

**ПРОЦЕССЫ КОРРОЗИИ ПРИ КОНТАКТНОМ ВЫТЕСНЕНИИ  
ОЛОВА(II) ПОРОШКОМ МЕДИ ИЗ РАСТВОРА  
CORROSION PROCESSES AT TIN(II) CEMENTATION  
WITH COPPER POWDER IN SOLUTION**

Галуза Мария Геннадьевна, Воробьева Татьяна Николаевна, Врублевская  
Ольга Николаевна  
Минск, Республика Беларусь

Ключевые слова: контактное вытеснение, коррозия, медь, олово, порошок, сплав.

Резюме. Изучение природы окислительно-восстановительных процессов при контактном вытеснении порошком меди олова(II) из раствора показало, что окисление меди происходит не только в процессе восстановления Sn(II), но и в результате коррозии медного порошка под действием ионов водорода в присутствии тиокарбамида в качестве лиганда. Окисленная медь(I) восстанавливается из раствора вместе с оловом(II), что обеспечивает формирование сплава Cu–Sn, включающего наряду с индивидуальными металлами их интерметаллическое соединение. Регулирование соотношения исходных реагентов — порошка меди и SnCl<sub>2</sub>, а также длительности процесса КВ позволяет в широких пределах (20–95 мол. %) варьировать долю олова в порошке бронзы.

Keywords: cementation, corrosion, copper, tin, powder, alloy.

Sammary. The study of the nature of oxidation-reduction processes at tin(II) cementation with copper powder in solution has shown that copper was oxidized as in the process of Sn(II) reduction so in the result of copper powder corrosion under the action of hydrogen in the presence of thiocarbamide as a ligand. The oxidized copper(I) was reduced from solution together with tin(II) thus providing Cu–Sn alloy formation that included intermetallic compound together with individual metals. Control of the ratio of copper powder and SnCl<sub>2</sub> initial quantities as well as the duration of the cementation process allowed the authors to vary copper and tin quota in bronze powders in broad limits of 20–95 mol. %.

Реакции контактного вытеснения (КВ) применяются в гидрометаллургии для извлечения благородных и цветных металлов [1, 2], для очистки электролитов [3], а также для получения покрытий [4, 5]. Среди наиболее распространенных промышленных способов получения покрытий методом контактного вытеснения можно выделить осаждение золота на печатные платы в микроэлектронике [4], цинкатную обработку алюминия для последующего электроосаждения металлопокрытий [5]. В производстве печатных плат востребован способ контактного осаждения олова на меди, протекание которого термодинамически возможно при условии смещения электродного потенциала меди в электроотрицательную область путем связывания ионов Cu(I) в прочные комплексные соединения с тиокарбамидом [6].

Известно, что КВ протекает по электрохимическому механизму и включает катодную полуреакцию восстановления осаждаемого металла и

анодную полуреакцию растворения металла подложки [7]. Продуктами реакций КВ могут быть не только чистые металлы, но и их сплавы, в том числе интерметаллиды [8, 9], однако природа сплавообразования не обсуждается. Контактное вытеснение может сопровождаться побочными реакциями растворения металла подложки с выделением водорода [10] или образованием оксосоединений [7]. Кинетика и механизм процессов КВ, в которых более электротрицательный металл — цементатор представляет собой не массивную подложку, а порошок, практически не изучены.

*Цель данной работы* — изучение природы окислительно-восстановительных реакций в процессе КВ олова(II) порошком меди и выявление условий формирования бинарного сплава Cu–Sn в виде ультрадисперсного продукта с регулируемым соотношением металлов.

*Методика эксперимента.* Для КВ олова(II) использовали согласно рекомендациям [11] раствор состава (моль·дм<sup>-3</sup>): SnCl<sub>2</sub> — 0,03, SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>— 0,46, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>— 0,3, HCl— 0,10, pH < 1, 60 °C. В качестве металла-цементатора был взят высокодисперсный порошок меди (99,9 % Cu). Мольное соотношение Sn(II) : Cu составляло 1 : 1 или 2 : 1. Восстановление Sn(II) протекало в соответствии с уравнением реакции:



Содержание олова и меди в порошках определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (спектрометр «Elvax Light SDD»). Порошок массой 100 мг растворяли в 4 см<sup>3</sup> смеси концентрированных HCl и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в объемном соотношении 1 : 1 с последующим разбавлением дистиллированной водой до 50 см<sup>3</sup>. Содержание Sn(II) и Cu(I) в растворе КВ на разных стадиях процесса определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на том же приборе.

Морфологию порошков на разных стадиях процесса КВ изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, микроскоп LEO 1420).

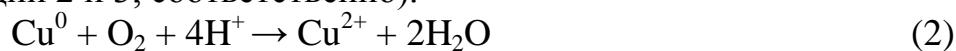
*Результаты эксперимента и их обсуждение.* Результаты анализа содержания меди и олова в порошках и растворах на разных стадиях процесса для мольного соотношения Sn(II) : Cu = 1 : 1 приведены в таблице и на рис. 1, где  $\Delta_{\text{Sn(II)}}$  — убывание концентрации в растворе,  $n_{\text{Cu}}$  — количество исходного порошка (моль/дм<sup>3</sup>).

Таблица. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа содержания меди и олова в порошках ( $C_{\text{Cu}}$  и  $C_{\text{Sn}}$ , мол.%) и растворах ( $C_{\text{Cu(I)}}$  и  $C_{\text{Sn(II)}}$ , моль/дм<sup>3</sup>) на разных стадиях КВ.

Данные о содержании олова, экспериментально определенном в порошке после его растворения (столбец 9) и вычисленном по найденным концентрациям Sn(II) и Cu(I) в растворе КВ (столбец 8), соответствуют друг другу лишь при 10 мин контакта порошка меди с раствором. При меньшей и большей длительности процесса содержание олова в растворе КВ занижено, а содержание меди завышено. Это особенно заметно в самом начале (1 мин) восстановления Sn(II), когда на поверхности меди отсутствует восстановленное олово, предохраняющее медь от взаимодействия с компонентами раствора.

Длительность КВ, мин	$C_{Sn(II)}$ exper. в растворе	$\Delta_{Sn(II)}^*$ exper. в растворе	$\Delta_{Sn(II)}$ вычисл. по $C_{Cu(I)}$ в растворе	$C_{Cu(I)}$ exper. в растворе	$C_{Cu(I)}$ вычисл. по $\Delta_{Sn(II)}$ в растворе	$C_{Cu}$ в порошке, расчет по $C_{Cu(I)}$ в р-ре	$C_{Sn}$ в порошке, расчет по exper. $\Delta_{Sn(II)} : (n_{Cu} - C_{Cu(I)})^*$	$C_{Sn} : C_{Cu}$ exper. анализ порошка, мол. %
	0,0305	0	0	0	0	100	0	0 : 100
	0,0287	0,0018	0,0047	0,0094	0,0036	81	8	22 : 78
0	0,0229	0,0076	0,0064	0,0128	0,0152	73	30	32 : 68
0	0,0236	0,0069	0,0075	0,0150	0,0138	67	31	37 : 63
0	0,0250	0,0055	0,0092	0,0184	0,0110	57	31	52 : 48

Судя по данным столбца 5 таблицы 1, концентрация меди в растворе КВ при длительности 1, 20 и 60 мин сильно завышена, что заметно, если проводить расчет концентрации прореагировавшей меди по убыли Sn(II) из раствора (столбец 6). Для объяснения данного явления используем известные данные о том, что реакция КВ может сопровождаться процессом коррозии металла подложки [6, 7, 12]. Так, в работе [6], посвященной изучению КВ олова(II) на медной фольге, выявлено, что в раствор переходит избыточное (до 10 % и более по сравнению со стехиометрическим) количество ионов металла подложки. Избыточное по сравнению со стехиометрией реакции КВ окисление меди в растворе может происходить при взаимодействии с растворенного кислородом или ионами водорода (уравнения реакций 2 и 3, соответственно).



Судя по малой растворимости кислорода в воде ( $1,3 \cdot 10^{-3}$  моль·дм<sup>-3</sup> при 293 К), уменьшающейся при повышении температуры, окисление меди кислородом не может вносить существенного вклада в суммарный процесс КВ олова(II). Вместе с тем реакция (3) может протекать достаточно интенсивно вследствие низкого рН раствора, высокой концентрации тиокарбамида и прочности тиокарбамидных комплексных соединений меди(I) [13, 14].

Интересно отметить, что выделения пузырьков газа в процессе КВ не наблюдается, несмотря на ярко выраженное сверхстехиометрическое растворение меди. Возможно, это обусловлено взаимодействием водорода с Sn(II).

О протекании коррозии меди в растворе КВ помимо ее взаимодействия с Sn(II) свидетельствуют данные столбцов 3 и 4 таблицы. Экспериментально определенная убыль концентрации Sn(II) из раствора слишком мала по сравнению с убылью, рассчитанной по уравнению 1 на основании данных о концентрации меди(I) в растворе. Лишь при длительности процесса КВ 10 мин расчетные и экспериментальные данные совпадают с разбежкой не более 5 %.

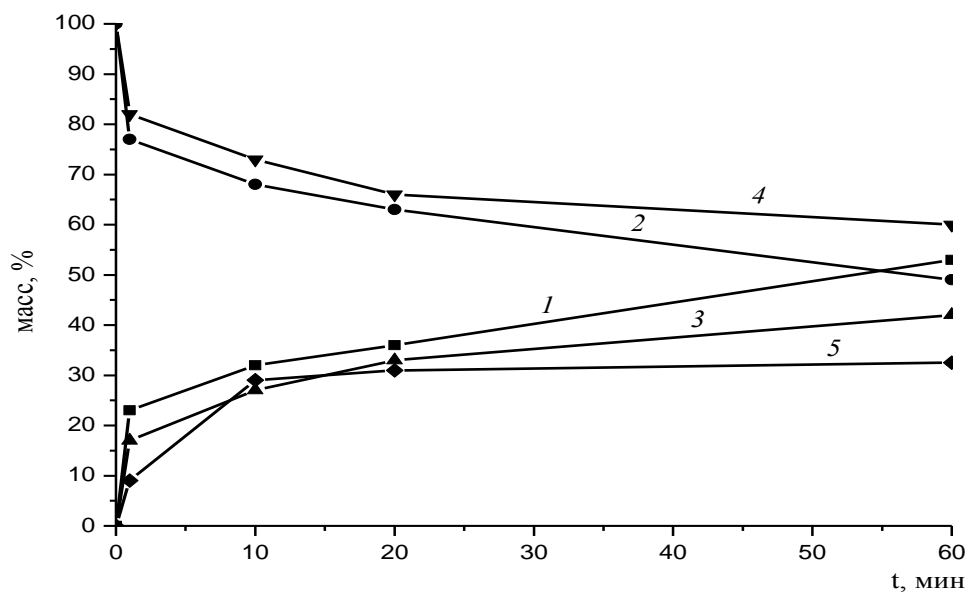


Рис. 1. Массовые доли олова (кривые 1, 3, 5) и меди (кривые 2, 4) в порошках, выдержанных в растворе КВ различное время: (1) и (2) — результаты анализа порошков; (3) и (4) — данные рассчитаны по экспериментально определенным концентрациям; 5 — доля олова в порошке рассчитана по результатам изменения состава раствора КВ:  $\Delta Sn : \Delta Cu$ , где  $\Delta Sn = C(Sn(II)_{исх}) - C(Sn(II)_t)$ ;  $\Delta Cu = m_{Cu} : M_{Cu} - C(Cu(I))$ .

Если расчет состава порошкообразного продукта КВ провести на основании результатов определения концентрации  $Cu(I)$  в растворе (столбец 7 таблицы 1), то содержание меди при длительности осаждения от 1 до 20 мин оказывается на 3–5 % завышенным по сравнению с содержанием этого металла, найденным при анализе порошка. При 60 мин осаждения ошибка определения возрастает до 9 %. Эти данные также указывают на тот факт, что количество растворенной меди больше, чем соответствует стехиометрии уравнения реакции 1.

Результаты анализа раствора на разных стадиях процесса КВ свидетельствуют, что закономерное уменьшение концентрации  $Sn(II)$  в растворе прекращается к 20 мин обработки порошка меди в растворе, когда доступ к поверхности меди становится ограниченным. К этому моменту концентрация  $Sn(II)$  в растворе уменьшается в 1,3 раза и лишь в 1,6 раз превышает концентрацию  $Cu(I)$ . Вместе с тем, доля олова в полученном порошке продолжает увеличиваться до 60 мин процесса КВ. Эти данные указывают, что увеличение доли олова в порошке на поздних стадиях процесса происходит не путем восстановления  $Sn(II)$  из раствора, а за счет растворения меди в порошке.

Долю олова в получаемом методом КВ продукте удастся повысить, уменьшая количество вводимого в раствор порошка меди. Так, при мольном соотношении  $Cu : Sn(II) = 1 : 2$  содержание олова в продукте КВ уже при 40 мин протекания процесса становится равным 95 %, а медь почти полностью переходит в раствор.

Факт протекания коррозии порошка меди в процессе КВ Sn(II) подтверждается и результатами СЭМ исследования (рис. 2). Из представленных фотографий следует, что уже за одну минуту пребывания в растворе КВ дендритообразные компактные агрегаты меди длиной от 3 до 30 мкм распадаются на отдельные частицы с размерами 1–3 мкм и менее.

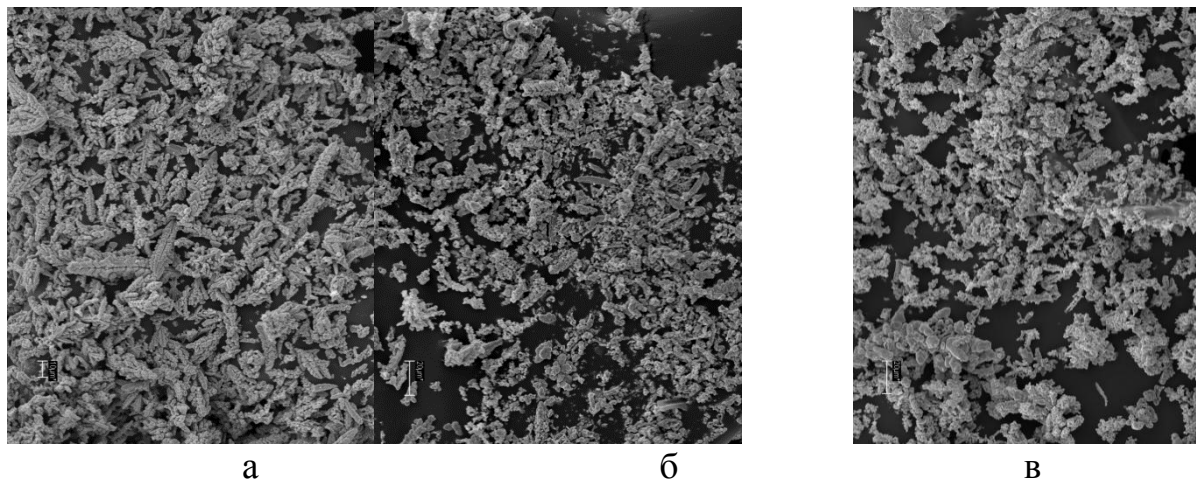


Рис. 2. СЭМ фотографии порошка на различных стадиях процесса КВ олова(II) медью: а, б, в — длительность процесса 0, 1, 5 мин соответственно.

На более поздних стадиях (40 мин и более) происходит срастание частиц микронных и субмикронных размеров в более крупные образования с многочисленными островками роста размером 100–200 нм. Уменьшение размеров зерен порошка соответствует данным о параллельном протекании реакции КВ (уравнение 1) и коррозии меди (уравнение 3).

Судя по данным анализа растворов (см. таблицу, столбцы 2 и 5), уже начиная с 10 мин процесса КВ концентрация Cu(I) в растворе лишь в полтора раза уступает концентрации Sn(II). Учитывая электрохимический механизм реакций КВ можно допустить возможность восстановления меди(I) осажденным оловом. Для доказательства возможности восстановления оловом меди(I) состав раствора КВ модифицировали, исключив хлорид олова(II) и дополнительно введя 0,1 моль·дм<sup>-3</sup> CuCl. Через 30 мин обработки этим раствором оловянной фольги методом рентгенофлуоресцентного анализа в образцах обнаружена медь. Эти результаты подтверждают наличие динамического равновесия процессов окисления и восстановления в системе Cu/Cu(I) — Sn/Sn(II) и возможность одновременного восстановления Sn(II) и Cu(I).

Ранее авторами данной работы методом рентгенофазового анализа ультрадисперсного порошка бронзы, получаемого методом КВ, было установлено, что в его состав помимо кристаллических меди и олова входит интерметаллид Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> [15]. Его образование на основании полученных данных можно объяснить как взаимной диффузией атомов олова и меди, так и одновременным восстановлением ионов этих металлов из раствора.

*Заключение.* Изучение природы окислительно-восстановительных процессов при контактном вытеснении порошком меди олова(II) из раствора показало, что окисление меди происходит не только в процессе восстановления

Sn(II), но и в результате коррозии медного порошка под действием ионов водорода в присутствии тиокарбамида в качестве лиганда. Окисленная медь(I) восстанавливается из раствора вместе с оловом(II), что обеспечивает формирование сплава Cu–Sn, включающего наряду с индивидуальными металлами их интерметаллическое соединение. Регулирование соотношения исходных реагентов — порошка меди и SnCl<sub>2</sub>, а также длительности процесса КВ позволяет в широких пределах (20–95 мол. %) варьировать долю олова в порошке бронзы.

#### Список использованной литературы

1. Hsu Y. J. Electrochemical study on copper cementation from cyanide liquors using zinc / Y. J. Hsu, Kim M. J., Tran T. // *Electrochim. Acta.* –1999. –Vol. 44. –P. 1617–1625.
2. Guerra E. A study of the factors affecting copper cementation of gold from ammoniacal thiosulphate solution / E. Guerra, D.B. Dreisinger // *Hydrometallurgy.* –1999. –Vol. 51. –P. 155–172.
3. Bockman O. T. Raman spectroscopy of cemented cobalt on zinc substrates / O. Bockman, T. Ostvold // *Hydrometallurgy.* –2000. –Vol. 55, № 1. –P. 93–105.
4. Петрова, В.З. Материалы и химические процессы в технологии микроэлектроники/ В.З. Петрова, Н. А. Ханова, В.И. Гребенькова, Р.Ф. Шутова.– М.: МГУ, 1993. –196 с.
5. Stoyanova E. Electrochemical aspects of the immersion treatment of aluminium / E. Stoyanova, D. Stoychev // *J. Appl. Electrochem.* –1997. –Vol. 27. –P. 685–690.
6. Воробьева Т. Н. Получение пленок олова и золота с использованием реакций контактного вытеснения / Т.Н. Воробьева, Е.С. Телеш, О.Н. Врублевская // Сб. ст. «Химические проблемы создания новых материалов и технологий». Минск : БГУ, 2003. –Вып. 2. –С. 111–121.
7. Power G.P. Metal Displacement Reactions / G.P. Power, I.M Ritchie // *Mod. Asp. Electrochem.* –1975. –Vol. 11. –P. 199–250.
8. Straumanis M.E. The Structure of Metal Deposits Obtained by Electrochemical Displacement upon Zinc / M.E. Straumanis, C.C. Fang // *J. Electrochem. Soc.* –1951. –Vol. 98, № 1. –P. 9–16.
9. Ping H.K. Immersion plating of bronze / H.K. Ping, S.W. Bao, W.J. Kui, L.Qin, F.Li // *J. Metal Finishing.* –1997. –№ 11. –P. 56–57.
10. Mishra K.G. / Some Electrochemical Studies on Cementation of Copper onto Zinc from Sulfate Bath / K.G. Mishra, R.K. Paramguru // *J. Electrochem. Soc.* –2000. –Vol. 147, № 9. –P. 3302–3310.
11. Корнев Р. Химическое осаждение олова / Р. Корнев, Ю. Велиева // *Печатные платы.* –2008. –№ 6. –С. 33–35.
12. Vorobyova T.N. Side Processes at Immersion Gold Plating on Nickel and Copper / T.N. Vorobyova, S.K. Poznyak, A.A. Rimskaya, V.V. Sviridov // *Metal Finishing.* –2002. –Vol. 100, № 1. –P. 33–35.

13. Николаева В. А. Исследование процесса безэлектролизного осаждения олова / В.А. Николаева // Журн. прикл. химии. –1984. –Т. 57, № 3. –С. 690–692.
14. Mironov I.V. Complexation of copper(I) by thiourea in acidic aqueous solution / I.V. Mironov, L.D. Tsvlodub // J. Solution Chem. –1996. –Vol. 25, № 3. –P. 315–325.
15. Пяткевич М.Г. Получение ультрадисперсного порошка Cu–Sn методом контактного вытеснения из раствора / М.Г. Пяткевич, А.М. Мальтанова, Т.Н. Воробьева., О.Н. Врублевская // Сб. мат. Второй Всероссийской молодежной науч.-техн. конф. с междунар. участием «Инновации в материаловедении». Ин-т металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Москва, 1-4 июня 2015 г. –2015. –С. 108–109.