

5. *Бойко Е. Ф., Мишинёв А. В., Лолойко А. А.* Компонентный состав эфирного масла крымских природных Популяций душицы обыкновенной (*Origanum vulgare* L.). Збірник наукових праць ЛНАУ. № 92. 2008. С. 17–22.
6. *Nurzyńska-Wierdak R., Bogucka-Kocka A., Sowa I., Szymczak G.* The composition of essential oil from three ecotypes of *Origanum vulgare* L. ssp. *vulgare* cultivated in Poland. *Farmacia*. 2012. Vol. 60. N 4. P. 571–577.
7. *Danute M, Asta F., Genovaite B.* Volatile constituents of cultivated *Origanum vulgare* L. inflorescences and leaves. *Chemija*. 2004. T. 15. N 1. P. 33–37.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ИЗ БРОНЗЫ НА АЛЮМИНИЙ

Е. А. Веретенникова, Т. Н. Воробьева

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическое осаждение металлических покрытий на изделия из алюминия и его сплавов востребовано в различных отраслях промышленности, однако получение на алюминии плотных защитно-декоративных покрытий с хорошей адгезией без вспомогательного подслоя методом электрохимического осаждения из растворов крайне затруднительно. Это обусловлено быстрой коррозией алюминия как в кислых, так и в щелочных электролитах, особенно заметной в присутствии хлорид-ионов, которая протекает сквозь поры осаждающихся покрытий.

Для выполнения защитно-декоративных функций на изделиях из алюминия и его сплавов наиболее привлекательными являются покрытия из бронзы, поскольку они значительно более устойчивы к коррозии, чем медь, более твердые и износостойчивые и, кроме того, имеют декоративный внешний вид. Они значительно дешевле никелевых и хромовых покрытий и, помимо перечисленных выше достоинств, способны к пайке. В литературных источниках отсутствуют сведения об электрохимическом осаждении покрытий из бронзы на изделиях из алюминия и его сплавов без нанесения промежуточных слоев.

Цель данного исследования состояла в подборе состава электролита для электрохимического осаждения сплава Cu-Sn на алюминий и изучении влияния условий осаждения на выход по току, скорость роста покрытий, их адгезию к подложке, микроструктуру и способность к пайке.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытия Cu-Sn осаждали на предварительно обезжиренную алюминиевую фольгу (99 % Al), активированную в растворе состава (г/л): NaOH – 15, Na₂CO₃ – 10, NaNO₃ – 15. Покрытия из сплава осаждали из пирофосфатного и оксалатного электролитов, подобранных на основе

литературных рекомендаций с учетом требований экологической безопасности (бесцианидный раствор), энергосбережения и простоты оснастки (работа при комнатной температуре), близкая к нейтральной среда. Состав пирофосфатного электролита (г/л): $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 22, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 9, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – 200, сульфосалицилат натрия – 10; pH 8,5, $T = 25$ °C, $J_k = 0,3$ А/дм² [1]. Состав оксалатного электролита (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 23, SnSO_4 – 10, $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_4$ – 50, H_3BO_3 – 20, желатина – 0,1, триэтанолламин – 0,4; pH 5, $T = 18$ – 25 °C, $J_k = 0,3$ – $0,7$ А/дм² [2]. В качестве анодов использовали бронзовые бруски. Объем электролита составлял 500 мл. В случае оксалатного электролита раствор перемешивали магнитной мешалкой.

Толщину покрытий определяли с точностью $\pm 0,005$ мкм гравиметрическим методом с учетом влияния соотношения меди и олова в сплаве на его плотность. Выход меди по току (ВТ) рассчитывали по общепринятой методике [3].

Для определения фазового состава покрытий использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-3.0. Съемку рентгенограмм проводили со скоростью 1 град/мин с использованием CoK_α -излучения ($\lambda = 1,78896$ Å). Для идентификации линий использовали данные картотеки JCPDS.

Морфологию поверхности и элементный состав полученных образцов изучали, используя сканирующий электронный микроскоп LEO 1420 с приставкой Roentec для EDX-анализа.

Коррозионную стойкость оценивали по уносу массы образца в 3 % растворе NaCl в течение заданного времени.

Паяемость полученных покрытий оценивали по смачиваемости поверхности флюсованным припоем ПОС-61. Коэффициент растекания припоя вычисляли по формуле: $K_{\text{раст}} = (D-H)/D \cdot 100\%$, где D – диаметр сферы, имеющей объем, эквивалентный используемому припою, H – высота капли припоя. Оценку паяемости проводили согласно рекомендациям работы [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При электроосаждении из пирофосфатного электролита удалось получить полублестящие покрытия Cu–Sn, содержащие до 5 % Sn, с хорошей адгезией к подложке, которые не отслаивались при перегибах фольги. Цвет покрытий практически не отличался от медных. Скорость осаждения покрытия составила 4 мкм/ч, выход по току – 99–100 %. Кривая зависимости толщины покрытий от времени осаждения приведена на рис. 1 а.

При повышении плотности тока от 0,3 А/дм² до 0,5 А/дм² содержание олова в покрытиях и скорость их осаждения практически не изменялись,

а выход по току снижался до 84 и 73 % при плотностях тока 0,4 и 0,5 А/дм² соответственно. Дальнейшее повышение плотности тока было нецелесообразным из-за появления на покрытиях черного налета.

При электроосаждении из оксалатного электролита удалось получить блестящие покрытия сплавом Cu–Sn, с бóльшим содержанием олова в сплаве по сравнению с покрытиями из пирофосфатного электролита, с хорошей адгезией к подложке, которые не отслаивались при перегибе образца. Кривая зависимости толщины покрытий от времени осаждения приведена на рис. 1 б.

При повышении плотности тока от 0,5 до 0,7 А/дм² увеличивалось содержание олова в покрытии с 8 % до 10 %, возрастала скорость осаждения от 8 до 16 мкм/ч соответственно. Покрытия приобретали золотисто-желтый цвет, имели декоративный вид. Дальнейшее повышение плотности тока приводило к появлению черного налета на образцах.

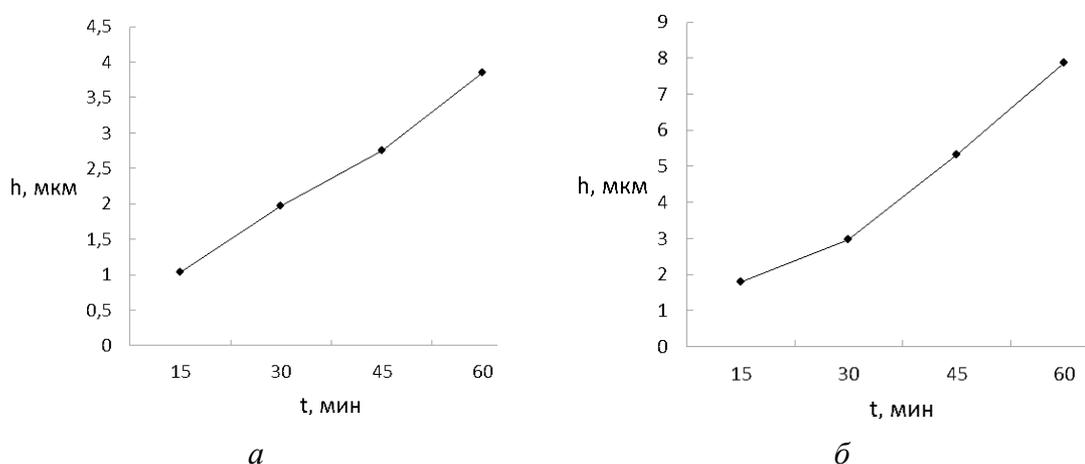
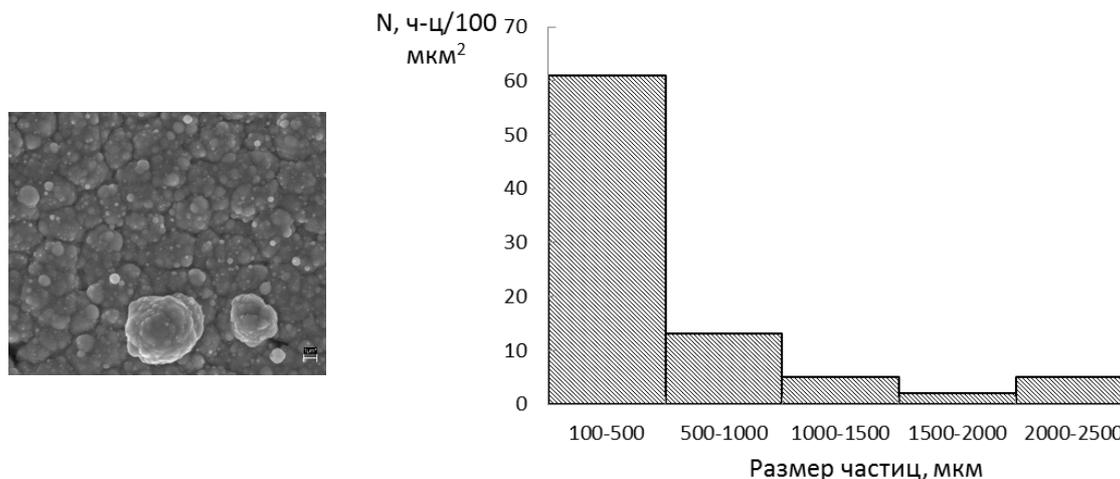


Рис. 1. Зависимость толщины покрытий от времени электроосаждения из: а – пирофосфатного, б – оксалатного электролита. $J = 0,3$ и $0,5$ А/дм² соответственно

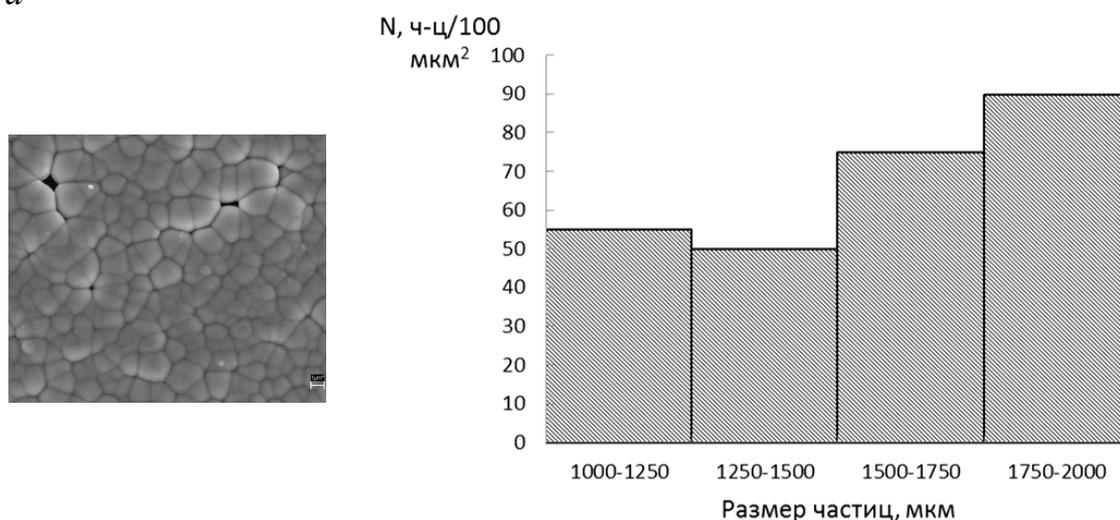
Согласно данным рентгенографического анализа образцы, полученные из пирофосфатного электролита включают α -фазу (кубическую), ϵ -фазу (Cu₃Sn, орторомбическую), а также ζ -фазу (химическое соединение Cu₁₀Sn₃). В составе образцов, полученных из оксалатного электролита, также были зарегистрированы α , ϵ и ζ – фазы.

Изучение методом СЭМ морфологии покрытий показало, что размеры зерен в них колеблются в пределах 100–2500 нм (пирофо-сфатный электролит) и 1000–2000 нм (оксалатный электролит). Покрытия из пирофосфатного электролита почти не содержат пор уже при толщине 2 мкм, в то время как из оксалатного электролита осаждаются значительно более пористые покрытия (рис. 2 а, б). Коррозионные испытания показали, что покрытия, осажденные из пирофосфатного электролита, обладают более высокой защитной способностью: в течение часа масса

образцов не изменяется. Унос в течение часа массы покрытий, осажденных из оксалатного электролита, не превышает $0,04 \text{ г/м}^2$.



a



б

Рис. 2. СЭМ-микрофотографии и соответствующие им гистограммы распределения частиц по размерам в покрытиях медь–олово, осажденных на алюминий ($h = 2 \text{ мкм}$):
a – из пиррофосфатного, *б* – из оксалатного электролита

Испытания паяемости покрытий свидетельствуют, что полученные покрытия хорошо смачиваются оловянно-свинцовым припоем. Разница в смачиваемости покрытий, полученных из разных электролитов, невелика: значения константы растекания составляют 89–95 %, что соответствует требованиям к образцам, пригодным для пайки. Покрытия при испытаниях не отслаиваются, что свидетельствует об их хорошей адгезии к подложке.

ВЫВОДЫ

1. Подобраны составы растворов (пирофосфатный и оксалатный) и условия электрохимического осаждения покрытий из сплава медь–олово на алюминий без нанесения промежуточных слоев при комнатной температуре. Показано, что оптимальная плотность тока при использовании пирофосфатного и оксалатного электролитов составляет 0,3 и 0,5–0,7 А/дм², а скорость осаждения 4,0 и 7,5 мкм/ч соответственно; выход по току в обоих случаях составляет 90–100 %.

2. Показано, что покрытия, осажденные из пирофосфатного электролита, включают до 5 ат. %, а из оксалатного – до 10 ат. % олова; состав покрытий входят α , ϵ и ζ – фазы.

3. Изучена морфология покрытий и показано, что размеры зерен в них колеблются в пределах 100–2500 нм (пирофосфатный электролит) и 1000–2000 нм (оксалатный электролит). Покрытия из пирофосфатного электролита почти не содержат пор уже при толщине 2 мкм, в то время как из оксалатного электролита осаждаются значительно более пористые покрытия. Этот факт сказывается на защитной способности покрытий, которая значительно выше у покрытий из пирофосфатного электролита.

4. Показано, что полученные покрытия хорошо смачиваются приповерхностью и имеют хорошую адгезию к алюминиевой подложке.

Литература

1. *Adriana Nunes Correia, Marcello Xavier Facanha, Pedro de Lima-Neto* Cu-Sn coatings obtained from pyrophosphate-base electrolytes // *Surface and Coatings Technology* V.201, 2007. P. 7216–7221.
2. Патент 2130513 Россия, МКИ С 25 D 3/58, Электролит бронзирования / *Лукомский Ю. Я., Кунина О. Л.* (Россия). Заявл. 17. 09. 1997; Опубл. 20. 05. 1999.
3. *Кузнецов Б. В.* Электрохимическое осаждение и свойства бинарных сплавов медь–никель, никель–олово, медь–олово // *Дис.... к-та хим. наук – 2007, Минск.*
4. *Ланин В. Л.* Оценка паяемости электронных компонентов // *Компоненты и технологии* № 2, 2008. С. 150–154.

ВЛИЯНИЕ РЕТИНОИДОВ НА РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТАНОЛА И ГЕКСАНА

В. В. Волобуева, С. Н. Самович, О. И. Шадыро

ВВЕДЕНИЕ

При действии радиации и других агрессивных факторов окружающей среды на организм образуются свободные радикалы и их токсичные