3	43,0 ± 1,7	
PG	SnCl ₄ ·5H ₂ O – 0,05; CuCl ₂ ·2H ₂ O – 0,04, Na ₂ EDTA – 0,09, H ₂ O – 0,9	2	72,0 ± 1,7	28,0 ± 1,3	η -Cu ₆ Sn ₅ , ζ -Cu ₁₀ Sn ₃ , β -Sn
		5	73,0 ± 1,8	27,0 ± 1,2	
	SnCl ₄ ·5H ₂ O – 0,25; CuCl ₂ ·2H ₂ O – 0,05, Na ₂ EDTA – 0,12, H ₂ O – 1,9	2	93,0 ± 2,3	7,0 ± 0,8	
		5	95,0 ± 2,3	5,0 ± 0,3	
EG	SnCl ₄ ·5H ₂ O – 2,80, KAu(CN) ₄ – 0,05, H ₂ O – 14,00	17	41,0 ± 1,4	59,0 ± 1,8	ε -AuSn ₂
		30	35,0 ± 1,0	65,0 ± 1,4	
	SnCl ₄ ·5H ₂ O – 1,40, KAu(CN) ₄ – 0,05, H ₂ O – 7,00	5	30,0 ± 1,2	70,0 ± 1,8	δ -AuSn, ξ '-Au ₅ Sn
		21	42,0 ± 1,6	58,0 ± 1,4	
	SnCl ₄ ·5H ₂ O – 1,40, KAu(CN) ₄ – 0,10, H ₂ O – 7,00	7	20,0 ± 0,8	80,0 ± 2,1	δ -AuSn
		21	18,0 ± 0,5	82,0 ± 1,6	
PG	SnCl ₄ ·5H ₂ O – 1,40, KAu(CN) ₄ – 0,10, H ₂ O – 7,00	1	35,0 ± 1,4	65,0 ± 1,6	δ -AuSn, ξ '-Au ₅ Sn
		5	35,0 ± 1,4	65,0 ± 1,6	δ -AuSn, ξ '-Au ₅ Sn
		10	44,0 ± 1,7	56,0 ± 1,3	Аморф.
	SnCl ₄ ·5H ₂ O – 1,40, KAu(CN) ₄ – 0,05, H ₂ O – 7,00	5	51,0 ± 1,7	49,0 ± 1,1	δ -AuSn, ε -AuSn ₂ , η -AuSn ₄
		10	55,0 ± 1,7	45,0 ± 1,0	Аморф.

Изучение закономерностей осаждения сплавов NiCr из гликолевых растворов, приготовленных с использованием хлоридов Ni(II) и Cr(III), а также

борной кислоты и хлорида аммония, показало, что доля хрома в покрытиях, осаждаемых из EG электролитов, составляет 0,9–3,5 масс.%, а из PG электролитов – 1,2–1,4 масс.% [67–А]. Доминирующее содержание никеля в покрытиях объясняется тем, что Cr(III) в таких растворах образует аквагликолевые комплексные ионы и гидролиз Cr(III), несмотря на малое количество воды в электролите, не подавляется и образуются полиядерные комплексные ионы, что затрудняет их доставку к катоду и стадию электрохимического восстановления Cr(III) до Cr(II) [67–А].

Выявлена возможность осаждения оловянных покрытий из ГЭР, таких как Ethaline (смесь $\text{ChCl} : \text{EG} = 1 : 2$), Etreline (смесь $\text{ChCl} : \text{EG} : \text{U} = 1 : 1 : 1$), приготовленных с использованием сульфата или хлорида олова(II). Методом ИК-спектроскопии установлено, что в Ethaline электролитах ионы Sn(II) образуют комплексы $\text{SnCl}_2(\text{EG})_2$ (или $\text{SnCl}_2\text{EG}(\text{H}_2\text{O})_2$) [33–А], но в Etreline-электролитах ионы Sn(II) оказываются не связанными с молекулами EG и образуют, главным образом, малоустойчивые комплексы SnCl_3^- и Sn_2Cl_5^- [29–А; 33–А].

Изучение закономерностей электрохимического восстановления ионов Ni(II) и Cr(III), Sn(II) и Ag(I) из разных ГЭР позволило установить возможность регулирования составов сплавов NiCr, SnAg путем избирательного комплексообразования (или образования комплексных ионов с разной устойчивостью) с компонентами растворителей – EG, U, Cl^- [29–А; 33–А; 51–А]. Осаждение обогащенных оловом сплавов SnAg в Etreline растворе достигается сближением электродных потенциалов ионов Ag(I) и Sn(II) при образовании ионов AgCl_2^- , AgCl_4^{3-} и SnCl_3^- , Sn_2Cl_5^- с разной устойчивостью. Однако, для получения сплава с минимальным содержанием серебра требуется в сто раз большая концентрация ионов Sn(II) в сравнении с концентрацией ионов Ag(I) [33–А]. Электрохимический процесс восстановления Ag(I) сопровождается восстановлением ионов Ag(I) на поверхности свежесосажденного олова (процесс KB); в свою очередь, осаждение в покрытие серебра обеспечивает подпотенциальное восстановление Sn(II) [33–А].

Покрытия из сплавов NiCr с содержанием хрома до 22,0 и 46,0 масс.% осаждаются из электролитов Etreline и Reline ($\text{ChCl} : \text{U} = 1 : 2$), соответственно, при 70 ± 2 °C (доля хрома в покрытиях осаждаемых из Ethaline растворов не превышает 1,5 масс.%), в которых источником металлов являются гексахлориды Ni(II) и Cr(III). Сплавы, включающие хром в количестве 10,0–22,0 масс.%, состоят из фаз никеля и твердого раствора хрома в никеле. В состав сплавов с долей хрома ~46,0 масс.%, входит интерметаллид Ni_2Cr [51–А]. В растворах Ethaline, Reline и Etreline Ni(II) и Cr(III) образуют ряд аквахлоридных комплексных ионов переменного состава с октаэдрическим окружением (рисунок 4) характеризующихся наличием полос поглощения в областях 380–510, 580–890 нм, в случае ионов Ni(II), 380–550, 560–800 нм, в

случае ионов Cr(II). Такой вывод основывается на анализе и сопоставлении ряда литературных данных.

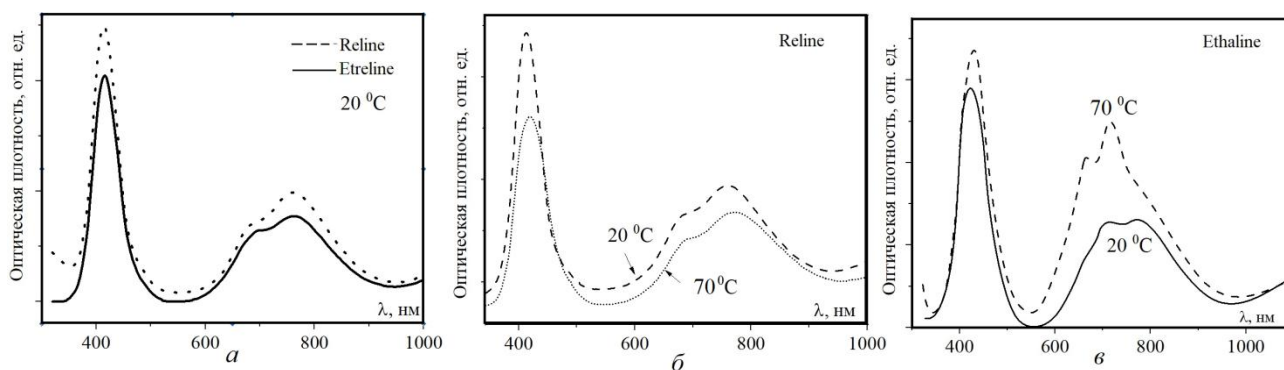


Рисунок 4 – Спектры поглощения 0,1 моль/дм³ растворов Ni(II):
(а) – в Reline или Etreline при 20 ±2°С, (б) – в Reline при 20 ±2°С и 70 ±2°С,
(в) – в Ethaline при 20 ±2°С и 70 ±2°С

В растворе Ethaline при температуре 70 °С октаэдрическое лигандное окружение Ni(II) изменяется на тетраэдрическое с образованием ионов NiCl_4^{2-} , т.е. происходит термохромный переход (рисунок 4, б), который подавляется в электролитах, содержащих мочевины (Reline, Etreline).

Состав комплексных ионов Cr(III) в растворах Reline и Etreline меняется и при 70 °С во внутреннюю сферу комплексов включается мочевины ($[\text{CrCl}_2\text{U}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, $[\text{CrCl}_2\text{U}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, $[\text{CrCl}_2\text{U}_3(\text{H}_2\text{O})]^+$), что уменьшает их устойчивость, (рисунок 5).

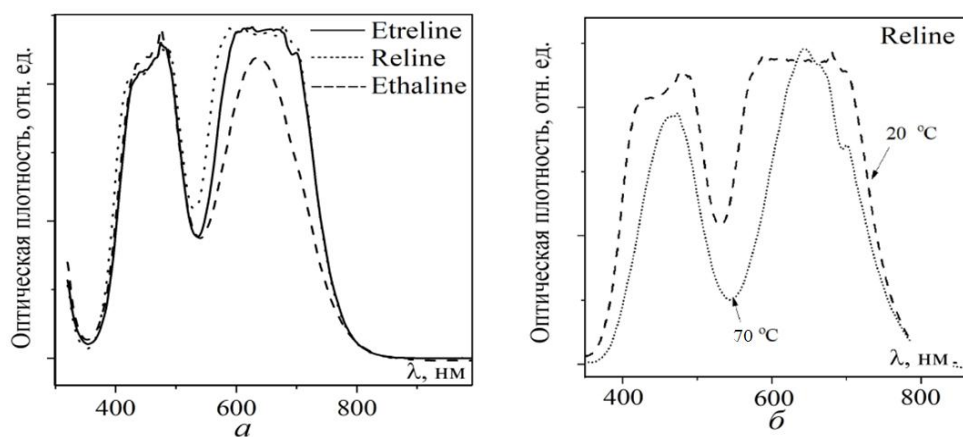


Рисунок 5 – Спектры поглощения 0,1 моль/дм³ растворов Cr(III) в:
(а) – Reline, Etreline, Ethaline, записанные при 20 ±2°С;
(б) – в Reline при 20 ±2°С и 70 ±2°С

Константа устойчивости ионов NiCl_4^{2-} невысока, и при одновременном их присутствии в Ethaline-растворе с аквахлоридными комплексами Cr(III) в покрытия электрохимически осаждается никель, а не хром. Повышению доли хрома в сплаве с никелем, способствует введение в состав ГЭР мочевины, в присутствии которой подавляется термохромный переход ионов Ni(II) и меняется

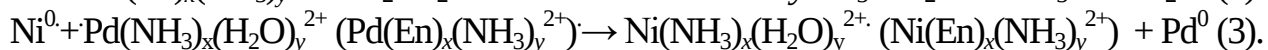
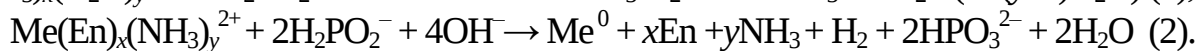
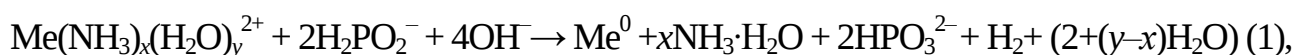
состав полилигандных ионов Cr(III) с образованием менее стабильных ионов, что способствует уменьшению перенапряжения восстановления ионов Cr(III) [54–А].

В **пятой главе** (*Химический синтез покрытий из сплавов никель-палладий, никель-вольфрам, никель-кремний*) представлены результаты изучения закономерностей восстановления ионов Pd(II) из электролитов с pH 8,0–10,4, включающих только аммиак (раствор палладирования – Pd_{ам}), аммиак и этилендиамин (En) (раствор – Pd_{ам ен}), аммиак и пирогосфат-ионы (раствор – Pd_{пр}). Установлено, что скорость роста палладиевых покрытий зависит от устойчивости полилигандных комплексных ионов Pd(II), состав которых можно варьировать изменением концентрации лигандов и pH раствора. С максимальной скоростью Pd(II) восстанавливается из раствора Pd_{пр}, с минимальной – из раствора Pd_{ам ен} (таблица 4) [16–А].

Таблица 4 – Зависимость скорости осаждения (мкм/ч) покрытий PdP (или Pd – в растворах без H₂PO₂[–]) от состава раствора и природы подложки (среднеквадратичная ошибка определения 3 %) [16–А]

Наличие в растворе ионов H ₂ PO ₂ [–]	pH	Растворы					
		Pd _{ам}		Pd _{ам ен}		Pd _{пр}	
		Подложки					
		Cu	Cu/NiP	Cu	Cu/NiP	Cu	Cu/NiP
+	8,0	0,17	0,26	0,16	0,25		
+	10,4	0,14	0,25	0,17	0,11	0,29	0,37
–	8,0	-	0,04		0,004		–
–	10,4		0,04		0,003		–

При осаждении покрытий PdP из растворов Pd_{ам} и Pd_{ам ен} на поверхность никеля (медная подложка с покрытием NiP (Cu/NiP)), ионы Pd(II) восстанавливаются как ионами H₂PO₂[–], так и никелем подложки:



Кроме того, никель подложки корродирует и скорость коррозии больше в растворе Pd_{ам ен}, чем в растворе Pd_{ам}:



При накоплении в растворе ионов Ni(II) создаются условия для их восстановления ионами H₂PO₂[–] и соосаждения никеля с палладием в сплавы, включающие никель в количестве 2–3 ат. % [16–А].

При совместном восстановлении ионов Ni(II) и Pd(II), в водных растворах с pH 8,2–10,6, включающих только аммиак (раствор PdNi_{ам}), аммиак и En (раствор PdNi_{ам ен}), аммиак и пирогосфат-ионы (раствор PdNi_{пр}), сплавы NiPdP с наименьшим содержанием никеля – 1,0–3,0 масс. %, осаждаются из растворов

$\text{PdNi}_{\text{ам ен}}$, в которых ионы Ni(II) и Pd(II) связаны в полилигандные комплексы $\text{Me(En)(NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_m^{2+}$ (где n и $m = 1-3$). В растворе $\text{PdNi}_{\text{ам ен}}$ максимальное содержание никеля в сплаве (25,0 масс.%) достигается при pH 8,2, т.е. в том случае, когда во внутреннюю сферу комплексов входит минимальное количество молекул аммиака [7–А; 13–А; 16–А]. Сплав PdNiP , осаждаемый из раствора $\text{PdNi}_{\text{пр}}$ с pH 10,4, в котором ионы Ni(II) и Pd(II) связаны в пирофосфатно-аммиачные комплексы, включает никель в количестве 17,0 масс.%, т.е. в ~29 раз больше, чем в случае раствора $\text{PdNi}_{\text{ам ен}}$ с pH 10,6, но в ~4 раза меньше, чем из $\text{PdNi}_{\text{ам}}$ раствора с pH 10,3 [68–А]. Максимальное содержание никеля в сплаве, осаждаемом из $\text{PdNi}_{\text{ам}}$ раствора – 70,0–90,0 масс.% [7–А; 13–А]. Результаты элементного анализа сплавов позволяют сделать вывод о том, что наиболее устойчивы аквааммиачные ионы Pd(II) , наименее – ионы Pd(II) , включающие En и аммиак. Сплавы PdNiP характеризуются неравновесным фазовым составом: сплавы с долей никеля около 3 масс.% плохо закристаллизованы и включают фазы фосфидов палладия и аморфного палладия (рисунок 6, а).

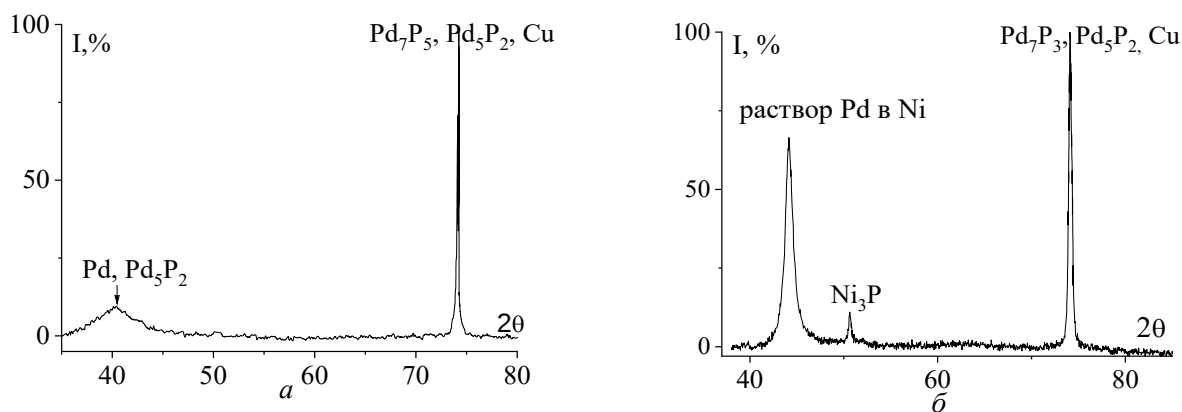


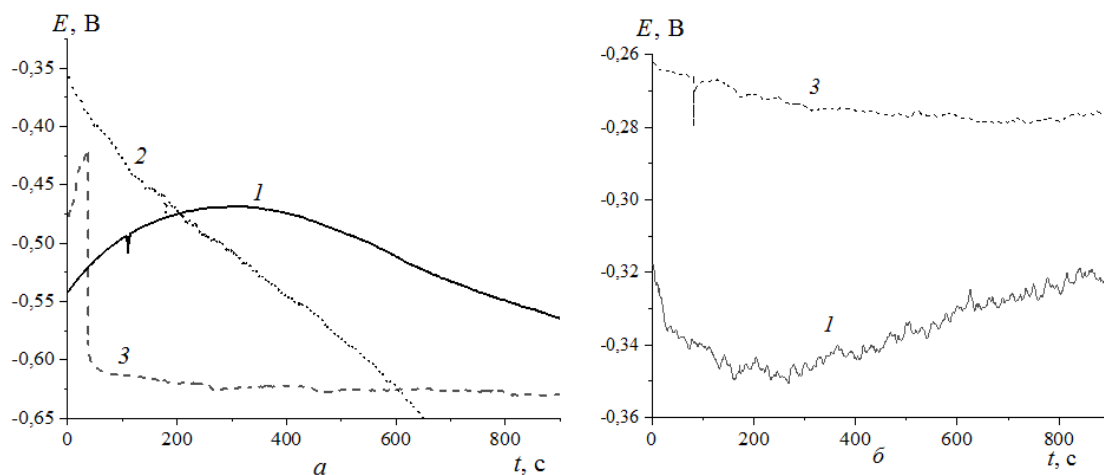
Рисунок 6 – Рентгенограммы сплавов: (а) – $\text{Pd}_{96}\text{Ni}_3\text{P}_1$; (б) – $\text{Pd}_{72}\text{Ni}_{25}\text{P}_3$. Толщина покрытия – $0,31 \pm 0,04$ мкм [7–А; 13–А]

Сплавы с долей никеля 17,0 – 25,0 масс.% включают твердый раствор палладия в никеле (20 ат. %) и фосфиды Pd_7P_3 , Pd_5P_2 , Ni_3P . Сплавы, содержащие 70,0–90,0 масс.% никеля, состоят из фаз твердого раствора палладия в никеле (10 ат.%), NiP , Ni_3P .

Изучение закономерностей соосаждения никеля и вольфрама в покрытие на подложки из алюминия или активированную палладием медь из цитратно-глицинового раствора с pH 6,7, содержащего ионы Ni(II) и WO_4^{2-} и гипофосфит-ионы, в качестве восстановителя, при 60 ± 2 °С, показало, что состав сплава NiWP зависит от природы подложки. Содержание вольфрама в осажденных на алюминий покрытиях NiWP в 2,2–2,5 раза больше, чем на меди, и выше в 1,2 раза скорость роста покрытий [14–А].

Сплав NiW осаждается из раствора без восстановителя только на поверхность алюминия; в этом случае доля вольфрама в сплаве достигает ~81,5 масс.%. Осаждение никелевого покрытия на поверхность алюминия – результат двух процессов: восстановления гипофосфит-ионами и контактного

вытеснения в системе Al(0)/Ni(II) [12–А; 14–А] (рисунок 7, кривые 2 и 3). Восстановление W(VI) на меди в растворе без Ni(II) невозможно. При осаждении сплава NiWP на алюминий W(VI) восстанавливается H_2PO_2^- ионами, окисление которых катализирует никель, осажденный в покрытие, водород, выделяющийся при коррозии алюминия и разложении H_2PO_2^- ионов [12–А; 14–А].



Составы растворов: (1) – без WO_4^{2-} и Ni(II); (2) – без WO_4^{2-} ; (3) – без Ni(II)

Рисунок 7 – Зависимости изменения потенциала разомкнутой цепи (E) в цитратно-глициновых растворах (рН 6,7) разных составов при 60 ± 2 °С для рабочих электродов: (а) – алюминиевого; (б) – Cu/NiP

Впервые установлена возможность получения никелевых покрытий толщиной 0,1 мкм на поверхности монокристаллического кремния в результате процесса контактного вытеснения ионов Ni(II) из раствора содержащего HF, HCl с рН 0 (рисунок 8). При прогреве в атмосфере аргона кремниевой подложки покрытием образуется слой силицидов, включающих фазы Ni_3Si и NiSi, пригодный для последующего химического или электрохимического осаждения покрытий из никеля и его сплавов с оловом (рисунок 9).

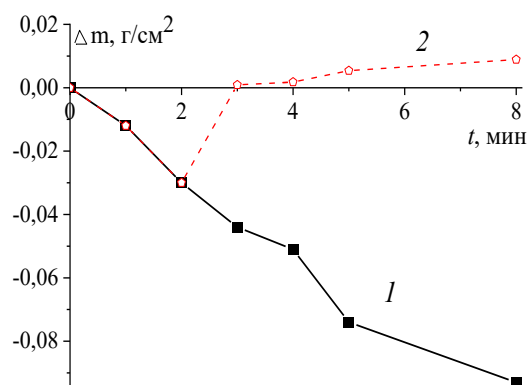


Рисунок 8 – Временные зависимости изменения массы кремниевой подложки при обработке в растворах: HCl, HF (1); HCl, HF, Ni(II) (2)

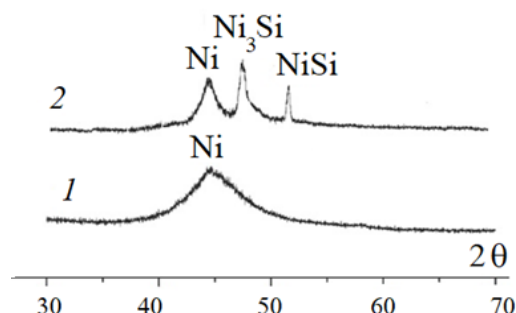
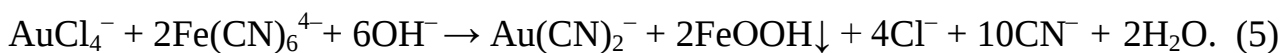


Рисунок 9 – Рентгенограмма никелевого покрытия на поверхности кремниевой пластины: свежесажженного (1); после термообработки при 760 °С в течение 20 мин (2)

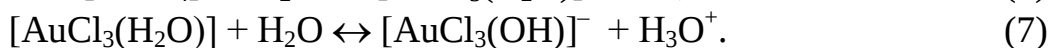
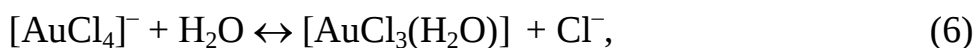
Процесс контактного вытеснения в системе Si(0)/Ni(II) сопровождается растворением кремния, которое происходит в начальный период времени с большей скоростью, чем восстановление Ni(II) (рисунок 8). Растворение кремния ведет к формированию микрошероховатой поверхности, необходимой для обеспечения удовлетворительной адгезии слоев осаждаемых на кремний металлов [72–А].

В шестой главе (Особенности химического золочения в цианидных и бесцианидных водных растворах. Роль металла подложки в восстановлении Au(I) и Au(III). Химические процессы, приводящие к формированию сплава золота с металлом подложки) проанализированы и обсуждены результаты исследования химического осаждения покрытий из золота и сплава золото–никель 7,0–8,0 ат.% (или 0,5–2,5 масс.% никеля) из водных растворов различного состава: 1) дицианоауратного раствора (ДЦА), pH 7,0 (источник золота – ионы $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, восстановитель – гипофосфит-ионы); 2) гексацианоферратного раствора (ГЦФ), pH 9,2 (источник золота – ионы AuCl_4^- , восстановитель – ионы гидразония); 3) тетрахлороауратного раствора (ТХА), pH 9,2 (источник золота – ионы AuCl_4^- , восстановитель – цитрат-ионы).

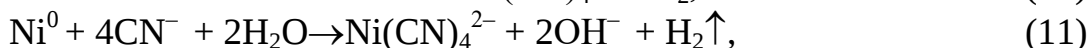
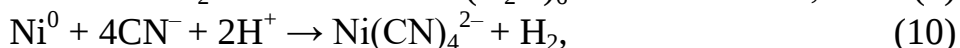
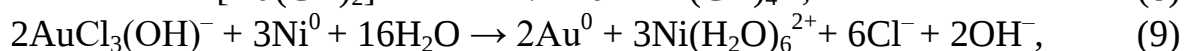
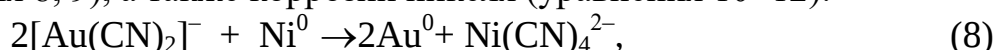
При приготовлении ГЦФ раствора, одним из компонентов которого является желтая кровяная соль, ионы Au(III) восстанавливаются до Au(I) с образованием цианидного комплекса [5–А; 6–А]:



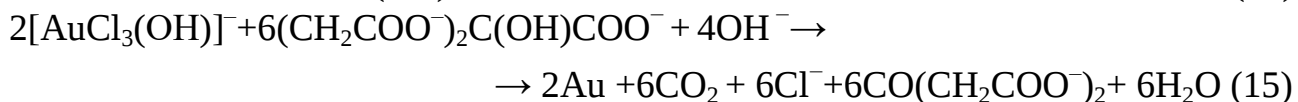
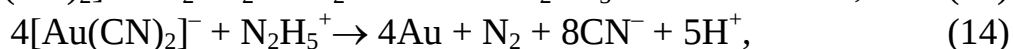
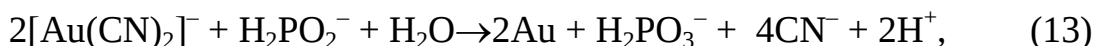
Состав ионов AuCl_4^- в ТХА растворе меняется в соответствии с реакциями:



Покрyтия из золота осаждали на подложки из меди с подслоем NiP, широко используемом в электронной технике. Для выявления механизмов восстановления Au(I или III) в растворах и условий, приводящих к формированию сплава золото–никель, изучали распределение элементов по глубине и на поверхности покрытий (методы Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии); оценивали каталитическую активность золота и никеля в реакции окисления восстановителей; сопоставляли закономерности процессов осаждения золота из растворов с восстановителями и без них; определяли концентрацию ионов Ni(II), поступающих в растворы в результате контактного вытеснения ионов Au(I и III) из растворов никелем подслоя (уравнения 8, 9), а также коррозии никеля (уравнения 10–12):

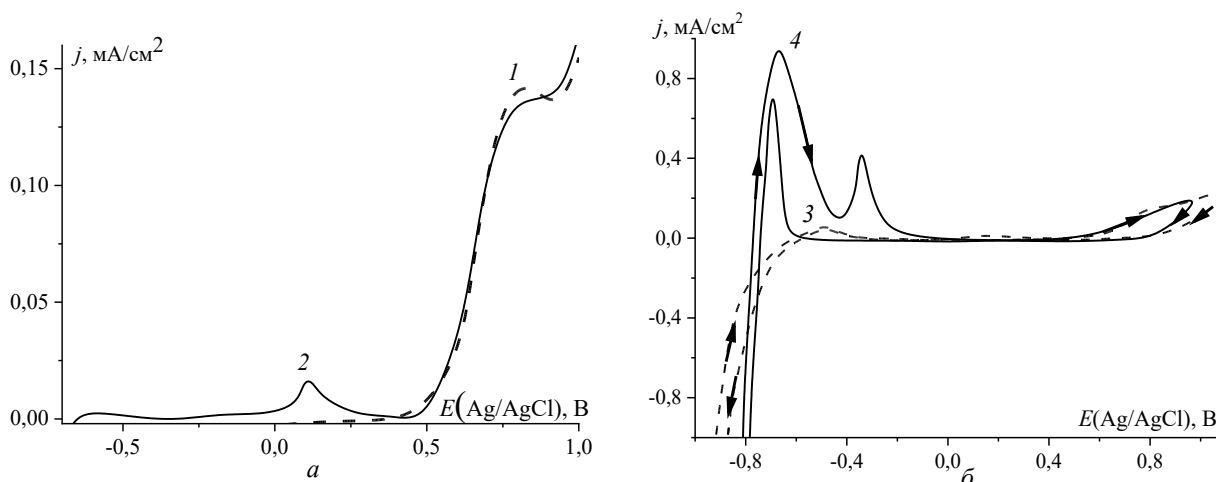


Установлено, что в растворах ДЦА, ГЦФ, ТХА ионы Au(I) или Au(III) восстанавливаются как никелем подложки (реакции контактного вытеснения 8, 9), так и присутствующим в растворе восстановителем [1–А–3–А; 6–А]:



Экспериментально определенный вклад реакции контактного вытеснения в суммарный процесс осаждения золота составляет 58–60% в растворах ДЦА [1–А]; 16–31% в растворах ГЦФ [6–А]; немногим более 7,0% в растворах ТХА [2–А]. Ионы Ni(II) переходят в объем растворов ДЦА и ГЦФ, участвуя как в реакции контактного вытеснения ионов Au(I) (реакция 8), так и в процессе коррозии (реакции 10–12), которая протекает в условиях избытка в растворах свободных ионов CN^- и интенсифицируется при возникновении гальванопары Au/Ni. В то же время в растворе ТХА никель не корродирует.

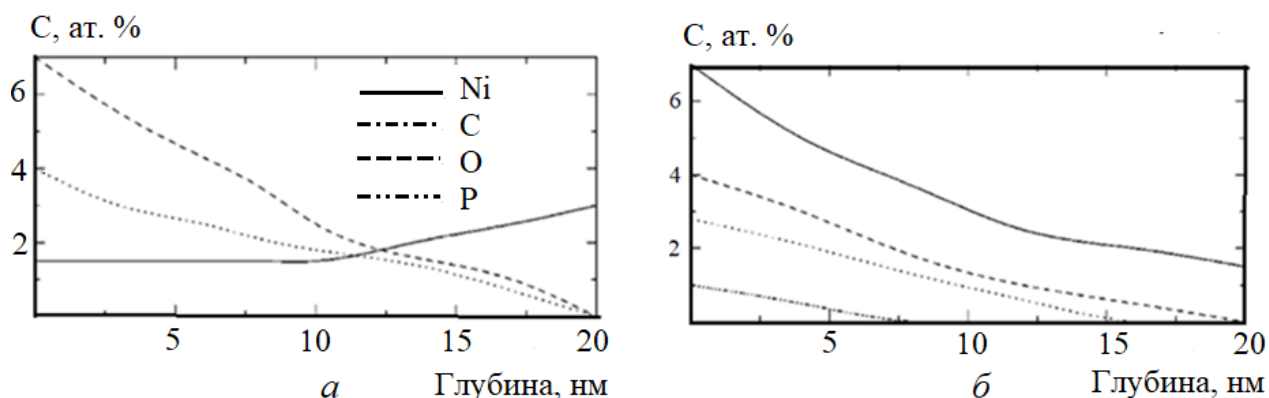
Установлено, что золото не катализирует окисление гипохлорит-ионов (реакция 13) (рисунок 10, а), т.е. процесс восстановления Au(I) в ДЦА растворе в режиме автокатализа не происходит. Окисление ионов H_2PO_2^- катализирует сначала никель подложки, а по мере его зарастания золотым покрытием катализатором становится никель, соосаждаемый с золотом. Легирование золота никелем в количестве 0,5–2,5 масс.% – результат накопления ионов Ni(II) в растворе из-за вытеснения ионами Au(I) (реакция 8), а также коррозии (реакции 10–12) и восстановления Ni(II) ионами H_2PO_2^- (рисунок 9, б) [1–А].



Растворы ДЦА: 1 – без $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ и H_2PO_2^- ; 2 – без $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, 3 – без $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ и H_2PO_2^- , но с Ni(II) (0,002 моль/дм³), 4 – раствор без $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, но с H_2PO_2^- и Ni(II) (0,002 моль/дм³)

Рисунок 10 – (а) – Анодные сканы и (б) – циклические вольтамперные кривые, для золотого рабочего электрода в ДЦА растворах полного и неполного составов ($\nu = 10$ мВ/с) [1–А]

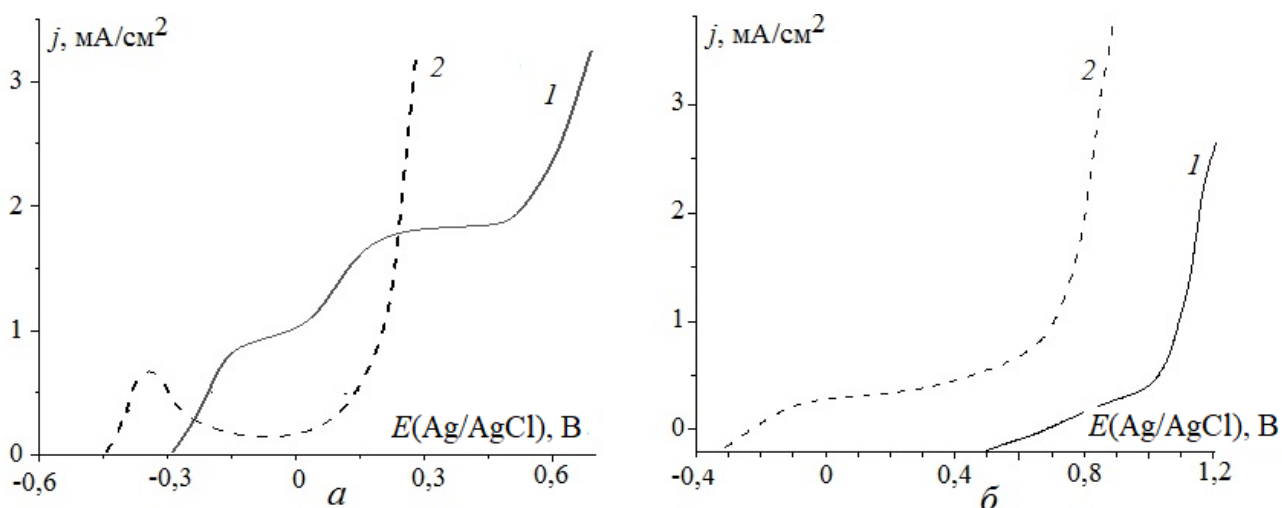
Факт соосаждения никеля с золотом из ДЦА-растворов подтверждают полученные с помощью Оже-электронной спектроскопии профили распределения элементов по глубине покрытий, осажденных на Cu/NiP подложках (рисунок 10) [1–А].



Длительность осаждения: (а) – 3 мин (толщина покрытия – 0,14 мкм),
(б) – 5 мин (толщина покрытия – 0,19 мкм)

Рисунок 11 – Профили распределения атомов никеля, золота, фосфора, углерода, кислорода по глубине золотого покрытия

Методом вольтамперометрии для золотого и Cu/NiP рабочих электродов, а также ГЦФ растворов полного и неполного составов, установлено, что окисление ионов гидразония (реакция 14) катализирует как золото, так и никель подложки (рисунок 12). Ионы Ni(II), накапливающиеся в растворе, не восстанавливаются ионами $N_2H_5^+$, и никель в покрытие с золотом не соосаждается.



ГЦФ растворы: (а) – без $Au(CN)_2^-$; (б) – без $Au(CN)_2^-$ и $N_2H_5^+$.

Рабочие электроды: золотая пластина (1); Cu/NiP (2), Cu/NiB (3)

Рисунок 12 – Анодные ветви вольтамперных кривых в ГЦФ растворах разного состава

В бесцианидном ТХА растворе золочения в котором восстановителями являются цитрат- ионы, Au(III) восстанавливается по реакции (15) как на подложке, так и в объеме раствора, окисление цитрат- ионов не катализирует ни золото, ни никель (рисунок 13).

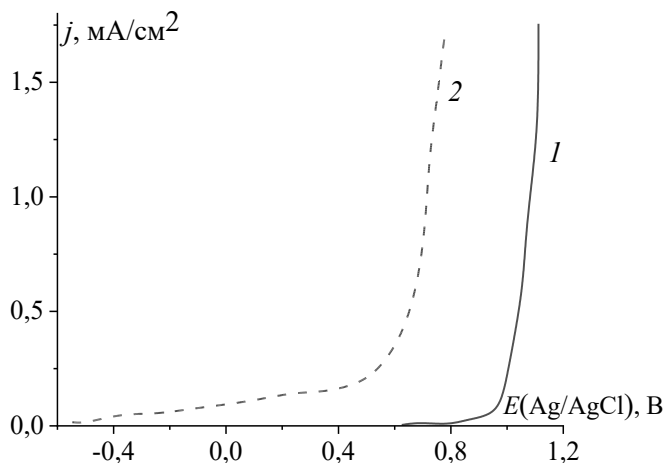


Рисунок 13 – Анодные ветви вольтамперных кривых в ТХА растворе, для рабочих электродов: 1 – золота, 2 – Cu/NiP

Установлено, что необходимыми условиями сплавообразования золота с никелем являются: невозможность восстановления соединений Au(I) в режиме автокатализа, накопление ионов Ni(II) в растворе, восстановление присутствующим в растворе восстановителем. Такие условия достигаются в ДЦА-растворе [1–А].

В главе седьмой (*Контактное вытеснение как способ управления составом и структурой порошковых сплавов*) охарактеризованы закономерности формирования ультрадисперсных бинарных сплавов олова с висмутом, золотом, серебром и тройного сплава SnAgCu в процессах восстановления ионов Bi(III), Cu(II), Ag(I), Au(I) оловом или ионов олова(II) медью в условиях протекания реакции контактного вытеснения на поверхности частиц металлического порошка. Результаты анализа составов порошков, в зависимости от условий их синтеза, приведены в таблице 5. Определено, что получаемые порошковые сплавы характеризуются неравновесным фазовым составом.

Результаты исследований показали возможность получения не только ультра- и нанодисперсных порошков со структурой типа «ядро-оболочка», но и полых сфер (рисунок 14). Микроструктура порошковых сплавов олова, как бинарных, так и тройных, образующихся в процессах контактного вытеснения, в значительной степени зависит от скорости восстановления ионов металла и коррозии исходного металла-восстановителя происходящей с выделением водорода. При высокой скорости процесса коррозии частицы, составляющие исходный порошок металла-цементатора, распадаются; фракция самых мелких

из них исчезает, а остается рыхлая и очень пористая оболочка. Постепенно зерна теряют форму и начинается их агломерация, что характерно для систем Sn(0)/Bi(III), Cu(0)/Sn(II) (рисунок 13, з) [21–А; 22–А; 26–А].

Таблица 5 – Условия получения, элементный и фазовый состав порошковых сплавов – продуктов восстановления ионов металлов металлическими порошками олова или меди [21–А; 22–А; 26–А; 30–А; 31–А; 34–А; 45–А]

Система / соотношение молярных концентраций	рН раст- вора	Длитель- ность процесса, мин	Элементный состав, масс. %	Фазовый состав
Sn(0)/Bi(III) – 8 : 1	0,5	2	Sn ₄₈ Bi ₅₂	B–Sn, Bi
		10–15	Sn ₃₂ Bi ₆₈	
Cu(0)/Sn(II) – 1 : 1	1	1	Sn ₃₄ Cu ₆₆	β–Sn, Cu, η–Cu ₆ Sn ₅ , δ–Cu ₄₁ Sn ₁₁ (Cu ₈₁ Sn ₂₂) в следовых количествах CuO и Cu ₃₉ S ₂₈
		60	Sn ₅₈ Cu ₄₂	β–Sn, δ–Cu ₄₁ Sn ₁₁ , ξ–Cu ₁₀ Sn ₃ , H–Cu ₆ Sn ₅ , в следовых количествах Cu и CuO
Sn(0)/Cu(II) – 1 : 1	1	10	Sn ₅₅ Cu ₄₅	β–Sn, Cu, η–Cu ₆ Sn ₅
Sn(0)/Ag(I) – 1 : 1	1,6	2	Sn _{93,6} Ag _{6,4}	β–Sn, ε–Ag ₃ Sn
		10	Sn _{90,8} Ag _{9,2}	β–Sn, ε–Ag ₃ Sn
Sn(0)/Ag(I) – 1 : 1	11,6	2	Sn _{96,0} Ag _{4,0}	β–Sn, ε–Ag ₃ Sn
		10	Sn _{94,7} Ag _{5,3}	β–Sn, ε–Ag ₃ Sn
Sn(0)/(Ag(I), Cu(II)) – 1 : 1 : 1	11,6	2	Sn _{94,2} Ag _{5,5} Cu _{0,3}	β–Sn, ε–Ag ₃ Sn, η–Cu ₆ Sn ₅
		10	Sn _{94,2} Ag _{5,0} Cu _{0,8}	β–Sn, ε–Ag ₃ Sn, η–Cu ₆ Sn ₅
Sn(0)/Au(I) –2 : 1	7,0	10	-	β–Sn, ε–AuSn ₂ , δ–AuSn, ξ`–Au ₅ Sn, η–AuSn
		20		ε–AuSn ₂ , δ–AuSn, ξ`–Au ₅ Sn, η–AuSn

При быстром восстановлении ионов цементируемого металла и малой скорости коррозии металла-цементатора (Me_1^0) исходные зерна Me_1^0 быстро покрываются плотной оболочкой из восстанавливаемого металла (Me_2^0) и формируются частицы со структурой «ядро–оболочка» (как, например, в случае систем Sn(0)/Cu(II) и Sn(0)/Ag(I)). После образования оболочки восстановленного металла дальнейшая цементация завершается, но растворение металла в ядре может продолжаться через поры в оболочке [26–А, 30–А; 45–А].

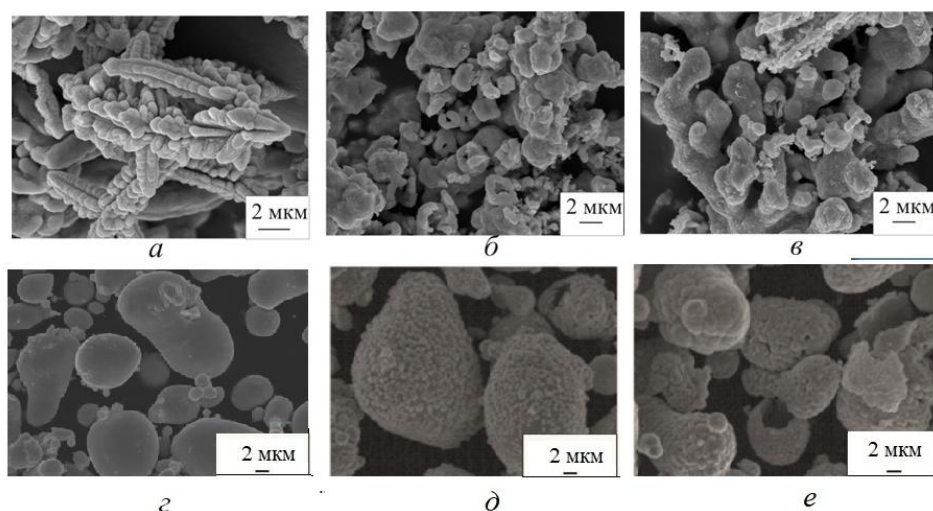
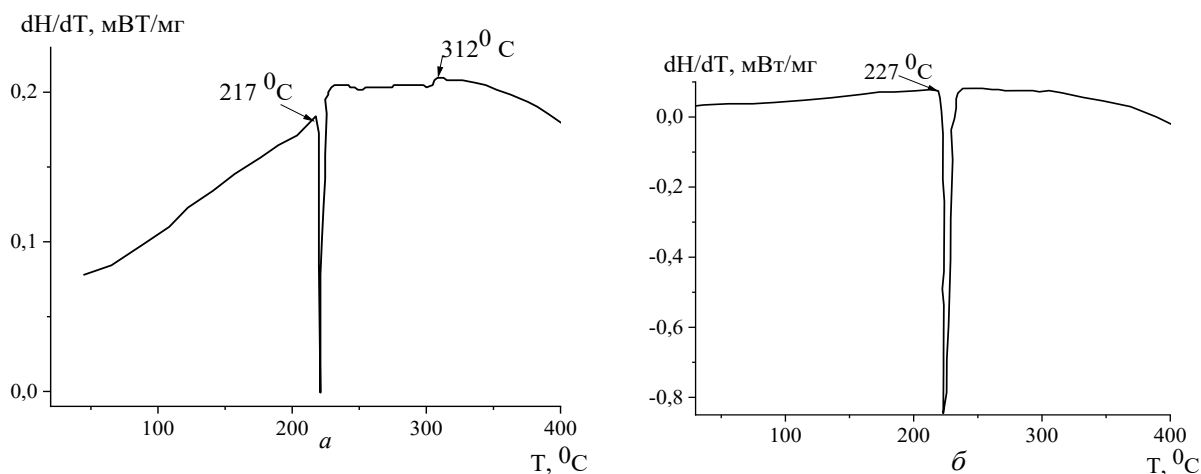


Рисунок 14 – Электронно-микроскопические изображения порошков:
(а) – исходной меди; (б) – сплава $\text{Sn}_{48}\text{Cu}_{52}$ (масс.%) (длительность контактного вытеснения в системе $\text{Cu}(0)/\text{Sn}(\text{II})$ – 10 мин); (в) – сплава $\text{Sn}_{58}\text{Cu}_{42}$ (масс.%) (длительность контактного вытеснения в системе $\text{Cu}(0)/\text{Sn}(\text{II})$ – 60 мин); (г) – исходного олова; (д) – сплава $\text{Sn}_{55}\text{Cu}_{45}$ (длительность контактного вытеснения в системе $\text{Sn}(0)/\text{Cu}(\text{II})$ – 2 мин), (е) – сплава $\text{Sn}_{34}\text{Cu}_{66}$ (длительность контактного вытеснения в системе $\text{Sn}(0)/\text{Cu}(\text{II})$ 5 мин)

Необходимо отметить, что высокая доля субмикронных частиц размером менее 200–300 нм в получаемых порошковых сплавах обеспечивает некоторое снижение их температуры плавления (рисунок 15) [26–А].



а – порошковый сплав $\text{Sn}_{58}\text{Cu}_{42}$; б – механическая смесь металлургических порошков меди (42,0 масс.%) и олова (58,0 масс.%)

Рисунок 15 – Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии порошков CuSn [26–А]

Определены факторы, обеспечивающие образование интерметаллидов при протекании процессов контактного вытеснения [21–А; 22–А; 26–А; 30–А;

31–А; 34–А; 45–А; 49–А]. Первый фактор – возникновение условий совместного восстановления ионов металлов при накоплении в растворе продукта окисления металла–цементатора. Например, в системе Cu(0)/Sn(II), по мере накопления в растворе ионов Cu(I), становится возможным их восстановление свежесажженным оловом. Сплавы SnCu, сформированные в таких условиях, включают кристаллические фазы металлов и ряда интерметаллидов η -Cu₆Sn₅, δ -Cu₄₁Sn₁₁ (Cu₈₁Sn₂₂) (таблица 5) [21–А; 26–А]. Второй фактор – коррозия металла–цементатора с переходом его ионов в раствор, что обеспечивает доступ к неокисленной и не покрытой восстанавливаемым металлом поверхности, позволяя варьировать содержание металлов в конечном продукте контактного вытеснения в широких пределах. Эта коррозия характерна для сильноокислых растворов, она способствует увеличению площади поверхности соприкосновения металла–цементатора с раствором, содержащим восстанавливаемый ион Meⁿ⁺, а также создает условия для ускорения твердофазной диффузии атомов металлов с образованием разных по составу интерметаллидных фаз [21–А; 26–А; 45–А].

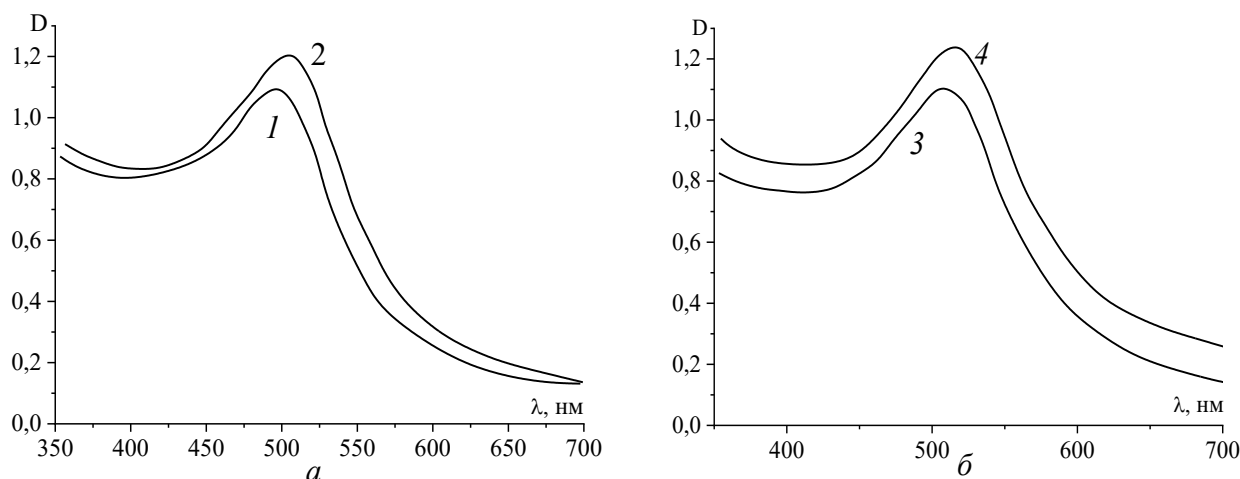
В пирофосфатных растворах с pH 11,6 процесс контактного вытеснения в системах Sn(0)/Ag(I) и Sn(0)/Cu(II), при достижении в сплаве доли меди и серебра 0,8–1,2 масс.% и 4,8–5,0 масс.%, соответственно, прекращается, что связано с образованием на поверхности олова оксидов SnO, SnO₂, и труднорастворимых пирофосфатов, закрывающих доступ раствора к металлическому олову. Третий фактор – роль ионов металла–цементатора, перешедших в раствор в промежуточной степени окисления. Например, Sn(II) вносят дополнительный вклад в суммарный процесс восстановления ионов более благородного металла Ag(I), Cu(II) [21–А; 26–А; 45–А].

В главе восьмой (*Золи золота, серебра, биметаллические золи золото–серебро для дот–блот анализа возбудителей кишечных инфекций и дифтерии*) определены пути получения золей бинарных сплавов золото–серебро со структурой AuAg_{сплав} и Au_{ядро}Ag_{оболочка}. Доля золота в синтезированных золях AuAg_{сплав} и Au_{ядро}Ag_{оболочка} составляет 80 и 60 масс. %, соответственно. Положения максимумов в спектрах поглощения биметаллических золей наблюдаются при длинах волн 506 и 493 нм, размеры частиц составляют 14–18 нм (рисунок 16).

Разработаны методики мечения золями золота, серебра, биметаллическими золями различных биополимерных молекул – антител, как специфических к возбудителям кишечных заболеваний *Shigella flexneri*, *Salmonella enteritidis*, так и неспецифических (антивидовых).

С использованием золей золота, серебра, AuAg_{сплав} и Au_{ядро}Ag_{оболочка}, совместно с сотрудниками РНПЦ эпидемиологии и микробиологии, разработан ряд тест систем для экспресс- выявления возбудителей кишечных заболеваний (*Salmonella Enteritidis*, *Shigella flexneri*) и дифтерии (*Corynebacterium*

diphtheriae) [15–А; 41–А; 42–А]. Выявлено, что чувствительность тест–систем на основе биметаллических золей AuAg, золей золота и серебра при выявлении антигенов одного типа одинакова и составляет 10^3 КОЕ/см³, но интерпретация результатов дот-блот тестирования при мечении антител биметаллическими золями, основанная на визуальном наблюдении, благодаря более яркой окраске не приводит к ошибкам связанным с человеческим фактором.



1, 3 – золи свежеприготовленные, 2, 4 – золи, конъюгированные хроматографически чистыми антителами к O-антигену штамма *Salmonella enteritidis*

Рисунок 16 – Спектры поглощения биметаллических золей со структурой AuAg_{сплав} (а) и Au_{ядро}Ag_{оболочка} (б)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1) Выявлены механизмы влияния гидроксилсодержащих олигомерных (ПВС 10, ОП 10) и низкомолекулярного (БД) на процессы совместного электрохимического восстановления Bi(III) и Sn(II), Sn(I) и Ag(I) в сильноокислых EDTA и цитратном растворах, понимание которых позволяет регулировать соотношение металлов в покрытиях SnBi, SnAg, и получать легкоплавкие эвтектики с содержанием олова 57 масс.% и 97 масс.%, соответственно. Высокомолекулярные ПАВ затрудняют диффузию комплексных ионов Sn(II) и, особенно двухъядерных ионов Bi(III) с EDTA снижая тем самым долю висмута в сплаве. Введение в растворы БД обеспечивает образование небольших по размерам комплексных катионов $\text{SnБД}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ или Sn(БД)_2^{2+} взамен трудно восстанавливаемых более крупных анионных комплексов Sn(II) с EDTA или цитрат-ионами, способствуя восстановлению Sn(II) и повышению доли олова в сплаве [32–А; 36–А]. БД, практически не влияя на восстановление Bi(III), затрудняет восстановление Ag(I), образуя π -комплексные ионы Ag(БД)^+ [32–А;

36–А]. Снижение скорости диффузии ионов Sn(II) и Bi(III) в растворах с олигомерными ПАВ ведет к формированию крупнозернистых пористых покрытий, содержащих в зависимости от плотности тока от 24,0 до 80,0 масс.% олова. Введение в электролиты добавки БД обеспечивает осаждение плотноупакованных малопористых покрытий SnBi, SnAg, содержащих, в зависимости от режима осаждения, 36–60 масс.% и 87–93 масс.%, соответственно [24–А; 27–А; 32–А; 36–А; 46–А; 53–А].

2) На основе комплексного исследования закономерностей совместного и раздельного электрохимического восстановления ионов Sn(II и IV), Bi(III), Ni(II), Cu(II) Au(I), Cr(III) в растворах гликолей разработаны новые этилен- и пропиленгликолевые электролиты, стабильные по отношению к процессам гидролиза и окислительно-восстановительным реакциям в объеме растворов, обеспечивающие осаждение покрытий из индивидуальных металлов – никеля [9–А; 61–А], олова [18–А; 51–А], висмут а [25–А], а также сплавов SnAu [8–А; 17–А; 23–А; 43–А; 48–А] и SnCu [28–А]. В отличие от водных гликолевые электролиты позволяют не только получать высокооловянистые сплавы, но и регулировать содержание олова в пределах 49–95 масс.% и 18–55 масс.%, соответственно, не уступая водным электролитам по скорости осаждения покрытий и выходу металлов по току. Установлено, что электрохимическое осаждение из гликолевых растворов плотноупакованных, компактных, практически беспористых покрытий из сплавов SnCu [28–А], SnAu [8–А; 17–А; 20–А] с повышенным содержанием олова, включающих в свой состав помимо индивидуальных металлов их интерметаллические соединения, обеспечивается наличием в электролитах ионов Sn(IV), сольватируемых с образованием положительно заряженных ионов $\text{SnCl}_2\text{G}^{2+}$ ($\text{SnCl}_2\text{G}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$), что важно для их движения к катоду, а также прочных комплексных отрицательно заряженных ионов CuEDTA^{2-} или $\text{Au}(\text{CN})_4^-$.

3) Предложен концептуальный подход к решению проблемы электрохимического осаждения сплавов SnAg, NiCr, обогащенных более электроотрицательным металлом, основанный на варьировании состава глубокого эвтектического растворителя, необходимого для направленной специфической сольватации ионов Sn(II), Ag(I), Ni(II), Cr(III) с образованием моно- или полилигандных комплексных ионов. В случае ГЭР, включающих Ch^+ , Cl^- , U, EG, увеличение доли олова в сплаве SnAg обусловлено образованием прочных хлоридных комплексных ионов AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} и значительно менее устойчивых SnCl_3^- , Sn_2Cl_5^- [29–А; 33–А; 35–А; 69–А]. Осаждение сплавов NiCr с трудно достижимым содержанием хрома 22,0–48,0 масс.% обеспечивается использованием ГЭР, включающих мочевины в присутствии которой при 70 °С подавляется термохромный переход комплексных ионов $[\text{NiCl}_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{2-x}$ (где $x = 2-4$) переменного состава с октаэдрическим окружением к тетраэдрическому – с формированием ионов NiCl_4^{2-} , а также образуются полилигандные комплексные

ионы $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})\text{U}]^+$, менее устойчивые в сравнении с аквахлоридными анионами $\text{Cr}(\text{III})$ [54–А]. Установлено, что электролиты на основе глубоких эвтектических растворителей стабильны при эксплуатации и хранении до года и более и обеспечивают, несмотря на большую вязкость, высокие выходы металлов по току (около 80 % и более) при небольших (в полтора-два раза) потерях в скорости осаждения покрытий в сравнении с водными электролитами [29–А; 33–А; 35–А; 54–А; 69–А].

4) Найдены новые пути управления составом сплавов никеля с палладием, вольфрамом, кремнием при их осаждении из растворов восстановлением ионов металлов гипофосфит-ионами или металлом подложки. К ним относится, во-первых, целенаправленное изменение состава полилигандных комплексных ионов $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Pd}(\text{II})$ в гипофосфит-содержащих растворах, включающих в качестве лигандов аммиак и En или аммиак и пирофосфат-ионы, осуществляемое варьированием pH в пределах 8,0–10,6, что обеспечивает получение сплавов NiPdP с содержанием никеля в пределах от 0,6 до 89 масс.% [7–А; 13–А; 16–А; 68–А]. Во-вторых, управление составом сплава и скоростью его осаждения достигается подбором материала подложки, который участвует в реакции восстановления ионов более электроотрицательного металла гипофосфит-ионами как в начале осаждения покрытия, так и на последующих его стадиях, когда накопившиеся в растворе ионы металла подложки восстанавливаются и металл включается в осаждаемый продукт, что установлено на примере процессов осаждения сплава NiPdP на никеле [13–А; 16–А; 68–А], NiWP на алюминии [12–А, 14–А; 44–А; 63–А], получения сплава NiSi осаждением на кремниевые пластины из сильноокислого раствора, содержащего ионы F^- , Cl^- , $\text{Ni}(\text{II})$ в отсутствие H_2PO_2^- [11–А; 47–А; 71–А; 72–А]. В-третьих, использование водорода, выделяющегося в результате коррозии металла подложки в кислом растворе, что показано на примере осаждения на алюминий сплава NiWP с повышенным содержанием вольфрама, достижение которого затруднительно вследствие невозможности восстановления гипофосфит-ионами $\text{W}(\text{VI})$ из вольфрамат-ионов [12–А, 14–А].

5) Выявлены условия легирования никелем золотых покрытий и установлены механизмы их осаждения в процессах химического восстановления $\text{Au}(\text{I})$ или $\text{Au}(\text{III})$ гипофосфит-, гидразиний-, цитрат-ионами. Показано, что легирование золота никелем (до 0,5–2,5 масс.%) происходит при осаждении покрытий из гипофосфит-содержащих дицианоауратных растворов в результате многократно повторяемых реакций: окисления никеля в процессах контактного восстановления $\text{Au}(\text{I})$ и коррозии в растворе, содержащем свободные цианид-ионы; восстановления $\text{Ni}(\text{II})$ гипофосфит-ионами с его включением в покрытие, в условиях неавтокатализируемого восстановления золота [1–А, 10–А; 38–А; 55–А]. Определено, что никель не включается в золотые покрытия, получаемые восстановлением $\text{Au}(\text{I})$ ионами N_2H_5^+ в автокаталитическом режиме [6–А; 64–А],

а также при некатализируемом восстановлении Au(III) цитрат-ионами [2–А; 3–А; 5–А; 6–А; 10–А; 11–А; 60–А; 70–А].

б) Разработаны составы растворов и условия получения ультрадисперсных порошковых сплавов SnBi, SnCu, SnAg, SnAu, SnAgCu [21–А; 22–А; 26–А; 30–А; 31–А; 34–А; 37–А; 45–А; 49–А; 50–А; 52–А] и наночастиц AuAg [4–А; 15–А; 19–А; 40–А; 58–А] неравновесного фазового состава с управляемым соотношением металлов и оригинальной структурной организацией частиц типа ядро – оболочка разного строения (рыхлая и плотная, тонкая и толстая, пустотелая и игольчатая) с использованием реакций КВ в системах Sn(0)/Bi(III), Sn(0)/Cu(II), Cu(0)/Sn(II), Sn(0)/Ag(I), Sn(0)/Au(I), а также тройной Sn(0)/(Ag(I)+Cu(II)) или химического совместного или последовательного восстановления ионов Au(III) и Ag(I) борогидрид-ионами. Определены побочные процессы, сопровождающие сплавообразование при протекании реакций восстановления ионов металлов порошковым металлом-цементатором, и факторы, обеспечивающие формирование интерметаллидов, к которым относятся: а) совместное восстановление ионов металлов при накоплении в растворе продукта окисления металла-цементатора; б) коррозия металла-цементатора с переходом его ионов в раствор, что обеспечивает доступ к неокисленной и непокрытой металлом поверхности; в) восстановление ионов более благородного металла (например Ag(I), Cu(II)) ионами металла-цементатора, находящимися в растворе в промежуточной степени окисления (например ионами Sn(II)), перешедшими в раствор при протекании КВ [21–А; 22–А; 26–А; 30–А; 31–А; 34–А; 37–А; 45–А; 49–А; 50–А; 52–А]. Выявлены закономерности в изменении спектров поглощения при биоконъюгировании золей AuAg антителами, которые перспективны для экспресс-анализа кишечных инфекций с избирательностью и чувствительностью не худшими, чем для золей золота [4–А; 15–А; 19–А; 40–А; 58–А].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Полученные в работе покрытия из сплавов SnBi, близкие по составу к эвтектическому, а также с минимальным содержанием висмута, применимы в качестве финишных паяемых покрытий в печатных платах.

Покрyтия из сплавов (масс.%) Au₈₀Sn₂₀, Sn_{92,9}Ag_{7,1}, перспективны для использования в микросборке изделий электронной техники благодаря низким температурам плавления, хорошей смачиваемости расплавами припоев, устойчивости к термоциклированию [31–А; 35–А]. Пригодность сплавов Sn_{92,9}Ag_{7,1}, осаждаемых из разработанных водных и неводных растворов, в процессах микросборки подтверждена экспериментальными работами группы проф. А. Петриковой, в рамках договора о научно-техническом сотрудничестве с университетом Кошице, Словакия, по результатам которого опубликована статья [46–А; 53–А].

Покрытия NiPdP и NiWP разных составов, применимы в качестве барьерных слоев для нанесения финишных покрытий из золота, легкоплавких сплавов [7–А; 12–А; 13–А; 14–А]. При выполнении работ по контракту № 05/37-80/07 по заказу PPG Industries, Inc., США (стоимость работ – 15 000 долл. США) использовали приемы, разработанные для осаждения сплавов NiWP с повышенным содержанием вольфрама.

Способ осаждения тонкого (0,1 мкм) покрытия из никеля на поверхность монокристаллического кремния востребован в собственном производстве диодов на ОАО «Электромодуль», Молодечно. Способ разработан в рамках договора № 05/76-82/16 с ОАО «Электромодуль» (стоимость работ – 30000,0 бел. руб), защищен евразийским патентом [72–А] и предназначен для получения барьерного и адгезивного слоя силицида никеля на поверхности кремния для последующего химического или электрохимического нанесения металлических покрытий.

Покрытия из золота, толщиной 0,1 – 0,3 мкм, востребованы для финишной обработки печатных плат корпусов интегральных схем, термоэлектрических охлаждающих микроэлементов. Составы растворов золочения применяются в производственных процессах: ОАО «Коралл», Гомель (договоры 2009 и 2012 гг. № 05/62-80/09, № 05/88-82/12х/д суммарной стоимостью 1700,0 руб); ООО «РМТ», Москва, Российская Федерация (контракты 2013 и 2014 гг. № 05/76-82/13, № 05/04-82/14 суммарной стоимостью 398346,0 росс. руб). Раствор для безэлектролизного золочения, защищен патентом РБ [70–А].

Порошковые сплавы $Au_{80}Sn_{20}$, $Sn_{92,9}Ag_{7,1}$ и трехкомпонентный порошок $Sn_{94,0}Ag_{4,8}Cu_{1,2}$ применимы в производстве паяльных паст [31–А; 34–А].

С использованием золей золота, серебра, $AuAg_{\text{сплав}}$ и $Au_{\text{ядро}}Ag_{\text{оболочка}}$, стабилизированных биополимерами, совместно сотрудниками РНПЦ эпидемиологии и микробиологии, разработан ряд тест систем для экспресс-выявления возбудителей кишечных заболеваний (*Salmonella Enteritidis*, *Shigella flexneri*) и дифтерии (*C. diphtheriae*) [4–А; 41–А; 42–А].

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Статьи в рецензируемых научных изданиях, соответствующих пункту 19 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий

1–А. Electroless gold plating from a hypophosphite-dicyanoaurate bath / T. N. Vorobyova, S. K. Poznyak, A. A. Rimskaya, **O. N. Vrublevskaya** // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 176. – P. 327–336.

2–А. Vorobyova, T. N. The processes and the products of gold reduction in tetrachloroaurate electroless plating solutions / T. N. Vorobyova, **O. N. Vrublevskaya**, A. V. Vengura // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200. – P. 2481–2488.

3–А. Венгура, А. В. Химические процессы, протекающие при осаждении пленок золота из тетрахлороауратных растворов / А. В. Венгура, **О. Н. Врублевская**, Т. Н. Воробьева // Известия НАН Б. Сер. хим. наук. – 2005. – № 2. – С. 65–70.

4–А. Лазарчик, В. А. Использование коллоидного серебра в иммунологических исследованиях / В. А. Лазарчик, **О. Н. Врублевская**, Т. Н. Воробьева // Вестник Белорус. гос. ун-та. Сер. 2. – 2006. – № 2. – С. 3–7.

5–А. Vrublevskaya, O. N. Analysis of an electrolyte for gold plating by potentiometric titration / **O. N. Vrublevskaya**, T. N. Vorob`eva, A. V. Vengura // Journal of Analytical Chemistry. – 2007. – Vol. 62, № 9. – P. 889–893.

6–А. **Vrublevskaya, O. N.** Electroless gold plating from tetrachloroaurate solutions containing hexacyanoferrate(II) ions / **O. N. Vrublevskaya**, T. N. Vorobyova, H.-K. Lee, S.-B. Koo // Transactions of the Institute of Metal Finishing. – 2007. – Vol. 85, № 5. – P. 254–259.

7–А. **Врублевская, О. Н.** Химическое осаждение сплава палладий–никель из этилендиаминовых растворов / **О. Н. Врублевская**, Т. Н. Воробьева // Свиридовские чтения : сб. научн. ст. Белорус. гос. ун-т, Научн.-исслед. ин-т физ.-хим. проблем ; редкол. : О. А. Ивашкевич [и др.]. – Минск, 2009. – Вып. 5. – С. 124–131.

8–А. Vorobyova, T. N. Electrochemical deposition of gold–tin alloy from ethylene glycol electrolyte / T. N. Vorobyova, **O. N. Vrublevskaya** // Surface and Coatings Technology. – 2010. – Vol. 204, № 8. – P. 1314–1318.

9–А. **Врублевская, О. Н.** Электрохимическое осаждение никеля из этиленгликолевых электролитов / **О. Н. Врублевская**, Т. Н. Воробьева // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2010. – № 2. – С. 64–68.

10–А. Multilayer metal film plating on glass / A. V. Kobets, T. N. Vorobyova, **O. N. Vrublevskaya**, O. V. Reva, B. V. Kuznetsov // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2011. – Vol. 25, № 11. – P. 1277–1287.

11–А. Осаждение из растворов многослойных пленок металлов на кремний / Т. Н. Воробьева, А. В. Кобец, О. В. Рева, **О. Н. Врублевская** //

Свиридовские чтения : сб. научн. ст. Белорус. гос. ун-т, Научн.-исслед. ин-т физ.-хим. проблем ; редкол. : О. А. Ивашкевич [и др.]. – Минск, 2011. – Вып. 7 – С. 34–43.

12–А. Какарека, А. С. Химическое осаждение пленок Ni–W–P и Ni–P на алюминий как способ защиты алюминия от коррозии / А. С. Какарека, **О. Н. Врублевская**, Т. Н. Воробьева // Вестник Белорус. гос. ун-та. Сер. 2. – 2011. – № 1. – С. 18–22.

13–А. **Vrublevskaya, O. N.** Electroless Pd–Ni–P alloy plating from ammonium-ethylenediamine solution / **O. N. Vrublevskaya**, T. N. Vorobyova // Thin Solid Films. – 2012. – Vol. 524. – P. 197–204.

14–А. Какарека, А. С. Особенности безэлектролизного осаждения сплава Ni–W–P на алюминий / А. С. Какарека, **О. Н. Врублевская**, Т. Н. Воробьева // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2012. – Т. 48, № 6. – С. 1–7.

15–А. Оценка возможности использования коллоидного золота в иммунохимическом анализе *Shigella sonnei* / А. М. Мальтанова, А. Э. Пыж, Т. С. Ермакова, **О. Н. Врублевская**, Т. Н. Воробьева // Вестник Белорус. гос. ун-та. Сер. 2. – 2012. – № 3. – С. 30–34.

16–А. **Врублевская, О. Н.** Особенности химического осаждения палладиевых покрытий из аммиачно-этилендиаминовых и аммиачных растворов / **О. Н. Врублевская**, Т. Н. Воробьева // Свиридовские чтения : сб. научн. ст. Белорус. гос. ун-т, Научн.-исслед. ин-т физ.-хим. проблем ; редкол. : О. А. Ивашкевич [и др.]. – Минск, 2013. – Вып. 9. – С. 44–53.

17–А. Maltanova, H. M. Electrochemical deposition of gold-tin alloy from propyleneglycol electrolyte / H. M. Maltanova, **O. N. Vrublevskaya**, T. N. Vorobyova // Metal Finishing. – 2013. – Vol. 111, № 6. – P. 28–34.

18–А. Maltanova, H. M. Electrodeposition of tin coatings from ethylene glycol and propylene glycol electrolytes / H. M. Maltanova, T. N. Vorobyova, **O. N. Vrublevskaya** // Surface and Coatings Technology. – 2014. – Vol. 254. – P. 388–397.

19–А. Использование моно- и биметаллических золей золота и серебра в иммуноанализе / **О. Н. Врублевская**, Т. Н. Воробьева, А. М. Мальтанова, В. А. Лазарчик, Т. С. Ермакова // Свиридовские чтения : сб. научн. ст. Белорус. гос. ун-т, Научн.-исслед. ин-т физ.-хим. проблем ; редкол. : О. А. Ивашкевич [и др.]. – Минск, 2014. – Вып. 10. – С. 49–65.

20–А. Vorobyova, T. N. Formation of alloys upon the simultaneous electrochemical deposition of gold and tin from ethylene glycol and aqueous electrolytes / T. N. Vorobyova, A. M. Maltanova, **O. N. Vrublevskaya** // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2016. – Vol. 90, № 5. – P. 1081–1087.

21–А. Chemical synthesis of Cu–Sn powder by tin(II) cementation with copper in aqueous solution / T. N. Vorobyova, **O. N. Vrublevskaya**, M. G. Galuza, V. P. Glibin // Surfaces Interfaces. – 2016. – Vol. 4. – P. 9–17.

22–А. Воробьева, Т. Н. Получение порошковых сплавов олова с медью, золотом и висмутом методом контактного вытеснения / Т. Н. Воробьева, **О. Н. Врублевская**, М. Г. Галуза // Свиридовские чтения : сб. научн. ст. Белорус. гос. ун-т, Научн.-исслед. ин-т физ.-хим. проблем ; редкол. : О. А. Ивашкевич [и др.]. – Минск, 2017. – Вып. 13. – С. 41–59.

23–А. Vrublevskaya, O. N. A review of developments in Au-Sn eutectic alloy electrodeposition / **O. N. Vrublevskaya** // Innovations in Corrosion and Materials Science. – 2018. – № 8. – Р. 3–23.

24–А. Электрохимическое осаждение сплава Sn–Ag, пригодного в качестве припоя / **О. Н. Врублевская**, М. А. Шикун, Т. Н. Воробьева, А. М. Рабенюк, А. С. Гунич, С. Г. Мельникова // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. – 2018. – № 1. – С. 83–91.

25–А. **Врублевская, О. Н.** Осаждение покрытий висмут–олово из гликолевых электролитов / **О. Н. Врублевская**, Т. Н. Воробьева, Л. И. Филюта // Свиридовские чтения : сб. научн. ст. Белорус. гос. ун-т, Научн.-исслед. ин-т физ.-хим. проблем ; редкол. : О. А. Ивашкевич [и др.]. – Минск, 2018. – Вып. 14. – С. 9–18.

26–А. 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. – 2019. – Vol. 52. – Р. 133–238.

27–А. **Врублевская, О. Н.** Электрохимический синтез покрытий из сплава Sn–Ag в сульфатном растворе / **О. Н. Врублевская**, М. А. Шикун // Журнал Белорус. гос. ун-та. Химия. – 2019. – № 2. – С. 51–61.

28–А. Электрохимическое осаждение сплава медь – олово из гликолевых электролитов / Т. Н. Воробьева, М. Г. Галуза, **О. Н. Врублевская**, О. В. Понятовский, Е. А. Веретенникова // Журнал Белорус. гос. ун-та. Химия. – 2019. – № 2. – С. 69–78.

29–А. **Врублевская, О. Н.** Электрохимический синтез оловянных покрытий из раствора, содержащего холинхлорид / **О. Н. Врублевская**, М. А. Шикун // Свиридовские чтения : сб. научн. ст. Белорус. гос. ун-т, Научн.-исслед. ин-т физ.-хим. проблем ; редкол. : О. А. Ивашкевич [и др.]. – Минск, 2019. – Вып. 15. – С. 44–53.

30–А. Получение порошковых сплавов со структурой частиц ядро–оболочка безэлектролизным осаждением из растворов / Т. Н. Воробьева, **О. Н. Врублевская**, А. А. Кудако [и др.] // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 4. – С. 408–418.

31–А. Синтез порошкового легкоплавкого сплава олово–серебро–медь в водном и спиртовом пирофосфатных растворах / **О. Н. Врублевская**, А. М. Рабенюк, М. Д. Лиморова, Е. Р. Коростелева, С. Г. Мельникова // Свиридовские чтения : сб. научн. ст. Белорус. гос. ун-т, Научн.-исслед. ин-т

физ.-хим. проблем ; редкол. : О. А. Ивашкевич [и др.]. – Минск, 2020. – Вып. 16. – С. 20–28.

32–А. Shikun, M. A. Functions of 2-butyne-1,4-diol in the process of tin-silver alloy electrodeposition from the acidic sulfate solution / M. A. Shikun, **O. N. Vrublevskaya**, T. N. Vorobyova // Surfaces and Interfaces. – 2021. – Vol. 24. – P. 101059.

33–А. Shikun, M. A. Electrodeposition of a near-eutectic Sn-Ag alloy from a mixed choline chloride, ethylene glycol and urea electrolyte / M. A. Shikun, **O. N. Vrublevskaya**, D. V. Sviridov // ChemistrySelect. – 2023. – Vol. 8, № 15. – P. e202203249.

34–А. Rabenok, A. M. Synthesis of Sn-Ag and Sn-Ag-Cu eutectic alloys by electroless deposition from pyrophosphate solutions / A. M. Rabenok, D. V. Sviridov, **O. N. Vrublevskaya** // Журнал Белорус. гос. ун-та. Химия. – 2023. – № 2. – С. 13–21.

35–А. Шикун, М. А. Сравнительный анализ устойчивости к коррозии покрытий из олова и сплава олово-серебро, осажденных из водного и неводного электролитов / М. А. Шикун, **О. Н. Врублевская** // Свиридовские чтения : сб. научн. ст. Белорус. гос. ун-т, Научн.-исслед. ин-т физ.-хим. проблем ; редкол. : О. А. Ивашкевич [и др.]. – Минск, 2023. – Вып. 19. – С. 56–66.

36–А. **Vrublevskaya, O. N.** Influence of the composition and structure of hydroxyl-containing surfactants on the process of electrochemical tin-bismutn alloy deposition / **O. N. Vrublevskaya**, T. N. Vorobyova // Chemical Problems. – 2025. – Vol. 23, № 1. – P. 47–58.

Статьи в других научных изданиях

37–А. Воробьева, Т. Н. Получение пленок олова и золота с использованием реакций контактного вытеснения / Т. Н. Воробьева, Е. С. Телеш, **О. Н. Врублевская** // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : Сб. ст. – Минск: БГУ, 2003. – Вып. 2. – С. 111–121.

38–А. Венгура, А. В. Окислительно-восстановительные процессы в тетрахлоауратно-цитратных растворах при безэлектролизном осаждении пленок золота / А. В. Венгура, Т. Н. Воробьева, **О. Н. Врублевская** // Свиридовские чтения : сб. ст. / Белорус. гос. ун-т ; редкол. : О. А. Ивашкевич [и др.]. – Минск, 2004. – Вып. 1. – С. 78–84.

39–А. Лазарчик, В. А. Синтез устойчивых монодисперсных золей золота восстановлением тетрахлоаурат-ионов в водных растворах / В. А. Лазарчик, Т. Н. Воробьева, **О. Н. Врублевская** // Свиридовские чтения : сб. ст. / Белорус. гос. ун-т ; редкол. : О. А. Ивашкевич [и др.]. – Минск, 2004. – Вып. 1. – С. 164–169.

40–А. Лазарчик, В. А. Получение и физико-химические свойства конъюгатов наночастиц золота и биметалла Au-Ag с биоспецифическими молекулами / В. А. Лазарчик, **О. Н. Врублевская**, Т. Н. Воробьева //

Свиридовские чтения : сб. ст. / Белорус. гос. ун-т ; редкол. : О. А. Ивашкевич [и др.]. – Минск, 2005. – Вып. 2. – С. 158–163.

41–А. Тест–система на основе конъюгатов антибактериальных антител с коллоидным золотом для выявления антигенов шигелл в биологических жидкостях / В. А. Лазарчик, Л. П. Титов, Т. Н. Воробьева, Т. С. Ермакова, **О. Н. Врублевская**, Н. В. Власик // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. мед. навук. – 2005. – № 3. – С. 44–47.

42–А. Колодкина, В. Л. Приготовление иммунозолотого маркера и его использование в иммуно-дот анализе для выявления дифтерийного токсина / В. Л. Колодкина, Т. Н. Денисевич, Л. А. Дыкман, **О. Н. Врублевская** // Медицинский журнал. – 2009. – № 2. – С. 66–69.

43–А. Мальтанова, А. М. Электрохимическое осаждение сплава Au–Sn из пропиленгликолевых, водных и смешанных (вода–гликоль) электролитов / А. М. Мальтанова, **О. Н. Врублевская**, Т. Н. Воробьева // Мир гальваники. – 2014. – Вып. 26, № 1. – С. 40–46.

44–А. Воробьева, Т. Н. Разработка физико-химических методов подготовки поверхности изделий из сплавов алюминия и цинка под финишные металлопокрытия / Т. Н. Воробьева, **О. Н. Врублевская** // Металлургия в машиностроении Беларуси: итоги и перспективы научного обеспечения: сб. ст. / Нац. акад. наук Беларуси, Объединенный институт машиностроения; под ред. Е. И. Маруковича и А. А. Шипко. – Минск : Белоруская навука, 2016. – С. 285–297.

45–А. Shikun, M. The obtaining of Sn-Ag powder alloy by contact displacement in aqueous solutions / M. Shikun, **O. Vrublevskaya**, A. Rabenok // Materials Science. Non-equilibrium phase transformations. – 2019. – № 4. – P. 135–137.

46–А. Dzivy, D. Influence of multiple reflows and surface finishes on solder joint resistivity / D. Dzivy, A. Pietrikova, **O. Vrublevskaya**, M. A. Shikun // Acta Electrotechnica et Informatica. – 2021. – Vol. 21, № 4. – P. 3–8.

Статьи в материалах конференций

47–А. Воробьева, Т. Н. Осаждение из растворов многослойных пленок металлов на полупроводники и диэлектрики с гладкой поверхностью / Т. Н. Воробьева, А. В. Кобец, О. В. Рева, **О. Н. Врублевская** // Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий : материалы докладов республиканского научн.-техн. семинара, Минск, 6-7 декабря 2011 г. / Минск : БГТУ, 2011. – С. 156–160.

48–А. Электрохимическое осаждение бинарных оловосодержащих сплавов из гликолевых электролитов / Т. Н. Воробьева, **О. Н. Врублевская**, А. А. Хмыль, И. И. Кузьмар // Современные электрохимические технологии и оборудование : материалы докладов Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 24-

25 ноября 2016 г. / редкол. : И. В. Войтов (отв. за изд.) [и др.]. – Минск : БГТУ, 2016. – С. 229–232.

49–А. Воробьева, Т. Н. Фазовые превращения в порошковых сплавах Cu-Sn, получаемых осаждением из растворов / Т. Н. Воробьева, М. Г. Галуза, **О. Н. Врублевская** // Менделеевские чтения 2017 : сб. материалов Междунар. науч.-практ. конф. по химии и хим. образованию, Брест, 24 февраля 2017 г. / Брест, гос. ун-т им. А.С. Пушкина ; редкол. : Н. С. Ступень [и др.]. – Брест : БрГУ, 2017. – С. 28–33.

50–А. Электрохимический синтез сплава Sn-Cu эвтектического состава в аммиачно-пирофосфатном электролите / Т. Н. Воробьева, **О. Н. Врублевская**, М. Г. Галуза, С. А. Васюхнов // Современные электрохимические технологии и оборудование : материалы докладов Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 28–30 ноября 2017 г. / редкол. : И. В. Войтов (отв. за изд.) [и др.]. – Минск : БГТУ, 2017. – С. 37–41.

51–А. Преимущества и проблемы процессов электрохимического осаждения сплавов олова из гликолевых электролитов / Т. Н. Воробьева, **О. Н. Врублевская**, А. А. Кудак, М. Г. Галуза // Современные и электрохимические технологии и оборудование : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 13-17 мая 2019 г. – Минск : БГТУ, 2019. – С. 196–199.

52–А. 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 : proc. of Belarusian-Indian seminar, Minsk, 25–27 September 2019 / State Scientific Institution «O.V. Roman Powder Metallurgy Institute», National Academy of Sciences of Belarus ; ed. board : A. Ph. Ilyushchanka [et al.]. – Minsk , 2019. – P. 141–148.

53–А. Wetting of new SnAg surface finish / A. Pietrikova, D. Dzivý, **O. Vrublenskaya**, M. Shikun // ISSE 2022 : proc. of the 45-th Intern. Spring Seminar on Electronics Technology, Vienna, 11-15 May 2022 / Institute of Electrical and Electronics Engineers. – Vienna, 2022. – P. 180670–9.

54–А. Рабенюк, А. М. Электрохимический синтез сплава NiCr из электролита с неводным растворителем, включающим холин хлорид и мочевины / А. М. Рабенюк, **О. Н. Врублевская** // Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии – 2024 : сб. науч. статей Междунар. научн.-практ. конф., посвящ. 60-летию ЮЗГУ, Курск, 8 октября 2024 г. – Курск : ЮЗГУ, 2024. – С. 73–76.

Тезисы и материалы докладов

55–А. **Врублевская, О. Н.** Безэлектролизное золочение из тетрахлороауратных растворов / **О. Н. Врублевская**, Т. Н. Воробьева, А. В. Венгура // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы докладов

6-й междуна. науч.-техн. конф., Минск, 6–7 апр. 2004 г. / Ин-т порошк. мет.; редкол.: А.Ф. Ильющенко (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2004. – С. 220–221.

56–А. Лазарчик, В. А. Синтез монодисперсных золей золота как основы препаратов, используемых в медицине и косметике / В. А. Лазарчик, Т. Н. Воробьева, **О. Н. Врублевская** // Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП-9) : докл. IX Междунар. конф., посвящ. 50-летию Кемеровского гос. ун-та, Кемерово, 22–25 сентября 2004 г. / Кемеровский гос. ун-т ; редкол. Э. П. Суровой (гл. ред.) [и др.]. – Кемерово, 2004. – Т. 2. – С. 435–437.

57–А. Lazarchik, V. A. Synthesis of monodisperse stable gold sols with the use of high-molecular and low-molecular stabilizers / V. A. Lazarchik, **O. N. Vrublevskaya**, T. N. Vorobyova // Reviews and Short Notes to Nanomeeting – 2005 : Report intern. conf. Nanomeeting, 24–27 May 2005 / ed. V. E. Borisenko, S. V. Gaponenko, V. S. Gurin. – Minsk, 2005. – P. 390–393.

58–А. Лазарчик, В. А. Количественное определение иммуноглобулинов с использованием коллоидного золота и серебра / В. А. Лазарчик, **О. Н. Врублевская**, Т. Н. Воробьева // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии : тез. докл. XVIII Междунар. научн.-техн. конф., Минск, 18–19 окт. 2005 г. / Бел. гос. технол. ун-т ; редкол.: В. Е. Агабеков (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2005. – С. 31.

59–А. Лазарчик, В. А. Синтез монодисперсных наноразмерных частиц золота в спирте этиловом / В. А. Лазарчик, **О. Н. Врублевская**, Т. Н. Воробьева // Медико-социальная экология личности: состояние и перспективы : Материалы III Междунар. конф., 1–2 апр. 2005 г., Минск / редкол. : В. А. Прокашева (отв. ред.) [и др.]. – Минск : Изд. центр БГУ, 2005. – С. 385–386.

60–А. Electroless gold plating from solutions containing hexacyanoferrate (II) ions / **O. Vrublevskaya**, L. Hong-Kee, T. Vorobyova, A. Vengura // Gold 2006 : book of abstracts 4-th Intern. Conf. on Gold Science, Technology and its Applications, Limerick, 3–6 Sept. 2006 / World Gold Council, University of Limerick ; ed. M. Cortie [et al.] – [Limerick], 2006. – P. 180.

61–А. **Vrublevskaya, O. N.** Electrochemical nickel plating from the glycol solution / **O. N. Vrublevskaya**, T. N. Vorobyova, M. K. Maslo // Sviridov reading – 2008 : book of abstracts of 4-th Intern. conf. on chemistry and chemical education. Minsk, 8–10 Apr. 2008 / Belarusian State Univ. ; ed.: T. N. Vorobyova, E. I. Vasilevskaya. – [Minsk], 2008. – P. 38.

62–А. Vorobyova, T. N. Ethylene glycol as a media for electrochemical metal and alloy plating / T. N. Vorobyova, **O. N. Vrublevskaya** // Sviridov reading – 2010 : book of abstracts of 5-th Intern. conf. on chemistry and chemical education. Minsk, 6–9 Apr. 2010 / Belarusian State Univ. ; ed.: T. N. Vorobyova, E. I. Vasilevskaya. – [Minsk], 2010. – P. 48.

63–А. Kakareka, A. Corrosion stability of aluminium protected with Ni–P and Ni–W–P coatings in chloride containing solutions / A. Kakareka, O. Vrublevskaya, T. Vorobyova // Sviridov reading – 2010 : book of abstracts of 5-th Intern. conf. on chemistry and chemical education. Minsk, 6–9 Apr. 2010 / Belarusian State Univ. ; ed.: T. N. Vorobyova, E. I. Vasilevskaya. – [Minsk], 2010. – P. 42.

64–А. Воробьева, Т. Н. Использование метода потенциометрического титрования для определения золота в растворах, содержащих цианидные комплексы Au(I) и Au(III) при их совместном присутствии / Т. Н. Воробьева, **О. Н. Врублевская** // Аналитика РБ – 2010 : сб. тез. докл. Республ. научн. конф. по аналит. химии с междунар. участием, 14-15 мая 2010 г., Минск, Бел. гос. ун-т, Научн.-иссл. ин-т физ.-хим. проблем, Науч.-техн. производ. кооператив «Анализ Х» ; редкол.: Е. М. Рахманько [и др.]. – Минск, 2010. – С. 37.

65–А. Воробьева, Т. Н. Количественное определение антител сальмонеллезной сыворотки с использованием золы золота / Т. Н. Воробьева, **О. Н. Врублевская**, В. А. Лазарчик // Аналитика РБ – 2010 : сб. тез. докл. Республ. научн. конф. по аналит. хим. с междунар. участием, 14-15 мая 2010 г., Минск, Бел. гос. ун-т, Научн.-иссл. ин-т физ.-хим. проблем, Науч.-техн. производ. кооператив «Анализ Х» ; редкол.: Е. М. Рахманько [и др.]. – Минск, 2010. – С. 156.

66–А. Мальтанова, А. М. Электрохимическое осаждение сплава Au-Sn из этиленгликолевого электролита / А. М. Мальтанова, **О. Н. Врублевская**, Т. Н. Воробьева // Актуальные вопросы современной техники и технологии : Сб. докл. VI Международ. науч. конф., 28 янв. 2012 г., Липецк / Северо-Западный гос. заочн. техн. ун-т, Липецкое рег. отд. Общероссийской общественной организации «Российский союз молодых ученых», Научн.-иссл. центр «Аксиома» ; редкол.: А. В. Горбенко [и др.]. – Липецк : Издательский центр «Гравис», 2012. – С. 85–88.

67–А. Kakareka, A. S. Electrochemical deposition of Ni-Cr alloys from ethylene- and propylene glycol solutions / A. S. Kakareka, V. A. Prokoshina, **O. N. Vrubleskaya** // Sviridov Readings 2015 : book of abstracts of 7-th Intern. conf. on chemistry and chemical education. Minsk, 7–11 Apr. 2015 / Belarusian State Univ., Research Inst. for Phys. Chem. Problems ; ed.: T. N. Vorobyova, E. I. Vasilevskaya. – [Minsk], 2015. – P. 77–78.

68–А. Sakovich, I. V. Electroless deposition of Pd–Ni–P films from the polyligand pyrophosphate solutions / I. V. Sakovich, **O. N. Vrubleskaya** // Sviridov Readings 2015 : book of abstracts of 7-th Intern. conf. on chemistry and chemical education. Minsk, 7–11 Apr. 2015 / Belarusian State Univ., Research Inst. for Phys. Chem. Problems ; ed.: T. N. Vorobyova, E. I. Vasilevskaya. – [Minsk], 2015. – P. 81–82.

69–А. Shikun, M. A. Electroreduction of Ag(I) in non-aqueous ternary choline chloride containing solvent with the usage of AgCl / M. A. Shikun, **O. N. Vrublevskaya** // Sviridov Readings 2021 : book of abstracts of 9-th Intern. conf. on chemistry and chemical education. Minsk, 13–14 Apr. 2021 / Belarusian State Univ., Research Inst. for Phys. Chem. Problems ; ed.: T. N. Vorobyova, E. I. Vasilevskaya. – [Minsk], 2021. – С. 56.

Патенты

70–А. Патент РБ № 10283, МПК С 23С 18/31. Раствор для безэлектролизного осаждения пленок золота на никелевые покрытия : № а 20051212 : заявлено 08.12.2005 : опубл. 30.08.2007 / Т. Н. Воробьева, **О. Н. Врублевская**, А. В. Венгура ; заявитель Белорус. гос. ун-т, Научн.-исслед. ин-т физ.-хим. проблем. <https://by.patents.su/7-10283-rastvor-dlya-bezelektroliznogo-osazhdeniya-plenok-zolota-na-nikelevye-pokrytiya.html>

71–А. Патент РБ № 12790, МПК С 23С 18/31 Способ получения адгезионного барьерного слоя никель-фосфор на кремнии : № а 20080237 : заявлено 04.03.2008 : опубл. 30.10.2009 / Т. Н. Воробьева, О. В. Рева, А. В. Кобец, **О. Н. Врублевская** ; заявитель Белорус. гос. ун-т, Научн.-исслед. Ин-т физ.-хим. проблем. <https://by.patents.su/9-12790-sposob-polucheniya-adgezionnogo-barernogo-sloya-nikel-fosfor-na-kremnii.html>

72–А. Патент ЕА № 036179 С 23С 28/00 Способ осаждения из растворов многослойных металлических структур на монокристаллический кремний : № 201800261 : заявлено 04.04.2018 : опубл. 31.10.2019 / Т. Н. Воробьева, **О. Н. Врублевская**, М. Г. Галуза, А. А. Кудакко, А. М. Хасьянов, В.Р. Елисеева ; заявитель Белорус. гос. ун-т, Научн.-исслед. Ин-т физ.-хим. проблем. <https://old.eapo.org/ru/publications/publicat/viewbull.php?bull=2020-10&id=036179&kind=B1&ipc=C>

Урублеўскай Вольгі Мікалаеўны

Сінтэз нераўнаважных сплаваў у працэсах аднаўлення
іёнаў металаў з раствораў

Ключавыя словы: сплавы волава, сплавы нікелю, золата, пакрыццё, парашок, электрахімічнае асаджэнне, кантактавае выцясненне.

Мэта працы: усталюванне механізмаў фармавання нераўнаважных сплаваў у розных структурных арганізацыях пры электрахімічным і хімічным аднаўленні іёнаў металаў у водных і няводных растворах (гліколі ці глыбокія эўтэктычныя растваральнікі) для атрымання функцыйных (легкаплаўкіх, каразійнатыравалых) пакрыццяў з рэгуляваным фазавым і элементным складамі са сплаваў волава з вісмутам ці d-элементамі 1 групы, сплаваў нікелю з паладыем ці золатам, d-элементамі 6 групы, а таксама ультра- і нанадысперсных сплаваў волава, золата.

Метады даследавання: вольтампераметрыя, электрахімічны імпеданс, рэнтгенафлюарэсцэнтны і рэнтгенафазавы аналіз, Оже-, ІЧ-, атамна-эмісійная і сканавальная электронная мікраскапія, дыферэнцыяльная сканавальная каларыметрыя

Атрыманыя вынікі і іх навізна: Распрацаваны арыгінальныя метады кіравання складам і структурай сплаваў, якія фармуюцца электрахімічна ці хімічна ў выглядзе пакрыццяў і/ці парашкоў з водных і няводных раствораў, заснаваныя: на ўмовах фармавання розных па складзе і/ці ўстойлівасці полілігандных комплексных іёнаў металаў з удзелам ПАВаў, уведзеных у раствор лігандаў, кампанентаў няводных растваральнікаў; на выбары металу падкладкі, што ўдзельнічае ў шэрагу акісляльна-аднаўленчых працэсаў, залучаючых кантактавае выцясненне, карозію з вылучэннем вадароду, супольнае аднаўленне іёнаў металу, уведзеных у раствор і перайшоўшых ў яго пры растварэнні падкладкі, што стварае дадатковыя ўмовы каталітычнага акіслення аднаўляльніку і супольнага аднаўлення іёнаў металаў з фармаваннем сплаваў з кантраляванымі суадносінамі металаў і фазавым складам.

Рэкамендацыі па выкарыстанні: распрацаваныя і мадыфікаваныя склады водных і няводных раствораў для электрахімічнага і/ці хімічнага асаджэння сплаваў могуць ужывацца на гальванічных вытворчасцях для атрымання пакрыццяў з золата, сплаваў PdNiP, NiWP, NiCr, легкаплаўкіх сплаваў SnBi, SnCu, SnAu, SnAg, запатрабаваных у мікразборцы вырабаў электроннай тэхнікі і прыладабудаванні. Парашковыя сплавы SnBi, SnCu, SnAu, SnAg эўтэктычных складаў дастасоўныя для вырабу паяльных паст, нанадысперсныя сплавы AuAg запатрабаваны для маркавання біяпалімераў – антыцелаў доўжачы экспрэс аналізу кішачных інфекцый.

Вобласці ўжывання: мікраэлектроніка, прыладабудаванне, парашковая металургія, медычная экспрэс-дыягностыка.

Врублевской Ольги Николаевны**Синтез неравновесных сплавов в процессах восстановления
ионов металлов из растворов**

Ключевые слова: сплавы олова, сплавы никеля, золото, покрытие, порошок, электрохимическое осаждение, контактное вытеснение.

Цель работы: установление механизмов формирования неравновесных сплавов в разных структурных организациях при электрохимическом и химическом восстановлении ионов металлов в водных и неводных растворах (гликоли или глубокие эвтектические растворители) для получения функциональных (легкоплавких, коррозионностойких) покрытий с регулируемым фазовым и элементным составом, состоящих из сплавов олова с висмутом или d-элементами 1 группы, сплавов никеля с палладием или золотом, d-элементами 6 группы, а также ультра- и нанодисперсных сплавов олова, золота.

Методы исследования: вольтамперометрия, электрохимический импеданс, рентгенофлуоресцентный анализ, Оже-, ИК-, атомно-эмиссионная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия.

Полученные результаты и их новизна: Разработаны методы управления составом и структурой сплавов, осаждаемых электрохимически или химически в виде покрытий и/или порошков из водных и неводных растворов, основанные: на создании условий для формирования различных по составу и/или устойчивости полилигандных комплексных ионов металлов с участием ПАВ, введенных в раствор лигандов, компонентов неводных растворителей; на выборе металла подложки, участвующего в ряде окислительно-восстановительных процессов, включающих контактное вытеснение, коррозию, совместное восстановление ионов металла, введенных в раствор и перешедших в него при растворении подложки, что создает дополнительные условия каталитического окисления восстановителя и совместного восстановления ионов металлов с формированием сплавов с контролируемым соотношением металлов и фазовым составом.

Рекомендации по использованию: разработанные и модифицированные составы водных и неводных растворов для электрохимического и/или химического осаждения сплавов могут использоваться на гальванических производствах для получения покрытий из золота, сплавов PdNiP, NiWP, NiCr, SnBi, SnCu, SnAu, SnAg, востребованных в микросборке изделий электронной техники и приборостроении. Порошковые эвтектические сплавы SnBi, SnCu, SnAu, SnAg применимы для изготовления паяльных паст, нанодисперсные сплавы AuAg в маркировании антител для экспресс анализа кишечных инфекций.

Области применения: микроэлектроника, приборостроение, порошковая металлургия, медицинская экспресс-диагностика.

SUMMARY

Vrublevskaya Olga Nikolaevna

Synthesis of nonequilibrium alloys in the processes of reduction of metal ions from solutions

Key words: nonequilibrium alloys, tin alloys, nickel alloys, gold, coating, powder, electrochemical deposition, contact displacement.

The purpose of the work: to study the mechanisms of formation of nonequilibrium alloys in different structural organizations during electrochemical and chemical reduction of metal ions in aqueous and non-aqueous solutions (glycols or deep eutectic solvents) to obtain functional (low-melting, corrosion-resistant) coatings with controlled phase and elemental composition consisting of tin alloys with bismuth or d-elements of group 1, nickel alloys with palladium or gold, d-elements of group 6, as well as ultra- and nanodisperse tin and gold alloys.

Research methods: voltammetry, electrochemical impedance, X-ray fluorescence analysis, Auger spectroscopy, IR spectroscopy, atomic emission spectroscopy, scanning electron microscopy, X-ray phase analysis, differential scanning calorimetry.

The results obtained and their novelty: Original methods for controlling the composition and structure of alloys deposited electrochemically or chemically in the form of coatings and/or powders from aqueous and non-aqueous solutions have been developed. The methods based on creating conditions for the formation of polyligand complex metal ions of various compositions and/or stability with the participation of surfactants, ligand introduced into the solution, as well as components of non-aqueous solvents; choosing a metal of the substrate involved in a number of oxidation-reduction processes, including contact displacement, corrosion with hydrogen evolution, joint reduction of metal ions introduced into the solution and transferred to it upon dissolution of the substrate, which creates additional conditions for the catalytic oxidation of the reducing agent and joint reduction of metal ions with the formation of alloys with controlled metal ratios and phase composition.

Recommendations for use: the developed and modified compositions of aqueous and non-aqueous solutions for electrochemical and/or chemical deposition of alloys can be used in galvanic production to coatings from gold, PdNiP, NiWP, NiCr alloys, low-melting alloys SnBi, SnCu, SnAu, SnAg, which are in demand in microassembly of electronic products and instrument making. Powder alloys SnBi, SnCu, SnAu, SnAg of eutectic compositions are applicable for the manufacture of solder pastes, nanodispersed AuAg alloys are in demand for labeling biopolymers - antibodies for express analysis of intestinal infections.

Application areas: microelectronics, instrument making, powder metallurgy, medical express diagnostics.



Подписано в печать 15.04.2025. Формат 60×84 $\frac{1}{16}$. Бумага офсетная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 2,56. Уч.-изд. л. 2,75.
Тираж 70 экз. Заказ 58.

Отпечатано с оригинала-макета заказчика
в республиканском унитарном предприятии
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 2/63 от 19.03.2014.
Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.