

Е.В. ХАРЕНКО, Н.В. АМИРУЛЛОЕВА,
Ю.Е. СКНАР, канд. техн. наук,
Ф.И. ДАНИЛОВ, докт. хим. наук, ГВУЗ УДХТУ

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ БЛЕСТЯЩИХ СПЛАВОВ ОЛОВО-СВИНЕЦ ИЗ МЕТАНСУЛЬФОНОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Досліджено електровідновлення сплаву Sn-Pb у присутності неіоногенного оксиетильованого β -нафтолу. Встановлено більшу у порівнянні із оксиетильованим насиченим спиртом поверхневу активність на електроді, обумовлену π -електронною взаємодією нафтольної групи із сплавом.

The electroreduction of alloy Sn-Pb in presence of nonionic β -naphthol ethoxylate was investigated. It is obtained more strong surface activity the β -naphthol ethoxylate as comparison to the saturated alcohol ethoxylate, that stipulated by π -electron interaction β -naphthol grope with alloy.

Как известно, электролитические сплавы олово-свинец традиционно наносятся из фторборатных электролитов. В качестве альтернативы токсичным и агрессивным фторсодержащим электролитам предложены растворы на основе метансульфоновой кислоты [1]. Экономическая доступность и высокие технологические характеристики метансульфоновых электролитов обуславливают целесообразность применения в промышленности и актуальность их изучения.

Авторы работы [2] провели сравнение технологических характеристик метансульфонового электролита для получения сплавов Sn-Pb с различными блескообразующими композициями в присутствии неионогенных оксиэтилированных жирных спиртов. В данном сообщении состав композиций не приводится, а использованные оксиэтилированные ПАВ не позволяют получать блестящие покрытия при низких концентрациях блескообразователей. В этой связи, целью настоящей работы было исследование некоторых особенностей образования блестящих сплавов олово-свинец из метансульфонового электролита в присутствии неионогенного оксиэтилированного ПАВ последнего поколения (НФ), в состав которого входит β -нафтольный радикал и сопоставление его действия в изучаемой системе в сравнении с оксиэтилированным предельным спиртом.

В работе использовались метод линейной вольтамперометрии с использованием потенциостата IPC-PRO. Степень блеска измерялась относительно серебряного зеркала с использованием блескомера фотометрического типа ФБ-2. Состав исследуемых электролитов соответствовал оптимальному для получения сплава Sn-Pb с содержанием олова 60 ± 1 %. В качестве блескообразователя использовался бензальацетон (БАЦ), для усиления блеска в электролит вводился формалин.

Одним из наиболее используемых в гальванотехнике оксиэтилированных жирных спиртов является синтанол АЛМ-10, присутствие которого в электролитах для осаждения олова и его сплавов позволяет получать компактные осадки. При практически одинаковой длине оксиэтилированной цепи АЛМ-10 и НФ отличаются гидрофобной частью молекулы. И поскольку для АЛМ-10 и НФ характерна одинаковая солюбилизующая способность по отношению к труднорастворимому в воде БАЦ (максимальное количество бензальацетона, способное солюбилизироваться в одном моле НФ, составляет 0,134 моля, а для АЛМ-10 эта величина равняется 0,131 моля), вероятно, солюбилизация БАЦ происходит в оксиэтилированной цепи мицелл, соответствующих данным ПАВ.

Поляризационные зависимости электроосаждения оловянно-свинцового сплава из метансульфонового электролита с добавлением АЛМ-10 приведены на рис. 1.

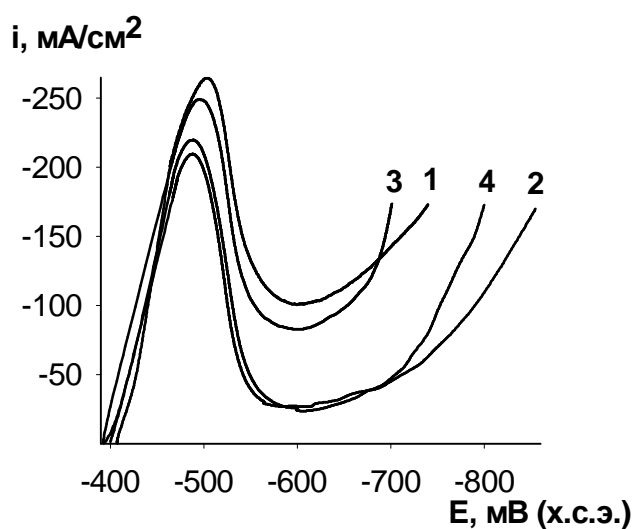


Рис. 1. Поляризационные зависимости электроосаждения сплава Sn-Pb из электролита $0,34$ моль/л $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,14$ моль/л $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 1$ моль/л $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 14$ ммоль/л АЛМ-10 (1) и в присутствии:
 2 – 2 ммоль/л БАЦ;
 3 – 20 мл/л формалина;
 4 – 2 ммоль/л БАЦ + 20 мл/л формалина

ны на рис. 1.

На кривых четко видны три области электровосстановления сплава, отвечающие различным условиям протекания процесса. Пик, соответствующий потенциалу электрода $-0,5$ В (рис. 1, кривая 1) обусловлен разрядом металлических ионов без заметного торможения в силу отсутствия адсорбции оксиэтилированного ПАВ на положительно заряженной поверхности электрода ($E_{\text{Sn},q=0} = -0,65$ В, $E_{\text{Pb},q=0} = -0,78$ В (х.с.э.)) [3]. Второй участок поляризационной

зависимости, плато так называемого предельного адсорбционного тока, соответствует электровосстановлению в условиях адсорбции ПАВ. И последующее монотонное повышение тока со сдвигом потенциала в отрицательную область происходит вследствие преодоления ингибирующего действия добавки электрическим полем или частичной десорбции последней. Введение в электролит, содержащий АЛМ-10, БАЦ приводит к большему торможению процесса (рис. 1, кривая 2), что может быть связано с усилением ингибирующего эффекта из-за дополнительной адсорбции БАЦ. Формалин, вводимый для усиления блеска покрытий, несколько растормаживает осаждение сплава (рис. 1, кривые 3 и 4).

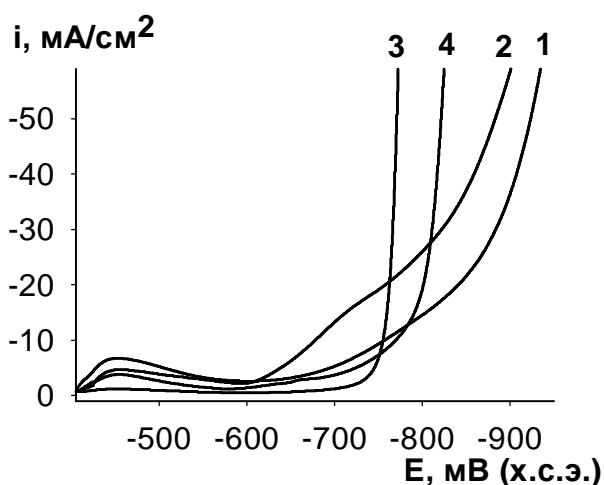


Рис. 2. Поляризационные зависимости электроосаждения сплава Sn-Pb из электролита 0,34 моль/л $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 0,14 моль/л $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 1 моль/л $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 14 ммоль/л НФ (1) и в присутствии:
 2 – 2 ммоль/л БАЦ;
 3 – 20 мл/л формалина;
 4 – 2 ммоль/л БАЦ + 20 мл/л формалина.

Из анализа рис. 2 видно, что введение в электролит БАЦ приводит к некоторому снижению поляризации при осаждении сплава (рис. 2, кривая 2). Формалин, так же, как и в электролите с АЛМ-10 существенно снижает поляризацию процесса (рис. 2, кривые 3 и 4).

Различная адсорбционная способность исследуемых оксиэтилированных ПАВ на сплаве не может быть объяснена разным “выжиманием” гидрофобной группы из полярного растворителя, поскольку исследования поверхност-

тровыделение сплава в широкой области потенциалов, включая область положительных зарядов. Максимум тока, наблюдаемый в начальной части кривой (рис. 2, кривая 1) на порядок меньше, тока при том же потенциале электрода для АЛМ-10 (рис. 1, кривая 1). Предельный адсорбционный ток так же имеет заметно меньшее значение. Кроме того, область потенциалов, которой соответствует площадка предельного адсорбционного тока, а значит область адсорбции НФ, на сто милливольт превосходит аналогичную область для АЛМ-10.

Из анализа рис. 2 видно, что

ной активности данных ПАВ на границе раздела фаз жидкость-воздух показали наличие большей поверхностной активности у АЛМ-10 (рис. 3, кривая 1).

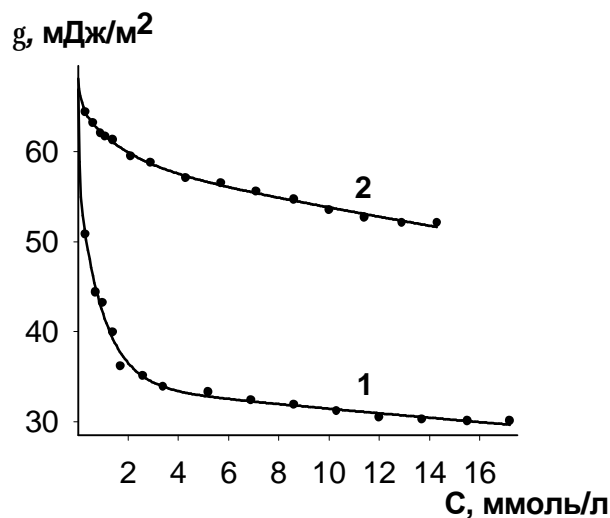


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения электролита 0,34 моль/л $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 0,14 моль/л $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 1,00 моль/л $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ на границе жидкость-воздух от концентрации: 1 – АЛМ-10; 2 – НФ.

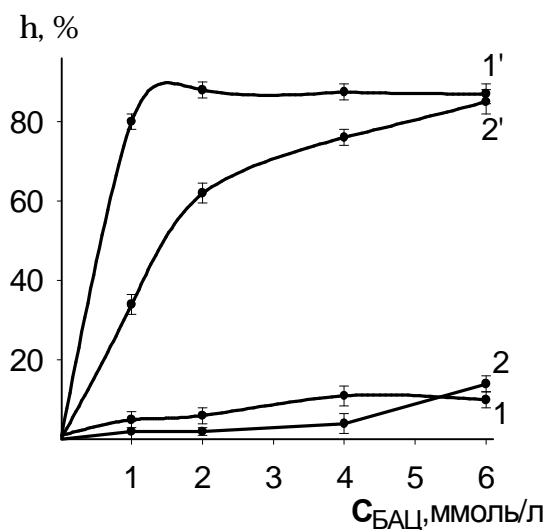


Рис. 4. Зависимость степени блеска сплава Sn-Pb от концентрации БАЦ в электролите 0,34 моль/л $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 0,14 моль/л $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ + 1,00 моль/л $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, содержащем:

1 – 14 ммоль/л НФ;

2 – 14 ммоль/л АЛМ-10;

1' – 20 мл/л формалина + 14 ммоль/л НФ;

2' – 20 мл/л формалина + 14 ммоль/л АЛМ-10.

1). Очевидно, повышенная адсорбционная активность НФ на электродной поверхности обусловлена наличием нафталинового радикала в составе его молекулы, а следовательно способностью за счет π -электронного взаимодействия адсорбироваться на покрытии в области положительных зарядов [4].

Отличия в закономерностях электроосаждения оловянно-свинцового сплава в присутствии АЛМ-10 и НФ проявляются и в свойствах получаемых осадков.

Так, покрытия, которые были осаждены в присутствии АЛМ-10, обладают несколько меньшим блеском при концентрациях БАЦ до 5,5 ммоль/л (рис. 4, кривые 2 и 2'). Введение в электролит формалина приводит к значительному увеличению степени блеска (рис. 4, кривые 1' и 2').

Согласно адсорбционно-диффузионной модели блескообразования [5] выравнивание субмикропрофиля покрытий происходит благодаря диффузионным ограничениям проникновению блескообразователя через адсорбционную пленку к месту его разряда, в результате чего

обеспечивается разноступенчатость выступов и впадин для ингибитора.

В соответствии с этой моделью, наблюдаемое усиление блескообразующего действия БАЦ в присутствии формалина может быть обусловлено образованием объемных или поверхностных ассоциатов, обладающих иной адсорбируемостью, коэффициентом диффузии и электроактивностью. Однако,

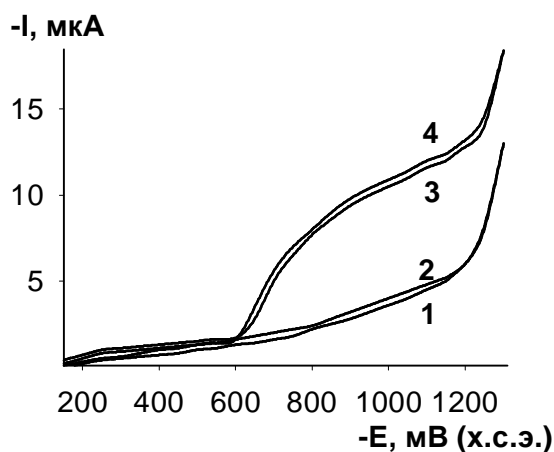


Рис. 5. Полярографические зависимости, полученные в растворах:

- 1 – 1 моль/л $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$; 2 – 1 моль/л $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 20 мл/л формалина + 14 ммоль/л НФ;
 3 – 1 моль/л $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 2 ммоль/л БАЦ + 14 ммоль/л НФ;
 4 – 1 моль/л $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ + 2 ммоль/л БАЦ + 20 мл/л формалина + 14 ммоль/л НФ.

как видно из рис. 5, присутствие формалина не влияет на кинетику электровосстановления БАЦ, который происходит при $E = -0,60$ В (х.с.э.) и с формалином, и без него (рис. 5, кривые 4 и 3).

Таким образом, усиление блескообразующего действия БАЦ в присутствии формалина вероятно связано с изменением условий проникновения молекул БАЦ сквозь адсорбционную пленку вследствие образования в приэлектродном слое ассоциатов БАЦ с формалином, обладающих отличным от индивидуальных веществ коэффициентом диффузии.

Список литературы: 1. *Rosenstein C.* Methane Sulfonic Acid as an Electrolyte for Tin, Lead and Tin-Lead Plating for Electronics / *C. Rosenstein* // *Metal Finishing*. – 1990. – № 1. – Р. 17 – 26.
 2. *Мухамеджанова Т. Р.* Сравнительная оценка метансульфоновых электролитов для осаждения сплава олово-свинец с различными блескообразующими композициями / *Т. Р. Мухамеджанова, К. М. Тютина, А. Н. Попов* // *Защита металлов*. – 1996. – Т. 32, № 6. – С. 646 – 647. 3. *Дамаскин Б. Б.* Введение в электрохимическую кинетику / *Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий*; под ред. *А. Н. Фрумкина*. – М.: Высш. школа, 1975. – 416 с. 4. *Дамаскин Б.Б.* Адсорбция органических соединений на электродах / *Дамаскин Б.Б., Петрий О. А., Батраков В. В.*; под ред. *А. Н. Фрумкина*. – М.: "Наука", 1968. – 334 с. 5. *Геренрот Ю. Е.* Адсорбционно-диффузионная модель блескообразования при электрокристаллизации металлов / *Ю. Е. Геренрот, Д. Л. Лейчикис* // *Электрохимия* – 1977. – Т. 13, № 3. – С. 341 – 345.

Поступила в редколлегию 05.05.09