

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 621.35

DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2020.5/27>**Майзеліс А.О.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Артеменко В.М.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІЛІГАНДНОЇ СИСТЕМИ ДЛЯ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ СПЛАВУ ЦИНК-ОЛОВО

Останнім часом сплав олово-цинк привертає увагу завдяки високим антикорозійним властивостям, здатності до пайки, гарній провідності. Незважаючи на існування лужно-ціанідного електроліту для нанесення покриттів таким сплавом, ведеться активний пошук електроліту, який би відповідав всім сучасним вимогам до електролітів, у т. ч. був нетоксичним. Мета роботи – на основі екологічно безпечних лігандів запропонувати полілігандний електроліт, який дозволить забезпечити осадження як покриттів, збагачених цинком, так і покриттів, збагачених оловом. Електрохімічні дослідження проводили у триелектродній комірці за допомогою потенціостату MTech PGP-550M. Значення рН електролітів контролювали рН-метром СТ-6020А. Морфологію поверхні досліджували за допомогою мікроскопа мікротвердомету ПМТ-3. Рентгенофлуоресцентний аналіз елементного складу зразків здійснювали за допомогою спектрометру СПРУТ. На основі запропонованої полілігандної системи розроблено електроліт для осадження покриттів сплавом олово-цинк, який містить лише екологічно безпечні сполуки. Шляхом вивчення поляризаційних залежностей показано, що електроліт забезпечує сумісне відновлення на катоді олова і цинку. Окремо показано вплив поверхнево-активної речовини (гідролізованого столярного клею) на поляризаційні залежності та компактність покриттів. Показано, що концентрація клею на рівні 135 мг/дм³ забезпечує осадження компактних покриттів. За результатами візуального огляду покриттів, дослідження морфології їхньої поверхні й елементного складу отриманих сплавів зроблено висновок про можливість отримання якісних покриттів у широкому діапазоні їх складу: за низьких густин струму (до 15 мА/см²) осаджуються покриття, що містять 12–25% цинку, а в області високих густин струму (20–35 мА/см²) – сплави, збагачені за цинком (75–80%).

Ключові слова: сплав, цинк, олово, полілігандна система, екологічно безпечний електроліт, поляризаційна залежність, склад сплаву, безсвинцевий припій.

Постановка проблеми. Нині в техніці широко застосовуються функціональні гальванічні покриття, що володіють заданими фізико-хімічними та механічними властивостями. До їх числа відносять покриття оловом і сплавами на його основі, які характеризуються високими антикорозійними властивостями, здатністю до пайки, гарною провідністю. Електрохімічний спосіб модифікації поверхні деталей відрізняється високою енергоефективністю (порівняно з гарячим цинкуванням та олов'януванням) і низькою ресурсомісністю (оскільки формується тонка захисна плівка на поверхні деталі замість модифікації суцільного матеріалу деталі). Тому покриття сплавами олово-цинк використовують у суднобудівній, автомобільній промисловості, мікроелектроніці,

аеронавтиці, харчовій промисловості [1]. Останнім часом такі покриття особливо привертають увагу своєю нетоксичністю. Сплав олово-цинк використовують як заміну заборонених через токсичність олов'яно-свинцевих припоїв, канцерогенного кадмію, більш дорогих сплавів олово-срібло (сплав Sn-Zn із вмістом цинку 8–9%) [2; 3]. Крім того, покриття сплавом Sn-Zn на сталі поєднують у собі високий опір хімічному руйнуванню, властивий олову, й анодний захист сталевій основі, характерний для цинку [4], що забезпечує ресурсозбереження за рахунок тривалої експлуатації деталей зі сталі.

Отримати покриття сплавом Sn-Zn із простих електролітів не видається можливим через велику різницю стандартних потенціалів, тому

осадження сплаву ведуть із комплексних електролітів [5; 6]. Лужно-ціанідний електроліт дозволяє зблизити рівноважні потенціали олова і цинку й отримати досить широку область потенціалів співосадження металів, але ціанідний електроліт є токсичним, його експлуатація викликає певні технологічні труднощі, а знешкодження стоків потребує особливої уваги та спеціальної технології. Замість лужно-ціанідного електроліту пропонувалися комплексні електроліти з різноманітними лігандами [1–3; 7–11], але адекватної заміни поки що не досягнуто.

Підвищення функціональних властивостей поверхні можливе завдяки осадженню мультишарових покриттів [12], які складаються із шарів сплавів різного складу. Поєднання таких шарів у мультишаровому покритті дозволяє не тільки розширити функціональні властивості матеріалів, а й забезпечити ресурсозбереження завдяки можливості осадження покриття меншої товщини.

Постановка завдання. Мета роботи – на основі екологічно безпечних лігандів запропонувати полілігандний електроліт, який забезпечить осадження покриттів, збагачених як цинком, так і оловом.

Виклад основного матеріалу дослідження.
Методика. Поляризаційні залежності та хронопотенціограми отримували у триелектродній комірці за допомогою потенціостату MTech PGP-550M. Вольтамперограми одержували зі швидкістю розгортання потенціалу 10 мВ/с. Робочі електроди – цинкові, олов'яні та мідні зразки площею поверхні 1 см². Поверхню зразків перед кожним вимірюванням оновлювали за допомогою карбідсіліконового паперу почергово 500, 1 500, 2 000 grit. Відповідними допоміжними електродами служили аноди з олова або цинку. Електрод порівняння – насичений хлоридсрібний, значення потенціалів наведено за цим електродом. Всі розчини готували з реактивів марки «х.ч.» і «ч.д.а.» з використанням дистильованої води. В електроліт вводили гідролізований столярний клей із концентрацією 20 г/дм³. Значення рН електролітів контролювали рН-метром СТ-6020А. Морфологію поверхні досліджували на приладі ПМТ-3 за допомогою його мікроскопа. Рентгенофлуоресцентний аналіз елементного складу зразків здійснювали на спектрометрі СПРУТ.

Результати досліджень. Вплив вмісту концентрації іонів металів на катодну поляризацію в полілігандному електроліті.

У роботі досліджувалася полілігандна система, що складається із двох лігандів (пірофосфату та цитрату), здатних утворювати з цинком і оловом комплексні сполуки необхідної міцності. Комплексоутворювачі вводилися у виді сульфатів.

Поляризаційні залежності отримували в електролітах, склади яких наведено у табл. 1. Електроліти 1 і 2 (див. табл. 1) містять обидва ліганди та тільки один з іонів металів. Інші електроліти відрізняються співвідношенням іонів металів за сталого вмісту лігандів. У всіх розчинах рН підтримували на рівні 7,5, що забезпечує необхідну стабільність електролітів.

На рис. 1 приведені поляризаційні залежності, отримані у всіх електролітах на олов'яному (кр. 1–4) та цинковому (кр. 5) електродах. Обидва метали зв'язані у достатньо міцні комплекси, про що свідчить значний зсув їх рівноважних потенціалів у негативний бік порівняно з розчинами простих іонів металів [13].

На залежностях виділення як Sn (рис. 1, кр. 1), так і Zn (кр. 5) із досліджуваних електролітів спостерігається кілька хвиль, які відповідають відновленню комплексних сполук цих металів із різними координаційними числами.

За сумісної присутності у розчинах обох металів у співвідношеннях Zn : Sn = 1 : 2 (кр. 2) і Zn : Sn = 1 : 1 (кр. 3) поляризаційні залежності мають ідентичних хід, але за зменшення концентрації іонів олова за рахунок збільшення концентрації іонів цинку густина струму на першій хвилі дещо нижча. За подальшого збільшення співвідношення у бік концентрації іонів цинку, Zn : Sn = 2 : 1 (кр. 4), пікові значення густин струму практично відсутні.

Сумісне відновлення іонів олова та цинку у цьому електроліті відбувається у широкому діапазоні потенціалів зі значною перенапрягою та високою поляризованістю, що є умовою отримання якісних покриттів. При сплавоутворенні виділення олова відбувається з надполяризацією – на першій ділянці поляризаційної залежності та зі значною депольаризацією (200–250 мВ) – на другій ділянці. Виділення цинку відбувається з надполяризацією (100–150 мВ). Таким чином, цей полілігандний електроліт забезпечує широкий діапазон потенціалів співосадження олова та цинку.

Без введення поверхнево-активних речовин (ПАР) у полілігандному електроліті з ростом товщини покриття стають рихлими, що характерно і для інших електролітів для осадження

Таблиця 1

Склади досліджуваних електролітів

Компонент	Електроліт, моль/дм ³				
	1	2	3	4	5
ZnSO ₄	0,35	–	0,175	0,117	0,233
SnSO ₄	–	0,35	0,175	0,233	0,117
C ₆ H ₅ K ₃ O ₇	0,875				
K ₄ P ₂ O ₇	0,175				

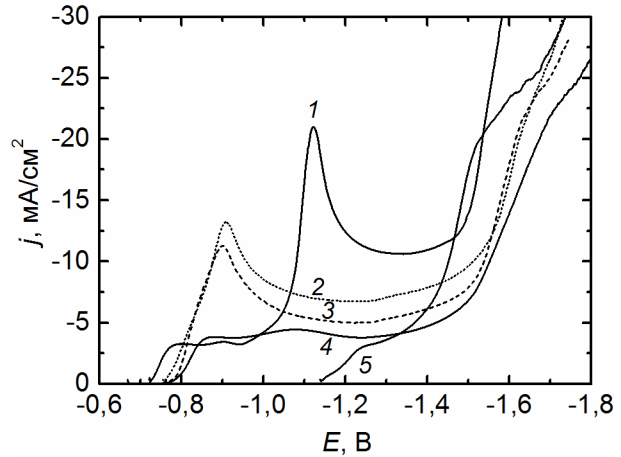
покриттів, які містять цинк та олово. Частка компактного шару, котру визначали за різницею між масою отриманого осаду і масою осаду після зняття рихлого шару, збільшується при збільшенні густини струму осадження, що пов'язано зі збільшенням вмісту цинку у сплаві.

Вплив ПАР на катодний процес.

На рис. 2, а представлені поляризаційні залежності, отримані при введенні в електроліт 4 столярного клею – поверхнево-активної речовини, яка часто застосовується в електролітах.

При введенні достатньої кількості столярного клею спостерігається наявність двох хвиль: перша – осадження олова та початку його співосадження з цинком, друга – осадження цинк-олов'яного сплаву з переважним вмістом цинку. Збереження чітко відокремлених областей виділення сплаву, збагаченого оловом, і сплаву, збагаченого цинком, при введенні ПАР у електроліт стало можливим завдяки обраній полілігандній системі електроліту, що забезпечила суттєву деполіаризацію відновлення олова та надполіаризацію виділення цинку.

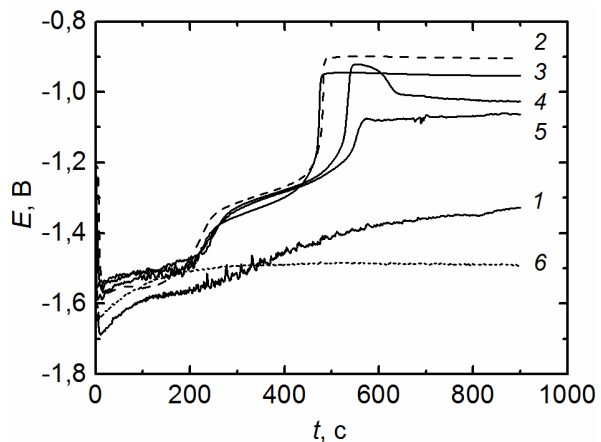
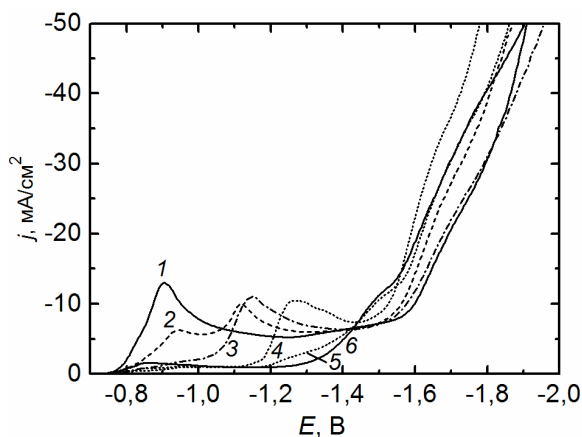
Хронопотенціограми осадження сплаву цинк-олово за густини струму 15 мА/см² представлені на рис. 2, б. Незважаючи на більш компактний вигляд покриття при введенні столярного клею, через 400 с потенціал зсувається в область осадження олов'яних і збагачених оловом покриттів, що пов'язано з розвиненням їх поверхні. При збільшенні вмісту столярного клею час переходу до стабільного потенціалу осадження збільшується, тобто розвинення поверхні відбувається більш повільно.



Електроліт: 1 – № 2; 2 – № 4;
3 – № 3; 4 – № 5; 5 – № 1.

Рис. 1. Поляризаційні залежності на олові (1-4) та цинку (5)

3 електроліту 4 осаджуються відносно компактні покриття навіть за відсутності ПАР (частка компактного шару складає 90 %). При додаванні столярного клею частка рихлого шару залежно від концентрації добавки зменшується практично до 0%.



Вміст клею, мг/дм³: 1 – 0; 2 – 35; 3 – 70; 4 – 100; 5 – 135; 6 – 170.

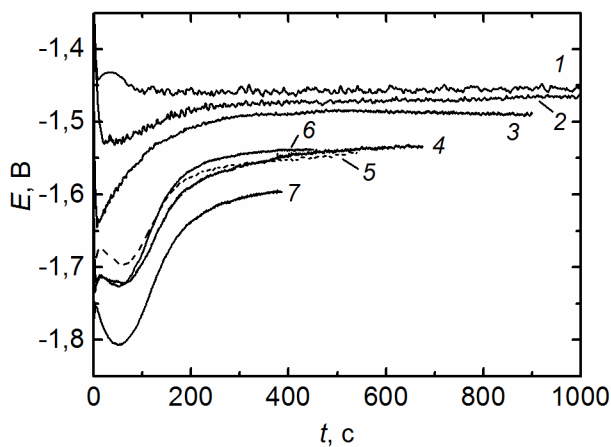
Рис. 2. Поляризаційні залежності (а) та хронопотенціограми (б) осадження покриттів сплавом цинк-олово в електроліті 4 за густини струму 15 мА/см² з різною концентрацією клею

Тільки при введенні 135 мг/дм^3 розчину клею (позначимо такий електроліт як $4'$) потенціал залишається в області осадження сплаву, збагаченого за цинком.

Вплив густини струму на структуру й елементний склад покриттів.

Для визначення можливості осадження покриттів сплавами цинк-олово із широким діапазоном співвідношення олова та цинку у сплаві отримали серію покриттів за різних густин струму з електроліту $4'$, що містить ПАР – столярний клей.

На рис. 3 наведено хронопотенціограми осадження покриттів, отриманих з електроліту $4'$ за густин струму від 5 мА/см^2 до 35 мА/см^2 .

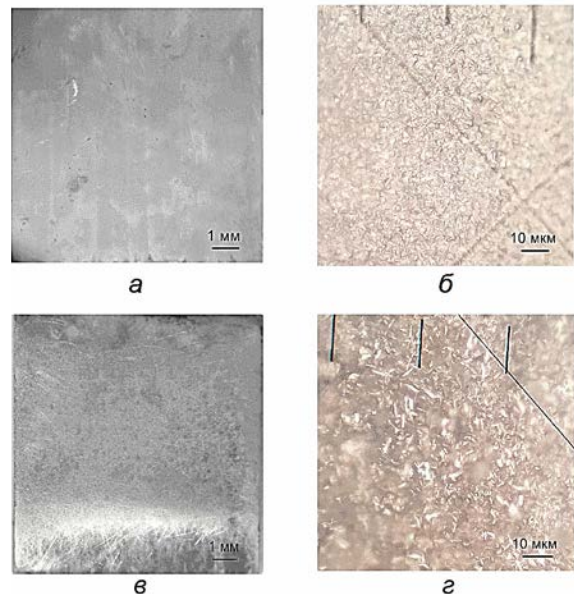


Густина струму осадження, мА/см^2 :
 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20; 5 –; 6 – 30; 7 – 35.
 Рис. 3. Хронопотенціограми осадження покриттів сплавом цинк-олово в електроліті $4'$

За густин струму 5 мА/см^2 , 10 мА/см^2 і 15 мА/см^2 потенціал стабілізується в одній області ($-1,45 \dots -1,50 \text{ В}$), а за вищих густин струму – в іншій. Це дає підставу прогнозувати осадження сплавів суттєво різного складу в діапазонах густин струму $5-15 \text{ мА/см}^2$ і $20-35 \text{ мА/см}^2$, які відповідають області потенціалів до другої хвилі на поляризаційних залежностях виділення сплаву та після неї.

Покриття компактні, за низьких густин струму – дрібнокристалічні, матові, за високих – дрібнокристалічні, напівблискучі (рис. 4).

Залежність складу покриття від густини струму його осадження, побудована за результатами рентгенофлуоресцентного аналізу, представлена на рис. 5. У діапазоні низьких густин струму осаджується покриття із вмістом цинку $12-25\%$, що за літературними даними відповідає найбільш корозійностійким покриттям сплавом олово-цинк. У діапазоні високих густин струму – сплав, збагачений за цинком, також із досить стабільним складом.



Густина струму осадження:
 а, б – 5 мА/см^2 ; в, г – 20 мА/см^2 .
 Рис. 4. Фотографії (а, в) та морфологія (б, г) поверхні зразків, отриманих у електроліті $4'$

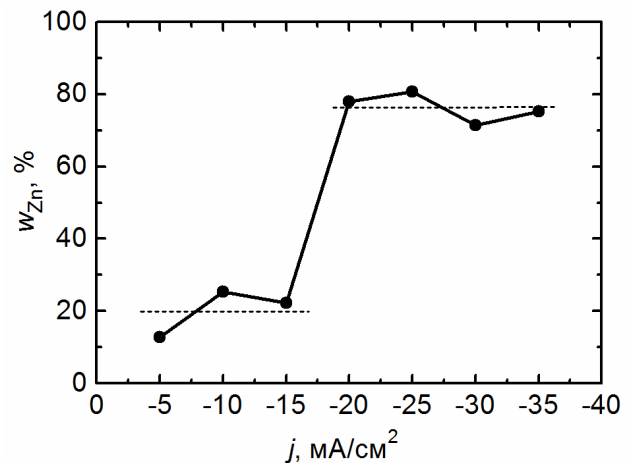


Рис. 5. Залежність вмісту Zn у покриттях сплавом Zn-Sn з електроліту $4'$

Така залежність складу покриття від густини струму його осадження дозволяє прогнозувати можливість використання запропонованої полілігандної системи для осадження мультишарових покриттів, які складаються із шарів різного складу і які за показниками функціональних властивостей значно перевершують моношарові покриття сплавами [14].

Подальші дослідження будуть направлені на розробку технологічної схеми осадження покриттів сплавами цинк-олово, що включатиме використання модифікованої ванни уловлювання. У такій ванні іони металів, винесені з основної

робочої ванни, можливо електролітично вилучати у вигляді підшару та/або поверхневого захисного шару [15]. Реалізація такої схеми не тільки значно зменшить навантаження на систему очистки сумарних гальванічних стоків від іонів металів, а й дозволить економити матеріал анодів.

Висновки. На основі запропонованої полілігандної системи розроблено електроліт для осадження

покривтів сплавом олово-цинк, який не містить екологічно небезпечних сполук, забезпечує сумісне відновлення на катоді олова і цинку та дозволяє отримувати якісні покриття у широкому діапазоні складу покриття: за низьких густин струму (до 15 мА/см²) осаджуються покриття, що містять 12–25% цинку, а в області високих густин струму (20–35 мА/см²) – сплави, збагачені за цинком (75–80%).

Список літератури:

1. Salhi Y., Cherrouf S., Cherkaoui M., Abdelouahdi K. Electrodeposition of nanostructured Sn–Zn coatings. *Applied Surface Science* 2016. Vol. 367. P. 64–69.
2. Kazimierzak, H., Ozga, P., Jałowiec, A., Kowalik, R. Tin-zinc alloy electrodeposition from aqueous citrate baths. *Surface and coatings technology*. 2014. Vol. 240. P. 311–319.
3. Zhang, J., Gu, C., Tu, J. Potentiodynamical deposition and corrosion behavior of thin Zn-Sn coatings with layered structure and varied composition from deep eutectic solvent. *Surface And Coatings Technology*. 2017. Vol. 320. P. 640–647.
4. Oladijo, O.P., Mathabatha, M.H., Popoola, A.P.I., Ntsoane, T.P. Characterization and corrosion behaviour of plasma sprayed Zn-Sn alloy coating on mild steel. *Surface and Coatings Technology*. 2018. Vol. 352. P. 654–661.
5. Esfahani, M., Zhang, J., Wong, Y.C., Durandet, Y., Wang, J. Electrodeposition of nanocrystalline zinc-tin alloy from aqueous electrolyte containing gluconate in the presence of polyethylene glycol and hexadecyltrimethylammonium bromide. 2018. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2018. Vol. 813. P. 143–151.
6. Guaus, E., Torrent-Burgués, J. Tin-zinc electrodeposition from sulphate-gluconate baths. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2003. Vol. 549. P. 25–36.
7. Liang, Y.U.A.N., Ding, Z.Y., Liu, S.J., Shu, W.F., He, Y.N. Effects of additives on zinc electrodeposition from alkaline zincate solution. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2017. Vol. 27 (7). P. 1656–1664.
8. Ashiru, O.A., Shirokoff, J. Electrodeposition and characterization of tin-zinc alloy coatings. *Applied surface science*. 2003. Vol. 103 (2). P. 159–169.
9. Guaus, E., Torrent-Burgués, J. Tin-zinc electrodeposition from sulphate-tartrate baths. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2005. Vol. 575 (2). P. 301–309.
10. Slupska, M., Ozga, P. Electrodeposition of Sn-Zn-Cu alloys from citrate solutions. *Electrochimica Acta*. 2014. Vol. 141. P. 149–160.
11. Zhang, J., Gu, C., Tu, J. Potentiodynamical deposition and corrosion behavior of thin Zn-Sn coatings with layered structure and varied composition from deep eutectic solvent. *Surface And Coatings Technology*. 2017. Vol. 320. P. 640–647.
12. Maizelis, A., Bairachniy, B. Electrochemical formation of multilayer metal and metal oxide coatings in complex electrolytes. In *Springer Proceedings in Physics*. 2016. P. 557–572. Springer, Cham.
13. Справочник по электрохимии / под ред. А.М. Сухотина. Ленинград : Химия, 1981. 488 с.
14. Майзеліс А.А., Байрачний Б.І., Трубникова Л.В. Влияние архитектуры мультислойных покрытий Cu/(Ni-Cu) на их пористость. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2012. Vol. 2 (5). P. 4–6.
15. Майзеліс А.О., Байрачний Б.І. Електроосадження покриттів металами, сплавами і оксидами в багатofункціональних гальванічних ваннах : монографія. Харків : Видавництво Іванченка І.С. 2018. 229 с.

Maizelis A.O., Artemenko V.M. APPLICATION OF POLYLIGAND SYSTEM FOR ELECTRODEPOSITION OF ZINC-TIN ALLOY

Tin-zinc alloy has attracted attention recently due to its high anti-corrosion properties, soldering ability, good conductivity. Despite the existence of alkaline-cyanide electrolyte for deposition of such alloy coating, there is an active search for an electrolyte that would satisfy all current requirements for electrolytes, including non-toxicity. The aim of the study is to propose a polyligand electrolyte based on environmentally friendly ligands, which will allow the deposition of both zinc-enriched and tin-enriched coatings. Electrochemical studies were performed in three-electrode cell using MTech PGP-550M potentiostat. The pH of the electrolytes was monitored by pH meter CT-6020A. The surface morphology was examined using microscope of PMT-3

microhardness testing instrument. X-ray fluorescence analysis of the elemental composition of the samples was carried out using SPRUT spectrometer. Based on the proposed polyligand system, an electrolyte for tin-zinc alloy coatings deposition containing only environmentally safe compounds was developed. By studying the polarization dependences, it is shown that the electrolyte provides zinc and tin codeposition at the cathode. The effect of the surfactant (hydrolyzed glue) on the polarization dependences and the compactness of the coatings is shown. It is shown that the glue concentration at 135 mg/dm³ provides the deposition of compact coatings. According to the results of visual inspection of coatings, study of their surface morphology and elemental composition of the obtained alloys, it is concluded that it is possible to obtain quality coatings in a wide range of their composition: coatings containing 12–25% of zinc are deposited at low current densities (up to 15 mA/cm²), and zinc-enriched alloys (75–80%) in the region of high current densities (20–35 mA/cm²).

Key words: alloy, zinc, tin, polyligand system, environmentally safe electrolyte, polarization dependence, alloy composition, lead-free solder.