

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА Cu–Sn ИЗ ЩАВЕЛЕВОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В ПРИСУТСТВИИ АМИНОСОДЕРЖАЩИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© А. А. Касач¹, Д. С. Харитонов¹, В. И. Романовский^{1,2},
Н. М. Кузьменок¹, И. М. Жарский¹, И. И. Курило¹

¹ Белорусский государственный технологический университет, Минск

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

E-mail: kasach2018@bk.ru

Поступила в Редакцию 27 июля 2018 г.

После доработки 11 марта 2019 г.

Принята к публикации 20 марта 2019 г.

Методом потенциодинамической поляризации исследованы процессы электроосаждения сплава медь–олово из щавелевокислого электролита с добавкой 10^{-5} – 10^{-3} моль·дм⁻³ триметилноктиламмоний хлорида, N-октилтиридиний бромида, N-бензилтиридиний бромида, введение которых приводит к изменению скорости катодного восстановления олова. Установлено влияние природы и концентрации вводимых в электролит добавок на состав, структуру, блеск и шероховатость формируемых покрытий Cu–Sn. Показано, что введение в электролит добавок триметилноктиламмоний хлорида, N-октилтиридиний бромида приводит к ингибированию процесса осаждения олова и способствует формированию блестящих и полублестящих покрытий, содержащих 24.4–35.8 мас% олова. Присутствие в щавелевокислом электролите N-бензилтиридиний бромида приводит к интенсификации процесса катодного восстановления олова и формированию матовых покрытий, содержащих до 42.5 мас% олова.

Ключевые слова: сплав медь–олово; аминоксодержащие ПАВ; электрохимическое осаждение; катодное восстановление

DOI: 10.1134/S0044461819060124

Сплавы меди с оловом представляют собой материалы, которые обладают высокой износ- и коррозионной стойкостью, ковкостью, пластичностью. По своим физико-механическим характеристикам гальванопокрытия сплавами Cu–Sn схожи с Ni, что позволяет использовать их в целях коррозионной защиты и декоративной отделки изделий различного назначения [1, 2], а также для замены меди и никеля в качестве подслоя перед хромированием. Возрастающий интерес к данному виду покрытия в качестве альтернативы никелю и его сплавам обусловлен также тем, что использование последних в ряде европейских стран строго регулируется, так как продукты коррозии никелевых покрытий при контакте с кожей человека могут вызывать аллергические реакции [3–6].

Ранее для электрохимического нанесения высококачественных покрытий сплавом Cu–Sn применялись

электролиты на основе цианидов. Однако из-за высокой токсичности, сложной утилизации и необходимости применения дорогостоящих водоочистных сооружений использование цианистых электролитов несовместимо с современными экологическими стандартами. В качестве замены цианистым электролитам для осаждения покрытий Cu–Sn были разработаны электролиты на основе тартрат-, пирофосфат-, флуоборат-, сульфат- и оксалат-ионов [7–9]. Среди перечисленных щавелевокислые электролиты отличаются наибольшей стабильностью и простотой в эксплуатации. Для получения декоративных покрытий в их составах необходимо наличие блескообразующих добавок. С практической стороны формирование блестящих покрытий является одним из самых распространенных и легко реализуемых методов электрохимической обработки поверхности изделий. Для получения блестящих гальванопокрытий в качестве

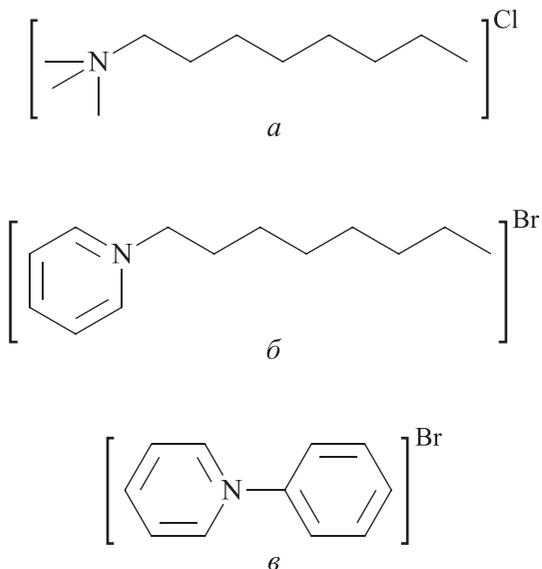
добавок используют различные органические вещества и их смеси. Выбор органических веществ до настоящего времени проводился в основном эмпирическим путем [10]. Поэтому одним из направлений совершенствования электролитов электрохимического нанесения покрытий является исследование различных добавок и поверхностно-активных веществ (ПАВ). Влияние добавок ПАВ на процесс электроосаждения и качество получаемых покрытий определяется природой добавки и ее содержанием в электролите. Важное требование, предъявляемое к вводимым в электролит добавкам, — это наличие положительно заряженной группы, например аминогруппы, благодаря которой обеспечивается ее электростатическая адсорбция на поверхности катода.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния добавок катионных ПАВ, содержащих аминогруппу, на кинетические особенности процесса электрохимического осаждения сплава Cu–Sn из щавелевокислого электролита, на состав, структуру и качество формируемых покрытий.

Экспериментальная часть

Электрохимическое осаждение сплава Cu–Sn проводили из базового электролита (pH 5) следующего состава (моль·дм⁻³): CuSO₄·5H₂O — 0.080, SnSO₄·H₂O — 0.026, (NH₄)₂C₂O₄ — 0.444, CH₃COONa — 0.244. В электролит вводили катионные ПАВ: триметилоктиламмоний хлорид, N-октилпиридиний бромид, N-бензилпиридиний бромид — в количестве 10⁻⁵, 10⁻⁴ и 10⁻³ моль·дм⁻³.

Структурные формулы триметилоктиламмоний хлорида (а), N-октилпиридиний бромид (б), N-бензилпиридиний бромид (в) приведены ниже:



Для изучения кинетических особенностей катодного восстановления индивидуальных компонентов сплава использовали электролиты аналогичного состава, содержащие соль только одного из осаждаемых металлов (меди или олова). Для приготовления электролита использовали реактивы марки х.ч. Корректировку pH осуществляли 0.1 М H₂SO₄ при помощи автотитратора TitroLine Easy. Электролиз проводили при анодной и катодной плотностях тока 0.5 А·дм⁻² и температуре 20°C. Термостатирование электролита в процессе электролиза осуществляли при помощи термостата ВТЗ-1. В качестве анодов использовали оловянистую бронзу (15 мас% Sn, 85 мас% Cu), катодами служили пластины из фольгированного медью диэлектрика. Геометрическая площадь рабочей поверхности электродов составляла 400 мм². Электроды предварительно обезжиривали в растворе следующего состава (моль·дм⁻³): Na₂CO₃ — 0.283, Na₃PO₄·12H₂O — 0.079; Синтанол ДС10 — 3 г·дм⁻³. После чего подвергали активации в 0.1 М H₂SO₄.

Для оценки влияния изучаемых добавок на кинетические особенности электрохимического формирования сплава проводили поляризационные исследования с помощью потенциостата-гальваностата AUTOLAB PGSTAT302N, контролируемого программным обеспечением NOVA 2.1, в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке при линейной скорости развертки потенциала 2 мВ·с⁻¹. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный, вспомогательного — платиновый электроды. Площадь рабочего электрода в поляризационных исследованиях составляла 100 мм². Электрохимические исследования повторяли не менее 3 раз.

Состав и морфологию формируемых покрытий исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV, оснащенного системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL.

Блеск полученных покрытий оценивали при помощи блескомера фотоэлектрического БФ 2 М-45/0/45; значение блеска рассчитывали относительно серебряного зеркала. Среднюю геометрическую шероховатость покрытий (*R_a*) измеряли профилометром марки ПМ 6 по базовой линии длиной 0.75 мм.

Обсуждение результатов

Результаты поляризационных исследований кинетических особенностей процессов отдельного и совместного осаждения олова и меди из щавелевокислого электролита без и в присутствии добавок исследуемых ПАВ представлены на рис. 1, 2.

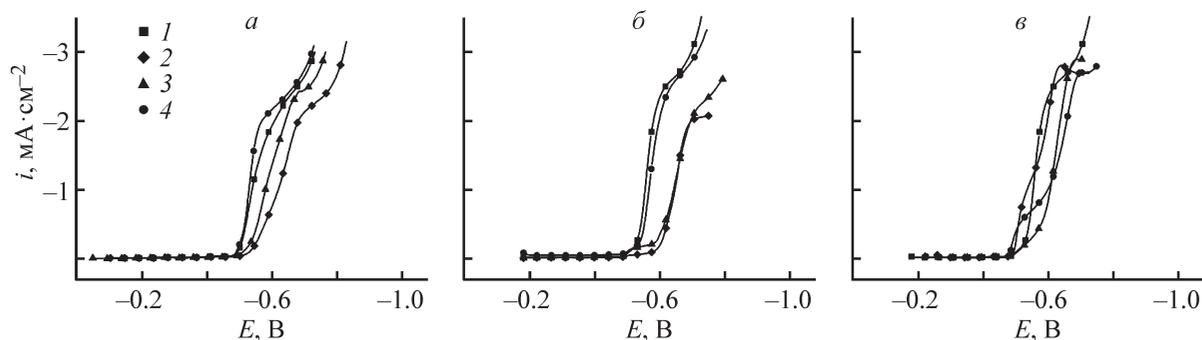


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые восстановления Sn из щавелевокислого электролита (pH 5), содержащего добавки октилтриметиламина хлорида (а), N-октилпиридиний бромид (б) и N-бензилпиридиний бромид (в).

Скорость развертки потенциала $2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

1 — электролит без добавок; содержание добавки (моль·дм⁻³): 2 — 10^{-5} , 3 — 10^{-4} , 4 — 10^{-3} .

Потенциал разряда комплексов олова из не содержащего солей меди щавелевокислого электролита в отсутствие добавок ПАВ составил -0.48 В (рис. 1). При введении в электролит триметилоктиламмоний хлорида и N-октилпиридиний бромид в количестве 10^{-5} моль·дм⁻³ наблюдается максимальное смещение катодных поляризационных кривых в электроотрицательную область. Дальнейшее увеличение их содержания в электролите до 10^{-3} моль·дм⁻³ приводит к смещению катодных ветвей поляризационных кривых в область положительных потенциалов.

В случае введения в электролит 10^{-5} моль·дм⁻³ N-бензилпиридиний бромид ход поляризационных кривых практически не изменяется, а при увеличении концентрации ПАВ до 10^{-4} моль·дм⁻³ — смещается в катодную область.

При содержании в электролите 10^{-4} моль·дм⁻³ N-октилпиридиний бромид на поляризационной

кривой, характеризующей разряд олова, при потенциалах отрицательнее -0.5 В наблюдается площадка предельного тока $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$. Полученное значение существенно меньше значений предельного тока диффузии разряжающихся комплексных соединений олова, что свидетельствует о торможении электрохимического процесса.

На рис. 2 представлены катодные поляризационные кривые, характеризующие процессы раздельного осаждения меди, а также совместного осаждения олова и меди. Незначительный сдвиг потенциала начала совместного осаждения металлов в более отрицательную область по сравнению со значением этой величины для меди, а также изменение угла наклона соответствующих поляризационных кривых можно объяснить осаждением сплава Cu–Sn. В отличие от рассмотренного процесса раздельного осаждения олова введение в электролит добавок ПАВ в этом слу-

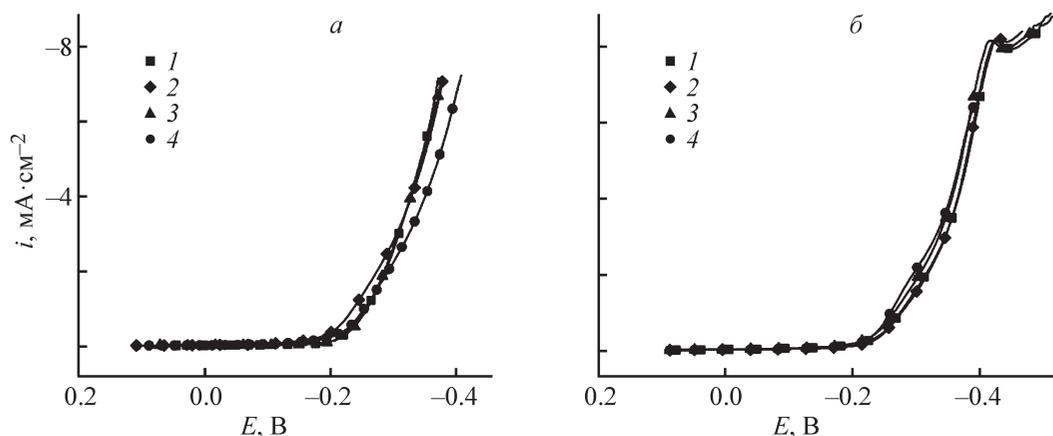


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые совместного восстановления Cu и Sn (а), раздельного восстановления Cu (б) из щавелевокислого электролита без добавок (1) и содержащего 10^{-4} моль·дм⁻³ триметилоктиламмоний хлорида (2), N-октилпиридиний бромид (3), N-бензилпиридиний бромид (4).

Скорость развертки потенциала $2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

чае не влияет на ход поляризационных кривых, что свидетельствует о доминировании процесса восстановления меди над процессом восстановления олова. Полученную зависимость можно объяснить более высоким содержанием ионов меди в электролите по сравнению с оловом, что соответственно приводит к существенно меньшей зависимости скорости катодного восстановления меди от природы и содержания ПАВ в электролите.

Электрохимическое осаждение сплава Cu–Sn толщиной 15 мкм из электролита без добавок, а также электролитов, содержащих исследуемые ПАВ, проводили при катодной плотности тока $0.5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$.

При отсутствии в электролите добавок ПАВ (рис. 3, *а*) в процессе электролиза формируются

полублестящие покрытия с большим количеством дендритов, наличие которых обусловлено неконтролируемым разрастанием кристаллов. Введение в электролит 10^{-5} моль·дм⁻³ триметилотиламмоний хлорида способствует росту кристаллов, но при этом уменьшаются число и размеры дендритов на поверхности формируемого покрытия (рис. 3, *б*). Дальнейшее увеличение содержания добавки до 10^{-3} моль·дм⁻³ (рис. 3, *в*) приводит к росту количества дендритов. Полученная зависимость, вероятно, объясняется тем, что при повышении содержания ПАВ достигается критическая концентрация мицеллообразования, при которой возникают мицеллы, находящиеся в термодинамическом равновесии с неассоциированными молекулами ПАВ [11]. Это приводит к

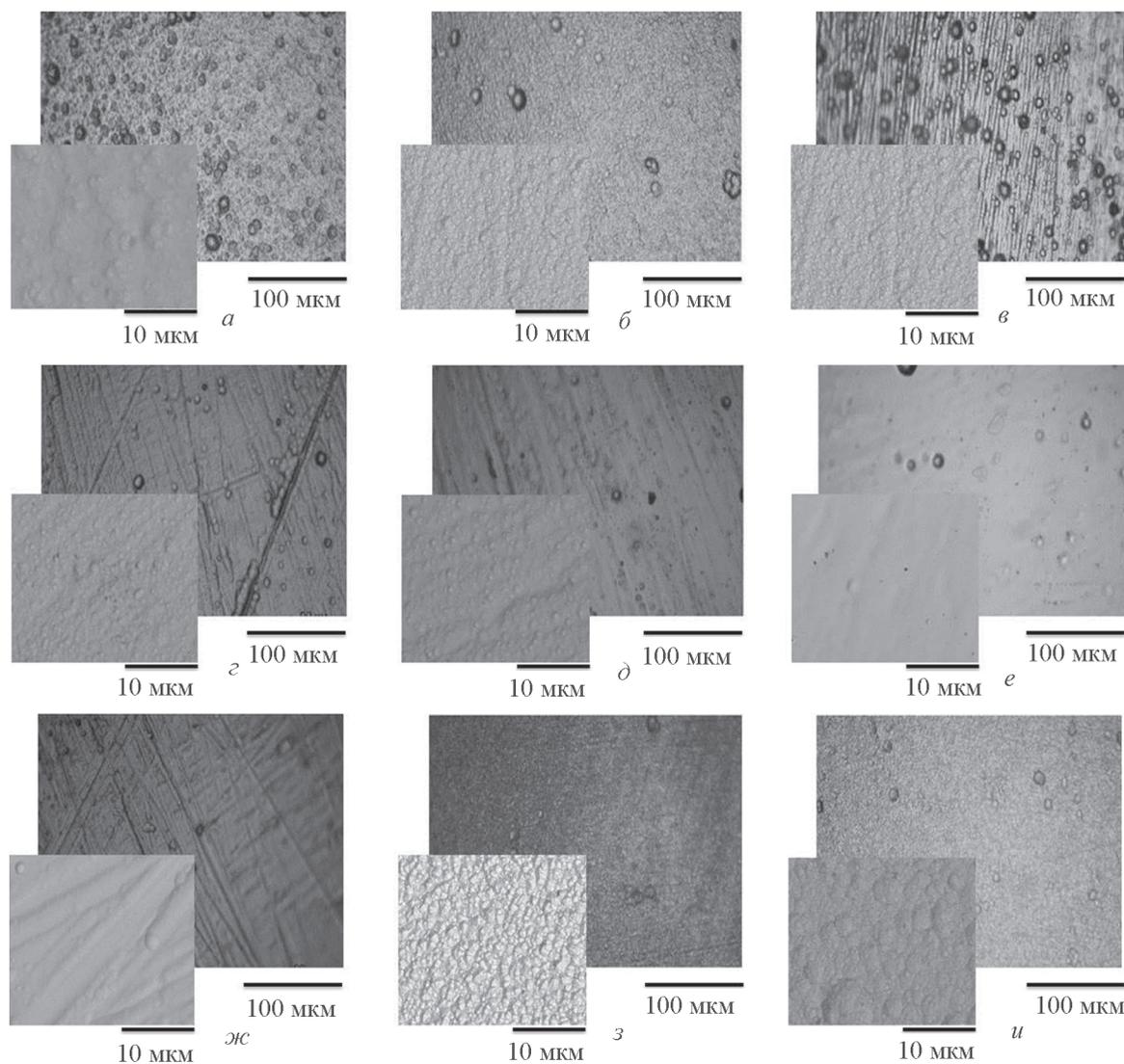


Рис. 3. Микрофотографии покрытий сплавом Cu–Sn, полученных из электролита без добавок (*а*) и из электролитов, содержащих триметилотиламмоний хлорид (*б*, *в*), N-октилпиридиний бромид (*г*–*е*), N-бензилпиридиний бромид (*ж*–*и*) в количестве 10^{-5} (*б*, *г*, *ж*), 10^{-4} (*д*, *з*), 10^{-3} моль·дм⁻³ (*в*, *е*, *и*).

резкому снижению эффективности действия добавки и качества формируемых покрытий.

Введение в электролит 10^{-5} – 10^{-3} моль·дм⁻³ N-октилпиридиний бромида (рис. 3, *з–е*) приводит к уменьшению размеров зерна формируемых покрытий. Установлено, что с увеличением концентрации добавки наблюдается повышение эффективности ее действия. Так, введение в электролит 10^{-3} моль·дм⁻³ N-октилпиридиний бромида приводит к электроосаждению мелкозернистых блестящих покрытий (рис. 3, *е*).

Наличие в электролите N-бензилпиридиний бромида (рис. 3, *ж–и*) способствует снижению количества дендритов на поверхности электрохимически осажденного сплава по сравнению с образцами, полученными из электролитов без добавок. Однако зернистость формируемых покрытий значительно выше, чем полученных из электролитов с добавкой N-октилпиридиний бромида. Увеличение содержания N-бензилпиридиний бромида в электролите от 10^{-4} до 10^{-3} моль·дм⁻³ приводит к формированию более крупнокристаллических осадков.

Наблюдаемое выравнивание поверхности покрытий Cu–Sn, полученных из щавелевокислых электролитов в присутствии добавок исследуемых ПАВ, можно объяснить адсорбционно-диффузионным механизмом. ПАВ, адсорбируясь в первую очередь на выступах поверхности катода, ингибируют процесс восстановления металлов на этих участках, что приводит к увеличению скорости осаждения сплава в углублениях.

Данные о блеске и шероховатости полученных покрытий приведены в табл. 1. Из щавелевокислого электролита без добавок при плотности тока 0.5 А·дм⁻² формируются покрытия с блеском относительно серебряного зеркала 18% и средней геометрической шероховатостью 0.754 мкм. Введение в электролит добавки триметиллоктиламмоний хлорида в количестве 10^{-5} моль·дм⁻³ не оказывает существенного влияния на декоративный вид получаемого покрытия, но приводит к снижению R_a до 0.555 мкм. Повышение содержания данной добавки до 10^{-3} моль·дм⁻³ способствует увеличению блеска покрытия и росту его шероховатости до 0.702 мкм.

При содержании в электролите 10^{-5} моль·дм⁻³ N-октилпиридиний бромида наблюдается существенное увеличение блеска (до 29%) и снижение шероховатости формируемых покрытий. Дальнейшее увеличение концентрации этой добавки приводит к электроосаждению покрытий сплава Cu–Sn с зеркальным блеском (70–72%) и средней геометрической шероховатостью 0.179–0.297 мкм.

Введение в щавелевокислый электролит 10^{-5} моль·дм⁻³ N-бензилпиридиний бромида увеличивает блеск формируемых покрытий до 58% по сравнению с образцами, полученными из не содержащего добавок электролита. Однако дальнейшее увеличение концентрации добавки приводит к формированию матовых покрытий и росту их шероховатости.

Таблица 1

Внешний вид, блеск и средняя геометрическая шероховатость покрытий Cu–Sn, формируемых из щавелевокислого электролита

Добавка ПАВ	Содержание ПАВ в электролите, моль·дм ⁻³	Внешний вид, визуальная оценка покрытия	Блеск относительно зеркала, %	Средняя геометрическая шероховатость R_a , мкм
—	—	Полублестящее	18	0.754
Триметиллоктиламмоний хлорид	10^{-5}	»	19	0.555
	10^{-4}	»	17	0.571
	10^{-3}	»	20	0.702
N-Октилпиридиний бромид	10^{-5}	Блестящее	29	0.381
	10^{-4}	»	70	0.297
	10^{-3}	»	72	0.179
N-Бензилпиридиний бромид	10^{-5}	Полублестящее	58	0.401
	10^{-4}	Матовое	7	0.411
	10^{-3}	»	7	0.571

Таблица 2
Влияние исследуемых добавок ПАВ на количественный состав формируемых покрытий

Добавка ПАВ	Содержание ПАВ в электролите, моль·дм ⁻³	Содержание Cu в покрытии, мас%	Содержание Sn в покрытии, мас%
—	—	67.4	32.6
Триметилоктиламмоний хлорид	10 ⁻⁵	67.5	32.5
	10 ⁻⁴	71.6	28.4
	10 ⁻³	75.6	24.4
N-Октилпиридиний бромид	10 ⁻⁵	71.5	28.5
	10 ⁻⁴	64.2	35.8
	10 ⁻³	66.0	34.0
N-Бензилпиридиний бромид	10 ⁻⁵	85.3	14.7
	10 ⁻⁴	59.5	40.5
	10 ⁻³	57.5	42.5

Данные о влиянии природы добавки ПАВ и его содержания в щавелевокислом электролите на состав электроосажденного сплава Cu–Sn представлены в табл. 2.

В отсутствие добавок ПАВ из щавелевокислого электролита формируются покрытия, содержащие 32.6 мас% олова и 67.4 мас% меди. Повышение содержания в электролите триметилоктиламмоний хлорида от 10⁻⁵ до 10⁻³ моль·дм⁻³ приводит к снижению содержания олова в формируемых покрытиях от 32.5 до 24.4 мас%.

При введении в электролит 10⁻⁵ моль·дм⁻³ N-октилпиридиний бромида наблюдается незначительное уменьшение содержания олова в сплаве. Однако повышение концентрации данной добавки в электролите способствует увеличению доли олова в электроосажденном покрытии. Сплавы с низким содержанием олова (14.7 мас%) формируются из электролитов с концентрацией N-бензилпиридиний бромида 10⁻⁵ моль·дм⁻³.

Выводы

1. Влияние добавок катионных ПАВ, содержащих аминогруппу, к щавелевокислому электролиту на процесс электрохимического нанесения покрытия Cu–Sn определяется прежде всего зависимостью скорости процесса восстановления олова от природы и содержания вводимых ПАВ.

2. Введение в щавелевокислый электролит 10⁻⁵–10⁻³ моль·дм⁻³ триметилоктиламмоний хлорида ингибирует процесс катодного восстановления олова и способствует формированию полублестящих по-

крытий Cu–Sn, содержащих 32.5–24.4 мас% олова, с блеском и шероховатостью на уровне образцов, полученных из электролитов без добавок ПАВ.

3. Введение в щавелевокислый электролит N-октилпиридиний бромида в малой степени влияет на скорость катодного восстановления олова, но при содержании 10⁻⁴–10⁻³ моль·дм⁻³ способствует увеличению на 290–300% блеска и снижению на 50–76% средней геометрической шероховатости формируемых покрытий Cu–Sn (28.5–35.8 мас% олова) по сравнению с образцами, полученными из электролита, не содержащего добавок ПАВ.

4. Введение в щавелевокислый электролит 10⁻⁴–10⁻³ моль·дм⁻³ N-бензилпиридиний бромида существенно интенсифицирует процесс катодного восстановления олова и способствует получению матовых покрытий Cu–Sn (40.5–42.5 мас% олова) со средней геометрической шероховатостью на 24–46% ниже, чем для образцов, полученных из электролитов без добавок ПАВ.

Благодарности

Авторы выражают благодарность д.х.н., профессору кафедры органической химии Белорусского государственного технологического университета В. С. Безбородову за помощь в синтезе исследованных в работе четвертичных аммониевых солей.

Финансирование работы

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства образования Республики

Беларусь (грант «Электрохимические композиционные покрытия с фотокаталитическими свойствами на основе сплавов олова»).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. А. Касач, И. И. Курило, Д. С. Харитонов и И. М. Жарский разработали идею эксперимента. А. А. Касач провел электрохимические исследования, Н. М. Кузьменок синтезировала образцы катионных ПАВ, В. И. Романовский провел исследования микроструктуры формируемых покрытий методом сканирующей электронной микроскопии. А. А. Касач, Д. С. Харитонов и И. И. Курило обрабатывали экспериментальные данные и написали текст статьи. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

Информация об авторах

Касач Александр Александрович, магистр технических наук, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5522-2928>, Researchgate: https://www.researchgate.net/profile/Alexander_Kasach

Харитонов Дмитрий Сергеевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2071-3975>, Researchgate: https://www.researchgate.net/profile/Dmitry_Kharitonov2

Романовский Валентин Иванович, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1741-0316>

Кузьменок Нина Михайловна, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8432-347X>

Жарский Иван Михайлович, к.х.н., профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2060-0906>

Курило Ирина Иосифовна, к.х.н., доцент, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0016-6719>, Researchgate: https://www.researchgate.net/profile/Irina_Kurilo

Список литературы

- [1] *Finazzi G. A., de Oliveria E. M., Carlos I. A.* // Surf. Coat. Technol. 2004. V. 187. P. 377–387.
- [2] *Walsh F. C., Low C. T. J.* // Surf. Coat. Technol. 2016. V. 304. P. 246–262.
- [3] *Антихович И. В., Харитонов Д. С., Черник А. А., Добрыдень И. Б.* // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 4. С. 469–478 [*Antikhovich I. V., Kharitonov D. S., Chernik A. A., Dobryden I. B.* // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 4. P. 566–573].
- [4] *Богомазова Н. В., Антихович И. В., Черник А. А., Жарский И. М.* // ЖПХ. 2014. Т. 87. № 9. С. 1239–1243 [*Bogomazova N. V., Antikhovich I. V., Chernik A. A., Zharskii I. M.* // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. N 9. P. 1235–1239].
- [5] *Hovestad A., Tacken R. A., Mannetje H. H.* // Physica Status Solidi. 2008. V. 5. P. 3506–3509.
- [6] *Møller P., Rasmussen J. B., Köhler S., Elplatek A., Nielsen L. P.* // NASF Surface Technol. White Papers. 2013. V. 78. P. 15–24.
- [7] *Piccinini N., Ruggiero G. N., Baldi G., Robotto A.* // J. Hazard. Mater. 2000. V. 71. P. 395–407.
- [8] *Bengoa L. N., Tuckart W. R., Zabala N., Prieto G., Egli W. A.* // Surf. Coat. Tech. 2014. V. 253. P. 241–248.
- [9] *Касач А. А., Курило И. И., Харитонов Д. С., Радченко С. Л.* // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 4. С. 522–527 [*Kasach A. A., Kurilo I. I., Kharitonov D. S., Radchenko S. L., Zharskii I. M.* // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 4. P. 591–596].
- [10] *Медведев Г. И., Макрушин Н. А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. № 12. С. 61–65.
- [11] *Яковлева А. А., Чьонг С. Н., Придатченко Ю. В., Шуваева Е. М.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. № 1(4). С. 106–111.