

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ЩЕЛОЧНОГО БЕСЦИАНИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА БРОНЗИРОВАНИЯ

Введение

Электроосаждение сплавов является более сложным процессом, чем осаждение одного металла, однако первые имеют ряд преимуществ по физико-механическим характеристикам перед последними.

К первым разработанным электролитам, позволяющим электрохимически осаждать бронзовые покрытия, относятся цианидные электролиты. В таких ваннах медь всегда находилась в цианидном комплексе, а олово, так как не формирует комплексов с цианидами, могло находиться в станнатом, оксалатном, ферратном и др. Позднее стали проводиться исследования по возможности осаждения сплавов из электролитов, не содержащих цианидных комплексов. Наибольшее внимание уделялось оксалатным, пирофосфатным и сульфатным электролитам бронзирования. Однако, несмотря на большое количество исследований по разработке бесцианидных электролитов, до практического применения эти работы так и не дошли. Причиной этому, прежде всего, послужила нестабильность олова в данных растворах, в связи с чем возникает трудность с контролем состава покрытий. Также стоит отметить, что область постоянного состава покрытий от плотности тока в таких электролитах является крайне узкой [1-3].

Таким образом, к 2010 году в РФ не существовало бесцианидных электролитов бронзирования, используемых в промышленности. В связи с запросами промышленности и появлением новых комплексообразующих лигандов в РХТУ имени Д.И. Менделеева была сделана попытка разработки бесцианидных электролитов бронзирования на основе фосфоновых кислот.

В качестве комплексообразующего вещества для электролита была использована нитрилотриметилфосфовая кислота (НТФ). Данная кислота широко известна как хороший лиганд, позволяющий получать прочные комплексные соединения со многими металлами в широком диапазоне рН[4].

Результаты эксперимента

Для определения оптимального состава электролита исследовалось влияние pH раствора, концентрации НТФ и соотношения Cu:Sn в электролите на состав покрытия. Олово в электролит вводилось в виде метастанната натрия ($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), медь – в виде сульфата ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Осаждение покрытия проводили на подложку из углеродистой стали (08пс), в качестве анода использовали никелевую пластину. Перед нанесением покрытия стальную поверхность обезжировали, травили и активировали. Осаждение проводилось в условиях механического перемешивания при температуре 55°C в диапазоне плотностей тока от $0,25 \text{ А/дм}^2$ до 5 А/дм^2 .

Состав осажденных покрытий определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на энергодисперсионном спектрометре EDX-7000 (Shimadzu, Япония).

На первом этапе получить желтые покрытия удалось из электролита следующего состава: 1М –НТФ, $0,09\text{М}$ – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0,015\text{М} \dots 0,03\text{М}$ – $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Электроосаждение проводили при pH $11 \dots 13$. Такой электролит позволял получать желтые бронзовые покрытия, содержащие $5 \dots 15\%$ олова, в диапазоне плотностей тока $0,5 \dots 2,5 \text{ А/дм}^2$ (рис.1 кр.1), при более высоких плотностях тока наблюдался подгар покрытий.

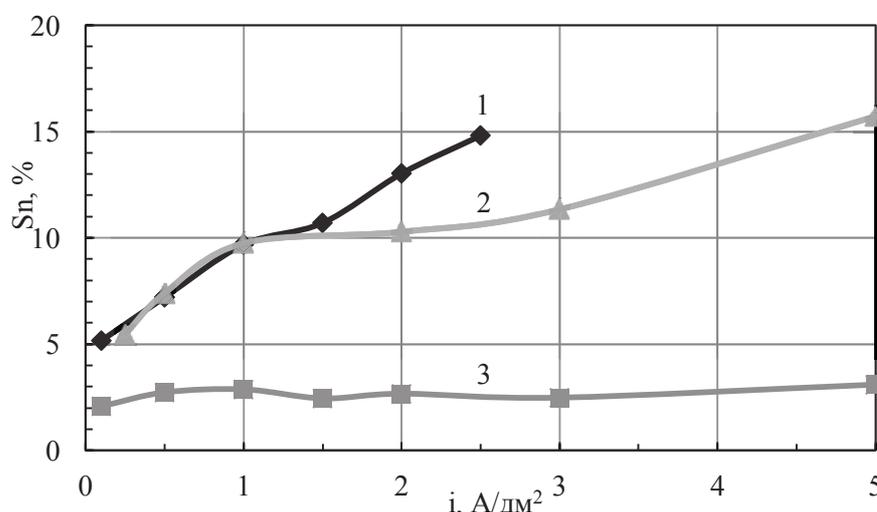


Рис.1. Зависимость содержания олова в покрытиях от катодной плотности тока
НТФ; $\text{Cu}^{2+} - 0,11\text{М}$; $\text{Sn}^{4+} - 0,015\text{М}$
1 – 1М НТФ; 2 – $0,5\text{М}$ НТФ; 3 – $0,25\text{М}$ НТФ
pH11; $T - 55^\circ\text{C}$

Несмотря на возможность осаждения покрытий желтой бронзой, данный электролит имел ряд недостатков. В первую очередь это узкий диапазон рабочих плотностей тока, и сильная зависимость

содержания олова в сплаве от плотности тока. Вторым недостатком являлась высокая концентрация НТФ (сильной шестисиононой кислоты), что требовало значительных количеств щелочи на ее нейтрализацию до рабочих значений рН и делало процесс приготовления электролита весьма трудоемким.

В связи с вышеизложенным были исследованы электролиты с меньшей концентрацией НТФ. Снижение концентрации лиганда до 0,5М при сохранении концентраций металлов позволило расширить диапазон рабочих плотностей тока, а также добиться более равномерной зависимости содержания олова от плотности тока (рис.1 кр.2). При дальнейшем понижении концентрации НТФ в электролите, содержание олова в осаждающихся покрытиях не превышало 2...3% (рис.1 кр3).

Таким образом, дальнейшие исследования проводились при концентрации лиганда 0,5М при рН 10...13. Концентрация меди находилась в диапазоне 0,11...0,08М, олова – 0,015...0,045М, однако суммарная концентрация металлов во всех случаях составляла 0,125М. Следует отметить, что покрытия, осажденные из электролита с рН 12 при плотностях тока выше 3 А/дм² были темными, мажущимися, плохо сцепленными со стальной основой. Для электролитов с рН 10 и рН 11, в свою очередь, верхняя граница диапазона плотностей тока достигала 4 А/дм².

Было исследовано влияние добавки полиэтиленгликоля (ПЭГ-400 и ПЭГ-4000) на процесс электроосаждения бронзы. Исследование проводилось в электролите при рН 11, т.к. в данных условиях наблюдалась наименьшая зависимость состава сплава от катодной плотности тока (рис.2, кр.1). Концентрация ПЭГ в электролите во всех экспериментах составляла 5 г/л. Из представленной зависимости на рисунке 2 (кр. 2 и 3) видно, что введение ПЭГ в электролит, расширяет верхнюю границу получения качественных покрытий до 5 А/дм². Также полиэтиленгликоль способствует стабилизации состава сплава в рабочем диапазоне плотностей тока [5].

В результате дальнейших исследований по влиянию добавок на состав покрытия было отмечено, что совместное введение в электролит добавок ПЭГ и сафранин Т приводит к возможности получать желтые бронзовые покрытия, содержащие 12...14% олова в диапазоне плотностей тока 1...5А/дм² (рис.2 кр.4).

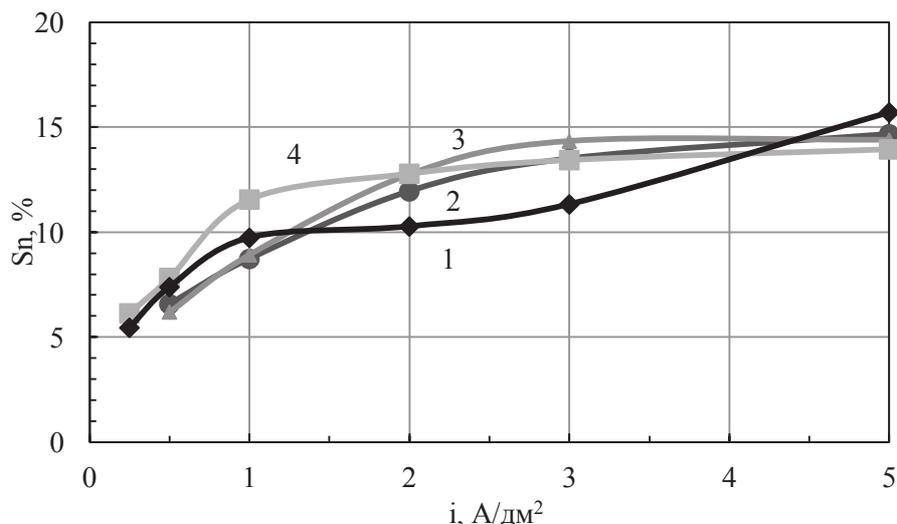


Рис. 2. Зависимость состава бронзовых покрытий от плотности тока
 НТФ – 0,5М; Cu^{2+} – 0,11М; Sn^{4+} – 0,015М;
 1 – без добавок; 2 – ПЭГ400 5г/л; 3 – ПЭГ4000 5 г/л;
 4 – ПЭГ4000 5 г/л + сафранинТ 0,004 г/л
 t -55°C, pH 11, перемешивание

Выводы

1. Предложен состав электролита, позволяющий получать покрытия сплавом медь-олово (12...14%).

2. Показано, что введение в разработанный электролит добавок полиэтиленгликоля и сафранина Т позволяет расширить рабочий диапазон плотностей тока и стабилизирует состав осаждающегося покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brenner A. Electrodeposition of copper – tin alloys, Academic pressing. – New York, V.1, 1963.
2. Minkyong Jung, Gibaek Lee, Jinsub Choi Electrochemical plating of Cu-Sn alloy in non-cyanide solution to substitute for Ni undercoating layer, *Electrochimica Acta*, 2017, Vol. 241, pp. 229–236
3. A. A. Kasach, I. I. Kurilo, D. S. Kharitonov, S. L. Radchenko, and I. M. Zharskii Effect of Sonochemical Treatment Modes on the Electrodeposition of Cu–Sn Alloy from Oxalic Acid Electrolyte, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2018, Vol. 91, No. 4, pp. 591–596.
4. Комплексоны и комплексонаты металлов/Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. М.:Химия, 1988, 544с.
5. Махина В.С., Серов А.Н., Ваграмян Т.А., Французова Т.П. Щелочные бесцианидные электролиты бронзирования на основе фосфоновых кислот // *Успехи в химии и химической технологии*, Том XXXV. – Москва, 2021. С.70.