

Universitatea POLITEHNICA din București

Școala Doctorală de Științe Aplicate

Teză de doctorat-Rezumat

Electrodepunerea aliajelor pe bază de nichel și staniu din lichide ionice eutectice pentru aplicații electronice

Student doctorand: Roșoiu Sabrina Patricia

Conducători de doctorat

Prof. dr. rer.nat. Marian Enăchescu și Emeritus Prof.dr.ing. Teodor Vișan

București, Septembrie 2021

Electrodeposition of nickel and tin based alloys from deep eutectic solvents for electronic applications

Cuprins

Listă de abrevi	eri	
Prefată		
Capitolul I: Intro	oducere. Scopul tezei	1
Referinte		5
Capitolul II: Stu	diul literaturii privind electrodepunerea aliajelor	6
care contin Ni si	Sn I J	
2.1 Electrode	z punerea aliaielor de Sn si Ni din electroliti aposi	6
2.1.1	Electrodepunerea aliajelor binare pe bază de Sn	6
2.1.2	Electrodepunerea aliajelor binare pe bază de Ni	11
2.1.3	Electrodepunerea aliajelor de Ni-Sn	18
2.1.4	Electrodepunerea aliajelor ternare pe bază de Sn	27
2.1.5	Electrodepunerea aliajelor ternare pe bază de Ni	32
2.1.6	Electrodepunerea aliajelor Sn-Cu-Ni	41
2.2 Electrode	punerea aliajelor de Sn și Ni folosind lichide ionice	44
2.2.1	Introducere în lichide ionice	44
2.2.2	Electrodepunerea aliajelor binare pe bază de Sn	48
2.2.3	Electrodepunerea aliajelor binare pe bază de Ni	53
2.2.4	Electrodepunerea aliajelor de Ni-Sn	59
2.2.5	Electrodepunerea aliajelor ternare ale Ni și Sn	60
2.2.6	Electrodepunerea aliajelor ternare Sn-Cu-Ni	63
2.3 Compozit	e metalice pe bază de carbon obținute din lichide ionice	65
Referințe		70
Capitolul III: Te	hnici experimentale	85
3.1 Electrode	punerea aliajelor pe bază de Sn și Ni	85
3.2 Metode el	lectrochimice de analiză	92
3.2.1	Voltametrie ciclică	93
3.2.2	Cronoamperometrie	93
3.2.3	Testarea coroziunii	94
	3.2.3.1 Polarizare potențiodinamică și spectroscopiea de	94
	impedanță electrochimică	
	3.2.3.2 Teste de ceață salină	94
	3.2.3.3 SVET	95
3.3 Tehnici de	e analiză structurală și morfologică	97
	3.3.1 SEM-EDX	97
	3.3.2 AFM	98
	3.3.3 XRD	99
	3.3.4 XRF	99

3.3.5 Spectroscopie Raman	99
3.4 Măsurători mecanice	100
3.5 Analiză termică	101
Referințe	103

CONTRIBUȚII ORIGINALE

Capitolul IV: Electrodepunerea aliajelor Ni-Sn din lichide ionic	e pe
bază de clorură de colină utilizând curentul continuu și	in 104
impulsuri	
4.1 State of the art	104
4.2 Materiale și metode	106
4.3 Rezultate și discuții	109
4.3.1 Studii de voltametrie	109
4.3.2 Cronoamperometrie	111
4.3.3 Depunerea aliajelor Ni-Sn in curent continuu din DES	113
4.3.4 Depunerea aliajelor Ni-Sn in impulsuri din DES	118
4.4 Concluzii	125
Referințe	126
Capitolul V: Electrodepunerea compozitului de NiSn-rGO	din 129
lichide ionice pe bază de clorură de colină	
5.1 State of the art	129
5.2 Materiale și metode	134
5.3 Rezultate și discuții	138
5.3.1 Investigații electrochimice	138
5.3.2 Electrodepunerea în impulsuri a compozitului de NiSn-rC	iO 143
5.3.3 Spectroscopie	148
5.3.4 Analiză XRD	151
5.3.5 Analiză AFM	151
5.3.6 Comportarea la coroziune	154
5.3.7 Proprietăți mecanice	158
5.4 Concluzii	159
Referințe	160
Capitolul VI: Electrodepunerea aliajelor ternare Sn-Cu-Ni	din 164
lichide ionice pe bază de amestecuri eutectice	
6.1 State of the art	164
6.2 Materiale și metode	168
6.3 Rezultate și discuții	171
6.3.1 Voltametrie ciclică	171
6.3.2 Cronoamperometrie	179

6 3 3 Electrodepunerea aliaielor Sn-Cu-Ni din DESs	181
6 3 4 Comportarea la coroziune	190
6.4 Concluzii	193
Referinte	195
Capitolul VII: Comportarea la coroziune a aliajului Sn-Cu-Ni	201
obținut din lichide ionice pe bază de amestecuri eutectice	
7.1 State of the art	201
7.2 Materiale și metode	203
7.3 Rezultate și discuții	206
7.3.1 Electrodepunerea în impulsuri	206
7.3.2 Analiză termică	210
7.3.3 Difracție de raze X	213
7.3.4 Comportarea la coroziune	217
7.3.5 Analiză Raman	225
7.4 Concluzii	227
Referințe	229
Capitolul VIII: Electrodepunerea aliajului de Sn-Cu-Ni pe circuite	234
imprimate (PCB) din lichide ionice pe bază de amestecuri eutectice	
in instalație pilot și reflux industrial	
8.1 State of the art	234
8.2 Materiale și metode	236
8.3 Rezultate și discuții	240
8.3.1 Electrodepunerea aliajelor Sn-Cu-Ni în baia de prototipare	240
8.3.2 Electrodepunerea aliajelor Sn-Cu-Ni pe PCB	243
8.3.3 Comportarea la coroziune	247
8.3.4 Efectul procesului de reflux industrial asupra proprietăților	252
aliajelor Sn-Cu-Ni	
8.4 Concluzii	263
Referințe	264
Capitolul IX: Concluzii	266
9.1 Concluzii generale	266
9.2 Perspective viitoare de investigare	271

Activitate științifică

Cuvinte cheie: *electrodepunere, curent continuu, curent în impulsuri, Lichide Ionice Eutectice, Lichide Ionice, aliaje nichel-staniu, compozit nichel-staniu si oxid de grafenă redus, aliaj staniu-cupru-nichel, ceață salină, SVET*

Prezentul rezumat prezintă pe scurt conținutul capitolelor 4-9 care reprezintă contribuția originală și concluziile întregii lucrări. Numerotarea figurilor, tabelelor, ecuațiilor și referințelor corespunde celei din teză.

Introducere

Co-depunerea electrochimică a metalelor este de mare interes, deoarece aliajele rezultate prezintă proprietăți superioare comparativ cu componentele lor individuale, din punct de vedere al rezistenței la coroziune, al proprietăților mecanice și al stabilității termice [1]. De obicei, aliajele sunt sintetizate utilizând electroliți apoși.

Electrodepunerea staniului și a aliajelor acestuia este de interes datorită gamei largi de aplicații industriale. Alierea staniului cu alte elemente poate îmbunătăți rezistența sa la coroziune și poate limita formarea *Sn-whishkers-ilor* si a *Sn-pest-ului* care reprezintă un dezavantaj major al utilizării metalului pur, în speial în industria electronică. *Sn-pest* este transformarea în fază alotropică a β -Sn în α -Sn, ultimul fiind o structura non-aderenta la temperaturi sub 13,2 ° C. [2]. Pe de altă parte, *Sn-whiskers* sunt filamente ce apar pe acoperiri după depunere. Pot crește până la câțiva mm și pot provoca defectarea sistemelor electronice datorită scurtcircuitelor care pot fi generate [3].

Nichelul este folosit pe scara larga drept acoperire de protecție datorită rezistenței sale la coroziune. De asemenea, este utilizat ca strat de acoperire în industria electronică în timpul fabricării plăcilor cu circuite imprimate (PCB). Principalul dezavantaj al Ni este că este alergenic și provoacă dermatită [4-5]. Din această cauză nu trebuie utilizat la fabricarea bijuteriilor și in aplicații decorative sau în alte obiecte care sunt în contact cu pielea umană. Cu toate acestea, alierea nichelului cu alte elemente poate preveni alergia la nichel [5].

Aliajele Ni-Sn și Sn-Cu-Ni au aplicații în industria electronică. În general, aliajele pe bază de staniu și nichel sunt sintetizate prin electrodepunere din electroliți apoși. Cu toate acestea, electrodepunerea din soluții apoase este dificilă. Staniul nu este stabil în soluțiile apoase, fiind ușor oxidat de la Sn²⁺ la Sn^{4+,} ceea ce conduce la formarea unui precipitat, destabilizând baia de depunere. Pentru a minimiza oxidarea staniului divalent la staniu tetravalent, de obicei se adaugă o serie de compuși, in special de natură organică, drept aditivi [8]. De asemenea, trebuie acordată o atenție specială agitării electrolitului, a fluxului de aer și anodului, deoarece stabilitatea ionilor de staniu in baia de depunere este dependentă și de acești factori. În plus, electrodepunerea aliajelor de nichel, staniu si cupru este dificilă în soluții apoase, datorită diferenței mari între potențialul de reducere standard al Sn (-0,14 V vs. SHE), Cu (+0,34 V vs SHE) și Ni (-0,25 V vs SHE). Pentru electrodepunerea aliajelor, potențialul de depunere a componentei mai nobile trebuie să fie deplasat la o valoare mai negativă, proces ce se realizează în general prin adăugarea unui agent complexant adecvat, care are rolul de a reduce diferență dintre potențialele cationilor metalici care se reduc cu formarea aliajului [9].

O alternativă ecologică a electroliților apoși tradiționali având compoziții complexe este reprezentată de așa-numitele "lichide ionice pe baza de amestecuri eutectice". Acestea reprezintă o clasă de lichide ionice care nu sunt sensibile la apă, sunt biodegradabile, posedă ferestre largi electrochimice de potențial, au conductivitate și vâscozitate ridicată [10].

Aceste tipuri de solvenți favorizează electrodepunerea straturilor metalice de acoperire fără a fi necesare adaosuri suplimentare, fiind suficientă doar prezența precursorilor metalici (a sărurilor conținând specia metalică ce urmează a fi depusă). Utilizarea acestor medii ionice permite depunerea electrochimică a aliajelor care nu pot fi obținute din electroliți apoși in absența aditivilor, in special datorită reacției secundare de evoluție a hidrogenului.

Mai mult, încorporarea nanomaterialelor carbonice în matricea acoperirilor metalice s-a dovedit ca îmbunătățește o serie de proprietăți ale straturilor de acoperire, cum sunt: duritatea, conductivitatea și rezistența acestora la coroziune [11]. Conform investigațiilor recente, de exemplu stabilitatea dispersiei nanotuburilor de carbon cu pereți multipli (MWCNT) sau a oxidului de grafenă (GO) este semnificativ îmbunătățită în lichidele ionice pe baza de amestecuri eutectice. Scopul acestei tezei este reprezentat de investigarea electrodepunerii aliajelor Ni-Sn și Sn-Cu-Ni utilizând drept electroliți lichide ionice pe baza de amestecuri eutectice. Electroliții folosiți in procesul de electrodepunere sunt foarte simpli, conținând doar sărurile metalice fără surfactanți, antioxidanți, agenți de luciu și alți aditivi care sunt adăugați de obicei în soluțiile apoase de electrodepunere. De asemenea, sunt prezentate studii referitoare la influența încorporării nanomaterialelor pe bază de carbon (in cazul de fată oxid de grafenă redus) asupra proprietăților aliajelor Ni-Sn.

Teza prezintă un studiu detaliat al proceselor de electrodepunere a acestor aliaje și compozite, luând in considerare mecanismele de nucleație și influența parametrilor de depunere asupra morfologiei și caracteristicilor materialelor. O atenție specială este acordată proprietăților anticorozive ale electrodepunerilor obținute, care sunt analizate la nivel macro- și micro-scală.

Suplimentar, sunt prezentate și o serie de rezultate experimentale care au vizat electrodepunerea aliajului ternar Sn-Cu-Ni din lichide ionice pe bază de amestecuri eutectice, utilizând o instalație prototip și, drept substrat plăci de circuite imprimate (PCB). Deoarece aliajul de Sn-Cu-Ni este folosit in aplicații de lipire a componentelor electronice pe PCB-uri în industria electronică, in această teză este studiat și comportamentul acoperirii electrochimice de aliaj în condiții de reflux industrial.

Capitolul IV: Electrodepunerea aliajelor Ni-Sn din lichide ionice pe bază de

clorură de colină utilizând curentul continuu și in impulsuri

Acest capitol prezintă electrodepunerea aliajelor Ni-Sn aplicând curentul continuu (DC) și pentru prima dată, curentul în impulsuri (PC), din lichide ionice pe bază de amestecuri eutectice (simbolizate DES), respectiv din eutecticul clorură de colină : etilenglicol în raport molar 1:2 (simbolizat ILEG).

Cantități variabile de săruri de nichel și staniu ca sursă de cationi metalici au fost adăugate solventului de tip ILEG, corespunzând celor trei tipuri de electroliți notați: ILEG-NiSn1, ILEG-NiSn2 și ILEG-NiSn3, ale căror compoziții sunt prezentate în Tabelul 4.1.

Denumirea sistemului	Concentrația sărurilor metalice, mol/L
ILEG-NiSn1	0.33 M NiCl ₂ ·6H ₂ O + 0.67 M SnCl ₂ ·2H ₂ O
ILEG-NiSn ₂	0.5 M NiCl ₂ ·6H ₂ O + 0.5 M SnCl ₂ ·2H ₂ O
ILEG-NiSn ₃	$0.67 \text{ M NiCl}_2 \cdot 6H_2O + 0.33 \text{ M SnCl}_2 \cdot 2H_2O$

Tabelul 4.1. Compoziția electroliților.

Toate amestecurile au fost în stare lichidă la temperatura camerei, de culoare verde, având valori ale conductivității electrice în intervalul de 2-12 mS /cm (pentru temperaturi cuprinse între 25-80°C). Aliajele de nichel-staniu (Ni-Sn) au fost depuse electrochimic utilizând curentul continuu, pe substraturi de Cu în condiții galvanostatice, la diferite densități de curent. Depozitele obținute au fost lucioase, uniforme, de culoare gri metalic și aderente la substratul de cupru.

In funcție de densitatea de curent aplicată, acoperirile de aliaj obținute au avut grosimi de strat in domeniul 4-10 μ m (calculate pe baza legii lui Faraday).

Figura 4.6 prezintă exemple de micrografii SEM ale depozitelor de Ni-Sn obținute din diferitele sisteme ILEG-NiSn. Așa cum se poate observa din Figura 4.6, depozitele un prezintă creșteri dendritice. Au fost identificate diferite morfologii de suprafață de tip acicular (ILEG-

NiSn2), circular (ILEG-NiSn3) și cvasi circular (ILEG-NiSn1), ca urmare a variației densității curentului și a naturii electrolitului.

Compoziția elementală a filmelor, evaluată din analize EDX, rămâne aproximativ constantă, independent de condițiile de operare ale procesului de electrodepunere. Astfel au fost determinate valori de circa 32 % Ni și 68 % Sn (procente de masă), corespunzând la un raport atomic Ni:Sn de aproximativ 1: 1.



Figura 4.6. Micrografii SEM ale aliajelor Ni-Sn electrodepuse în regim DC la diferite densități de curent și diferite tipuri de electroliți: (a) ILEG-NiSn1, (b) ILEG-NiSn2 și (c) ILEG-NiSn3.



Figura 4.9. Spectre de difracție cu raze X ale aliajelor NiSn electrodepuse pe substrat de cupru: (a) scală liniară și (b) scală logaritmică.

In Figura 4.9 sunt prezentate difractogramele de raze X obținute pentru probele preparate utilizând curentul continuu, din diferite tipuri de electroliți. Pentru aliajul Ni-Sn sintetizat din electrolitul ILEG-NiSn1, difractograma de raze X a fost reprezentată folosind o scară logaritmică pentru a putea vizualiza picurile de intensitate redusă prezente in spectru. Maximele de difracție la $2\theta = 30,50^{\circ}$, $43,77^{\circ}$, $54,61^{\circ}$, $60,15^{\circ}$, $63,61^{\circ}$, $72,66^{\circ}$, $80,69^{\circ}$ și $89,92^{\circ}$ au fost atribuite fazei metastabile NiSn, iar cele de la $2\theta = 44,32^{\circ}$, $50,48^{\circ}$ și $74,10^{\circ}$ au fost atribuite substratului de cupru (Card Nr: 00-004-0836) [31].

Formarea fazei metastabile de NiSn este independentă de raportul de concentrație al sărurilor metalice din electrolit și a fost confirmată prin studii de tratament termic folosind analiza de calorimetrie cu scanare diferențială. După cum se poate vedea în Figura 4.12, un pic exoterm este prezent la 292 ° C. Acesta este asociat cu transformarea fazei metastabile NiSn în cele doua faze stabile Ni₃Sn₂ și Ni₃Sn₄, ceea ce confirmă faptul că faza metastabilă a fost obținută prin electrodepunere, așa cum a fost descris de Dutta și Clarke [35]. Această fază metastabilă nu se regăsește în diagrama de faze. După finalizarea transformării de fază, proba a fost supusă unui al doilea ciclu termic (a doua măsurare DSC), unde nu a fost observat nici un pic, ceea ce indică ireversibilitatea procesului.



Figura 4.12. Diagrama fazelor Ni și Sn (stânga) [44] și curbele calorimetrice cu scanare diferențială (DSC) (dreapta) pentru proba Ni-Sn preparată în DC din sistemul ILEG-NiSn2.

A doua parte a studiului s-a axat pe studierea procesului de electrodepunere a acoperirilor de aliaj Ni-Sn utilizând curentul in impulsuri. *Conform studiilor de literatură, se apreciază ca aceasta este prima raportare a obținerii electrochimice a aliajelor de tip Ni-Sn din electroliți de tip DES aplicând curentul in impulsuri*. Morfologia și compoziția depozitelor de aliaj Ni-Sn formate au fost caracterizate prin SEM-EDX, așa cum se observă în Figura 4.14. Nu există diferențe notabile în morfologie între acoperirea pregătită în curent continuu și cele obținute în condiții de electrodepunere in curent in impulsuri.

Parametrii folosiți in procesul de electrodepunere sunt prezentați detaliat în Tabelul 4.3

Toate depunerile au prezentat o morfologie cu grăunți circulari distribuiți pe întreaga suprafață. Difractogramele de raze X au evidențiat formarea aceleiași faze metastabile NiSn.

Proprietățile mecanice ale probelor NiSn-DC, NiSn-P1, NiSn-P2 și NiSn-P3 au fost investigate în secțiunea transversală. Tabelul 4.4 prezintă proprietățile filmelor de Ni-Sn obținute atât în condiții DC, cât și în condiții PC.

Tabelul 4.3. Parametrii folosiți pentru electrodepunerea aliajelor de Ni-Sn din sistemul ILEG-NiSn2 in curent continuu (proba DC) și in curent pulsant (probele P1, P2 și P3).

Parametrii de electrodepunere	NiSn-DC	NiSn-P1	NiSn-P2	NiSn-P3
Duratia ON- si OFF- a pulsului	-	$T_{ON} = 5000$ $T_{OFF} = 10,000$	$T_{ON} = 500$ $T_{OFF} = 1000$	$T_{ON} = 50$ $T_{OFF} = 100$
Frecventa	-	f = 0.067	f = 0.67	f = 6.7
Duty cycle	-	$\theta = 0.33$	$\theta = 0.33$	$\theta = 0.33$
Densitatea de curent (mA/cm ²)	<i>I</i> = 6.67	$i_{av} = 6.67$	$i_{av} = 6.67$	$i_{av} = 6.67$

¹T_{ON} si T_{OFF} reprezintă durata in care pulsul este aplicat si oprit, respectiv



Figura 4.14. Micrografii SEM ale probelor: (a) NiSn-DC, (b) NiSn-P1, (c) NiSn-P2 și (d) NiSn-P3

Tabelul 4.4. Efectul condițiilor de curent continuu și curent in impuls asupra durității acoperirilor din aliaje de nichel-staniu, electrodepuse dintr-un electrolit conținând 0.5 M NiCl₂ + 0.5 M SnCl₂ în ILEG.

Proprietățile filmului	NiSn-DC	NiSn-P1	NiSn-P2	NiSn-P3		
Duritate	8.18 ± 0.42	9.92 ± 0.46	10.24 ± 0.67	12.73 ± 0.75		
Modulul redus (GPa)	156.60 ± 3.05	$154.20 \pm$	141.40 ± 17.72	149.71 ± 8.04		
		12.07				
Compoziția aliajului (wt.	33.54% Ni	32.81% Ni	30.44% Ni	35.09% Ni +		
%)	+66.46% Sn	+67.19% Sn	+69.56% Sn	64.91% Sn		
Compositionalization for the determinants and another EDV						

¹ Compoziția aliajului a fost determinata prin analiza EDX

Așa cum se poate observa în acest tabel, utilizarea curentului in impuls îmbunătățește proprietățile mecanice ale acoperirilor în comparație cu cele obținute in curent continuu. Prin creșterea frecvenței pulsului, s-a observat o creștere treptată a durității de la 9.92 GPa la 0.067 Hz, până la 12.73 GPa la 6.7 Hz. Acest fenomen poate fi datorat faptului ca la valori mici de ToN si ToFF, stratul de difuzie este subțire si nu se extinde in soluție, ceea ce conduce la acoperiri cu grăunți fini care contribuie la îmbunătățirea proprietăților mecanice ale aliajului [42,43].

Capitolul V: Electrodepunerea compozitului de NiSn-rGO din lichide ionice

pe bază de clorură de colină

Acest capitol prezintă rezultate experimentale referitoare la electrodepunerea acoperirilor compozite de aliaj Ni-Sn / oxid de grafenă redus (notat NiSn-rGO), obținute utilizând curentul în impulsuri si electroliți pe bază de lichide ionice pe bază de clorură de colină și (amestecuri eutectice de tip clorură de colină - etilenglicol, denumit ILEG) care conțin nano-foi de GO bine dispersate.

Pentru a investiga procesul de electrodepunere al compozitului, in amestecul eutectic ILEG s-au adăugat $0.5 \text{ M SnCl}_2 \cdot 2H_2O$ și $0.5 \text{ M NiCl}_2 \cdot 6H_2O$ ca precursori metalici și 0.1 g / L GO. Pentru electrodepunerea aliajelor Ni-Sn, electrolitul a avut in componenta aceleași concentrații de săruri metalice ca cele utilizate pentru materialul compozit. Toate mediile pregătite au fost în stare lichidă la temperatura camerei.

A fost investigată influența parametrilor curentului in impulsului asupra încorporării nanomaterialului carbonic. Pentru a menține conținutul de oxid de grafenă în electrolit uniform dispersat, a fost aplicată agitarea cu ultrasunete pe tot parcursul procesului de electrodepunere. Durata ToN a fost menținută constantă, pentru diferite valori ale duratei ToFF. Parametrii utilizați in procesul de electrodepunere al materialului compozit sunt detaliați în Tabelul 5.2.

Tabelul 5.2. Parametrii utilizați pentru electrodepunerea compozitului de NiSn-rGO din ILEG, t = 30
min și densitatea de curent de pic constantă.

Parametrii de electrodepunere	NiSn-rGO-P1	NiSn-rGO-P2	NiSn-rGO-P3
Durata ON si OFF, a pulsului	$T_{ON} = 500 \text{ ms}$	$T_{ON} = 500 \text{ ms}$	$T_{ON} = 500 \text{ ms}$
Durata ON- Si OFF- a pulsului	$T_{OFF} = 250 \text{ ms}$	$T_{OFF} = 500 \text{ ms}$	$T_{OFF} = 1000 \text{ ms}$
Frecventa (f)	f = 1.33 Hz	f = 1 Hz	f = 0.67 Hz
Duty cycle (θ)	$\theta = 0.67$	$\theta = 0.5$	$\theta = 0.33$
Densitatea de curent de pic (i _p)	$i_p = 20 \text{ mA/cm}^2$	$i_p = 20 \text{ mA/cm}^2$	$i_p = 20 \text{ mA/cm}^2$

¹T_{ON} si T_{OFF} reprezintă durata in care pulsul este aplicat si oprit, respectiv



Figura 5.7. Micrografii SEM ale aliajelor de NiSn obținute la diferite densități de curent de pic: (a) NiSn-P3.1, (b) NiSn-P3.2, (c) NiSn-P3.3 și (d) NiSn-P3.4.

Având în vedere condițiile optime de depunere a materialul compozit in impulsuri, T_{ON} = 500 ms și T_{OFF} = 1000 ms, aliajele Ni-Sn și acoperirile compozite NiSn-rGO au fost preparate la mai multe valori ale densității de curent de pic, respectiv de 10, 15, 20 și 25 mA /cm². Morfologia depunerilor rezultate este ilustrată în Figurile 5.7 și 5.8, corespunzătoare micrografiilor SEM ale aliajelor Ni-Sn și respectiv ale acoperirilor compozite NiSn-rGO. Compoziția elementală a acoperirilor a fost determinată utilizând tehnica EDX. Valori de 65.83 \pm 2.11 Sn / 31.34 \pm 2.13 Ni și 65.65 \pm 1.34 Sn / 30.51 \pm 1.42 Ni, reprezentând rapoarte de procente de masa (wt.%) au fost determinate pentru aliajele Ni-Sn, respectiv pentru compozite.



Figura 5.8. Micrografii SEM ale compozitelor de NiSn-rGO obținute la diferite densități de curent de pic: (a) NiSn-rGO-P3.1, (b) NiSn-rGO-P3.2, (c) NiSn-rGO-P3.3 și (d) NiSn -rGO-P3.4.

Incorporarea cu succes a materialului pe bază de carbon în matricea metalică a fost confirmată prin analiza secțiunii transversale SEM, așa cum se poate vedea în Figura 5.12 și prin spectroscopie Raman, așa cum este ilustrat în Figura 5.13 care prezintă spectrele înregistrate ale oxidului de grafenă comercial. și ale compozitului NiSn-rGO-P3.3.



Figura 5.12. Micrografii SEM în secțiunea transversală colectate cu diferiți detectori, electroni secundari (SE) și electroni retro-dispersați (ESB) ale sistemelor: (a) NiSn-P3.3 și (b) NiSn-rGO-P3.3.

Din spectrele prezentate în Figura 5.13, raportul benzilor I_D / I_G in cazul materialului compozit NiSn-rGO a fost estimat la 1.34, care este mai mare decât cel al materialului carbonic GO (1.01). Creșterea raportului I_D / I_G sugerează formarea de noi domenii de atomi de carbon conjugați ca urmare a îndepărtării grupurilor care conțin oxigen, indicând faptul că s-ar fi putut introduce mai multe defecte în timpul procesului de reducere electrochimică a materialului carbonic. Mai mult, se observă o deplasare a benzii G în materialul compozit (1594 cm⁻¹) în comparație cu GO (1601 cm⁻¹), atribuită recuperării parțiale a rețelei de carbon sp² hexagonale, evidențiind reducerea electrochimică parțială a GO ce are loc in timpul procesului de electrodepunere [31, 47,48].



Figura 5.13. Spectrele Raman ale: oxidului de grafenă (sus) și al compozitului NiSn-rGO-P3.3 (jos).

Difractogramele de raze X înregistrate pentru acoperirile de aliaj NiSn-P3.3 și ale compozitului NiSn-rGO-P3.3 sunt prezentate în Figura 5.12.



Figura 5.12. Difractograme de raze X ale aliajului de NiSn-P3.3 și al compozitului NiSn-rGO-P3.3 pe substrat de cupru: (a) scală liniară și (b) scală logaritmică.

Difractogramele de raze X sugerează formarea fazei metastabile NiSn ca urmare a procesului de electrodepunere în ambele cazuri [50]. Ecuația lui Scherrer a fost utilizată pentru a determina dimensiunea cristalitelor. S-a observat o scădere a dimensiunii cristalitelor odată cu adaosul de oxid de grafenă in electrolit. Astfel, pentru aliajul Ni-Sn au fost determinate dimensiuni ale cristalitelor de circa 18.6 nm, in timp ce, in cazul compozitului de tip NiSn-rGO, valoarea s-a diminuat către aproximativ 12.1 nm. Acest comportament este în concordanță si cu rezultatele obținute din spectrele Raman. Prezența materialului carbonic poate crește

numărul centrelor de nucleație și poate întârzia creșterea cristalitelor prin împiedicarea difuziei ionilor către centrele de nucleație existente [51].

Aliajul de nichel-staniu (NiSn-P3.3) și compozitul (NiSn-rGO-P3.3) au fost examinate și prin microscopie cu forță atomică (AFM) operand în modul contact. Figura 5.18 prezintă semnalul de topografie dobândit în modul contact pe o suprafață de $3 \times 3 \mu m^2$ pentru aliajul Ni-Sn și compozitul NiSn-rGO. Rugozitatea suprafeței crește odată cu adăugarea oxidului de grafenă , în acord cu constatările raportate în [31]. În plus, topografia, forța laterală și semnalele de curent au fost achiziționate simultan în modul contact pe o zonă de $3 \times 3 \mu m^2$, așa cum este ilustrat în Figura 5.18. Cu microscopia de forță atomică conducătoare (C-AFM), folosind un vârf conductor electric, a fost posibilă maparea modificărilor conductivității suprafeței. Scăderea conductivității electrice observata in cazul materialului compozit ar putea fi atribuită unei îndepărtări imperfecte a grupurilor de oxigen din foile GO.



Figura 5.18. Imaginile AFM 2D $3 \times 3 \mu m^2$ ale: (a) aliajului NiSn-P3.3 și (b) compozitului NiSn-rGO-P3.3.



Figura 5.19. Curbele de polarizare în coordonate semilogaritmice în 0.5 M NaCl pentru diferite perioade de imersie $(25 \circ C, 5 \text{ mV s}^{-1})$.

Pentru evaluarea rezistenței la coroziune a aliajului NiSn-P3.3 și a compozitului NiSnrGO-P3.3 au fost înregistrate curbele de polarizare in regim potențiodinamic (ilustrate in Figura 5.19) și spectrele de impedanță electrochimică (EIS) în 0.5 M NaCl la diferite perioade de imersie, până la 336 h, la temperatura camerei. Analiza înregistrărilor a arătat ca materialul compozit poate furniza o performanță la coroziune ușor superioara celei prezentate de aliajul pur Ni-Sn.

După 336 h de imersie în 0.5 M NaCl, morfologia probei a fost analizată prin microscopie SEM, așa cum este ilustrat în Figura 5.21. Este evidențiată prezența unui film subțire in cazul ambelor probe, prezentând o morfologie asemănătoare nano-petalei, care poate fi atribuită formării unui strat de oxi-hidroxid de nichel. O morfologie similară a fost raportată în [54] pentru nanostructuri de Ni(OH)₂ formate in urma proceselor de coroziune ale nano-spumelor de Ni.



Figura 5.21. Micrografii SEM ale (a) aliajului de NiSn-P3.3 și ale (b) compozitului NiSn-rGO-P3.3 după 336 h de imersie în 0.5 M NaCI.

Proprietățile mecanice ale probelor au fost investigate în secțiune transversală. Incorporarea materialului pe bază de carbon în matricea metalică nu influențează proprietățile mecanice ale aliajelor. S-a constatat că duritatea este de 8.21 ± 0.32 și 8.89 ± 0.68 GPa pentru materialul compozit și respectiv pentru aliajul de Ni-Sn. [55-57].

Capitolul VI: Electrodepunerea aliajelor ternare Sn-Cu-Ni din lichide ionice

pe bază de amestecuri eutectice

Acest capitol prezintă o serie de rezultate experimentale referitoare la electrodepunerea aliajelor ternare Sn-Cu-Ni din lichide ionice pe bază de amestecuri eutectice (DES), respectiv din amestecuri eutectice de tip clorură de colină – etilenglicol (raport molar 1:2) și clorură de colină - acid malonic (1:1 raport molar), denumite ILEG si respectiv ILM. Înaintea investigării procesului de electrodepunere, procesele electrochimice care au loc in aceste tipuri de electroliți au fost analizate prin voltametrie ciclică (CV) utilizând un electrod de lucru de carbon vitros (notat GC). In acest sens, au fost utilizați atât electroliți care au in componentă compușii metalici individuali (SnCl₂, CuCl₂, NiCl₂) dizolvați in DES cat si amestecuri ternare conținând SnCl₂ + CuCl₂ + NiCl₂ la o temperatura de 60 °C. Voltamogramele ciclice au fost înregistrate pentru diferite valori ale vitezei de baleiere ale potențialului, ca si pentru diferite concentrații ale ionilor metalici în electrolit.

Pentru a analiza caracteristicile aliajelor ternare Sn-Cu-Ni obținute electrochimic aplicând curentul continuu și utilizând cele două tipuri de amestecuri eutectice, au fost impuse diferite condiții de operare, cu urmărirea aspectului, morfologiei și compoziției.

Într-un prim set de experimente, electrodepunerea aliajului Sn-Cu-Ni pe substraturi de Cu a fost realizată utilizând electroliți având aceleași concentrații ale compușilor metalici (500 mM SnCl₂ · 2H₂O + 1.13 mM NiCl₂ · 6H₂O + 3.02 mM CuCl₂ · 2H₂O) dizolvați fie în solvent ILM, fie in ILEG (vezi Tabelul 6.1). Au fost aplicate diferite valori ale densității de curent, respectiv de 5.33, 8, 10.67 și 13.33 mA cm⁻².

Denumire sistem	Solvent	Concentrația sărurilor metalice, mmol dm ⁻³
ILM-1	Clorura de colina-acid malonic, 1:1 (raport molar) (ILM)	$\begin{array}{c} 500 \text{ mM } SnCl_2 \cdot 2 H_2O + \\ 1.13 \text{ mM } NiCl_2 \cdot 6 H_2O + \\ 3.02 \text{ mM } CuCl_2 \cdot 2 H_2O \end{array}$
ILEG-1		500 mM SnCl ₂ · 2 H ₂ O + 1.13 mM NiCl ₂ · 6 H ₂ O + 3.02 mM CuCl ₂ · 2 H ₂ O
ILEG-2	Clorura de colina-etilen glicol, 1:2	500 mM SnCl ₂ \cdot 2 H ₂ O + 0.25 mM NiCl ₂ \cdot 6 H ₂ O + 0.685 mM CuCl ₂ \cdot 2 H ₂ O
şILEG-3 (raport molar) (ILEG)		

Tabelul 6.1. Compoziția lichidelor ionice pe bază de clorură de colină utilizate pentru electrodepunerea aliajului Sn-Cu-Ni.



Figura 6.9. Micrografii SEM ale aliajului Sn-Cu-Ni depus electrochimic din ILM-1 (500 mM SnCl₂ · $2H_2O + 1.13 \text{ mM NiCl}_2 \cdot 6H_2O + 3.02 \text{ mM CuCl}_2 \cdot 2H_2O \hat{in} \text{ ILM})$ la: (a) 5.33; (b) 8; (c) 10.67 și (d) 13.33 mA cm⁻² (60 °C, 30 min.).



Figura 6.10. Micrografii SEM ale aliajului Sn-Cu-Ni depus electrochimic din ILEG-1 (500 mM SnCl₂ \cdot 2H₂O + 1.13 mM NiCl₂ \cdot 6H₂O + 3.02 mM CuCl₂ \cdot 2H₂O în ILEG) la: (a) 5.33; (b) 8; (c) 10.67 și (d) 13.ş33 mA cm⁻² (60 °C, 30 min.).



Figura 6.13. Micrografii SEM ale electrodepunerii în curent continuu pentru aliaje Sn-Ni-Cu din ILEG-3 (500 mM SnCl₂ · 2H₂O + 0.055 mM NiCl₂ · 6 H₂O + 0.345 mM CuCl₂ · 2 H₂O) la: (a) 5.33 mA / cm²; (b) 8 mA / cm²; (c) 10.67 mA / cm² şi (d) 13.33 mA / cm².

Utilizarea sistemelor de electroliți pe baza eutecticului clorură de colină-acid malonic a condus la formarea unor acoperiri cu aderență necorespunzătoare, pentru aproape întreaga gamă de densități de curent aplicate. În schimb, straturile electrodepuse de aliaj sunt aderente, uniforme și lucioase in cazul utilizării eutecticului clorură de colină-etilenglicol drept solvent, pentru densități de curent de maxim 8 mA cm⁻². Creșterea densității de curent la valori de 10.67 și 13.33 mA cm⁻² conduce la obținerea unor depozite dendritice. Figurile 6.9 si 6.10 prezinta

exemple ale micrografiilor SEM înregistrate pentru cele doua sisteme de lichide ionice investigate.

Deoarece calitatea acoperirilor electrochimice de aliaj ternar Sn-Cu-Ni preparate utilizând electrolitul pe bază de ILEG au prezentat caracteristici adecvate din punct de vedere al aspectului, aderenței și omogenității, s-au efectuat experimente suplimentare din acest tip de amestec eutectic.

Al doilea obiectiv al acestei investigații este realizarea acoperirilor ternare din aliaj Sn-Cu-Ni cu o compoziție apropiată de cea a aliajelor de lipit de tip Sn-0.7Cu-0.05Ni care are o temperatură de topire a eutecticului sau din apropierea eutecticului de aproximativ 227 °C [13,14,78, 79], adecvată pentru aplicațiile din industria electronică. Au fost testate diferite formulări de electroliți care conțin diferite concentrații de compuși ai Ni și Cu în amestecul eutectic de clorură de colină-etilenglicol. În plus, o atenție deosebită a fost acordată conținutului de Ni din aliajul de lipit datorită concentrației sale foarte scăzute recomandate. Conform analizei EDX, un raport molar [Ni² +] / [Cu² +] de 0.16 produce un aliaj Sn-Cu-Ni conținând 99.29% Sn, 0.65% Cu și 0.06% Ni in procente de masa la o densitate optimă de curent de 8 mA cm⁻², destul de aproape de compoziția aliajului de lipit de uz industrial Sn-0.7Cu-0.05Ni. Figura 6.13 ilustrează micrografiile SEM ale acoperirii din aliaj Sn-Cu-Ni electrodepuse la diferite densități de curent.

Analiza prin difracție de raze X a fost utilizata pentru a obține informații despre fazele prezente în depunerile de aliaj ternar Sn-Cu-Ni. Pe lângă picurile corespunzătoare substratului de cupru (Card nr. 00-004-0836) si cele ale staniului tetragonal (Card nr. 00-004-0673), au fost identificate picuri corespunzătoare speciilor intermetalice de Cu₆Sn₅ monoclinic (Card nr.: 01-076-2703) și CuNi₂Sn cubic (ICSD # 103068) [67,80,81]. Comparativ cu difractograma de raze X corespunzătoare staniului, s-a observat o orientare preferențială la planul (200), pentru maximul localizat la $2\theta = 30.43$ ° pentru aliaj.

Analiza TGA a fost efectuată pentru a determina temperatura de topire al aliajului ternar Sn-Cu-Ni depus electrochimic. Un punct de topire de 229 °C a fost observat, așa cum se ilustrează în Figura 6.17. Valoarea temperaturii de topire obținute este destul de aproape de valorile raportate în literatura, ce se găsesc in intervalul 226-232.2 °C [82,83].



Figura 6.17. Analiza TGA pentru aliajul Sn-Cu-Ni electrodepozitat din sistemul ILEG-3 (500 mM $SnCl_2 \cdot 2H_2O + 0.055 \text{ mM Ni}Cl_2 \cdot 6H_2O + 0.345 \text{ mM Cu}Cl_2 \cdot 2H_2O \hat{n}$ ILEG) la 60 °C timp de 30 min, 8 mA cm⁻² (substrat Ti).

În ceea ce privește protecția împotriva coroziunii comportamentul electrochimic al acoperirilor din aliaj Sn-Ni-Cu a fost evaluat prin analiza curbelor de polarizare în regim potențodinamic și a spectrelor de impedanță electrochimică (EIS) înregistrate în soluție apoasă de NaCl 0.5 M la temperatura camerei (Figura 6.18). Figura 6.18 (a) prezinta un exemplu al

curbelor de polarizare in coordonate semilogaritmice corespunzător acoperirii aliajului Sn-Cu-Ni depus electrochimic (99.29% Sn, 0.65% Cu și 0.06% Ni procente de masa)

Densitatea curentului de coroziune, i_{corr} și potențialul de coroziune, E_{corr} , au fost determinate din extrapolarea Tafel a ramurilor catodice și anodice ale curbei de polarizare. E_{corr} a fost determinat fiind -0.627 V *vs*. Ag / AgCl, în timp ce valoarea i_{corr} a fost de 6.8 μ Acm⁻². Se poate aprecia că depozitele din aliaj ternar Sn-Cu-Ni prezintă o performanță mai bună la coroziune comparativ cu aliajele Sn-Ni din electroliți pe bază de ILEG, deoarece curentul de coroziune este cu cel puțin un ordin de mărime mai mic [46,72]. Suplimentar, valoarea determinată a curentului de coroziune este ceva mai mică comparativ cu cea raportată in [84], de 8.98 μ Acm⁻², ș pentru aliajul de lipit de tip Sn-0.7Cu-0.05Ni obținut metalurgic.



Figura 6.18. Comportarea la coroziune a acoperirii din aliaj Sn-Cu-Ni în 0.5 M NaCl: (a) curba de polarizare în coordonate semilogaritmice (25 °C, 3 mV s⁻¹); (b) Diagramele Bode și (c) Nyquist la potențial in circuit deschis (liniile pline reprezintă fitarea punctelor experimentale folosind circuitul echivalent prezentat în (d).

Spectrele de impedanță electrochimică ale acoperirii din aliaj Sn-Cu-Ni înregistrate la potențialul in circuit deschis (OCP) în 0.5 M NaCI sunt ilustrate în Figura 6.18 (b) și (c) sub forma de diagrame Bode și Nyquist. Diagrama Nyquist evidențiază prezenta unui semicerc în intervalul de frecvențe relativ ridicate iar diametrul său este asociat cu rezistența la polarizare care poate fi corelată cu viteza de coroziune. Din diagrama Bode, valoarea unghiului de fază maxim la aproximativ -60° sugerează prezența unor produși cu caracteristici mai scăzute de izolator electric. Circuitul echivalent (EC) utilizat pentru a descrie comportamentul la coroziune al depunerilor de aliaj Sn-Cu-Ni în soluția de NaCl este prezentat în Figura 6.18 (d). Aceasta

constă într-o rezistență ohmică a soluției (Rs) în serie cu un circuit paralel complex. În acest circuit paralel, un condensator asociat stratului dublu electric (Cdl) este în paralel cu un rezistența de transfer de sarcină (RCT) în serie cu un al doilea circuit care include capacitatea filmului (CF) în paralel cu rezistenta filmului (RF). Pentru fitarea datelor experimentale, au fost utilizate elementele de fază constantă (CPE) în locul capacităților pure [85,86, 87]. Valorile parametrilor circuitului s-au obținut prin fitarea datelor experimentale utilizând software-ul Zview si circuitul electric echivalent propus.

Capitolul VII: Comportarea la coroziune a aliajului Sn-Cu-Ni obținut din lichide ionice pe bază de amestecuri eutectice

În capitolul anterior a fost optimizat conținutul sărurilor metalice in solventul eutectic ILEG pentru a obține acoperiri din aliaj Sn-Cu-Ni cu o compoziție apropiată de cea raportată industrial pentru aliajul ternar folosit in industria electronică: Sn-0.7Cu-0.05Ni. În acest capitol sunt prezentate investigații experimentale realizate în același electrolit, dar schimbând condițiile de electrodepunere galvanostatice, prin utilizarea fie a curentului continuu, fie a curentului in impulsuri la diferite frecvențe aplicate (vezi Tabelul 7.2).

	SnCuNi-DC	SnCuNi-P1	SnCuNi-P2	SnCuNi- P3	SnCuNi- P4
Durata ON- si OFF- a pulsului	-	$T_{ON}=10 \text{ ms}$ $T_{OFF}=50 \text{ ms}$	$T_{ON}=100 \text{ ms}$ $T_{OFF}=500 \text{ ms}$	$\begin{array}{l} T_{ON} = 1 \ s \\ T_{OFF} = 5 s \end{array}$	$\begin{array}{l} T_{ON} = 10 \ s \\ T_{OFF} = 50 \ s \end{array}$
Frecventa (Hz)	-	f = 16.67	f = 1.67	f = 0.167	f = 0.0167
Duty cycle (%)	-	$\theta = 16.7$	$\theta = 16.7$	$\theta = 16.7$	$\theta = 16.7$
Densitatea de curent (mA/cm ²)	<i>i</i> = 8	$i_{av} = 8$	$i_{av} = 8$	$i_{av} = 8$	$i_{av} = 8$

Tabelul 7.2. Parametrii folosiți pentru electrodepunerea aliajelor Sn-Ni-Cu din electrolitul ILEG

Figura 7.2 prezintă morfologia acoperirilor de Sn-Cu-Ni electrodepuse pe substraturi de cupru din ILEG conținând 500 mM SnCl₂, 0.055 mM NiCl₂ și 0.345 mM CuCl₂. În condiții de depunere aplicând curentul continuu cu o densitate de curent optima de 8 mA / cm², sunt observate grăunți neregulați mari în micrografiile SEM (Figura 7.2a). Se poate observa din Figurile 7.2b-e, îmbunătățirea compactității depozitului odată cu scăderea frecvenței aplicate. De asemenea, se observă și o reducere a dimensiunii grăunților. Analizând imaginile SEM (atât pe suprafața, cât și in secțiune transversală) s-a constatat că dimensiunea grăunților in aliajul Sn-Cu-Ni electrodepus in curent continuu este mai mare (valori de 16.7 ± 4.1 µm) decât cea evidențiată în cazul depozitelor de aliaj ternar obținute prin electrodepunere in impulsuri (7.4 ± 2.4, 4.3 ± 1.7, 3.1 ± 1.2 și 1.4 ± 0.5 µm pentru SnCuNi-P1, SnCuNi-P2, SnCuNi-P3 și respectiv SnCuNi-P4). Efectul condițiilor de electrodepunere DC și PC asupra compoziției chimice și a punctului de topire al aliajelor Sn-Cu-Ni a fost studiat prin analize elementale EDX și DSC pe probe de aliaj depuse sub forma de pulbere metalică. S-a observat clar că atât conținutul de cupru, cât și de nichel din aliajele Sn-Cu-Ni cresc atunci când se utilizează electrodepunerea in curent in impulsuri.



Figura 7.2. Micrografii SEM ale aliajelor de Sn-Cu-Ni: (a) SnCuNi-DC; (b) SnCuNi-P1; (c) SnCuNi-P2; (d) SnCuNi-P3 și (e) SnCuNi-P4.



Figura 7.7. Analiza calorimetrică de scanare diferențială (DSC) a aliajelor de Sn-Ni-Cu obținute electrochimic utilizând curentul continuu (SnNiCu-DC) și curentul in impulsuri: SnCuNi-P1, SnCuNi-P2, SnCuNi-P3 și SnCuNi-P4.

Figura 7.7 prezintă analiza DSC. Datele arăta că modificările observate în compoziția aliajului influențează temperatura de topire a acestuia. Doar un singur pic endotermic poate fi observat în Figura 7.7 pentru curbele DSC ale fiecărei compoziții de aliaj. Este de remarcat că utilizarea curentului in impulsuri favorizează scăderea temperaturii de topire.

Au fost continuate investigațiile mai detaliate numai pentru probele SnCuNi-DC și SnCuNi-P2. A fost selectat sistemul SnCuNi-P2, ca reprezentant pentru electrodepunerea în curent pulsat, deoarece morfologia sa este foarte diferită fata de cea obținută in curent continuu și cea a probei SnCuNi-P1. Temperatura de topire a SnCuNi-P2 este mai mică comparativ cu cea a probei depuse in curent continuu, iar randamentul de curent un a fost foarte mic, așa cum a fost observat in cazul sistemelor SnCuNi-P3 și SnCuNi-P4, sintetizate la o frecvență de impuls foarte mică.

Figura 7.13 prezintă analiza comportării la coroziune a probelor SnCuNi-DC și SnCuNi-P2 utilizând două tehnici electrochimice: polarizarea potențiodinamică și spectroscopia de impedanță EIS (diagrame Nyquist). Potențialul de coroziune și curentul de coroziune au fost determinate grafic din curbele de polarizare la intersectarea liniilor anodice și catodice Tafel. Valorile potențialelor de coroziune obținute pentru ambele probe au fost destul de apropiate, in jur de -0.62 V vs. Ag / AgCl, însă curentul de coroziune a fost mai mic pentru proba depusa in condiții PC ($2.6 \,\mu$ A / cm²) fată de cel corespunzător probei electrodepuse in condiții DC ($6.8 \,\mu$ A / cm²). Ramurile de polarizare catodice pentru ambele probe reprezintă reducerea electrochimică obișnuită a moleculelor de oxigen dizolvate într-o soluție apoasă, conducând la creșterea pH-ului datorită formării anionilor OH⁻ [26].



Figura 7.13. Investigații de coroziune ale sistemelor SnCuNi-DC și SnCuNi-P2: (a) curbe de polarizare in regim potențiodinamic și (b) spectre de impedanță electrochimică (diagrama Nyquist).

Figura 7.13-b prezintă diagramele Nyquist. Diametrul semicercului reprezintă rezistența la polarizare Rp, parametru care este invers proporțional cu curentul de coroziune. Este clar că diametrul mai mare al curbei pentru proba preparată utilizând curentul in impulsuri înseamnă un curent de coroziune mai mic fata de cel pentru proba preparată în curent continuu, confirmând datele din curbele de polarizare. De asemenea, lipsa oricărei linii drepte suplimentare care urmează semicercului demonstrează că filmele pasive formate nu sunt stabile.

Figurile 7.14 și 7.15 prezintă imaginile de microscopie optică și mapările densității de curent de coroziune obținute prin utilizarea tehnicii de scanare a electrodului vibrant (SVET) a probelor reprezentative: SnCuNi-DC și SnCuNi-P2. Probele au fost imersate în soluția de 0.1 M NaCl timp de o săptămână iar mapările au fost înregistrate la fiecare 24 de ore (în fiecare zi). SVET oferă informații despre procesele de coroziune localizate. Investigațiile au arătat prezența

proceselor de coroziune anodice și catodice (valorile pozitive și negative sunt reprezentate cu roșu și respectiv albastru). Activitatea anodică este asociată cu dizolvarea grăunților metalici, ce conțin în principal staniu. Curentul catodic se datorează reacției de reducere electrochimică a oxigenului dizolvat în soluția apoasă neutră [28]. Produsele de coroziune constau în principal in specii de oxid si hidroxid de staniu. Se observă o diferență notabilă între probe.



Figura 7.14. Măsuratori SVET pe proba preparată electrochimic în curent continuu (SnCuNi-DC) imersată timp de o săptămână în soluție de NaCl 0.1 M: (a) imagine optică înainte de analiza SVET și (b) maparea densității de curent.



Figura 7.14. Măsuratori SVET pe proba preparată electrochimic în curent pulsant (SnCuNi-PC) imersata timp de o săptămână în soluție de NaCl 0.1 M: (a) imagine optică înainte de analiza SVET și (b) maparea densității de curent.

Din experimentele SVET după 1 săptămâna de imersie (Figurile 7.14 și 7.15), putem observa că ambele probe, indiferent de forma curentului utilizat în procesul de electrodepunere, arata o scădere a densității de curent anodic determinată din mapările SVET, indicând o posibila formare a unui film pasiv pe suprafața probelor. Acest lucru este confirmat de analiza SEM și EDX a depunerilor după o săptămână de imersie în NaCl 0.1 M, așa cum se arată în Figura 7.16. Produsele de coroziune au fost investigate prin spectroscopie Raman după ce probele au fost imersate timp de o săptămână in 0.1 M NaCl. Analizând spectrele Raman și luând în considerare datele din literatură, picurile localizate la 184, 227 și 264 cm⁻¹ sunt atribuite complexului oxi-hidroxiclorură de staniu Sn^{II}₃O₂(OH)_{2-x}Cl_x (0 <x <1) în timp ce picul de la 131 cm⁻¹ poate fi atribuit unei faze de oxid de tranziție SnO_x (1 <x <2) [30-32]. Cu toate acestea, in spectrul Raman al probei SnCuNi-P2, un pic larg suplimentar este detectat într-un interval de la 470-680 cm⁻¹ care ar putea fi atribuit formării compusului amorf Sn^{IV}O₂ [31].

Pe baza rezultatelor obținute, a fost propus următorul mecanism pentru formarea produșilor de coroziune, așa cum este ilustrat în Figura 7.23, luând în considerare condițiile de electrodepunere, in special forma curentului aplicat, DC, respectiv PC. Staniul, care reprezintă constituentul principal al aliajului ternar de lipit, va acționa ca anod în cuplajul galvanic dintre staniu si cupru, având un potențial de coroziune mai mic decât cel al substratului Cu, care acționează drept catod. Reacțiile de pe anod sunt complexe. Ionii de staniu se vor dizolva iar in soluție, in vecinătatea suprafeței probei, vor reacționa cu ionii de hidroxid generați din reacția de reducere a oxigenului ce are loc la catod, conducând la formarea speciilor de hidroxid de staniu. Prezența ionilor de clorură în soluție transformă speciile de hidroxid în compusul Sn₃O₂(OH) _{2-x}Cl_x care se transformă în oxizi de staniu cu stoichiometrie variabilă. [31-33]. Aceștia, la rândul lor, se transformă in compusul mai stabil S^{nIV}O₂ observat ca produs final de coroziune doar pe proba preparată utilizând curentul in impulsuri.



Figura 7.16. Micrografii SEM pentru probele : (a) SnCuNi-DC și (b) SnNiCu-P2 după o săptămână de imersie în soluție de 0.1 M NaCl.



Figura 7.23. Schematică a mecanismului de coroziune propus pentru sistemele SnCuNi-DC și SnCuNi-P2 în NaCl.

Capitolul VIII: Electrodepunerea aliajului de Sn-Cu-Ni pe circuite imprimate (PCB) din lichide ionice pe bază de amestecuri eutectice in instalație pilot și reflux industrial

În acest capitol se prezintă instalația pilot utilizată pentru depunerea electrochimică a aliajului Sn-Cu-Ni din lichide ionice pe bază de amestecuri eutectice, respectiv a eutecticului clorură de colină: etilenglicol utilizând curentul continuu (DC) și curentul in impulsuri (PC).

Electrodepunerea aliajelor Sn-Cu-Ni a fost realizata pe o instalație pilot existentă, al cărei flux tehnologic este ilustrat în Figura 8.3. Instalația pilot include o serie de cuve de mică capacitate, corespunzătoare etapelor principale ale fluxului tehnologic, respectiv: (i) pregătire de suprafață, (ii) spălare apă, (iii) micro-atac chimic, (iv) spălare apă, (v) spălare etanol, (vi) uscare, (vii) etapa de electrodepunere aliaj Sn-Cu-Ni, (viii) spălare lichid ionic si (ix) spălare finală apă.



Figura 8.3. Fluxul tehnologic al procesului de electrodepunere a aliajelor Sn-Cu-Ni utilizând lichide ionice pe bază de amestecuri eutectice din instalația pilot

În ceea ce privește procesul de electrodepunere, compoziția electrolitului si parametrii de depunere au fost stabiliți anterior din investigația efectuată la scara de laborator (500 mM $SnCl_2 \cdot 2H_2O + 0.345 \text{ mM } CuCl_2 \cdot 2H_2O + 0.055 \text{ mM } NiCl_2 \cdot 6H_2O$ si depunerea in curent continuu la 8 mA/cm² iar in curent pulsant la *f*=1.67 Hz).

Pentru a testa potențialul lichidelor ionice pe bază de amestecuri eutectice ca alternative la procesele periculoase și costisitoare aplicate pentru fabricarea plăcilor de circuite imprimate (PCBs), aliajele Sn-Cu-Ni au fost depuse electrochimic pe PCB-uri din baia de prototip pentru a acționa ca strat de acoperire rezistent la coroziune si ca aliaj de lipire. Plăcile cu circuite imprimate (PCB) testate sunt ilustrate în Figura 8.7.



Figura 8.7. Placă de circuite imprimate (PCB) înainte și după electrodepunerea aliajului Sn-Cu-Ni in instalația pilot.

PCB-urile au fost acoperite electrochimic cu aliaj Sn-Cu-Ni utilizând curentul continuu si curentul in impulsuri. Fiecare PCB are pad-uri cu dimensiuni diferite. Micrografiile SEM ale suprafeței pad-ului 'U2' (pad de suprafață: 1,14 x 1,8 mm2) sunt raportate în Figurile 8.8 și 8.9.

Nu s-a observat nicio variație a morfologiei aliajelor intre diferitele pad-uri existente pe PCB. Când aliajul este depus in curent continuu (DC), mai multe dendrite sunt detectate la marginea pad-urilor cauzate de o creștere a densității curentului la margini în comparație cu centrul pad-ului [14]. Utilizarea curentului in impulsuri minimizează formarea dendritelor.







Figura 8.8. Aliaj de Sn-Cu-Ni electrodepus pe un pad pe PCB din baia de prototipare la 8 mA / cm² (a) și (b) micrografie SEM la măriri diferite (c) maparea calitativă EDX in care elementul Sn este reprezentat în roșu și cupru în galben și (d), (f) sunt mapările cantitative EDX pentru Cu și respectiv Sn în procente atomice.



Figura 8.8. Aliaj de Sn-Cu-Ni electrodepus pe un pad pe PCB din baia de prototipare in curent in impulsuri (T_{on} = 100 ms, T_{off} = 500 ms, f=1.67 Hz) la 8 mA/cm² (a) și (b) micrografie SEM la măriri diferite (c) maparea calitativă EDX in care elementul Sn este reprezentat în roșu și cupru în galben și (d), (f) sunt mapările cantitative EDX pentru Cu și respectiv Sn în procente atomice.



Figura 8.11. Aspectul PCB-urilor (U2-pad stânga) acoperite cu aliaj Sn-Cu-Ni sub curent continuu și curent pulsat după testul de pulverizare cu sare.

Plăcile de circuite imprimate acoperite cu aliaj de Sn-Cu-Ni realizate folosind instalația pilot sub modul curent continuu (SnCuNi-DC) și curent pulsant (SnCuNi-PC) au fost expuse la condiții agresive in camera de ceață salină pentru a simula un atac coroziv timp de 96 de ore. Probele au fost investigate la fiecare 24 de ore cu ajutorul unui microscop optic și rezultatele sunt prezentate în Figura 8.11.



Figura 8.4. Mapare EDX a aliajului SnCuNi-DC electrodepus pe un pad pe PCB in baia de prototipare operand în modul DC la 8 mA/cm² după 96 ore de expunere la testul de ceață salină



Figura 8.4. Mapare EDX a aliajului SnCuNi-PC electrodepus pe un pad pe PCB in baia de prototipare operand în modul PC(Ton= 100 ms, Toff = 500 ms, f=1.67 Hz) la 8 mA/cm² după 96 ore de expunere la testul de ceață salină

Este evident că probele acoperite electrochimic cu Sn-Cu-Ni în condiții de curent continuu prezintă semne ridicate de atac de coroziune, chiar și după 24 de ore de expunere. Pe de alta parte, pe PCB-urile acoperite utilizând curentul în impulsuri (SnCuNi-PC) atacul de coroziune este observat mai târziu, după 48 de ore. Mai mult, chiar și după 96 de ore acoperirea a prezentat o bună rezistență la coroziune.

Micrografii SEM-EDX a probelor după 96 ore de expunere la mediul salin sunt prezentate în Figurile 8.4 și respectiv 8.17 pentru sistemele DC și respectiv PC. Pentru modul de electrodepunere in DC, o parte din grăunți au fost corodați de mediile agresive; cu toate acestea, substratul de cupru pare neschimbat. În cazul PCB-urilor acoperite cu aliaj Sn-Cu-Ni obținut în modul de depunere cu curent in impulsuri, procesul de coroziune implică formarea unui film pasiv care acoperă parțial suprafața probei, așa cum se prezintă în Figura 8.17.

Efectul refluxului asupra proprietăților aliajului Sn-Cu-Ni obținut prin electrodepunere din lichide ionice pe bază de amestecuri eutectice

După ce PCB-urile sunt proiectate și acoperite cu finisajul adecvat, acestea sunt trimise către o companie producătoare unde componentele electronice sunt montate pe suprafața lor pentru a-și îndeplini funcția. MIBATRON S.R.L. (https://www.mibatron.ro/) este o companie românească cu experiență în asamblarea PCB-urilor de peste 25 de ani în industrie. Este specializată în asamblarea automată a PCB-urilor atât pentru componentele de suprafață, cât și pentru tehnologia prin găuri. Pentru a determina modul în care procesul de reflux va afecta acoperirile din aliaj Sn-Cu-Ni, foliile de cupru (s = 7,5 cm²) acoperite cu aliajul ternar sub curent continuu (SnCuNi-DC) și curent pulsat (SnCuNi-PC) au fost expuse procesului de reflux în cuptorul industrial la compania MIBATRON SRL. Temperatura în cuptor crește treptat de la 160 ° C la 260 ° C timp de ~ 7 min. După reflux, grăunții sunt parțial topiți. Expunerea la procesul de reflux induce o schimbare a compoziției aliajului așa cum se poate vedea din analiza cantitativă EDX (a se vedea figurile 8.23 și 8.24), unde se observă cum grăunții devin mai bogați în cupru. Acest fenomen este un rezultat al difuziei cuprului din substrat în grăunți.



Figura 8.23. Aliaj SnCuNi-DC pe substrat de cupru după reflux în cuptorul industrial: (a) micrografie SEM; (b) maparare calitativă EDX, (c) și (d) mapare cantitative EDX care reprezintă distribuția cuprului și staniului în procente atomice.





(c) Figura 8.24. Aliaj SnCuNi-PC pe substrat de cupru după reflux în cuptorul industrial: (a) micrografie SEM; (b) maparare calitativă EDX, (c) și (d) mapare cantitative EDX care reprezintă distribuția cuprului și staniului în procente atomice.

(d)

In analiza prin difracție de raze X, modificările compoziționale observate in EDX sunt evidențiate prin formarea intermetalicului Cu6Sn5 (Nr. Card: 01-076-2703), într-o cantitate mai abundență. Exceptând acest fenomen, difractograma de raze X este similară cu cea corespunzătoare depunerii înainte de reflux identificând-se: staniu, (Card nr. 00-004-0673), cupru (Card nr. 00-004-0836), precum și CuNi₂Sn (Card nr.: 30592).

Proprietățile anticorozive ale probelor preparate în modul DC și PC după reflux în cuptorul industrial au fost investigate prin voltametrie liniară (LSV) și spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) în 0.5 M NaCl la temperatura camerei. Înainte de reflux, SnCuNi-PC a prezentat proprietăți anticorozive mai bune comparativ cu sistemul SnCuNi-DC. Cu toate acestea, după reflux, proprietățile anticorozive ale sistemelor s-au schimbat, iar sistemul SnCuNi-DC prezintă o rezistență mai bună la coroziune.

Mai mult, sistemele SnCuNi-DC și SnCuNi-PC după reflux au fost imersate în NaCl 0.1 M în decurs de o săptămână.

Figurile 8.27 și 8.28 ilustrează micrografiile SEM ale ambelor aliaje după 24 ore pana la o săptămâna de imersie. Produsele de coroziune au fost observate pe suprafața aliajului SnCuNi-DC chiar și după 24 de ore de imersiune. De menționat faptul ca in cazul probei in PC un sunt observați produșii de coroziune după 24h. Acest fenomen confirmă din nou că procesul de reflux induce o schimbare a compoziției aliajului care afectează rezistența sa la coroziune, așa cum a fost observat si în experimentele LSV și EIS. Dacă se păstrează probele în soluție de NaCl 0.1 M timp de o săptămână, se observă formarea unui film pasiv pe ambele sisteme (vezi figurile 8.27 și 8.28).

SnCuNi-DC aliaj după reflux



x5.00k



24 h

72 h



Figura 8.27. Aliaje SnCuNi-DC după reflux în diferite momente ale imersiei în 0.1 M NaCl.



SnCuNi-PC aliaj după reflux



72 h



Figura 8.27. Aliaje SnCuNi-PC după reflux în diferite momente ale imersiei în 0.1 M NaCl.

Capitolul IX: Concluzii

Concluzii generale

Scopul tezei a fost de a investiga electrodepunerea aliajelor Ni-Sn și Sn-Cu-Ni și a compozitului de Ni-Sn cu oxid de grafenă redus folosind lichide ionice pe baza de amestecuri eutectice (DES) ca electroliți. DES-urile selectate au fost amestecuri binare de clorură de colină (ChCl) fie cu etilenglicol (denumit ILEG), fie cu acid malonic (denumit ILM). Au fost studiate mecanismele de nucleație și influența parametrilor de operare, în special al formei curentului: curentul continuu (DC) și curentul in impulsuri (PC), asupra proprietăților acestor acoperiri. O atenție deosebită a fost acordată caracteristicilor de protecție a filmelor împotriva care sunt cercetate la scală macro- și micro-. Deoarece depunerea aliajului Sn-Cu-Ni are aplicații în industria electronică fiind utilizat drept aliaj de lipire, electrodepunerea sa pe plăci de circuite imprimate (PCBs) și comportamentul în condiții de reflux industrial au fost, de asemenea, investigate.

Se pot menționa următoarele concluzii generale:

Au fost realizate depuneri electrochimice de aliaj Ni-Sn pe substrat metalic de Cu, utilizând ca electroliți lichide ionice pe bază de amestecuri eutectice, respectiv clorură de colină-etilenglicol (ILEG) în care s-au introdus de săruri de Ni şi Sn ca furnizori de cationi, sub formă de clorură, la o temperatura de lucru de 75 ± 5 ° C. Au fost aplícate si investigate diferite forme ale curentului aplicat, respectiv curentul continuu si curentul in impulsuri. <u>Este demn de menționat ca electrodepunerea acestui aliaj binar utilizând curentul in impulsuri este</u>

<u>raportata pentru prima dată în literatura de specialitate, in aceasta teza.</u> Experimentele de voltametrie ciclică utilizând electrodul de lucru din carbon sticlos au evidențiat în mod clar picurile catodice care pot fi atribuite depunerii separate a metalelor pure (Ni, Sn) sau co-depunerii aliajului NiSn. Pe baza investigațiilor efectuate utilizând tehnica cronoamperometrică (curbe curent-timp la valori constante ale potențialului aplicat) s-a constatat ca procesul de electrodepunere este controlat de difuzie, cu un mecanism de nucleație instantanee. Analizele morfologice si de compoziție, aplicând microscopia electronică de baleiaj (SEM) asociată cu analize EDX au arătat ca depozitele de aliaj Ni-Sn un suferă modificări semnificative in funcție de compoziția electrolitului și a formei de curent aplicate. Utilizarea curentului in impulsuri (PC) a determinat obținerea unor depozite care au prezentat dimensiuni mai mici ale cristalitelor și proprietăți mecanice îmbunătățite. Analiza prin difracție de raze X a evidențiat prezenta fazei metastabile NiSn (raport atomic 1: 1), iar experimentele de calorimetrie de scanare diferențiala au arătat ca are loc o transformare ireversibilă a NiSn (1:1) in fazele Ni₃Sn₂ și Ni₃Sn₄ stabile.

2. Oxidul de grafenă redus a fost încorporat cu succes în matricea metalică a aliajului Ni-Sn utilizând curentul in impulsuri (PC) iar a electrolit, sistemul ILEG. Din câte știm, <u>această cercetare este prima investigație care raportează electrodepunerea și caracterizarea acoperirilor compozite NiSn-rGO utilizând drept electroliți DES</u>. Voltamogramele ciclice au arătat că prezența GO în electrolit nu induce o schimbare semnificativă a picului catodic atribuit electrodepunerii aliajului Ni-Sn, dar curentul său este puțin mai mare. Tranzienții curent-timp înregistrați la potențial constant au sugerat un comportament tipic al depunerii care implică un proces de nucleație și creștere instantanee.

În ceea ce privește depunerea utilizând curentul in impulsuri (PC) pe substrat metalic de Cu, proprietățile compozitului au fost evidențiate prin spectroscopie Raman, microscopie SEM, inclusiv o secțiune transversală SEM, difracție de raze X și microscopie de forța atomică (AFM). S-a observat că o creștere a duratei ToFF a determinat o mai bună încorporare a materialului pe bază de carbon in matricea metalica, deoarece in aceste condiții este favorizata deplasarea foilor de grafen către catod. Acoperirile de compozite NiSn-rGO posedă o aderență adecvată la substratul metalic, induc o modificare in morfologia suprafeței, o scădere a dimensiunii cristalitului și conferă o rugozitate mai mare. Carbonul determinat de analiza EDX provine nu numai din foile rGO, ci și din solventul ILEG.

Pe baza curbelor de polarizare potențiodinamică și a spectrelor de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) înregistrate la imersia continua timp de 336 h intr.-o soluție aerata de 0.5 M NaCl, a fost evidențiată o îmbunătățire a caracteristicilor anticorozive ale filmului compozit comparativ cu aliajul Ni-Sn. Dupã primele ore de imersie, E_{corr} s-a deplasat către valori mai pozitive, I_{corr} a scăzut cu mai mult de un ordin de mărime și s-a observat un diametru mai mare al semicercului din diagrama Nyquist. Cu toate acestea, după perioade mai lungi de imersie, de 168 și 336 h de expunere, performanțele compozitului au fost similare cu cele ale acoperirii din aliaj de Ni-Sn; acest fenomen s-ar putea datora activării unor defecte prezente pe suprafața NiSn-rGO (care nu este vizibilă inițial). Distribuția neuniformă a rGO în matricea aliajului nu este exclusă, permițând astfel difuzia ionilor Cl-agresivi în strat.

3. A fost investigată depunerea electrochimică a aliajului ternar Sn-Cu-Ni din două tipuri de solvenți eutectici, respectiv clorură de colină – acid malonic (ILM) si clorura de colină-etilenglicol (ILEG) <u>De menționat faptul ca investigarea proceselor electrochimice in sistemul pe baza de ILM este pentru prima data raportata in literatura.</u> Voltamogramele obținute la 60 °C în cazul sistemelor ILM-SnCl₂-CuCl₂-NiCl₂ si ILEG-SnCl₂-CuCl₂-NiCl₂

utilizând electrodul de lucru de carbon vitros (GC) au prezentat un singur maxim catodic, care este atribuit co-depunerii directe a aliajului ternar Sn-Cu-Ni. Voltamogramele obținute in sistemul pe bază de ILEG au maxime mai bine definite comparativ cu cele din ILM. Voltamogramele înregistrate în ILEG conținând 50 mM SnCl₂ + 0.345 mM CuCl₂ + 0.055 mM NiCl₂ la diferite temperaturi în intervalul 25-80 °C și viteze de baleiere între 5 și 100 mV s⁻¹ au arătat că procesul catodic este activat de temperatură și are loc printr-un mecanism de nucleație si creștere controlată de difuzie. Nucleația este instantanee cu creștere tridimensională a nucleelor, indiferent de potențialul aplicat.

Electrodepunerea aliajului Sn-Cu-Ni pe substrat Cu a fost efectuată utilizând electroliți cu aceleași concentrații de săruri metalice (500 mM SnCl₂ · 2H₂O + 1.13 mM NiCl₂ · 6H₂O + 3.02 mM CuCl₂ · 2H₂O) dizolvate fie în ILM, fie în ILEG. Au fost aplicate aceleași valori ale densității curentului (5-13 mA / cm²). Depunerea de aliaj Sn-Cu-Ni pe substratul de Cu a fost neaderentă pentru sistemele de electroliți pe bază de ILM. Pentru solventul ILEG, conținutul sărurilor metalice in electrolitul de depunere a fost optimizat pentru a obține un aliaj cu o compoziție similară cu cea utilizată industrial (99.25 % Sn + 0.7 % Cu + 0.05 % Ni procente de masa). Acoperiri uniforme, aderente și lucioase de aliaj Sn-Cu-Ni au fost obținute din ILEG. Filmele au fost depuse in curent continuu, iar micrografiile SEM au arătat o creștere a mărimii granulelor în comparație cu depozitele care implică ILM. Rezultatele EDX au evidențiat scăderea conținutului de Ni odată cu creșterea densității de curent aplicate, în timp ce conținutul de Cu a crescut; acest aspect ar putea fi legat de coeficienții de difuzie ai celor două specii metalice in mediul de lichid ionic utilizat. Analiza prin difracție de raze X a relevat prezența compușilor intermetalici Cu₆Sn₅ monoclinic, CuNi₂Sn cubic și a (Cu,Ni)₆Sn₅.

Prin controlul riguros al concentrațiilor de săruri metalice din electroliți și al densității de curent, a fost posibil controlul compoziției aliajului, rezultând un aliaj cu stoichiometria Sn99.29-Cu0.65-Ni0.06, foarte apropiată de cel recomandat industrial pentru a fi folosit ca aliaj de lipit fără plumb în industria electronică. Conform măsurătorilor TGA, punctul de topire al aliajului Sn99.29-Cu0.65-Ni0.06 obținut prin electrodepunere la compoziția optima a fost de 229 °C. Suplimentar, caracteristicile anticorozive ale filmelor au fost investigate la scară macro pentru acoperiri de aliaj utilizând curentul continuu (DC) în ILEG. Curbele de polarizare in regim potențiodinamic și spectrele EIS corespunzătoare acoperirii din aliaj Sn-Cu-Ni (99,29 Sn, 0,65 Cu și 0,06 % Ni procente de masa) au prezentat o bună performanță la coroziune, materializată prin densități de curent de coroziune de 6 - 7 μ A cm⁻² și rezistențe ale filmului de aproximativ 7625 Ω cm². De asemenea, se poate aprecia ca aliajul ternar electrodepus asigură o protecție ușor superioara comparativ cu cea a aliajului de lipit cu aceeași compoziție dar obținut metalurgic.

4. Studii detaliate au explorat sinteza electrochimică și caracterizarea aliajului ternar Sn-Cu-Ni din amestec eutectic de tip ILEG utilizând curentul în impulsuri, la o densitate medie de curent fixă și un ciclu de funcționare, în timp ce frecvența pulsului a fost variată. Rezultatele au fost comparate cu cele pentru probele de aliaj Sn-Cu-Ni electrodepuse in condiții de curent continuu (DC) din același electrolit. <u>După cunoștințele noastre, aceasta este prima raportare referitoare la electrodepunerea aliajului ternar Sn-Cu-Ni utilizând curentul in impulsuri și electroliți pe baza de lichide ionice având la bază eutectice ale clorurii de colină</u>. Micrografiile SEM au arătat că scăderea frecvenței aplicate a determinat o mai bună compactitate a depozitului și o diminuare a dimensiunii grăunților. Compoziția elementală a aliajului Sn-Cu-Ni a fost, de asemenea influențată de aplicarea curentului in impulsuri. Astfel, s-a observat o creștere a conținutului de Cu și Ni în aliajul Sn-Cu-Ni în condiții PC, afectând astfel punctul de topire al aliajului. S-au determinat temperaturi scăzute de topire în PC comparativ cu DC prin analiza termică DSC. Proprietățile anticorozive comparative ale filmelor Sn-Cu-Ni obținute in condiții DC și PC au fost

investigate fie la scară macro (prin curbe de polarizare in regim potențiodinamic și spectroscopie de impedanță electrochimică), fie la micro-scară (prin tehnica de scanare a electrodului vibrant - SVET). S-a evidențiat faptul că utilizarea curentului in impulsuri a determinat o performantă la coroziune îmbunătățită pentru acoperirea finală. Desi potențialul de coroziune a fost destul de apropiat, curentul de coroziune a avut valori mai mici in cazul probelor sintetizate electrochimic in condiții PC. Diametrul mai mare al semicercului din diagrama Nyquist pentru proba preparată utilizând curentul in impulsuri a confirmat aceasta comportare. Tehnica SVET a arătat prezența unei cuplări galvanice între stratul de aliaj, care conține în principal Sn și Cu metalic din substrat. De asemenea, s-a observat prin tehnica SVET că, imediat după imersie în soluție de 0.1 M NaCl, valoarea curentului anodic integrat este similară în mărime în ambele probe, indiferent de forma curentului aplicat. Totuși, după 24 de ore de imersie, curenții anodici sunt mai mari în cazul eșantionului DC, comparativ cu eșantionul utilizând depunerea PC, ceea ce indică în mod clar o performantă slabă la coroziune a acestui esantion. Cu toate acestea, după o săptămână de imersie s-a observat pentru ambele probe preparate de DC și PC o scădere a densității de curent anodic determinată de SVET, indicând posibila formare a unui film pasiv. Produșii de coroziune formați după o săptămână de imersie au fost investigați prin spectroscopie Raman. Raportul suprafeței catod-anod exprimat prin raportul substrat expus / substrat acoperit a fost găsit mai mare în DC decât în proba PC, influențând astfel cuplarea galvanică dintre Sn, din aliaj, și Cu, din substrat. Cuplajul galvanic inferior a fost găsit pe sistemul PC în comparație cu DC. După o săptămână de imersie în electrolitul agresiv, pe suprafața probei preparata in condiții PC s-a observat prezenta unui film pasiv continuu, în timp ce, in cazul probei preparate in condiții DC, au fost identificate cristale care conțin staniu și oxigen, distribuite aleator pe suprafață. Produsele de coroziune analizate prin spectroscopie Raman au indicat prezența speciilor Sn₃O₂ (OH) 2-xCl_x, SnO_x, precum și a speciilor SnO₂.

- 5. Pentru a evalua modul in care acoperirile de aliaj ternar Sn-Cu-Ni electrodepuse utilizând sisteme de electroliți pe baza de amestec eutectic tip ILEG sunt adecvate in a fi utilizate si drept aliaj de lipire in industria electronică, au fost efectuate activități experimentale care au vizat formarea acestui tip de depozit pe plăci de circuite imprimate (PCB), utilizând o instalație pilot de mica capacitate, in condiții optimizate de depunere DC si PC. Acoperirile Sn-Cu-Ni obținute au fost expuse la condiții de reflux în cuptorul industrial al companiei MIBATRON S.R.L. După reflux, s-a constatat o modificare a compoziției stratului, respectiv a fost evidențiat un conținut mai ridicat de Cu la nivelul grăunților si, corespunzător, o cantitate mai ridicata de compus intermetalic de tip Cu6Sn5. Caracteristicile anticorozive au fost evaluate aplicând testul de ceata salina, conform standardelor internaționale. Specimenele de PCB acoperite cu aliaj ternar utilizând curentul in impulsuri au prezentat performante mai bune la coroziune. Cu toate acestea, performanta la coroziune după refluxare a fost mai bună pentru proba preparată în condiții de curent continuu. Pentru o mai buna întelegere a mecanismelor care au condus la aceasta comportare, sunt necesare experimente suplimentare, la nivel micro-.
- 6. Se poate menționa faptul că experimentele au elemente de noutate, inclusiv la nivel internațional, respectiv:
 - Electrodepunerea aliajelor Ni-Sn utilizând curentul in impulsuri si lichide ionice pe baza de clorura de colina;
 - Electrodepunerea compozitului NiSn-rGO utilizând lichide ionice pe baza de clorura de colina;
 - Electrodepunerea aliajului ternar Sn-Cu-Ni utilizând curentul in impulsuri si lichide ionice pe baza de clorura de colina.

Perspective viitoare de investigare

Rezultatele prezentate în această teză au arătat că aliajele Ni-Sn, compozitele de tip Ni-Sn-rGO și aliajele ternare Sn-Cu-Ni pot fi obținute cu succes prin electrodepunere din electroliți pe baza de lichide ionice având la baza amestecuri eutectice ale clorurii de colina cu etilenglicol sau acid malonic. De asemenea, a fost prezentată o investigare detaliată a caracteristicilor electrodepunerilor obținute. A fost acordată o atenție deosebită caracteristicilor anticorozive ale acoperirilor de aliaj obținute, inclusiv prin efectuarea unor activități experimentale la nivel macro- si micro-. Investigații la nivel micro- au fost raportate pentru aliajul ternar Sn-Cu-Ni, însă este important să continuam studiile de coroziune locală pentru aliajul binar Ni-Sn și compozitul Ni-Sn-rGO. În ceea ce privește materialul compozit, investigațiile de coroziune locală ar releva care este rolul materialului pe bază de carbon, responsabil de îmbunătățirea observată a proprietăților anticorozive ale aliajul de nichel-staniu. Achiziția recentă a unei celule electrochimice pentru sistemul de microscopie de forța atomica (EC-AFM) ne va permite să efectuăm aceste investigații.

De asemenea, având în vedere ca puține informații pot fi găsite în literatura de specialitate referitoare la electrodepunerea aliajelor, în special cele ternare, din lichide ionice eutectice, se poate explora electrodepunerea a noi tipuri de aliaje din aceste soluții în special în pulsuri de curent, deoarece s-a demonstrat că utilizarea curentului pulsat îmbunătățește duritatea și performanța de coroziune a depunerilor. Adăugarea fierului la aliajul Ni-Sn ar putea duce la îmbunătățirea proprietăților anticorozive ale filmului. Aliajul ternar (Ni-Sn-Fe) a fost raportat pentru prima dată în literatură în 2010, acesta fiind obținut din electroliți apoși.

În cele din urmă, expertiza dobândită cu privire la electrodepunerea aliajului Sn-Cu-Ni în instalația pilot din lichide ionice eutectice poate fi extinsă și la alte aliaje binare și ternare.

Referințe (selecție)

Introducere

- [1] G. Z. Yuliy D. Gamburg, *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. 2011.
- [2] B. Cornelius, S. Treivish, Y. Rosenthal, and M. Pecht, "Microelectronics Reliability The phenomenon of tin pest: A review," vol. 79, pp. 175–192, 2017, doi: 10.1016/j.microrel.2017.10.030.
- [3] J. W. Osenbach, "Tin Whiskers: An Illustrated Guide to Growth Mechanisms and Morphologies," pp. 57–60, 2011, doi: 10.1007/S11837-011-0177-0.
- [4] C. M. Whittington and W. Y. Lo, "'Nickel Allergy' arising from decorative nickel plated and alloyed articles: prevention at source," *Trans. Inst. Met. Finish.*, vol. 97, no. 2, pp. 64–66, 2019, doi: 10.1080/00202967.2019.1570737.
- [5] P. Møller, J. B. Rasmussen, and S. Kohler, "Electroplated Tin-Nickel Coatings as a Replacement for Nickel to Eliminate Nickel Dermatitis.," *Prod. Finish.*, vol. 78, no. 3, pp. 15– 24, 2013.
- [8] C. T. J. Low and F. C. Walsh, "Electrodeposition of tin, copper and tin-copper alloys from a methanesulfonic acid electrolyte containing a perfluorinated cationic surfactant," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 8, pp. 1339–1349, 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.06.032.
- [9] Y. Deo, S. Guha, K. Sarkar, P. Mohanta, and D. Pradhan, "Applied Surface Science Electrodeposited Ni-Cu alloy coatings on mild steel for enhanced corrosion properties," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 515, pp. 146078, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146078.
- [10] V. Andruch, "Deep eutectic solvents vs ionic liquids : Similarities and differences," vol. 159, 2020, doi: 10.1016/j.microc.2020.105539.
- [11] F. I. Danilov and V. S. Protsenko, "Electrodeposition of composite coatings using electrolytes based on deep eutectic solvents: A mini-review," *Vopr. Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, no. 1, pp. 13–21, 2018.

Capitolul IV

- [31] H. Rooksby "An X-ray study of tin-nickel electrodeposits". *Trans. IMF* 1950, 27:1, 153–169.
- [35] P. Dutta, M. Clarke, "Structure and thermal stability of tin-nickel alloys electrodeposited from acid baths". *Trans. IMF* 1968, *46*, 20–25.
- [42] S. Mohan and N. Rajasekaran "Pulse electrodeposition of tin from sulphate bath". *Surf. Eng.* 2009, 25, 634–638
- [43] S. Rosoiu, A. Pantazi, A. Petica, A. Cojocaru, S. Costovici, C. Zanella, T. Visan, L. Anicai, and M. Enachescu "Comparative Study of Ni-Sn Alloys Electrodeposited from Choline Chloride-Based Ionic Liquids in Direct and Pulsed Current", *Coatings*, vol. 9, no. 12, p. 801, 2019. doi: 10.3390/coatings9120801
- [44] P. Møller, J. Boyce, L. P. Nielsen "Electroplated Tin-Nickel Coatings as a Replacement for Nickel to Eliminate Nickel Dermatitis", NASF Surface Technology White Papers, 78, 3, 15-24, 2013

Capitolul V

- [31] A.T.S.C. Brandão, L. Anicai, O. A. Lazar, <u>S. Rosoiu</u>, A. Pantazi, R. Costa, M. Enachescu, C.M. Pereira and A.F. Silva, "Electrodeposition of Sn and Sn composites with carbon materials using choline chloride-based ionic liquids". *Coatings* 2019, *9*, 798.
- [47] A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K. Novoselov and C.Casiraghi, "Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy". *Nano Lett.* 2012, *12*, 3925–3930.
- [48] A. Marrani, R. Zanoni, R. Schrebler and E. Dalchiele, "Toward graphene/silicon interface via controlled electrochemical reduction of graphene oxide". *J. Phys. Chem. C* 2017, *121*, 5675–5683.
- [50] H. Rooksby, "An X-Ray study of tin-nickel electrodeposits". *Trans. IMF* 1950, 27, 153–169
- [51] J. Chen, J. Li, D. Xiong, Y. He, Y. Ji and Y. Qin, "Preparation and tribological behavior of Ni-graphene composite coating under room temperature". *Appl. Surf. Sci.* 2016, *361*, 49–56.

- [54] D. Zheng, M. Li, Y. Li, C. Qin, Y. Wang and Z.A. Wang, "Ni(OH)₂ nanopetals network for high-performance supercapacitors synthesized by immersing Ni nanofoam in water". *Beilstein J. Nanotechnol.* 2019, *10*, 281–293
- [55] A. Marinoiu, G. Mihai, O. Lazar, <u>S. Rosoiu</u>, M. Prodana, C. Sisu, M. Raceanu, M. Enachescu "Facile preparation of graphene-supported platinum-cobalt nanoparticles and their use as electrocatalyst in pem fuel cells". Nanomaterials –functional properties and applications. Editura Academiei Romane; Bucharest 2020, 9-38
- [56] A.T. Brandão, <u>S. Rosoiu</u>, R. Costa, O. Lazar, A. Silva, L. Anicai, C. Pereira and M. Enachescu, "Characterization and electrochemical studies of MWCNTs decorated with Ag nanoparticles through pulse reversed current electrodeposition using a deep eutectic solvent for energy storage applications", *Journal of Materials Research and Technology*, 2021. doi: 10.1016/j.jmrt.2021.08.031
- [57] <u>S. Rosoiu</u>, A. Pantazi, A. Petica, A. Cojocaru, S. Costovici, C. Zanella, T. Visan, L. Anicai, and M. Enachescu, "Electrodeposition of NiSn-rGO Composite Coatings from Deep Eutectic Solvents and Their Physicochemical Characterization", *Metals*, vol. 10, no. 11, p. 1455, 2020. doi: 10.3390/met10111455

Capitolul VI

- [13] K. Nogita, T. Nishimura, "Nickel-stabilized hexagonal (Cu, Ni)6Sn5 in Sn–Cu–Ni lead-free solder alloys", *Scripta Mater.*, 59(2), 2008, 191-194. Doi: 10.1016/j.scriptamat.2008.03.002
- [14] T. Ventura, Y. Cho, A.K. Dahle, "Solidification mechanisms in the Sn-Cu-Ni lead-free solder system", *Mater. Sci. Forum*, Vols. 654-656, *J.F. Nie, A. Morton, Eds.*, 2010, 1381-1384. Doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.654-656.1381
- [46] L. Anicai, A. Petica, S. Costovici, P. Prioteasa, T. Visan, "Electrodeposition of Sn and NiSn alloys coatings using choline chloride based ionic liquids—Evaluation of corrosion behavior", *Electrochim. Acta*, 114, 2013, 868-877. Doi: 10.1016/j.electacta.2013.08.043
- [67] S. Rao, X. Zou, S. Wang, T. Shi, Y. Lu, L. Ji, H.Y. Hsu, Q. Xu, X. Lu, "Electrodeposition of porous Sn-Ni-Cu alloy anode for lithium-ion batteries from nickel matte in deep eutectic solvents", J. Electrochem. Soc., 166(1), 2019, D427. Doi: 10.1149/2.0881910jes
- [72] <u>S. Rosoiu</u>, A.G. Pantazi, A. Petica, A. Cojocaru, S. Costovici, C. Zanella, T. Visan, L.Anicai, M. Enachescu, "Electrodeposition of NiSn-rGO composite coatings from deep eutectic solvents and their physicochemical characterization", *Metals*, 10(11), 2020, 1455. Doi: 10.3390/met10111455
- [78] T. Ventura, C.M. Gourlay, K. Nogita, T. Nishimura, M. Rappaz, A.K. Dahle, "The influence of 0–0.1 wt.% Ni on the microstructure and fluidity length of Sn-0.7Cu-xNi", J. Electron. Mater., 37 2008, 32–39. Doi: 10.1007/s11664-007-0281-7
- [79] Balver Zinn solder SN100C, SnCu0.7Ni SN100Ce SnNi, Technical Data Sheet. https://www.balverzinn.com/solder-SN100C.html
- [80] A.A. El-Daly, A.E. Hammad, "Enhancement of creep resistance and thermal behavior of eutectic Sn–Cu lead-free solder alloy by Ag and In-additions", *Mater. Des.*, 40, 2012, 292-298; doi: 10.1016/j.matdes.2012.04.007
- [81] A.A. El-Daly, A.E. Hammad, "Enhancement of creep resistance and thermal behavior of eutectic Sn–Cu lead-free solder alloy by Ag and In-additions", *Mater. Des.*, 40, 2012, 292-298; doi: 10.1016/j.matdes.2012.04.007,
- [82] M. Zhao, L. Zhang, Z.Q. Liu, M.Y. Xiong, L. Sun, "Structure and properties of Sn-Cu leadfree solders in electronics packaging", *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 20(1), 2019, 421-444. Doi: 10.1080/14686996.2019.1591168
- [83] S. Jayesh, J. Elias, "Experimental investigations on the effect of addition of Ag into ternary lead free solder alloy Sn-1Cu-1Ni", *Lett. Mater.*, 9(2), 2019, 239-242. Doi: 10.22226/2410-3535-2019-2-239-242
- [84] J.-E.C. Guerrero, D.H. Camacho, O. Mokhtari, H. Nishikawa, "Corrosion and leaching behaviours of Sn-0.7Cu-0.05Ni lead-free solder in 3.5 wt.% NaCl solution," *Int. J. Corros.*, 2018 Article ID 6580750. doi.org/10.1155/2018/6580750
- [85] W. Osório, J. Spinelli, C. Afonso, L. Peixoto, A. Garcia, "Microstructure, corrosion behaviour and microhardness of a directionally solidified Sn–Cu solder alloy." *Electrochim. Acta*, 56(24), 2011 8891-8899. doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.114

- [86] W.R. Osorio, L.C. Peixoto, L.R. Garcia, A. Garcia, J.E. Spinelli, "The Effects of Microstructure and Ag3Sn and Cu6Sn5 Intermetallics on the Electrochemical Behavior of Sn-Ag and Sn-Cu Solder" Alloys, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 2012, 6436 – 6452
- [87] S. Sainis, <u>S. Rosoiu</u>, E. Ghassemali and C. Zanella, "The role of microstructure and cathodic intermetallics in localised deposition mechanism of conversion compounds on Al (Si, Fe, Cu) alloy", *Surface and Coatings Technology*, vol. 402, p. 126502, 2020. doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126502

Capitolul VII

- [26] X. Lao, C. Cheng, X. Min, J. Zhao, D. Zhou, L. Wang, and X. Li, "Corrosion and leaching behaviors of Sn-based alloy in simulated soil solutions," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* (*English Ed.*, vol. 26, no. 2, pp. 581–588, 2016, doi: 10.1016/S1003-6326(16)64146-8.
- [28] R. M. Souto, Y. González-García, A. C. Bastos, and A. M. Simões, "Investigating corrosion processes in the micrometric range: A SVET study of the galvanic corrosion of zinc coupled with iron," *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 12, pp. 4568–4580, 2007, doi: 10.1016/j.corsci.2007.04.016.
- [30] J. Gole, A. Iretskii, M. White, A. Jacob, W. Carter, S. Prokes an A. Erickson, "Suggested oxidation state dependence for the activity of submicron structures prepared from tin/tin oxide mixtures," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 25, pp. 5473–5481, 2004, doi: 10.1021/cm030618i.
- P. Eckold, M. Rolff, R. Niewa, and W. Hügel, "Synthesis, characterization and in situ Raman detection of Sn3O2(OH)2-xClx phases as intermediates in tin corrosion," *Corros. Sci.*, vol. 98, pp. 399–405, 2015, doi: 10.1016/j.corsci.2015.052.
- [32] D. Li, P. P. Conway, and C. Liu, "Corrosion characterization of tin-lead and lead free solders in 3.5 wt.% NaCl solution," *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 4, pp. 995–1004, 2008, doi: 10.1016/j.corsci.2007.11.025.
- [33] C. Q. Cheng, F. Yang, J. Zhao, L. H. Wang, and X. G. Li, "Leaching of heavy metal elements in solder alloys," *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 5, pp. 1738–1747, 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2011.01.049

Capitolul VIII

[14] B. N. Grgur, chapter 4: The current distribution in electrochemical cells, in: Fundamental Aspects of Electrometallurgy, K. Popov, B. Grgur, S.S. Djokić, (Eds.), Springer, pp. 101–143, 2002, doi: 10.1007/0-306-47564-2_4

Activități științifice

Articole publicate

- 1. **S. Rosoiu**, S. Costovici, C. Moise, A.Petica, L. Anicai, T.Visan and M. Enachescu, "Electrodeposition of ternary Sn-Cu-Ni alloys as lead-free solders using deep eutectic solvents" under revision at *Electrochemica Acta*
- S. Rosoiu, A. Pantazi, A. Petica, A. Cojocaru, S. Costovici, C. Zanella, T. Visan, L. Anicai, and M. Enachescu, "Electrodeposition of NiSn-rGO Composite Coatings from Deep Eutectic Solvents and Their Physicochemical Characterization", *Metals*, vol. 10, no. 11, p. 1455, 2020. doi: 10.3390/met10111455 (access)
- S. Rosoiu, A. Pantazi, A. Petica, A. Cojocaru, S. Costovici, C. Zanella, T. Visan, L. Anicai, and M. Enachescu "Comparative Study of Ni-Sn Alloys Electrodeposited from Choline Chloride-Based Ionic Liquids in Direct and Pulsed Current", *Coatings*, vol. 9, no. 12, p. 801, 2019. doi: 10.3390/coatings9120801 (access)
- 4. A. Brandão, S. Rosoiu, R. Costa, O. Lazar, A. Silva, L. Anicai, C. Pereira and M. Enachescu, "Characterization and electrochemical studies of MWCNTs decorated with Ag nanoparticles through pulse reversed current electrodeposition using a deep eutectic solvent for energy storage applications", *Journal of Materials Research and Technology*, 2021. doi: 10.1016/j.jmrt.2021.08.031 (access)
- C. Moise, L. Enache, V. Anastasoaie, O. Lazar, G. Mihai, S. Rosoiu, M. Bercu, M. Enachescu, "On the growth of copper oxide nanowires by thermal oxidation near the threshold temperature at atmospheric pressure", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 886, p. 161130, 2021. Available: 10.1016/j.jallcom.2021.161130 (access)
- S. Sainis, S. Rosoiu, E. Ghassemali and C. Zanella, "The role of microstructure and cathodic intermetallics in localised deposition mechanism of conversion compounds on Al (Si, Fe, Cu) alloy", *Surface and Coatings Technology*, vol. 402, p. 126502, 2020. doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126502 (access)
- Marinoiu, G. Mihai, O. Lazar, S. Rosoiu, M. Prodana, C. Sisu, M. Raceanu, M. Enachescu "Facile preparation of graphene-supported platinum-cobalt nanoparticles and their use as electrocatalyst in pem fuel cells". Nanomaterials –functional properties and applications. Editura Academiei Romane; Bucharest 2020, 9-38 (access)
- Brandão, L. Anicai, O. Lazar, S. Rosoiu, A. Pantazi, R. Costa, M. Enachescu, C. M. Pereira and A. F. Silva, "Electrodeposition of Sn and Sn Composites with Carbon Materials Using Choline Chloride-Based Ionic Liquids", *Coatings*, vol. 9, no. 12, p. 798, 2019. doi: 10.3390/coatings9120798 (access)
- G. Mihai, S. Rosoiu, S. Costovici, L. Anicai, M. Enachescu "Synthesis of copper nanowires using aqueous and ionic liquid electrolytes for electrochemical detection". U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 81, Iss. 2, 2019 (access)

Articole in curs de pregătire:

- 1. **S. Rosoiu** *et al.* "Corrosion behavior of Sn-Cu-Ni lead-free solders from deep eutectic solvents"
- 2. **S. Rosoiu** *et al.* "Electrodeposition of Sn-Cu-Ni alloy on printed circuit board from deep eutectic solvent using a pilot-scale setup"

Conferințe științifice

- S. Rosoiu, S. Costovici, G. Mihai, M. Mousavib, Y. G. Garcia, L. Anicai, T. Visan, M. Enachescu "Corrosion behavior of the ternary Sn-Cu-Ni lead-free solders from deep eutectic solvents", 72nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry ISE 2021, Jeju, Republica Corea (Prezentare Orală)
- 2. **S. Rosoiu**, S. Costovici, G. Mihaia, Y. G. Garcia, L. Anicai, T. Visan, M. Enachescu "Evaluation of corrosion behavior of the ternary Sn-Ni-Cu alloy coatings obtained from deep eutectic solvents", Eurocorr 2021, Budapest, Ungaria (Poster)
- 3. **S. Rosoiu**, S. Costovici, C. Moise, L. Anicai, T. Visan, M. Enachescu "Electrodeposition of ternary Sn-Cu-Ni alloys as lead-free solders using Deep Eutectic Solvents", Eurocorr 2020, Brussels, Belgia (Prezentare Orală)
- S. Rosoiu, S. Costovici, C. Moise, L. Anicai, T. Visan, M. Enachescu "Sn-Cu-Ni Ternary Alloy Solders Electrodeposited from Deep Eutectic Solvents", 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry ISE 2020, Belgrad, Serbia (Poster)
- S. Rosoiu, A. Petica, A. G. Pantazi, M. Enachescu, T. Visan, L. Anicai "Electrodeposition of Ag and Ag composites with carbon nanotubes using novel deep eutectic solvent formulations", Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe RSE SEE-7 2019, Split, Croatia (Premiul 3-pentru cea mai buna prezentare)
- S. Rosoiu, A. G. Pantazi, A. Petica, A. Cojocaru, C. Zanella, M. Enachescu, S. Costovici, T. Visan, L. Anicai "Electrodeposition of Ni-Sn alloys and Ni-Sn / rGO composite coatings from deep eutectic solvents and their physicochemical characterization" Electrochem 2019, Glasgow, Regatul Unit (Prezentare Orală)
- S. Rosoiu, A. G. Pantazi, A. Petica, A. Cojocaru, S. Costovici, T. Visan, L. Anicai, M. Enachescu "Electrodeposition of Ni-Sn Alloy/rGO Composite Coatings Involving Choline Chloride Based Deep Eutectic Solvents" 21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering RICCE 2019, Mamaia, Romania (Prezentare Orală)
- S. Rosoiu, A. G. Pantazi, A. Petica, A. Cojocaru, S. Costovici, T. Visan, L. Anicai, M. Enachescu "Ni-Sn alloy/ rGO composite coatings involving deep eutectic solvents Evaluation of corrosion behavior", Eurocorr 2019, Seville, Spania (Poster)
- S. Rosoiu, A.G. Pantazi, A. Petica, A. Cojocaru, S. Costovici, T. Visan, M. Enachescu, L. Anicai "Morphological and structural investigations of electrodeposited Ni-Sn alloy/reduced graphene oxide composites from deep eutectic solvents", Multi- Functional Nano-Carbon Composite Materials 2018 COST Action, Bucuresti, Romania (Poster)

- 10. G. Mihai, C. Moise, O. Lazar, V. Anastasoaie, L. B. Enache, **S. Rosoiu**, M. Vardaki, A. Pantazi, M. Enachescu "GaN Nanostructuring" NOMARES 2020 (Prezentare Orală)
- 11. L. Anicai, S. Costovici, S. Rosoiu, C. Moise, T. Visan "Electrodeposition of Sn Based Ternary Alloys Using Deep Eutectic Solvents" 21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering RICCE 2019, Mamaia, Romania (Prezentare Orală)
- 12. Anca Cojocaru, S. Rosoiu, O. Lazar, G. Mihai, A. G. Pantazi, M. Enachescu, L. Anicai, T. Visan "Electrodeposition of Nickel-Cobalt Alloy / MWCNT Composite Coatings Involving Deep Eutectic Solvents" 21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering RICCE 2019, Mamaia, Romania (Poster)
- 13. A. Pantazi, S. Rosoiu, A. Petica, O. Tutunaru, T. Visan, M. Enachescu, L. Anicai "Multiwalled carbon nanotubes-silver nanocomposite coatings from ionic liquids analogues – morphological and structural analysis" Multi- Functional Nano-Carbon Composite Materials 2018 COST Action, Bucuresti, Romania (Poster)

Școli de formare:

- 1. **Innovation and Technology Transfer,** Vrije Universiteit Brussel, 25.05-19.06.2020, Online
- 2. Corrosion protection at micro-scale application fields, Universidad Autonoma de Barcelona, 18-22.11.2019, Barcelona, Spania
- 3. **Fundamentals of Corrosion Protection and Coatings Production,** Jožef Stefan Institute, 24-29.06.2019, Ljubljana, Slovenia
- 4. Nanomaterials synthesis and advanced characterization techniques at nanometer and atomic scale COST Action 15107, Center for Surface Science and Nanotechnology-University Politehnica of Bucharest, 04-07.06.2019, Bucuresti, Romania
- 5. Structural, mechanical and surface analytical techniques, Jönköping University, 06-09.11.2018, Jönköping, Suedia
- 6. **Fundamentals of electrochemistry and corrosion mechanisms,** Delft University of Technology, 15-20.07.2018, Delft, Olanda

Schimburi de experiență

- 1. Caracterizarea coroziunii locale a aliajelor pe baza de Ni si Sn, **Delft University of Technology**, 10.2020 12.2020, Delft, Olanda
- 2. Caracterizarea aliajelor pe baza de Ni si Sn, **Jönköping University**, 04.2019-05.2019 and 08.2020-09.2020, Jönköping, Suedia