УДК 621.357.1

ВПЛИВ АДСОРБЦІЇ ФОРМАЛІНУ, РЕЧОВИН З ДВОМА ГРУПАМИ С=О ТА ПРЕПАРАТУ ДС-10 НА ЯКІСТЬ БЛИСКУЧИХ ОСАДІВ ОЛОВА

Ткаченко О. В., Мусієнко Н. В.

Київський національний університет технологій та дизайну

Мета. *Провести адсорбційні вимірювання на катоді з поверхнею, що постійно оновлюється. Предметами дослідження були: формалін, ацетилацетон, ацетооцтовий ефір та препарат ДС-10. Нас цікавила щільність та проникність адсорбційних плівок та вплив такого явища на катодні відкладення олова.*

Методика. *Було використано імпедансні вимірювання, що дають можливість визначити адсорбційну активність згаданих речовин та оцінити деякі адсорбційні параметри з використанням моделі Фрумкіна-Дамаскіна. Використовуються імпедансні виміри на мості Р-568 та Р-5010 електронним осциллографом.*

Результати. *Отримані результати свідчать про малі адсорбційні можливості формаліну та достатньо високу адсорбційну активність препарату ДС-10. Сукупна адсорбція речовин ДС-10, формаліну, ацетилацетону та ацетооцтового ефіру призводить до формування блискучих осадів олова, які відмінно піддаються пайці після багаторічного зберігання. Покриття не піддається «олов'яній чумі». Електроліт стійкий з плином часу і промислово використовується.*

Наукова новизна. *Ставиться під сумнів відома в літературі теза про те, що блискучі осади металів дають лише ті адсорбати, що формують на електродах лише щільні адсорбційні шари. Показано, що блискучі осади металів з'являються в умовах, коли адсорбційні плівки формують шари адсорбатів з щільними та розрідженими ділянками.*

Практична значимість. *Описані адсорбційні ефекти дають можливість пошуку органічних регуляторів катодних відкладень для розробок і створення електролітів для нанесення високоякісних блискучих осадів металів.*

Ключові слова: *адсорбція, блискучі осади олова, диференційна ємність електричного шару, формалін, ацетилацетон, сумісна адсорбція*

З метою забезпечення якісних електричних контактів вироби, що застосовуються у якості елементів електротехнічної та радіотехнічної продукції піддають цинкуванню, а потім паяють за допомогою кислотних та інших флюсів [1].

Через деякий час внаслідок різних значень потенціалів: олова – мінус 0,13 В (н.в.е.) та цинку – мінус 0,76 В (н.в.е.) в системі контактів утворювалась гальванопара з інтенсивною корозією цинку. Це приводило до того, що електричний контакт зник (продукти корозії не проводили струм). Пристрій з такими контактами переставав працювати. Особливо небезпечно це було у авіаційній техніці.

© Київський національний університет технологій та дизайну, 2019

Постановка завдання

Проблему спробували вирішити за рахунок лудіння електрохімічним методом. Але олово має недолік: цей метал піддається «олов'яній чумі» при низьких температурах.

В технічній електрохімії традиційно використовували лужні електроліти, а потім і сірчанокислотні.

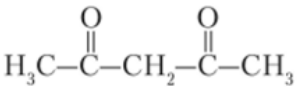
Розсіювальна здатність лужних електролітів була дуже високою, і це було позитивним фактором, але покриття з таких електролітів не піддавалося пайці через декілька тижнів зберігання на складах. До того вони теж піддавалися явищу «олов'яної чуми».

Результати досліджень

Проблема почала вирішуватися з використанням швидкісних сірчанокислих електролітів.

В таких електролітах використовували органічні блискоутворюючі компоненти, олов'яні осади були блискучими і чудово паялися навіть при зберіганні на протязі років. Покриття не піддавалися впливу «олов'яної чуми» [2].

Сірчанокислі електроліти олов'янування містять 100-160 г/л кислоти, що відповідає за 2-3 N концентрації кислоти. Такий розчин мав чудові характеристики завдяки використанню адсорбційних властивостей ацетилацетону:



Раніше в роботі [3], нами вивчалася поведінка і ацетилацетону, і ефіру. Як відомо, адсорбція більшості органічних речовин описується відомим рівнянням Фрумкіна [4].

$$Bc=(\Theta/(1-\Theta))\exp(-2a\Theta);$$

де B – константа адсорбційної рівноваги, що залежить від потенціалу;

c – об'ємна концентрація органічної речовини моль/л;

Θ – відносна адсорбція;

a – коефіцієнт атракції.

Формалін практично не адсорбується на ртутному електроді (рис. 1). Його концентрація була обрана нами від 3-х до 6 г/л.

Матеріал синтанол ДС-10 являє собою оксиетильовану сполуку, де кількість оксиетильованих груп приблизно дорівнює 10. В практиці використовується як

© Київський національний університет технологій та дизайну, 2019

компонент миючих засобів (препарат КМ-1). В концентраціях 3-5 г/л в електролітах цинкування та олов'янування дає осади світлого кольору, але не блискучі.

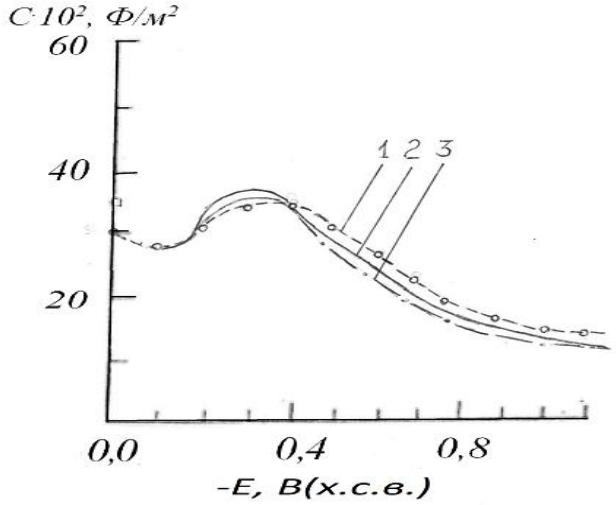


Рис. 1**. Криві диференційної ємності ртутного електрода в розчині 2N H_2SO_4 і з домішками формальдегіда в концентраціях 1 - 0,0 г/л, 2 - 1,5г/л, 3 - 2,5 г/л**

Достатньо довгий жирний радикал повинен забезпечувати йому певну поверхневу активність, хоча ми бачимо, що поверхнева плівка буде достатньо «рихлою». Це підтверджує рис. 2, де наведені криві диференційної ємності ртутного електрода в залежності від зміни потенціалу (рис. 2).

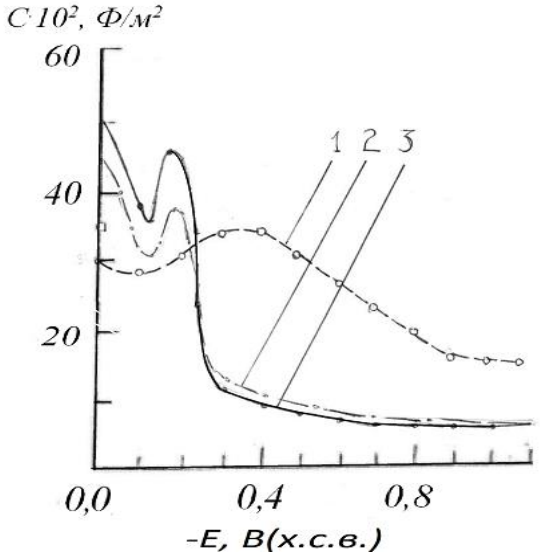


Рис. 2. **Криві диференційної ємності ртутного електрода в розчині 2N H_2SO_4 і з домішками препарату ДС-10 в концентраціях 1 - 0,0г/л; 2 - 1,0г/л; 3 - 1,5г/л**

© Київський національний університет технологій та дизайну, 2019

Аналіз кривих залежності ємності від потенціалу для препарату Д-10 демонструє, що ця оксиетильована сполука містить 2 піки адсорбції, що пов'язано, можливо, з зміною орієнтації молекул сполуки.

Треба зазначити, що сама сполука дуже складна при дослідах – капілярний електрод забивається і навіть змінюються характеристики капіляра. Тому наведена залежність є узагальненою.

Безпосередньо високоякісні осади блискучого олова можна реально отримати лише при сумісному використанню трьох компонентів – формаліну, ацетилацетону та Д-10. Залежність ємності від потенціалу була ілюстрована в нашій попередній роботі [4].

Аналіз кривих ємності для ацетилацетону, дає зробити певні висновки. Так, максимальна ємність для ацетилацетону складає 11 мкФ/см^2. Для речовин, які ми відносимо до сильних адсорбатів цей параметр в 2-25 рази менший.

Ми маємо підстави стверджувати, що разом з ацетилацетоном адсорбуються з великими кількостями молекул води. Традиційною є точка зору, що блискучі осади утворюють лише адсорбати, що існують на поверхні електроду зовсім без молекул води.

Параметр «а» в ізотермі Фрумкіна для ацетилацетону дорівнює 0,15 [4]. Такий параметр свідчить також про слабку взаємодію молекул ацетилацетону в поверхневих приелектродних шарах, що зрозуміло, враховуючи будову цієї органічної речовини, що має короткі метилові радикали з двох боків.

Дуже цікавою є поведінка ацетооцтового ефіру. Його максимальна ємність складає 8,7мкФ/см^2. Тобто молекул води, що адсорбуються разом з ефіром в поверхневих шарах тут значно менше, а плівка більш щільна. Це дає можливість композиції синтанола ДС-10 та ацетооцтового ефіру давати якісні і дуже блискучі осади олова.

Підсумовуючи результати, ми вважаємо, що блискучі металеві осади в гальванічному промисловому виробництві формуються не речовинами, що створюють на електродах густі та потужні шари адсорбатів, а можуть бути сформованими сполуками, що утворюють нещільні плівки з поєднанням плівок, що адсорбуються сильно, і при тому мають малу кількість молекул води в поверхневих шарах.

Електроліт, що пропонується нами для використання в промисловому виробництві є такий (табл.)

© Київський національний університет технологій та дизайну, 2019

Таблиця

Склад електроліту блискучого олов'янування

№	Найменування компонентів	г/л	Робоча температура, °С	Густина струму А/дм^2	Тип анодів
1	Сульфатна кислота	100-120	-	-	-
2	Сульфат олова	40-60	14-35	2-5	0-1, 0-2
3	Синтанол ДС-10	4,0-5,0	-	-	-
4	Формалін	4,0-5,0	-	-	-
5	Ацетилацетон	3,5-5,0	-	-	-
6	Ацетооцтовий ефір	0,5-1,5	-	-	-

Дуже важливо є економічна складова промислового олов'янування. Існують варіанти блискучих електролітів, де неорганічний склад електроліту фактично такий, як і в таблиці Блискоутворювач тут імпортна домішка скоріше за усе, з такими ж органічними компонентами, як в таблиці. Вартість блискоутворювачів STH Zusatz та Sulfoten SR Zusatz. складає 600-700 грн за 1кг кожна.

Тому використання електроліту з вітчизняними компонентами економічно вигідніше.

Висновки

На базі вивчення адсорбційної поведінки формаліну, ацетилацетону, ацетооцтового ефіру та препарату ДС-10 робиться висновок про формування на електродах плівок з різною щільністю, що і дає можливість отримати блискучі осади олова, які мають відмінні антикорозійні властивості, добре паяються і не піддаються «олов'яній чумі».

Пропонується склад електроліту блискучого олов'янування.

Список використаних джерел

1. Ильин В. А. Цинкование, кадмирование, лужение и свинцование / В. А. Ильин – Л. : «Машиностроение», 1977. – 95 с.
2. Лазаренко Є. К. Мінералогічний словник / Лазаренко Є. К., Винар О. М. – К.: Наукова думка, 1975. – 774 с.
3. Смик А. О. Адсорбційна поведінка деяких речовин з карбонільними групами та використання їх в електролітах блискучного олов'янування / А. О. Смик, О. В. Ткаченко. // Технології та дизайн. -

References

1. Ilyin, V.A. (1977). *Galvanizing, cadmium plating, pouring and lead* [Mechanical Engineering]. Leningrad [in Russian].
2. Lazarenko, Y.K., & Vinar, A.M. (1975). *Mineralogical Dictionary* [Scientific Opinion]. Kyiv [in Ukrainian]
3. Smyk, A.O., & Tkachenko, O.V. (2017). *Adsorption behavior of some substances with carbonyl groups and*

© Київський національний університет технологій та дизайну, 2019

2017. – № 4. – Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/td_2017_4_18.
4. Дамаскин Б. Б. Электрохимия / Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. – М. : Высш. шк., 1987. – 295 с.

their use in electrolytes brilliant tining [Technology and design]. Kyiv [in Ukrainian].
4. Damaskin, B. B., & Petry, A. A. (1987). *Electrochemicals* [Ex. Shk.]. Moscow [in Russian].

Tkachenko Oleksandr
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2268-5472
dodor@bigmir.net
Kyiv National University of Technologies and Design

Musienko Nazar
nazar.m.vita@gmail.com
Kyiv National University of Technologies and Design

Влияние адсорбции формалина, веществ с двумя группами C=O и препарата ДС-10 на качество блестящих осадков олова

Ткаченко О. В., Мусиенко Н. В.
Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. *Провести адсорбционные измерения на катоде с поверхностью, которая постоянно обновляется. Предметами исследования были: формалин, ацетилацетон, ацетоуксусный эфир и препарат ДС-10. Нас интересовала плотность и проницаемость адсорбционных пленок и влияние такого явления на катодные отложения олова.*

Методика. *Было использованы импедансные измерения, позволяющие определить адсорбционную активность упомянутых веществ и оценить некоторые адсорбционные параметры с использованием модели Фрумкина-Дамаскина. Использовались импедансные измерения на мосте Р-568 и Р-5010 электронным осциллографом.*

Результаты*. Полученные результаты свидетельствуют о малых адсорбционных возможностях формалина и достаточно высокую адсорбционную активность препарата ДС-10. Совокупная адсорбция веществ ДС-10, формалина, ацетилацетона и ацетоуксусного эфира приводит к формированию блестящих осадков олова, которые отлично поддаются пайке после многолетнего хранения. Покрытие не подвергается «оловянной чуме». Электролит устойчивый с течением времени и промышленно используется.*

Научная новизна. *Ставится под сомнение известный в литературе тезис о том, что блестящие осадки металлов дают только те адсорбаты, формирующие на электродах только плотные адсорбционные слои. Показано, что блестящие осадки металлов появляются в условиях, когда адсорбционные пленки формируют слои адсорбата с плотными и разреженными участками.*

Практическая значимость. *Описанные адсорбционные эффекты дают возможность поиска органических регуляторов катодных отложений для разработок и создание электролитов для нанесения высококачественных блестящих осадков металлов.*

Ключевые слова: *адсорбция, блестящие осадки олова, дифференциальная емкость электрического слоя, формалин, ацетилацетон, совместимая адсорбция*

© Київський національний університет технологій та дизайну, 2019

Effect adsorption formalin, substances with two groups C=O and preparation DS-10 on quality brilliant tinning

Tkachenko O. V., Musiienko N. V.
Kiev National University of Technology and Design

Purpose. *To conduct adsorption measurements on a cathode with a constantly updated surface. The subjects of the study were formalin, acetylacetone, acetoacetic ether and DS-10. We were interested in the density and permeability of adsorption films and the effect of this phenomenon on cathode deposits of tin.*

Methodology. *Impedance measurements were used to determine the adsorption activity of these substances and to evaluate some adsorption parameters using the Frumkin-Damaskin model. Impedance measurements on the bridges R-568 and R-5010 are used by electronic oscilloscope.*

Findings. *The obtained results indicate the small adsorption potential of formalin and the high adsorption activity of the drug DS-10. The aggregate adsorption of the substances DS-10, formalin, acetylacetone and acetate ether leads to the formation of brilliant tin deposits, which are perfectly exposed to solder after long-term storage. The coating does not suffer from "tin plague". The electrolyte is stable over time and is used industrially.*

Originality. *We are questioned the thesis that glossy metal deposits only give adsorbates, which form on the electrodes only dense adsorption layers. We are of the opinion that brilliant metal precipitates appear in conditions where adsorption films form layers of adsorbates with dense and sparse sections.*

Practical value. *The described adsorption effects enable the search for organic cathode deposit regulators for development and the creation of electrolytes for high-grade brilliant metal precipitates.*

Keywords: *adsorption, shiny tin siftings, differential capacitance of the electric layer, formalin, acetylacetone, compatible adsorption*

© Київський національний університет технологій та дизайну, 2019