

**М. И. Смирнов,
К. М. Тютин, А. Н. Попов**
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева

Влияние некоторых ПАОВ на кинетику электроосаждения олова и сплава олово-свинец из метансульфонового электролита

В радиоэлектронной промышленности широко используются гальванические покрытия под пайку. В большинстве случаев применяются покрытия оловом или его сплавами со свинцом или висмутом. Покрытия чистым оловом подвержены при хранении оловянной чуме и образованию вискерсов, тогда как применение сплава олово-висмут (до 1% висмута) значительно снижает вероятность выхода из строя изделий по этим причинам, а сплав олово-свинец (до 40% свинца) полностью свободен от этих недостатков [1]. В настоящее время в нашей стране и за рубежом разрабатываются и внедряются технологии по электроосаждению блестящих покрытий на основе олова. Такие покрытия сохраняют способность к пайке свыше года и не нуждаются в предварительном оплавлении [2]. Большинство электролитов для получения блестящих покрытий на основе олова имеют сходный состав. В состав таких электролитов входят: кислота (100 - 350 г/л), соли металлов и органическая блескообразующая композиция. В большинстве электролитов для получения покрытий сплавом олово-свинец используются борфтористоводородная, кремнефтористоводородная или сульфаминовая кислоты [3]. Однако электролиты на основе сульфаминовой кислоты обладают низкой стабильностью, а борфтористоводородная и кремнефтористоводородная кислоты отличаются высокой токсичностью и экологически опасны. Наиболее перспективным считается применение алкансульфоновых кислот, особенно метансульфоновой кислоты. Эта кислота малотоксична и позволяет получать высокоэффективные и стабильные электролиты.

Блескообразующая композиция (БК) в электролиты для нанесения покрытий сплавами олова является комбинацией нескольких поверхностно-активных органических веществ (ПАОВ) и состоит, как правило, из неионогенного ПАВ (НПАВ), одной или нескольких блескообразующих добавок

и формальдегида, который снижает включение органических веществ в осадок. В нашей стране в качестве НПАВ наиболее широко применяются оксипропилированные спирты, например ОС-20, АЛМ-10; ДС-10. Из блескообразующих добавок наиболее популярны созданные на кафедре ТЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева «Станекс-ЗНЗ» [4] и «МХТИ-М4» [5].

Электролиты на основе этих добавок обладают хорошими технологическими качествами, однако большим недостатком этих добавок является их токсичность и соответственно экологическая опасность.

В данной работе исследована кинетика электроосаждения олова и сплава олово-свинец из метансульфонового электролита, содержащего в качестве блескообразующей композиции НПАВ АЛМ-10, формальдегид и новую блескообразующую добавку «РХТУ-СК-1», разработанную на кафедре ТЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева. Эта добавка не содержит токсичных компонентов и представляет собой продукт полимеризации коричневого альдегида в присутствии кислот Льюиса.

Методика эксперимента

В настоящей работе были использованы следующие методы: хронопотенциометрии при постоянном токе, потенциодинамических и потенциостатических поляризационных кривых (ПК). Электрохимические измерения производились на стационарных электродах из олова (при осаждении олова) и из сплава ПОС-60 (при осаждении сплава олово-свинец), а также на вращающемся дисковом электроде.

Скорость развертки потенциала при потенциодинамических поляризационных измерениях составляла 5 мВ/с. Время установления стационарного тока при потенциостатических измерениях составляло 5 мин. Ионы металлов вводились в раствор в виде метансульфонатов.

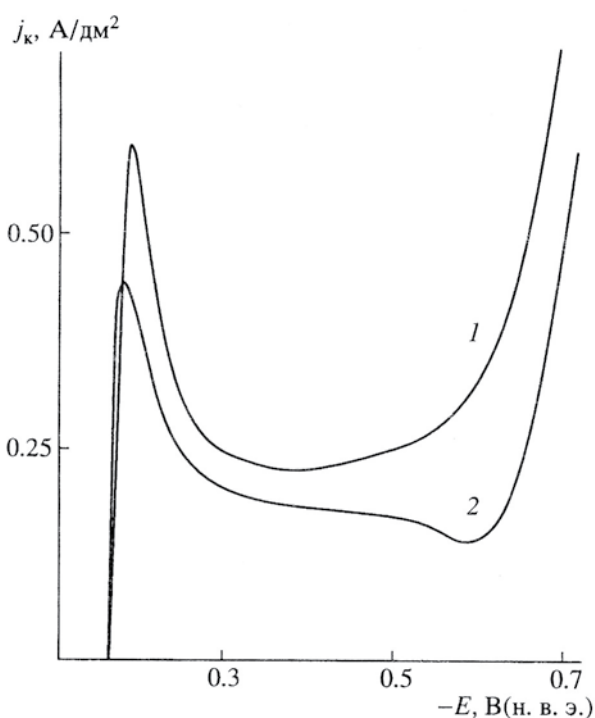


Рис. 1. Потенциодинамические ПК электроосаждения олова на стационарных катодах из растворов 1 М МСК + 0.03 М Sn^{2+} без (1) и с добавкой 20 г/л АЛМ-10 (2).

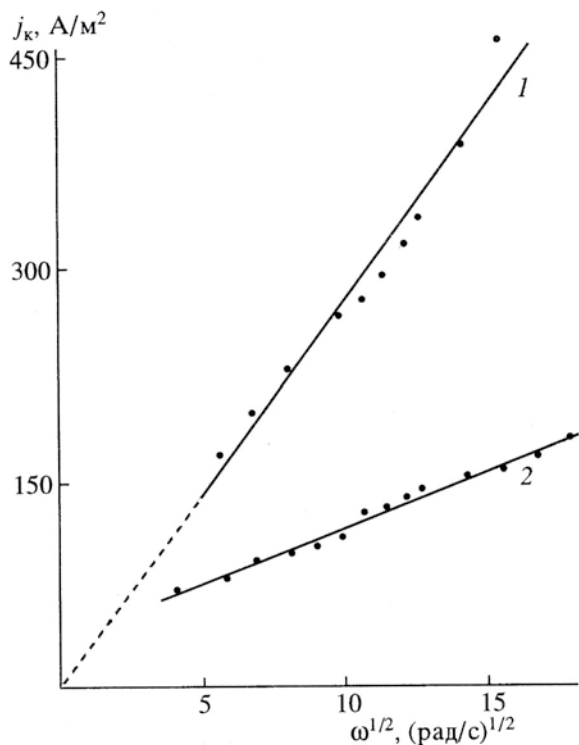


Рис. 2. Зависимость предельной катодной плотности тока от квадратного корня из скорости вращения дискового электрода в растворах 1 М МСК + 0.03 М Sn^{2+} без (1) и с добавкой 20 г/л АЛМ-10 (2).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена потенциодинамическая ПК осаждения олова из растворов с низкой концентрацией ионов олова (0.03 М) в присутствии избытка индифферентного электролита и в отсутствие органических добавок [1], т.е. в условиях, при которых наблюдается предельный диффузионный ток. Кроме того, на рис. 1 представлена потенциодинамическая ПК для этого же электролита с добавкой НПАВ АЛМ-10. Низкие концентрации ионов олова необходимо применять при изучении осаждения олова из простых электролитов для уменьшения разрастания поверхности. Как видно из рисунка, НПАВ АЛМ-10 не вносит существенного вклада в величину перенапряжения при электроосаждении олова на стационарном катоде.

На рис. 2 представлены зависимости предельного тока осаждения олова от квадратного корня из скорости вращения дискового электрода. Как видно из рисунка, величина предельного тока электроосаждения олова из простого метансульфонового электролита определяется стадией диффузии. При этом коэффициент диффузии ионов олова в данном электролите составляет $6.3 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, что совпадает со значением для коэффициента диффузии, рассчитанным из данных хронопотенциометрии по уравнению Сэнда-Караогланова. На рис. 2 представлена также аналогичная зависимость для электролита, содержащего АЛМ-10. Как видно из рисунка, НПАВ АЛМ-10 значительно ингибирует катодный процесс на вращающемся дисковом электроде, при этом меняется природа лимитирующей стадии процесса. Зависимость предельного тока от квадратного корня из скорости вращения дискового электрода характерна для смешанной кинетики.

На рис. 3 представлены поляризационные кривые электроосаждения олова из электролитов, содержащих соль олова в количестве, соответствующем промышленным электролитам (0.12 М), а также содержащих компоненты блескообразующей композиции. Как видно из рисунка, НПАВ АЛМ-10 и формальдегид не оказывают значительного влияния на форму поляризационной кривой по сравнению с простым электролитом, однако в отличие от простого электролита электролит, содержащий АЛМ-10, позволяет получать компактный катодный осадок. На рис. 4 представлены хронопотенциограммы этих же электролитов. Как видно из рисунка, начальная часть хронопотенциограммы подчиняется уравнению Сэнда-Караогланова, однако при значениях потенциала, соответствующих

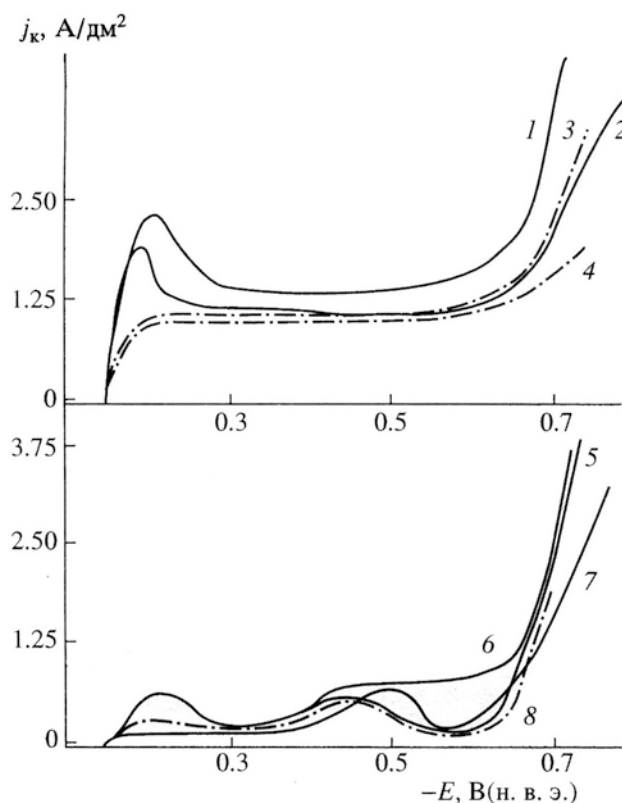


Рис. 3. (1,2,5,7) потенциодинамические и (3,4,8) потенциостатические ПК электроосаждения олова и сплава олово-свинец из растворов на основе 1 М МСК + 0.12 М Sn²⁺ + 20 г/л АЛМ-10 без (2 - 4) и с добавками 20 мл/л формалина (37%-ный водный раствор формальдегида) (7,5 - 8), 4 мл/л «РХТУ-СК-1» (5 - 8) и 0.05 М Рb²⁺ (7). Кривая 4 - парциальная ПК по олову, 6 - получена на вращающемся дисковом электроде

выделению водорода, на хронопотенциограмме отмечено появление затухающих колебаний потенциала с при этом зависит от катодной плотности тока и состава раствора. Чем выше катодная плотность тока, тем быстрее затухают колебания. Величины коэффициентов диффузии, определенные по начальному участку хронопотенциограммы, а также величина эффективной толщины диффузионного слоя близки к соответствующим значениям, определенным для простого электролита, и составляют соответственно $3.3 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ и $(120 \pm 20) \text{ мкм}$ для электролита, содержащего АЛМ-10, и $3.4 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ и $(130 \pm 20) \text{ мкм}$ для электролита, содержащего еще и формальдегид. Таким образом, АЛМ-10 и формальдегид не вносят существенного вклада в поляризацию катодного процесса на стационарном электроде и не изменяют лимитирующей стадии процесса.

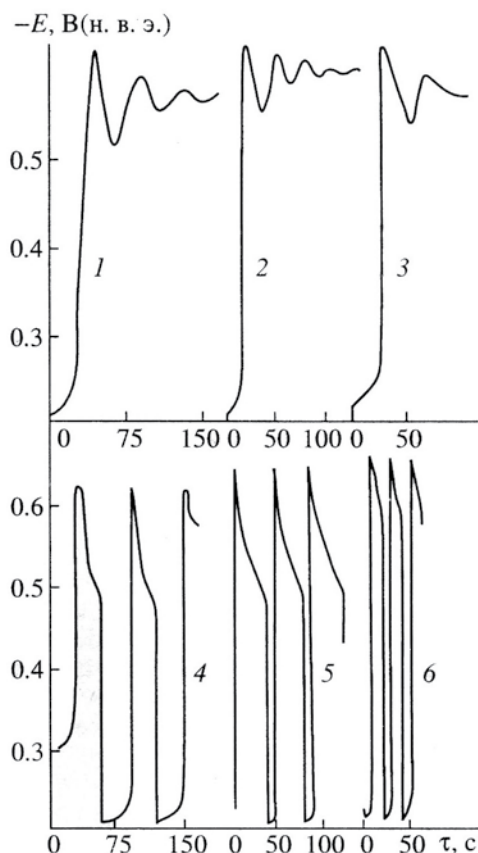


Рис. 4. Хронопотенциограммы при постоянном токе 1.25 (1,3,4,6) и 1.5 А/дм² (2,5) в растворах на основе 1 М МСК + 0.12 М Sn²⁺ + 20 г/л АЛМ-10 без (7,2) и с добавками 20 мл/л формалина (5 - 6), 4 мл/л «РХТУ-СК-1» (4 - 6) и 0.05 М Рb²⁺ (6)

По-видимому, возникновение колебаний потенциала связано с данным случае с перемешиванием прикатодного слоя выделяющимся водородом. В области потенциалов, где отсутствует выделение водорода, катодный процесс сводится к разряду ионов олова, доставка которых к поверхности электрода лимитирована диффузией. Потенциал электрода сдвигается в катодную область по мере падения поверхностной концентрации ионов олова. По достижении соответствующего потенциала начинается выделение водорода, который перемешивает прикатодный слой и облегчает тем самым транспорт ионов олова к поверхности электрода, уменьшая эффективную толщину диффузионного слоя. Это приводит к увеличению поверхностной концентрации ионов олова и соответственно к сдвигу потенциала в анодную сторону, где выделение водорода прекращается и начинается новый

цикл. Эти соображения подкрепляются тем, что на парциальной ПК осаждения олова (рис. 3, кривая 4) наблюдается рост плотности тока в области выделения водорода.

На рис. 3 представлены поляризационные кривые электроосаждения олова и сплава олово-свинец из электролитов, содержащих блескообразующую добавку «РХТУ-СК-1». Как видно из рисунка, блескообразующая добавка оказывает значительное ингибирующее действие на катодный процесс. На потенциостатической поляризационной кривой имеется максимум (в отличие от электролитов, не содержащих блескообразующей добавки). На хронопотенциограммах (рис. 4) отмечено появление незатухающих колебаний потенциала несинусоидальной формы. Это объясняется, по-видимому, периодическим изменением поверхностных концентраций как блескообразующей добавки, которая расходуется при диффузионном контроле и включается в катодный осадок, так и ионов олова по причине перемешивания прикатодного слоя выделяющимся водородом. Характерно, что с повышением плотности тока сокращается доля времени прохождения катодного процесса через область низкой поляризации.

Выводы

1. На стационарном электроде НПАВ АЛМ-10 и формальдегид не оказывают существенного влияния на поляризацию катода, определяющуюся преимущественно стадией диффузии, не изменяют лимитирующей стадии процесса и не оказывают значимого влияния на величины коэффициента диффузии ионов олова и эффективной толщины диффузионного слоя.
2. На вращающемся дисковом электроде электроосаждение олова из электролита, содержащего НПАВ АЛМ-10, подчиняется закономерностям смешанной кинетики.
3. Введение НПАВ АЛМ-10 в электролит приводит к появлению автоколебаний потенциала в гальваностатическом режиме, что связано, видимо, с перемешиванием прикатодного слоя выделяющимся водородом.
4. Ввод в электролит блескообразующей добавки «РХТУ-СК-1» приводит к значительному ингибированию катодного процесса и появлению незатухающих автоколебаний потенциала несинусоидальной формы в гальваностатическом режиме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глазунова В.К., Горбунова КМ. II Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1988. Т. 33. № 2. С. 152.
2. Максименко С.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1991.
3. Rosenstein C. II Metal Finish. 1990. № 1. P. 17.
4. А. с. СССР № 1119365 // Б. И. 1985. № 23.
5. Пат. СССР № 1686040 // Б. И. 1991. № 39.