

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА МЕДЬ-ОЛОВО ИЗ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ**

Из всех сплавов меди наибольшее распространение в гальванотехнике нашли сплавы медь-олово (оловянные бронзы).

Широкое практическое применение нашли сплавы, содержащие 6-12% олова (желтая бронза). Электрохимические покрытия желтой бронзой применяются в качестве декоративных, а также используются как подслои для различных покрытий [1].

Электролиты, позволяющие получать бронзовые покрытия, принято подразделять на цианидсодержащие и бесцианидные. Среди цианидсодержащих электролитов цианидно-станнатные получили наибольшее распространение в промышленности за счет высокого качества получаемых покрытий [2]. При этом, их эксплуатация связана с рядом организационных трудностей, поскольку данные электролиты содержат в своем составе сильнодействующие ядовитые вещества.

Бесцианидные электролиты, в свою очередь, имеют ряд технологических недостатков, к которым относят низкую стабильность электролита, необходимость частой корректировки состава, узкие диапазоны рабочих параметров.

В последние десятилетия появился ряд работ, предлагающих для электроосаждения бронз электролиты, которые содержат одно или несколько производных фосфоновых кислот. Это связано с тем, что фосфоновые кислоты известны как эффективные хелатирующие агенты [3].

В настоящей работе исследовались щелочные электролиты, где в качестве лиганда применялось производное фосфорорганического соединения, содержащее 3 атома фосфора (ЛФОЗ). Медь в электролите присутствует в двухвалентном состоянии Cu^{2+} , а олово в четырехвалентном Sn^{4+} , диапазон pH 11–13.

Эффективность электролитов для электроосаждения сплавов определяется, в первую очередь, прочностью образующихся в растворе комплексов металлов. Численным показателем, характеризующим прочность комплексного иона, является константа устойчивости.

Литературные данные для медных комплексов, образующихся в сильнощелочной среде, довольно противоречивы [4,5]. В связи с этим, на первом этапе, была проведена оценка условной константы устойчивости комплексов, образующихся в растворах при величинах pH 11, 12, 13 с помощью спектрофотометра СФ-2000.

В ходе исследований была определена оптическая плотность в растворах с различным соотношением концентрации лиганда к металлу. В диапазоне от 700 нм до 950 нм оптическая плотность образующегося комплекса растет по мере увеличения соотношения L/M. На основании полученных данных были построены накопительные кривые для нескольких длин волн (Рис. 1).

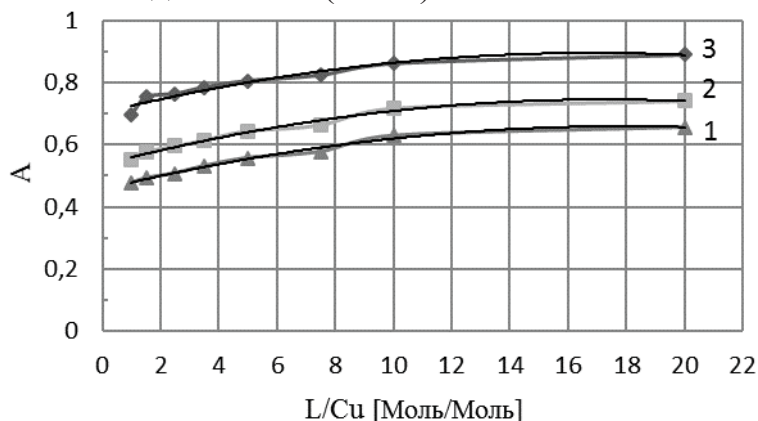


Рис. 1. Зависимость светопоглощения раствора медного комплекса от соотношения ЛФОЗ:Cu²⁺ при различных длинах волн
1 – 740 нм; 2 – 760 нм; 3 – 820 нм;
[Cu²⁺] – 0,001М; рН 11

С помощью полученных накопительных кривых была выполнена серия расчетов, позволившая получить оценочные значения условной константы устойчивости lg(β_{усл}) с учетом побочной реакции гидролиза (табл. 1).

Для олова также была проведена оценка константы устойчивости в системе ЛФОЗ/Sn⁴⁺. Было установлено, что для обоих компонентов спектры поглощения находятся в диапазоне 190-300 нм, что не позволяет однозначно судить об образовании комплекса. Однако, пик спектра для раствора с обоими компонентами значительно выше, чем пик спектра математически рассчитанного путем сложения спектров отдельных компонентов. Это дает основания предполагать, что в растворе ЛФОЗ и Sn⁴⁺ находятся не в независимом друг от друга положении, а образуют комплекс. Однако с оценкой константы устойчивости оловянных комплексов возник ряд трудностей, одним из которых является батахромный сдвиг пиков.

Таблица 1. Условные константы устойчивости комплекса ЛФОЗ:Cu²⁺ при различных значениях pH

№ эксп.	pH 11	pH 12	pH 13
1	5,85	7,60	11,60
2	6,71	7,60	10,32
3	6,45	7,87	11,28
4	6,24	7,46	10,82
Σ	6,31± 0,575	7,63± 0,274	11,00±0,885

В ходе работы было исследовано влияние различных факторов на состав осаждающихся покрытий. Осаждение проводилось при механическом перемешивании.

Методом рентгенофлуоресцентного анализа был определен состав осаждающихся сплавов (рис.2). Видно, что при концентрации олова в электролите 0,005...0,03М, состав покрытий крайне мало зависит как от концентрации олова, так и от катодной плотности тока в диапазоне 0,5...2,0 А/дм².

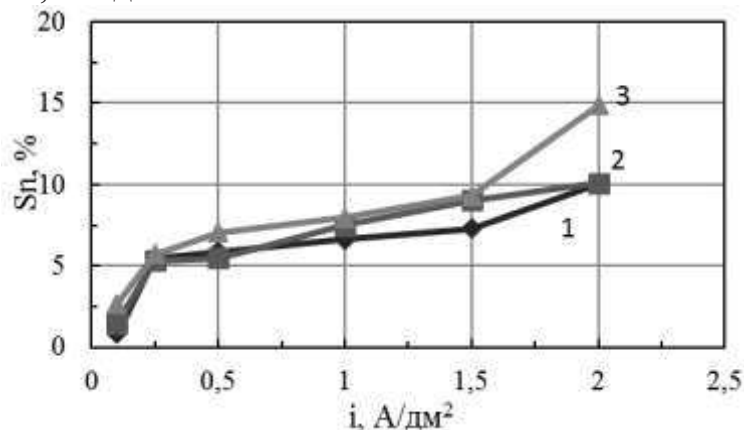


Рис.2. Зависимость содержания олова в покрытиях от катодной плотности тока
ЛФОЗ – 1М; Cu²⁺ - 0,09М; Sn⁴⁺
1 – [Sn⁴⁺] 0,015М; 2 – [Sn⁴⁺] 0,022М; 3 – [Sn⁴⁺] 0,03М
pH 13; T – 55⁰С

Необходимо отметить, что покрытия бронзой требуемого состава в указанном диапазоне плотностей тока удалось получить только из электролита с pH 13. Из исследованных электролитов при pH 11 и 12 покрытия удовлетворительного состава осаждались в более узком диапазоне от 0,5 до 1 А/дм².

Таким образом, в результате проведенной работы использование лиганда ЛФОЗ в качестве комплексообразователя для осаждения сплава медь-олово в области pH 11...13 представляется весьма перспективным.

ЛИТЕРАТУРА

1. L.N. Bengoa, W.R. Tuckart, N. Zabala, G. Prieto, and W.A. Egli, Bronze Electrodeposition from an Acidic Non-cyanide High Efficiency Electrolyte: Tribological Behavior, Surf. Coat. Technol., 2014, 253, p 241–248.
2. Brenner A. Electrodeposition of copper – tin alloys, Academic pressing. – New York, V.1, 1963.
3. Комплексоны и комплексонаты металлов/Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. М.:Химия, 1988, 544с.
4. Veronique Deluchat, Jean-Claude Bollinger, Bernard Serpaud, Claude Caultet. Divalent cations speciation with three phosphonate ligands in the pH-range of natural waters, Talanta. – France, 1996.
5. Мухаметшина Р.М., Морозов В.И. Металлопокрытия на основе комплексных соединений с нитрилтриметиленфосфоновой кислотой. Строительные материалы и изделия, 2019 №4 стр. 359-367.