

Майзеліс А.О.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

**ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ МУЛЬТИШАРОВИХ ПОКРИТТІВ
(Cu-Sn)₁/(Cu-Sn)₂ З ПІРОФОСФАТНО-ТРИЛОНАТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ**

Покриття сплавом мідь-олово використовують як декоративні, захисні та функціональні. Сфера їх застосування надзвичайно широка, а саме: електроніка, трибологія та машинобудування тощо. Стаття присвячена електроосадженню сучасного типу покриттів – мультишарового покриття, що складається з шарів сплавів мідь-олово різного фазового складу товщиною 4–30 нм. Мультишарові мідь-олов'яні покриття отримували в полілігантному пірофосфатно-трилонатному електроліті двоімпульсним потенціостатичним методом. Були використані методи циклічної вольтамперометрії, хроноамперометрії та хронопотенціометрії (потенціостат Elins P-45X). Параметри кінетики контактного обміну в електроліті визначали вдосконалим методом аналізу спряжених реакцій процесу за допомогою потенціостата-гальваностата MTech PGP-550M. Елементний склад зразків визначали рентгенофлуоресцентним методом. Мікротвердість покриттів визначали на мікротвердомірі ПМТ-3. Виявлено, що мідь виділяється у сплав з надполяризацією, а олово – з деполяризацією. Визначено, що густина струму контактного обміну в досліджуваному електроліті перебуває в діапазоні 0,07–0,26 мА/см² і процес протягом 45 хвилин здійснюється в умовах формування катодного осаду компактної структури, яка не перешикоджає високій адгезії покриття з основою з вуглецевої сталі. Показано, що з електроліту на основі пірофосфату осаджуються мультишарові покриття, які мають більшу високу мікротвердість у порівнянні з одношаровими покриттями сплавами мідь-олово такого ж хімічного складу, що й складові шари мультишарового покриття. В умовах мінімального вмісту ПАР в електроліті мікротвердість мультишарового покриття складає 285 НВ (мікротвердість одношарового покриття, яке відповідає складу основних шарів мультишарового покриття, складає 155 НВ, додаткових шарів – 88,2 НВ). Висловлено припущення про вплив на підвищення мікротвердості мультишарових покриттів значного вмісту δ-фази, яка в мультишаровому покритті знаходиться в тонких додаткових шарах.

Ключові слова: мідь-олово, мультишарове покриття, контактний обмін, мікротвердість, пірофосфатно-трилонатний електроліт.

Постановка проблеми. Сфера застосування покриттів сплавами мідь-олово надзвичайно широка, а саме: електроніка, трибологія та машинобудування тощо. Вони використовуються як декоративні, захисні та функціональні покриття. Наприклад, завдяки механічним властивостям вони можуть бути використані у морському середовищі, у виробництві підшипників [1]. Сплави Cu-Sn можуть використовуватись як заміна нікелевому проміжному шару перед нанесенням поверхневого шару [2], оскільки нікелевий шар може розчинитись при корозії поверхневого шару, що може призводити як до небажаного контакту шкіри людини з нікелем, так і до вдихання канцерогенних солей нікелю [3].

Висока корозійна стійкість покриттів бронзою пропонуються для використання у аварійно-рятувальній автотехніці та спеціальному обладнанні, яке контактує з агресивним середовищем активних речовин [4]. Електроосадження покриттів сплавом мідь-олово неможливе з некомплексними

електролітами через велику різницю потенціалів. У практиці гальванічних цехів використовують ціанідні електроліти. Існує проблема заміни токсичних ціанідних електролітів.

Основними проблемами при експлуатації електролітів бронзування є гідроліз, окисно-відновні реакції за участю Sn (II), Cu (II) та розчиненого кисню, а також низька швидкість осадження. Тонкі плівки (1–2 мкм) завжди збагачені оловом (до 60–90%) незалежно від комплексної природи електроліту [4]. Вміст олова зменшується з ростом товщини осаду через пасивацію катода.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для осадження цього сплаву рекомендують також станатний, фенілсульфоновий, оксалатний, дифосфатний, цитратний, тартратний, ексаціанофератний, фтороборатний, триполіфосфатний електроліз [4]. Для осадження покриттів використовується як стаціонарний електроліз, так і імпульсний: у пірофосфатному електроліті з одержанням фаз Cu, Sn, Cu₆Sn₅ та Cu₃Sn [5], у пірофосфатному

електроліті з домішкою цитрат-іонів, гідрофосфат-іонів та $C_6H_9NO_6$ [2], у фторборатному електроліті [6]. Залежно від електроліту можливе одержання як однофазного покриття [7] (іонний розчин 1-butyl-3-methylimidazolium chloride) ([BMIM]Cl – покриття $Cu_{13.7}Sn$), так і багатозфазного [8] (метаносульфонової електроліт, що містить бензиловий спирт, покриття містить Cu , $\alpha-CuSn$, $\varepsilon-Cu_3Sn$ та $\eta'-Cu_6Sn_5$ -фази).

Відоме осадження мультишарових мідно-олов'яних покриттів методом двох ванн [9]. У такому покритті чергуються шари олова (1 мкм товщиною) та шари міді (товщиною 10 мкм) з метаносульфонової електролітів. Однак не наведено властивості одержаних покриттів. Також відомо, що у мультишарових покриттів сплавами (наприклад, мідь-нікель) найвищі показники мікротвердості та корозійної стійкості спостерігались за товщини складових шарів до 100 нм [10], тому інтерес становить можливість електрохімічного формування мультишарових покриттів з тонких (до 100 нм) шарів сплавів $Cu-Sn$ різного фазового складу.

Постановка завдання. Метою досліджень було визначення умов електрохімічного формування мультишарових покриттів на основі тонких шарів сплавів $Cu-Sn$.

Виклад основного матеріалу дослідження.
Методика. Циклічні поляризаційні залежності (ЦВА), хроноамперограми і хронокулонограми формування мультишарових покриттів одержані з використанням потенціостату Elins P-45X у триелектродній комірці. Циклічні поляризаційні залежності отримані зі швидкістю 50 мВ/с на електродах з платини та міді з площею поверхні 1 cm^2 .

Кінетику контактного обміну в системі «вуглецева сталь – мультишарове покриття» досліджували за допомогою модифікованого методу Донченко-Антропова шляхом обробки хронопотенціограми сталевого зразка, зануреного в електроліт з іонами більш позитивних металів, і поляризаційних залежностей сполучених процесів катодного виділення цих металів та анодного розчинення сталі в розчині фону. Поляризаційні залежності і хронопотенціограми отримали за допомогою потенціостата-гальваностата MТech PGP-550M. Використовували насичений хлорид-срібний електрод порівняння, з'єднаний з робочим електролітом за допомогою сольового мостика. Усі потенціали наведені відносно цього електроду порівняння.

Для визначення мікротвердості мультишарові покриття і покриття сплавами, що відповідають

складовим шарам мультишарового покриття, електрохімічно осаджували на зразки зі сталі марки Ст3, поверхню яких зачищали карбідсиліконовим папером почергово 500, 1500, 2000 grit, знежирювали у розчині лабоміду, активували у HCl та промивали.

Склад електролітів для нанесення покриттів наведено у табл. 1. Значення рН електролітів контролювали рН-метром СТ-6020А. Мікротвердості покриттів визначали за допомогою мікротвердоміру ПМТ-3. Хімічний склад покриттів визначали рентгенофлуоресцентним методом за допомогою спектрометра СПРУТ.

Таблиця 1

Склад електролітів

	Концентрація компонента в електролітах, моль/дм ³		
	Е1	Е2	Е3
Cu^{2+}	0,5	–	0,1
Sn^{2+}	–	0,5	0,4
$P_2O_7^{4-}$	1,0		
Трилон Б	0,25		
рН	8,5		
Гідроксидон	–	10 г/дм ³	

Результати досліджень. На рис. 1 представлені циклічні поляризаційні залежності (ЦВА) в електролітах для роздільного і сумісного виділення міді і олова. Розгортку потенціалу починали від стаціонарного потенціалу в катодному напрямку (рис. 1 а), а після досягнення густини струму 100 mA/cm^2 – в анодному напрямку (рис. 1 б).

Катодні гілки ЦВА відновлення міді (рис. 1 а, кр. 3) і олова (рис. 1 а, кр. 1) мають подібний характер, але мідь відновлюється при майже на 200 мВ більш позитивних потенціалах, ніж олово, а граничний струм її відновлення є вищим. В електроліті, який має іони обох металів (рис. 1 а, кр. 2), пік відновлення сплаву, збагаченого міддю, знаходиться при ще більш позитивних потенціалах, ніж пік відновлення міді. Потенціал піку відновлення сплаву, що збагачений оловом, збігається з потенціалом піку відновлення олова. При зворотному ході катодної гілки (рис. 1 б) в умовах відновлення металів на однойменних матеріалах поверхні сплав відновлюється в всьому діапазоні потенціалів між потенціалами відновлення міді та олова, що свідчить про виділення міді у сплав з надполяризацією, а олова – з депольризацією. Катодна поляризаційна залежність виділення сплаву при зворотному ході має 2 граничних струми відновлення сплавів різного складу.

З початком анодної гілки ЦВА в осаді сплаву (рис. 1 б, кр. 2), що утворився на електроді з

платини, розчиняється олово, оскільки потенціали двох перших анодних піків збігаються з потенціалами анодних піків розчинення олова (рис. 1 б, кр. 1). При потенціалах правого плеча другого піку розчиняється одна з фаз сплаву з подальшим виходом анодного процесу при потенціалах розчинення міді (рис. 1 б, кр. 3) в пасивний стан. Таке розташування анодних піків передбачає обмежене використання комбінованих мідно-олов'яних анодів, з одного боку, через практичну відсутність спільної площини потенціалів активного розчинення, а з другого, – через можливість розчинення олова в більш високому ступені окислення в площині потенціалів пасивного стану аноду.

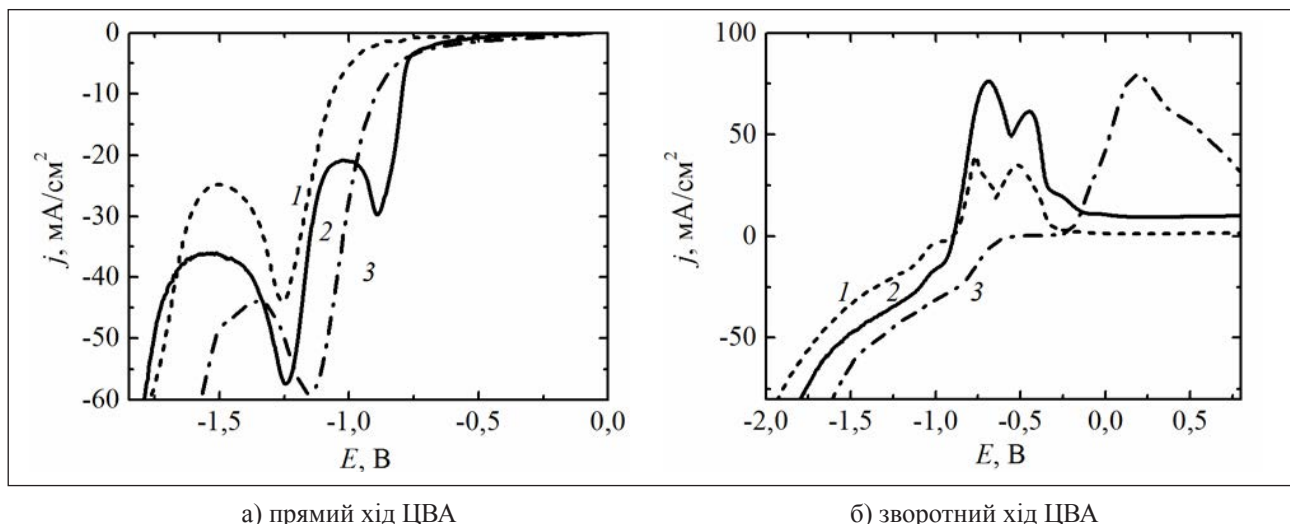
Більш низькі струми в площині початку катодних гілок прямого ходу ЦВА за участю в розряді сполук олова дозволяють припустити меншу швидкість контактного обміну у відповідних електролітах у

порівнянні з розрядом міді (кр. 3) та з матеріалами основи, які розчиняються в цій площині потенціалів.

У площині потенціалів початку катодної поляризаційної залежності на міді, отриманій в електроліті бронзування (рис. 2 а, кр. 2), розчиняється вуглецева сталь (кр. 1).

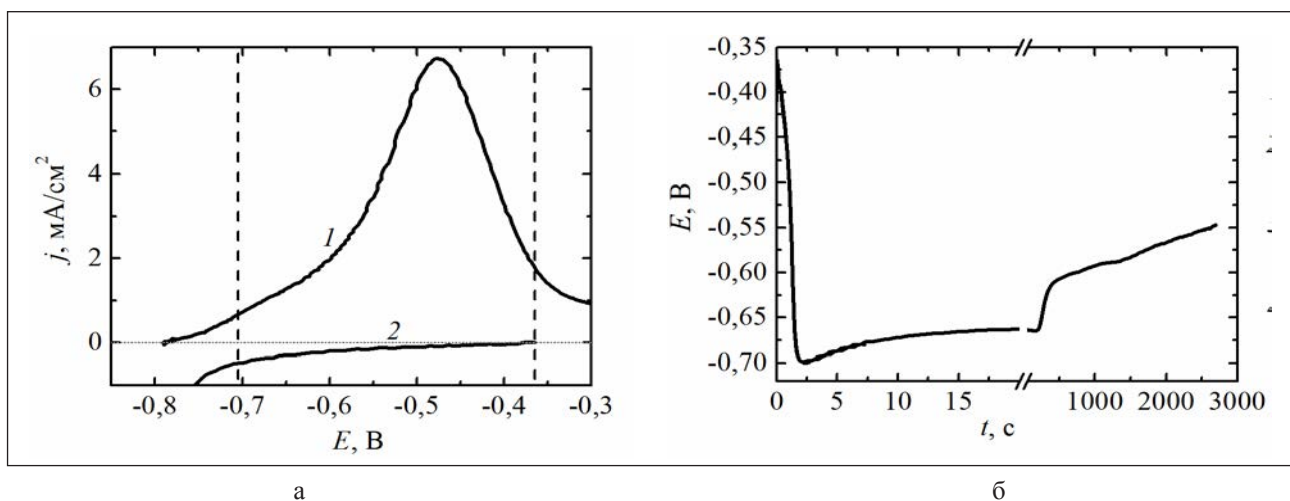
Для кількісної оцінки швидкості контактного обміну електроліту бронзування з поверхнею деталей з вуглецевих сталей кінетику цього процесу досліджено методом, запропонованим у наших працях [11; 12]. Для удосконалення методу поляризаційної залежності знімали з урахуванням швидкості та напряму зміни потенціалу зразка, зануреного у електроліт без струму.

На рис. 2б наведено хронопотенціограму сталевого зразка, зануреного в електроліт бронзування $E3$ без струму. Залежність має чотири основних ділянки (за дві перших секунди потенціал сталевого зразка



а) прямий хід ЦВА

б) зворотний хід ЦВА

Рис. 1. ЦВА на платині в електролітах $E1(3)$, $E2(1)$, $E3(2)$ 

а

б

Рис. 2. Катодна поляризаційна залежність в електроліті $E3$ на міді (2) і анодна поляризаційна залежність розчинення сталі Ст3 (а) у розчині фону (1) та $E-t$ –залежність зразка зі сталі Ст3, що занурений в електроліт $E3$ (б)

швидко зміщується в бік негативних потенціалів, в межах трьох хвилин змінюється досить незначно, після стрибка в позитивний бік потенціалів в межах 45 хвилин він змінюється повільно).

За методикою, що викладена у згаданих джерелах [11; 12], розраховали параметри кінетики контактного обміну поверхні сталевго зразка з електролітом бронзування. Зміну в часі густини струму контактного обміну і частки площі зразка, яка зайнята катодними ділянками, на початковій стадії занурення представлено на рис. 3. Густина струму контактного обміну (кр. 2) протягом 1,5 секунд швидко збільшується, потім встановлюється на значенні 0,26 мА/см² і починає зменшуватися (протягом декількох хвилин знижується до 0,07 мА/см², потім рівномірно знижується до 0,04 мА/см²). Поверхня сталевго зразка в перші секунди практично повністю перекривається міддю (кр. 1), потім через пори починає розчи-

нятися сталь, але протягом 45 хвилин катодні ділянки знов перекривають поверхню. Катодна складова контактного обміну протікає в площині потенціалів нижче граничного струму, що зумовлює компактну структуру катодного осаду і не перешкоджає гарному зчепленню покриття зі сталевгою основою.

Оскільки електроліти, що містять іони олова, для осадження компактних покриттів потребують введення поверхнево-активних речовин (далі – ПАР), в електроліт бронзування додатково вводили столярний клей.

Порівняно з ЦВА без ПАР (рис. 4 а, кр. 2) у присутності клею (кр. 1) катодний процес ускладнюється, знижується висота піків і граничних струмів. Якщо хроноамперограми (рис. 4 б) осадження покриттів як при значеннях потенціалу першого підйому струму, так і при потенціалах другого підйому струму у відсутності в елек-

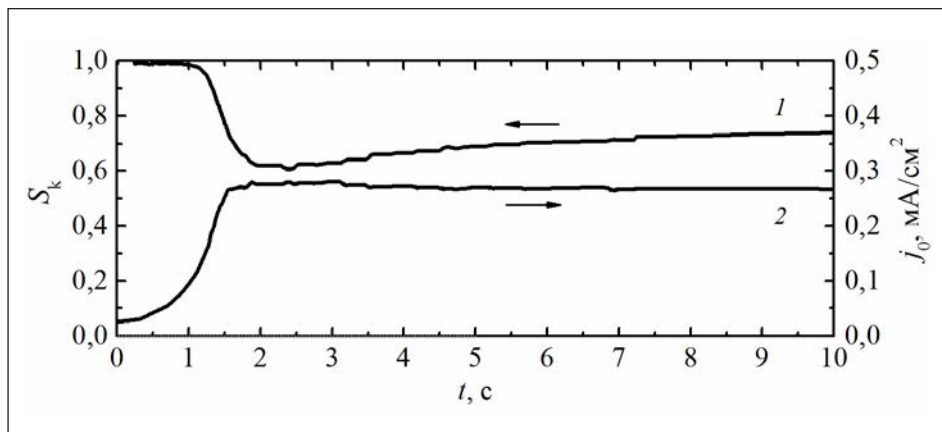


Рис. 3. Залежність у часі густини струму контактного обміну (j_0) і частки площі поверхні сталевго зразка, зайнятої катодними ділянками (S_k)

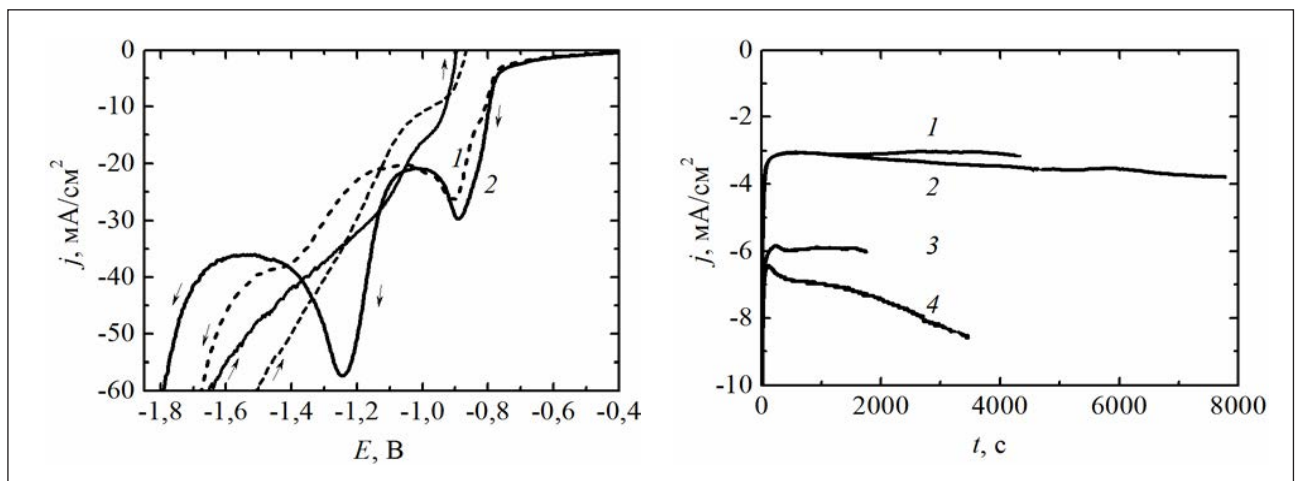


Рис. 4. ЦВА (а) і хроноамперограми осадження покриттів (б) в електроліті ЕЗ без клею (2а, 2б, 4б) і з додаванням 0,8 г/дм³ клею (1а, 1б, 3б)

троліті клею (кр. 2 і 4) свідчать про розвинення поверхні електроду в процесі осадження, то у присутності клею (кр. 1 і 3) значення струму на хроноамперограмах не зростають, а покриття залишаються компактними.

У разі збільшення вмісту клею покриття стають блискучими, однак знижується катодний вихід за струмом. Тому ми використовували мінімальну концентрацію столярного клею, достатню лише для отримання компактних покриттів. Параметри формування компактних покриттів, а також їх характеристику наведено у табл. 2 (зразки 1 і 2). При більш негативному потенціалі зростає вміст олова у сплаві, мікротвердість знижується, можливо, через більш пухку структуру в умовах потреби більшої концентрації клею при збільшенні вмісту олова у сплаві.

Мультишарові покриття, які складаються з шарів сплавів Cu-Sn різного складу, осаджували двоімпульсним потенціостатичним методом. Основні шари осаджували при потенціалі першого підйому на катодній гілці ЦВА в діапазоні $-0,9$ В... $-0,95$ В, додаткові шари (більш тонкі) осаджу-

вали при потенціалі другого підйому в діапазоні $-1,0$ В... $-1,2$ В. Обидва шари осаджували протягом часу, достатнього для досягнення заданої кількості електрики. Основні шари отримували при потенціалі осадження одношарового зразка 1 (табл. 2). Склад основних шарів відповідав твердому розчину олова в міді. Додаткові шари отримували при потенціалі осадження одношарового зразка 2 (табл. 2), їх склад був близький до складу δ -фази – сполуки $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$.

Наслідком збільшення концентрації клею при осадженні мультишарового покриття (рис. 5) є зниження густини струму осадження основних шарів і відповідне збільшення часу осадження основних шарів до досягнення тієї ж заданої кількості електрики. Мультишарове покриття зразка 4 (табл. 2), яке осаджене з більшою концентрацією столярного клею, містить менше олова (вміст якого усереднений за шарами при використанні рентгенофлуоресцентного методу аналізу товстого покриття), має меншу товщину шарів та більшу мікротвердість. Порівняно з одношаровими покриттями сплавами, які містять олово

Таблиця 2

Параметри електроосадження покриттів та їх характеристика

Номер зразка	Вміст клею, г/дм ³	E, В		Q, Кл/см ²		w(Sn), %	h, нм		HV
		1-й шар	2-й шар	1-й шар	2-й шар		1-й шар	2-й шар	
1	0	-0,9		-		11,1	-		155
2	0,8	-1,1		-		30,7	-		88,2
3	0,8	-0,9	-1,15	0,03	0,01	20,1	12,2	4,3	228
4	1,0			0,03	0,01	18,2	12,0	4,1	237
5	1,0	-0,95	-1,2	0,075	0,025	18,8	29,9	10,2	285

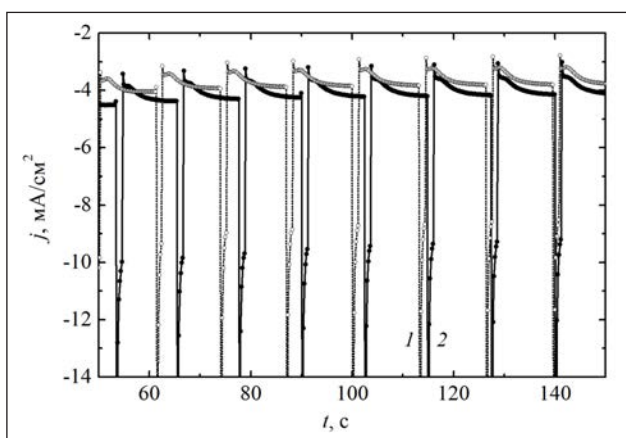
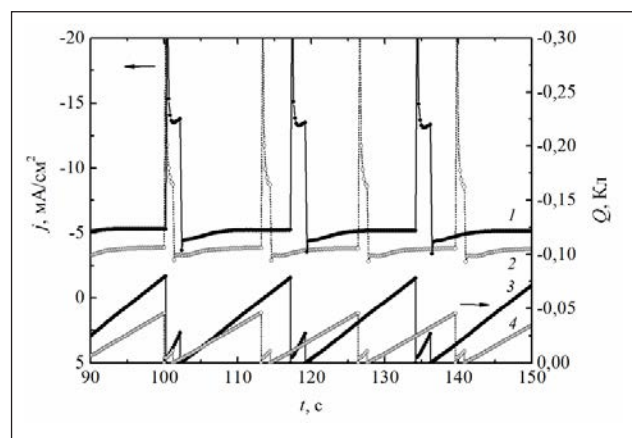


Рис. 5. Хроноамперограми електроосадження мультишарового $(\text{Cu-Sn})_1/(\text{Cu-Sn})_2$ покриття в електроліті E3 з додаванням $0,8$ г/дм³ клею (2, див. параметри осадження зразка 3 у табл. 2) та $1,0$ г/дм³ клею (1, див. параметри осадження зразка 4 у табл. 2)



1, 3 – зразок 5 табл. 2; 2, 4 – зразок 4 табл. 2. Рис. 6. Хроноамперограми електроосадження мультишарового $(\text{Cu-Sn})_1/(\text{Cu-Sn})_2$ покриття в електроліті E3 з додаванням $1,0$ г/дм³ клею (1, 2) та зміна кількості витраченої електрики (3, 4)

приблизно стільки ж, як і основні та додаткові шари мультишарових покриттів, останні мають значно більшу мікротвердість, можливо, через різний фазовий склад шарів, одні з яких містять як основну α -фазу, а інші – δ -фазу, яка має високу мікротвердість, але й високу крихкість, яка в складі мультишарового покриття маскується при пошаровому осадженні тонких шарів сплавів.

Зсув потенціалів осадження шарів мультишарового покриття на 50 мВ у бік негативних потенціалів призводить до збільшення струмів осадження шарів (рис. 6, кр 1 і 2). При збільшенні товщини шарів мультишарового покриття через збільшення у півтора рази кількості електрики на їх осадження (кр. 3 і 4) з приблизно таким же усередненим вмістом олова (зразок 5 в табл. 2) мікротвердість покриття зростає. Це, можливо, пов'язано з більшою суцільністю складових шарів.

Висновки. У полілігандному пірофосфатно-трилонатному електроліті для осадження мультишарових покриттів $(\text{Cu-Sn})_1/(\text{Cu-Sn})_2$ мідь

виділяється з надполяризацією, а олово – з деполяризацією. Кінетика анодного розчинення цих металів в розглянутих умовах електролізу обмежує використання комбінованих анодів. Удосконаленим методом дослідження кінетики контактного обміну в електроліті визначено, що густина струму контактного обміну перебуває в діапазоні 0,07-0,26 мА/см², а процес протягом 45 хвилин здійснюється в умовах формування катодного осаду компактної структури, яка не перешкоджає високій адгезії покриття з основою з вуглецевої сталі. Виявлено значне підвищення мікротвердості мультишарових покриттів порівняно з одношаровими покриттями сплавами, що мають склад, близький до складу шарів мультишарового покриття. Висловлено припущення щодо впливу на підвищення мікротвердості мультишарових покриттів значного вмісту δ -фази. Визначено вплив вмісту ПАР в електроліті і архітектури мультишарового покриття на мікротвердість покриттів.

Список літератури:

1. Huttunen-Saarivirta E., Isotahdon E., Metsäjoki J, Salminen T., Ronkainen H., Carpén L. Behaviour of leaded tin bronze in simulated seawater in the absence and presence of tribological contact with alumina counterbody: Corrosion, wear and tribocorrosion. *Tribology International*. 2019. Vol. 129. P. 257–271.
2. Meng G., Sun F., Wang S., Shao Y., Zhang T., Wang F. Effect of electrodeposition parameters on the hydrogen permeation during Cu–Sn alloy electrodeposition. *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 55. No. 7. P. 2238–2245.
3. Jung M., Lee G., Choi J. Electrochemical plating of Cu-Sn alloy in non-cyanide solution to substitute for Ni undercoating layer. *Electrochimica Acta*. 2017. Vol. 241. P. 229–236.
4. Рева О.В., Михалюк С.А., Богданова В.В. Защитные бронзовые гальванопокрытия: перспективы использования для повышения надежности и сроков эксплуатации аварийно-спасательной техники. Зависимость состава покрытий от условий синтеза. *Вестник Командно-инженерного института МЧС Республики Беларусь*. 2010. № 1 (11). С. 47–55.
5. Pu W., He X., Ren J., Wan C., Jiang C. Electrodeposition of Sn-Cu alloy anodes for lithium batteries. *Electrochimica Acta*. 2005. Vol. 50 (20). P. 4140–4145.
6. Wu L., Cogley A. J. Investigation into the effects of magnetic agitation and pulsed current on the development of SnCu alloy electrodeposits. *Thin Solid Films*. 2019. Vol. 683. P. 118–127.
7. Jie S., Ting-yun M., Hui-xuan Q., Qi-song L. Electrochemical behaviors and electrodeposition of single-phase Cu-Sn alloy coating in [BMIM]Cl. *Electrochimica Acta*. 2019. Vol. 297. P. 87–93.
8. Bengoa L.N., Pary P., Conconi M.S., Egli W.A. Electrodeposition of Cu-Sn alloys from a methanesulfonic acid electrolyte containing benzyl alcohol. *Electrochimica Acta*. 2017. Vol. 256. P. 211–219.
9. Walsh F.C., Low C.T.J. Composite, multilayer and three-dimensional substrate supported tin-based electrodeposits from methanesulphonic acid. *Transactions of the IMF*. 2016. Vol. 94 (3). P. 152–158.
10. Maizelis A., Bairachniy B. Protection of NdFeB Magnets by Multilayer Coating. *2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*. 2019. P. 596–599.
11. Maizelis A.A., Tul'skii G.G., Bairachnyi V.B., Trubnikova L.V. The Effect of Ligands on Contact Exchange in the NdFeB-Cu²⁺-P₂O₇⁴⁻-NH₄⁺ System. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2017. Vol. 53. No. 4. P. 417–423.
12. Maizelis A.A., Bairachnyi B.I., Tul'skii G.G. Contact Displacement of Copper at Copper Plating of Carbon Steel Parts. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2018. Vol. 54. No. 1. P. 12–19.

Maizelis A.O. ELECTRODEPOSITION OF (Cu-Sn)₁/(Cu-Sn)₂ MULTILAYER COATINGS FROM PYROPHOSPHATE-TRILONATE ELECTROLYTE

Copper-tin alloys are used as decorative, protective and functional coatings. The field of their application is extremely wide: electronics, tribology and mechanical engineering, etc. The article is devoted to electrodeposition of modern type of coatings - multilayer coating consisting of layers of copper-tin alloys of different phase composition with thickness of 4-30 nm. Multilayer copper-tin coatings were obtained in the polyligand pyrophosphate-trilonate electrolyte by two-pulse potentiostatic method. The methods of cyclic voltammetry, chronoamperometry and chronopotentiometry (Elins P-45X potentiostat) were used. The parameters of the contact exchange kinetics in the electrolyte were determined by an advanced method of the analysis of coupled process reactions using potentiostat-galvanostat MTech PGP-550M. The elemental composition of the samples was determined by X-ray fluorescence method. The microhardness of the coatings was determined using PMT-3 microhardness meter. It is revealed that copper is deposited into the alloy with overpolarization and tin is deposited with depolarization. It is determined that the current density of contact exchange in the studied electrolyte is in the range of 0.07-0.26 mA/cm² and the process is carried out for 45 minutes under the conditions of formation of a cathodic deposit of compact structure that does not prevent high adhesion of the coating with a carbon steel base. It is shown that multilayer coatings having higher microhardness than single-layer coatings of copper-tin alloys of the same chemical composition as the constituent layers of the multilayer coating are deposited from the electrolyte based on pyrophosphate. Under conditions of minimum surfactant content in the electrolyte, the microhardness of multilayer coating is 285 HV (the microhardness of the single-layer coating, which corresponds to the composition of the main layers of the multilayer coating is 155 HV, and the one of additional layers is 88.2 HV). It is suggested that the increase in microhardness of multilayer coatings in comparison with single layer coatings is influenced by high content of δ -phase in additional thin sublayers.

Key words: *copper-tin, multilayer coating, contact exchange, microhardness, pyrophosphate-trilonate electrolyte.*