

## ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА Sn–Cu ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ РАСТВОРА

О. Ю. Григорьева, Т. Н. Воробьева

Олово и сплавы на его основе нашли широкое применение в качестве припоев, необходимых для сборки изделий электронной техники и различных приборов, монтажа печатных плат, упаковки парфюмерных композиций, лаков и красок. Особый интерес представляют бессвинцовые припои в связи с ужесточающимися во всем мире требованиями к охране окружающей среды. Среди них припои олово–медь наиболее безвредны и недороги, они перспективны в связи с невысокой температурой плавления эвтектики Sn–Cu (227 °С) [1, 2].

Припои используют в виде литых заготовок или паяльных паст, в которых сплав находится в виде микро- или наночастиц в дисперсионной среде (флюс с растворителем). Сплавы изготавливают металлургическим путем или же методами порошковой металлургии, основанными либо на диспергировании металлургических заготовок, либо на использовании химических процессов: высокотемпературное восстановление металлов из их соединений водородом и монооксидом углерода, низкотемпературное восстановление из растворов. Процессы осаждения сплавов из растворов относятся к энергосберегающим, не требуют сложной аппаратуры. К сожалению, химическое восстановление олова растворенным восстановителем сложно осуществить, т. к. этот металл не является катализатором окисления подавляющего большинства известных восстановителей. По этой причине для осаждения тонких пленок олова используют контактное вытеснение этого металла медью [3–5]. Процесс проводят в кислых растворах с тиомочевинной, связывающей ионы меди в прочный комплекс, за счет чего создаются необходимые условия для протекания реакции  $2\text{Cu}^0 + \text{Sn}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^+ + \text{Sn}^0$ . Информации по синтезу порошков металлов и особенно сплавов с применением процессов восстановления металлов из растворов крайне недостаточно, почти отсутствуют данные по синтезу порошков сплавов.

Цель данного исследования заключалась в разработке метода осаждения из раствора сплава Sn–Cu в виде порошка, который можно использовать для изготовления припоя, а также в установлении влияния длительности осаждения олова на соотношение металлов в сплаве и определении его фазового состава и микроструктуры.

Для получения порошка меди использовали раствор состава (моль/л):  $\text{CuSO}_4$  – 0,03; калия-натрия тартрат – 0,08;  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – 4,4;  $\text{NaBH}_4$  – 0,02; pH 13,3 при комнатной температуре [3]. Контактное осаждение олова на порошке меди проводили из раствора, содержащего 0,02 моль/л хлорида

олова(II), 0,50 моль/л тиомочевины и серную кислоту до pH 1 при температуре 25 °С или 55 °С и перемешивании механической мешалкой, что соответствует рекомендациям работы по осаждению пленок олова на медной фольге [5].

Для изучения микроструктуры осаждаемых покрытий использовали электронный микроскоп ЭМ-125 просвечивающего типа. Образцы для ПЭМ-исследования препарировали методом углеродных реплик с разделением фаз меди и олова. Для изготовления реплик были разработаны две методики. Первая позволяла растворять медь в углеродных пленках в азотной кислоте с формированием реплик микрокристаллов меди. Находящиеся на поверхности этих микрокристаллов частицы олова отслаивались в процессе взаимодействия с азотной кислотой с превращением в оловянную кислоту; при этом от частиц олова также оставались отпечатки в углеродной пленке. Согласно второй методике частицы олова растворялись в соляной кислоте, оставляя отпечатки на нерастворенных микрокристаллах меди.

Элементный состав порошков определяли методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX), используя приставку Roentec к сканирующему электронному микроскопу LEO-1420. Дифференциальный термический анализ порошков проводили на дериватографе Д-103 в диапазоне температур 30–400°С со скоростью 10 градусов в минуту в среде азота.

Установлено, что при погружении порошка меди в раствор для контактного вытеснения поверхность частиц уже в течение нескольких секунд покрывается серебристым слоем олова. После 10 минут осаждения происходит постепенное потемнение порошка. Данные элементного анализа на разных стадиях осаждения представлены в таблице.

*Таблица*

**Соотношение металлов в порошках**

Температура, °С	Время осаждения, мин.	Процентное содержание, ат. %
55	30	Cu – 85,5; Sn – 14,5
25	30	Cu – 75,7; Sn – 24,3
25	20	Cu – 85,3; Sn – 14,7

Результаты показывают, что элементный анализ порошков легко регулируется варьированием длительности осаждения. Так, при увеличении времени контактного осаждения олова от 20 до 30 мин его содержание в порошке растет от ~14 ат.% до 24 ат.%. Повышать температуру раствора не имеет смысла, поскольку содержание олова в порошке при заданном времени осаждения меньше, чем при комнатной температуре.

Отметим, что по данным рентгенографии осажденные из растворов и высушенные при 100 °С порошки являются рентгеноаморфными.

На рис. 1 представлены ПЭМ фотографии, показывающие изменение морфологии поверхности частиц меди в процессе контактного осаждения олова. Исходные зерна меди имеют размеры в пределах 0,5–2,0 мкм и слипаются в бесформенные или палочкообразные агрегаты размером до нескольких микрон. Зерна имеют гладкую поверхность. Анализ реплик порошка меди с контактно осажденным оловом показал, что реплики, полученные растворением олова в соляной кислоте, дают более богатую информацию, чем полученные растворением меди в азотной кислоте, поскольку позволяют различить частицы олова и меди. На начальных стадиях контактного вытеснения олово осаждается на поверхности зерен меди в виде дискретных зародышей. Уже при 10 мин осаждения олова образуются фрагменты пленки этого металла на поверхности зерен меди, состоящие из слипшихся частиц с размерами от 50 до 400 нм, не образующих сплошного слоя. При 20 мин образуется сплошной слой олова, покрывающий более половины поверхности зерен меди. Более того, отчетливо заметны характерные для кристаллизации олова дендриты, не успевшие за заданное время (15 мин) раствориться в соляной кислоте.

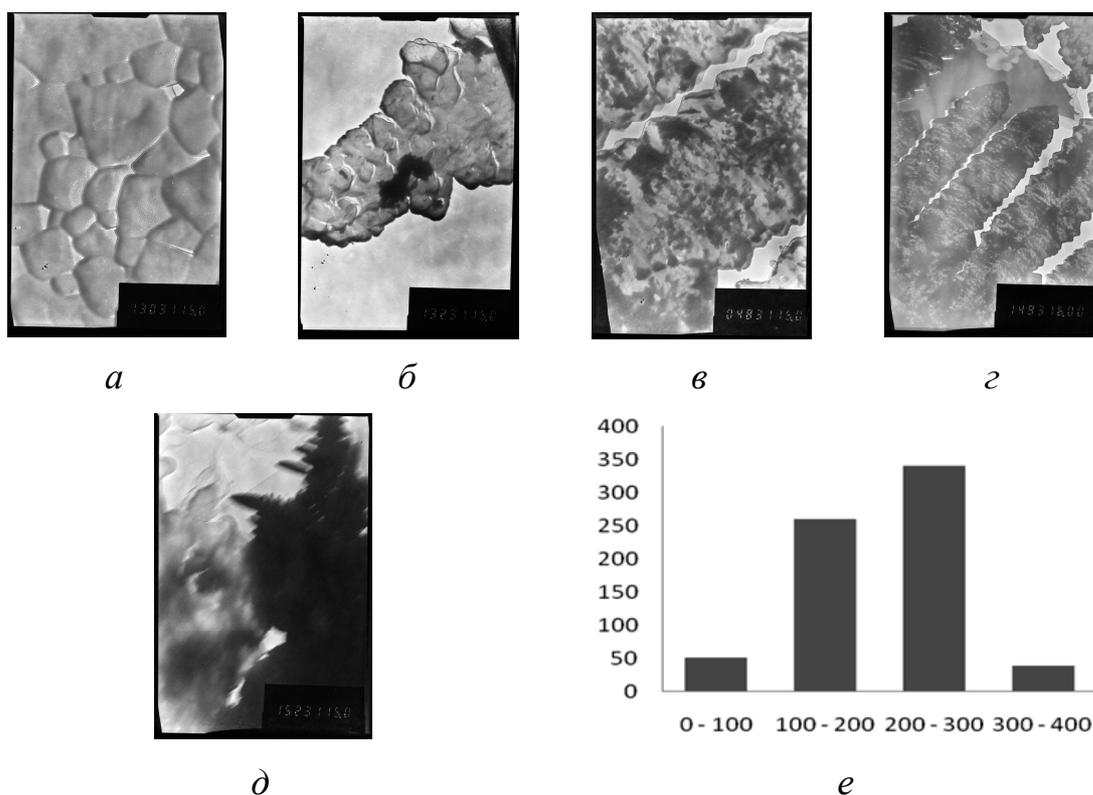


Рис. 1. ПЭМ микрофотографии порошка на разных стадиях осаждения олова на медь: а, в, г – длительность осаждения 10 мин; б, д – длительность осаждения 20 мин; а, б – растворение порошка в HNO<sub>3</sub> и в, г, д – растворение порошка в HCl; е – гистограмма частиц олова для образца (в)

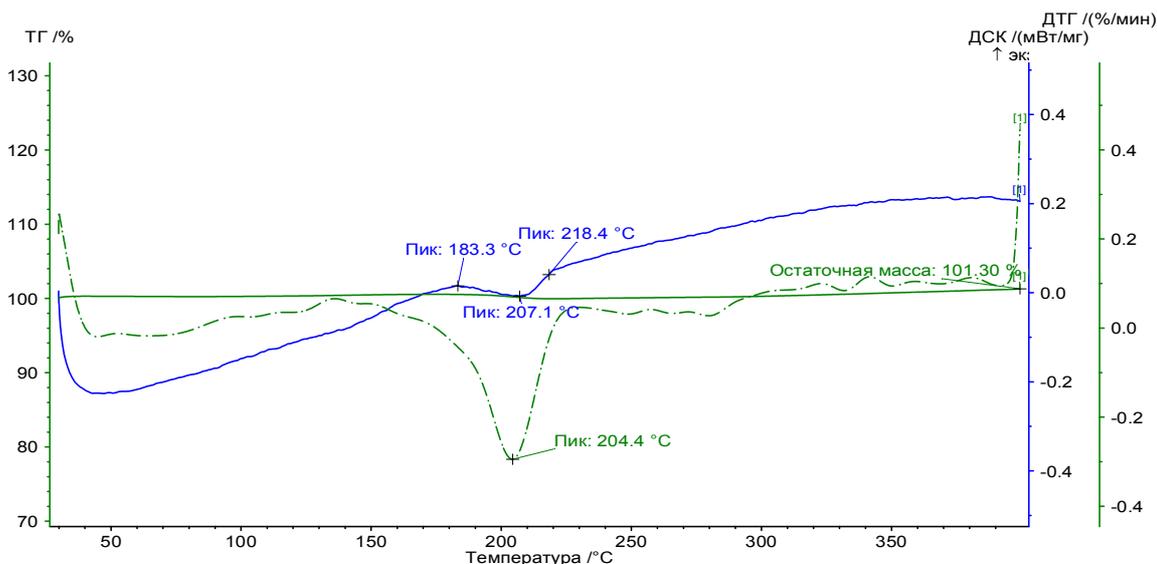


Рис. 2. Дериватограмма порошка медь-олово, время осаждения 30 мин при температуре 55°C

Изучение дериватограмм образцов порошков, содержащих 14 и 24 ат. % олова показало, что в интервале 204–225 °С на кривых ДСК имеются минимумы, приблизительно соответствующие формированию эвтектики (рис. 2), которая согласно диаграмме плавкости включает фазу олова и  $\eta$ -фазу ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ) [6]. Именно ее формирование особо важно для выполнения функций припоя. В ряде случаев отмечали также пики при 183 или 349°C, которые можно отнести к фазовым переходам с образованием  $\eta$  и  $\beta$ -фаз или  $\alpha$  и  $\delta$ -фаз, где  $\alpha$ -фаза – твердый раствор олова в меди (кубическая гранцентрированная решетка),  $\beta$ -фаза твердый раствор на базе соединения  $\text{Cu}_5\text{Sn}$ , а  $\delta$ -фаза – интерметаллид  $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ .

Результаты эксперимента свидетельствуют о возможности получения сплава Cu–Sn в виде ультрадисперсного порошка с использованием контактного вытеснения олова на частицах меди, синтезированных химическим восстановлением из раствора. Разработанный метод позволяет варьировать соотношение металлов в порошке. В состав порошка входят фазы индивидуальных металлов (аморфные до прогрева), интерметаллических соединений и/или твердых растворов. Фазовый состав зависит от соотношения металлов в порошке, а также условий его прогрева.

### Литература

1. Тютин К. М., Космодамианская Л. В. Ж. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 1988. Т. 33, № 2. С. 146–152.
2. Seelig K. Circuit Assembly. 1995. October. P. 46–48.
3. Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Степанова Л. И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Минск: Университетское, 1987.
4. Tselesh A. S., Hong-Kee Lee, Koo Seok-Bon and Vorobyova T. N. // Transactions of the Institute of Metal Finishing. 2006. Vol. 84. № 4. P. 206–210.

5. Телеш Е. С., Воробьева Т. Н. // Вестник Белорусского гос. ун-та, Серия 2, 2007, № 1, С. 15–21.
6. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди. Под ред. С. В. Шухардина. М.: Наука, 1979.

## **СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ И ИМПОРТНЫХ ПРЕПАРАТОВ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ПАРЕНТЕРАЛЬНОГО ВВЕДЕНИЯ В ЛЕЧЕНИИ ЖЕЛЕЗОДЕФИЦИТНОЙ АНЕМИИ**

**Л. В. Игнатович**

### **ВВЕДЕНИЕ**

Железодефицитная анемия (ЖДА) – одно из самых распространенных заболеваний на планете, при котором поражаются многие органы и системы. Лечение ЖДА, железодефицитных состояний и их последствий требует больших усилий и времени. Поэтому изучение эффективных способов терапии определяет актуальность этой проблемы [1].

По данным ВОЗ ЖДА выявляется у 1,8 млрд. человек планеты Земля, а дефицит железа в той или иной степени выраженности, часто латентный, имеется у каждого третьего жителя, а это 3,6 млрд. человек, т.е. 30% населения мира, из них более 90% – женщины и дети [2]. В некоторых регионах Республики Беларусь и России частота анемии достигает 70–80% [3].

Недостаток железа, снижение гемоглобина и гипоксия являются основной развития предраковых состояний и иммунодефицита. Однако при своевременной диагностике анемии все эти патологические изменения сравнительно легко излечиваются назначением препаратов железа.

Многообразие препаратов предполагает их различия в механизме действия: препараты железа обладают индивидуальной эффективностью и переносимостью их больными. Большинство препаратов железа эффективно при приёме внутрь (*per os*). При этом в большинстве случаев правильная диета и приём препаратов железа полностью ликвидируют болезнь [4]. Проблемой, однако, является неэффективность препаратов железа, применяемых *per os* для некоторых больных (от 5 до 10%). В таких случаях эффективны препараты железа, которые вводятся парентерально, т.е. внутривенно или внутримышечно.

Основной целью данной работы является сравнение эффективности лечения ЖДА препаратами «Феррум Лек» (Lek D.D., Словения), «Феринъект» (Nucomed GmbH, Германия) и «Спейсферрон» (РУП «Белмед-препараты», Республика Беларусь). Кроме того, актуальным является