

К ВОПРОСУ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЛУЖЕНИЯ

И. А. Дьяков, Д. В. Давыдова, Р. Ю. Мухин

*Кафедра «Системы автоматизированной поддержки принятия решений»,
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; nanogalvanotech@mail.ru*

Ключевые слова и фразы: блестящее покрытие оловом; время эксплуатации; гальваника; коэффициент пропускания; оптическая плотность; покрытие олово–висмут; серноокисное лужение.

Аннотация: Многослойные углеродные нанотрубки, в отличие от растянутых однослойных, считаются непрозрачными для видимого света. Соосаждение многослойных углеродных нанотрубок в процессе электролиза и включение их в металлическую матрицу покрытия улучшают функциональные свойства последнего. Одновременно на первый план выходит поиск способов измерения концентрации углеродных нанотрубок в растворах электролитов. Подобные знания позволят управлять качеством гальванических покрытий. Исследовано влияние углеродных нанотрубок на оптические свойства наиболее распространенных электролитов лужения. Найдена рабочая длина волны. Получены математические зависимости оптической плотности и коэффициента пропускания кислого электролита лужения и электролита олово–висмут от концентраций нанотрубок углеродного наноматериала торговой марки «Таунит».

Введение

Покрытия оловом и сплавом олово–висмут обладают высокой коррозионной стойкостью при эксплуатации изделий в присутствии сероводорода и других агрессивных сред, имеют высокую пластичность, электропроводны, сохраняют хорошую паяемость после длительного срока хранения (до одного года).

В настоящее время для электролитического лужения медных деталей широко применяются щелочные и кислые электролиты, различающиеся не только по своему составу, но и по характеру протекающих процессов, влияющих на свойства покрытий.

Щелочные электролиты обладают высокой рассеивающей способностью. Покрытия, полученные из них, имеют мелкокристаллическую структуру. К недостаткам можно отнести низкий выход по току, невысокую скорость осаждения, неустойчивость в эксплуатации, содержание вредных примесей (Sn^{2+}), склонность к образованию губчатых осадков, необходимость поддержания высокой температуры процесса (70 °С).

Кислые электролиты имеют выход по току, близкий к 100 %, и позволяют применять высокие плотности тока. Скорость осаждения олова в этих электролитах в два раза больше, чем в щелочных. Кислые электролиты не требуют подогрева, и выделение вредных веществ из них незначительно. Поэтому наиболее крупное применение в промышленности получил именно серноокислый электролит.

Состав электролитов корректируется с целью поддержания работоспособности. Для определения времени корректировки, на производстве составляют планы-графики, основанные на проведении химических и физико-химических анализов через определенные интервалы времени. Такие графики достаточно надежны в случаях известной и не изменяемой во времени производительности линии (участка, ванны) и регламентируются технической документацией. Однако некоторые из компонентов электролитов могут не поддаваться аналитическому методу, например, блескообразующие добавки. В подобных случаях в качестве индикатора необходимости корректировки используют информацию о пройденном через электрохимическую систему количестве электричества.

Применение в гальваническом производстве углеродных наноматериалов [1 – 7] улучшает свойства покрытий и одновременно требует разработки и применения новых методик определения концентраций нанотрубок в электролитах.

В условиях изменяемой интенсивности эксплуатации электролита и применения углеродных наноматериалов целесообразно использовать показатели оптической плотности (прозрачности) электролита в качестве индикатора его работоспособности, а также для определения концентрации наноматериала.

Экспериментальная часть

Методика измерения оптических свойств электролита. Исследования проводились с использованием фотоэлектрического фотометра КФК-3. Анализировались оптические свойства электролитов: олово (Sn), олово–висмут с добавлением нанотрубок УНМ «Таунит» (Sn–Bi–УНТ) [8]. В качестве эталонного образца использовалась дистиллированная вода.

Для поиска рабочей длины волны, в соответствии с методикой прибора [9, 10] построены графики зависимости оптической плотности электролита E от длины волны излучения λ . Найден участок, где выполнялись следующие условия: оптическая плотность имела максимальную величину; ход кривой был параллелен горизонтальной оси, то есть оптическая плотность слабо зависела от длины волны. Если второе условие не выполнялось, то рабочая длина волны выбиралась по первому условию. Длина волны, соответствующая этому участку, выбрана для измерения.

Оптическая плотность чистых проработанных электролитов измерялась в диапазоне длин волн поглощения излучения от 350 до 800 нм (рис. 1). Измерения проводились от начала диапазона прибора с шагом 100 нм. Температура раствора 20 °С. Рабочая длина волны для обоих электролитов составила 350 нм.

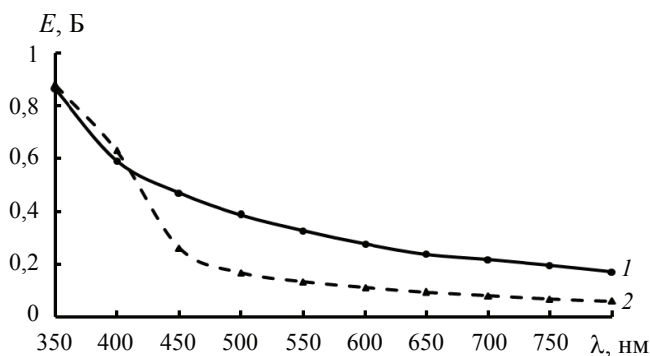


Рис. 1. Изменение оптической плотности электролита оловянирования (1) и электролита олово–висмут (2)

Результаты и их обсуждение

Влияние времени эксплуатации на оптические свойства электролита оловянирования. В исследованиях применялся электролит следующего состава: сульфат олова SnSO_4 24...35 г/л; серная кислота H_2SO_4 170...180 г/л; формалин 40%-й CH_2O 5...6 мл/л; блескообразующая добавка «ЭКОМЕТ-Л6» 40...45 мл/л.

Режим осаждения: катодная плотность тока 1...3 А/дм²; температура 18...5 °С; аноды – оловянные в чехлах из полипропиленовой ткани. Образцы – медные детали (сплав М3) площадью 0,22 дм².

В ходе экспериментов выяснено, что в среднем корректировка электролита необходима после ≈ 30 ч работы. На рисунке 2 приведены графики изменения оптической плотности E и коэффициента пропускания Π электролита, полученные экспериментальным способом по устойчивым выборкам данных.

Функции зависимости оптической плотности и коэффициента пропускания от времени эксплуатации τ , имеющие наименьшую погрешность R^2 :

$$E = 0,001\tau + 1,472 \quad \text{при } R^2 = 0,910; \quad (1)$$

$$\Pi = 3,615e^{-0,001\tau} \quad \text{при } R^2 = 0,920. \quad (2)$$

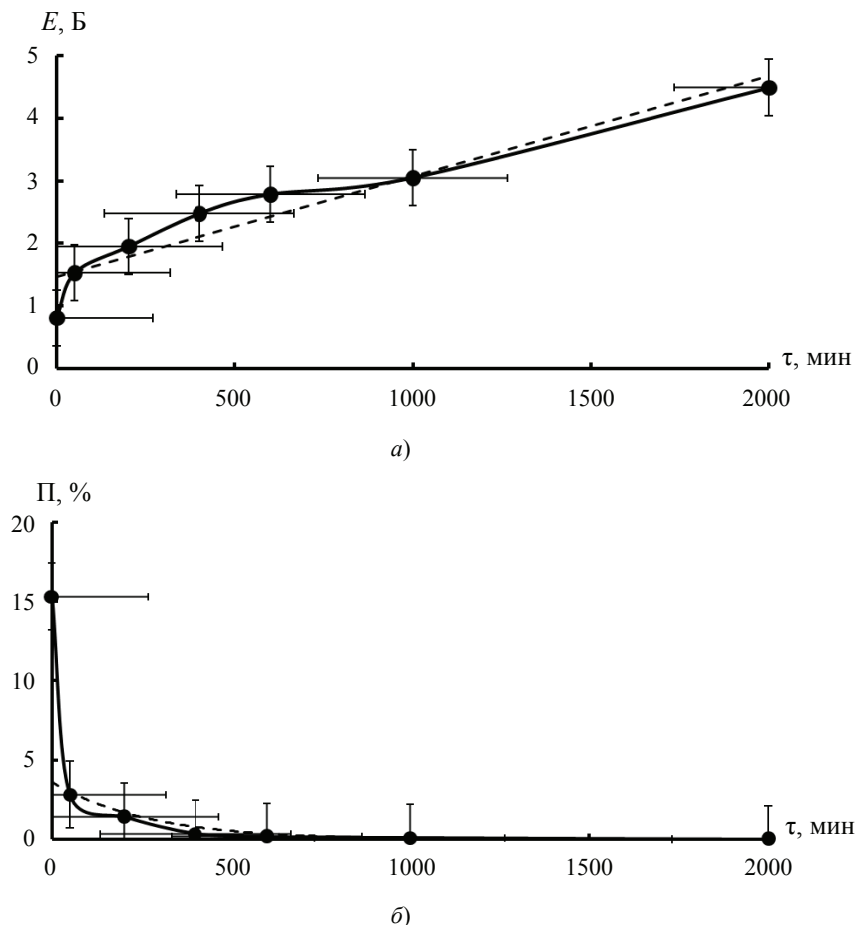


Рис. 2. Зависимости оптической плотности электролита (а) и коэффициента пропускания электролита (б) оловянирования от времени эксплуатации:

—●— — данные эксперимента; - - - - - линия тренда

Заметим, что R^2 – коэффициент детерминированности. Если он равен 1, то имеет место полная корреляция с моделью, то есть нет различия между фактическим и оценочным значениями. В противоположном случае, если коэффициент детерминированности равен 0, то уравнение регрессии неудачно для предсказания значений.

Влияние концентрации нанотрубок УНМ «Таунит» на оптические свойства электролита олово–висмут. Состав электролита для покрытия сплавом олово–висмут: сульфат олова SnSO_4 24...35 г/л; сульфат висмута $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0,8...1,5 г/л; серная кислота H_2SO_4 170...180 г/л; формалин 40%-й CH_2O 5...6 мл/л; блескообразующая добавка «ЭКОМЕТ-Л6» 40...45 мл/л, нанотрубки УНМ «Таунит» 0...1600 мг/л.

Режим осаждения: катодная плотность тока 1...3 А/дм²; температура 18...25 °С; аноды – оловянные в чехлах из полипропиленовой ткани.

Пробы электролитов: чистый, не бывший в эксплуатации; чистый, бывший в эксплуатации; эксплуатируемый с различными концентрациями УНТ «Таунит».

По выборке устойчивых значений построены графики изменения оптической плотности и коэффициента пропускания электролита олово–висмут в зависимости от концентрации УНМ (рис. 3).

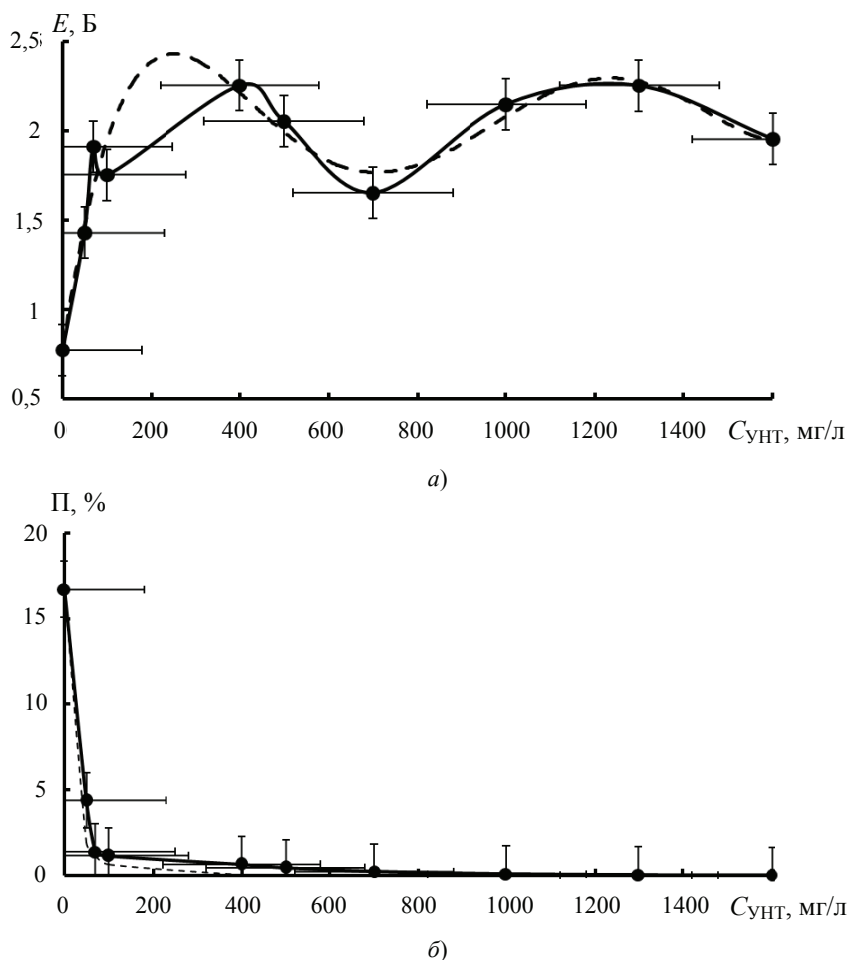


Рис. 3. Зависимость оптической плотности (а) и коэффициента пропускания (б) электролита Sn–Bi–УНТ от концентрации нанотрубок $C_{\text{УНТ}}$:
 —●— — данные эксперимента; - - - - - линия тренда

Аппроксимируя экспериментальные данные, получили следующие функции:
– оптическая плотность $E(C_{\text{УНТ}})$

$$E = 0,012C_{\text{УНТ}}^5 - 0,148C_{\text{УНТ}}^4 + 0,882C_{\text{УНТ}}^3 - 2,783C_{\text{УНТ}}^2 + 4,757C_{\text{УНТ}} - 1,951 \quad (3)$$

при $R^2 = 0,896$;

– коэффициент пропускания $\Pi(C_{\text{УНТ}})$

$$\Pi = 1 / (0,598 + 0,0029C_{\text{УНТ}} + 0,00012C_{\text{УНТ}}^2) \quad (4)$$

при $R^2 = 0,99$, имеющие наименьшую погрешность R^2 .

Для обоих электролитов отмечено резкое падение прозрачности, в то время как оптическая плотность либо монотонно возрастает, либо колеблется в некотором диапазоне. Очевидно, что измерение концентрации УНТ или времени корректировки электролита целесообразно проводить по показателю оптической плотности.

Заключение

1. На основе экспериментальных данных для электролита лужения замечено изменение оптических свойств от времени эксплуатации. Найдено предельно допустимое время эксплуатации, по истечении которого необходима корректировка компонент. Получены функциональные зависимости оптической плотности и коэффициента пропускания от времени эксплуатации, служащие индикатором проведения анализов и корректировки для условий с неравномерным графиком работы гальванических ванн.

2. На примере электролита олово–висмут показано влияние концентрации нанотрубок УНМ «Таунит» на его оптические свойства. В интервале концентраций 0...1600 мг/л построены по экспериментальным данным графики изменения оптической плотности и коэффициента пропускания. Аппроксимацией изменены математические модели изменений оптической плотности. Математические модели применимы для определения концентрации нанотрубок в электролите.

Список литературы

1. Буркат, Г. К. Ультрадисперсные алмазы в гальванотехнике / Г. К. Буркат, В. Ю. Долматов // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, № 4. – С. 685 – 692.
2. Целуйкин, В. Н. Композиционные электрохимические покрытия: получение, структура, свойства / В. Н. Целуйкин // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45, № 3. – С. 287 – 301.
3. Наномодифицированные хромовые гальванические покрытия / Ю. В. Литовка [и др.] // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2011. – Т. XIX, № 4. – С. 29 – 33.
4. Технологии получения наномодифицированных гальванических покрытий / Ю. В. Литовка [и др.] // Мир гальваники. – 2011. – № 3. – С. 25 – 28.
5. Интенсификация теплоотдачи на алюминиевых поверхностях путем оксидирования их наномодифицированными электролитами / А. А. Гравин [и др.] // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2012. – Т. 18, № 4. – С. 928 – 935.
6. Гравин, А. А. Исследование процесса нанесения модифицированных электрохимических оксидных покрытий и их влияние на теплоотдачу / А. А. Гравин, Ю. В. Литовка // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2013. – Т. 19, № 4. – С. 813 – 820.
7. Симагин, Д. Н. Процесс получения наномодифицированных цинковых покрытий с повышенной равномерностью / Д. Н. Симагин, Ю. В. Литовка // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2013. – Т. 19, № 4. – С. 886 – 889.

8. Мищенко, С. В. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение / С. В. Мищенко, А. Г. Ткачев. – М. : Машиностроение, 2008. – 297 с.

9. Фотометры фотоэлектрические КФК-3. Руководство по эксплуатации [Электронный ресурс]. – Режим доступа : http://www.med-texnika.com/catalog/img/kfk-3_instruction.pdf (дата обращения: 19.05.2014 г.).

10. ГОСТ 8.588–2006. Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений оптической плотности материалов. – Введ. 2007–09–09. – М. : Стандартинформ, 2007. – 11 с.

To the Question of Mathematical Modeling of Optical Properties of Electrolytic Tinning

I. A. Dyakov, D. V. Davydov, R. Yu. Mukhin

*Department “Automated Systems of Decision Support”, TSTU;
nanogalvanotech@mail.ru*

Key words and phrases: coated tin-bismuth; electroplating; optical density; shiny tin plating; sulfate tinning; time in service; transmittance.

Abstract: Multiwalled carbon nanotubes unlike stretched monolayer ones are considered opaque to visible light. Coprecipitation of multiwalled carbon nanotubes in the electrolysis process, their inclusion in the metal matrix of coating improves the functional properties of the latter. Simultaneously, the search for ways of measuring the concentration of carbon nanotubes in electrolyte solutions comes to the forefront. Such knowledge will help manage the quality of galvanic coatings. In the paper, the influence of CNT on the optical properties of the most common electrolytic tinning has been examined. The working wavelength has been found. The mathematical dependence of the optical density and the transmission coefficient of acidic electrolytic tinning and tin-bismuth electrolyte on the concentrations of nanotubes of “Таунит” carbon nanomaterial has been calculated.

References

1. Burkat G.K., Dolmatov V.Yu. *Physics of the Solid State*, 2004, vol. 46, no. 4, pp. 685-692.

2. Tseluikin V.N. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2009, vol. 45, no. 3, pp. 287-301.

3. Litovka Yu.V., D'yakov I.A., Kuznetsova O.A., Tkachev A.G., Popov D.Yu., Stolyarov R.A. *Electroplating & Surface Treatment*, 2011, vol. XIX, no. 4, pp. 29-33.

4. Litovka Yu.V., D'yakov I.A., Kuznetsova O.A., Tkachev A.G., Popov D.Yu., Stolyarov R.A. *Mir gal'vaniki*, 2011, no. 3, pp. 25-28.

5. Gravin A.A., Litovka Yu.V., Tugolukov E.N., Tkachev A.G., D'yakov I.A., Pakhomov A.N. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2012, vol. 18, no. 4, pp. 928-935.

6. Gravin A.A., Litovka Yu.V. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2013, vol. 19, no. 4, pp. 813-820.

7. Simagin D.N., Litovka Yu.V. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2013, vol. 19, no. 4, pp. 886-889.

8. Mishchenko S.V., Tkachev A.G. *Uglerodnye nanomaterialy. Proizvodstvo, svoistva, primeneniye* (Carbon nanomaterials. Production, Properties, Application), Moscow: Mashinostroenie, 2008, 297 p.

9. http://www.med-texnika.com/catalog/img/kfk-3_instruction.pdf (accessed 19 May 2014).

10. Interstate Council for Standardization, Metrology and Certification (ISC), *GOST 8.588-2006: Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmerenii. Gosudarstvennaya poverochnaya skhema dlya sredstv izmerenii opticheskoi plotnosti materialov* (Russian Interstate Standards. GOST 8.588-2006: State system for ensuring the uniformity of measurements. State verification schedule for measuring the optical density of materials), Moscow: Standartinform, 2007, 11 p.

Zur Frage der mathematischen Modellierung der optischen Eigenschaften der Elektrolyten des Verzinnens

Zusammenfassung: Die mehrschichtigen Kohlenstoffnanoröhren, im Unterschied von den ausgebreiteten einschichtigen Kohlenstoffnanoröhren, gelten als undurchsichtig für das sichtbare Licht. Die Mitfällung der mehrschichtigen Kohlenstoffnanoröhren im Prozess der Elektrolyse und ihr Einschluss in die metallische Matrix der Deckung verbessern die funktionalen Eigenschaften des Letzten. Gleichzeitig erscheint auf den Vordergrund die Suche der Weisen der Messung der Konzentration der Kohlenstoffnanoröhren in den Lösungen der Elektrolyten. Das ähnliche Wissen wird zulassen, von der Qualität der galvanischen Deckungen zu steuern. Im Artikel ist der Einfluss der Kohlenstoffnanoröhren auf die optischen Eigenschaften der am meisten verbreiteten der Elektrolyten des Verzinnens untersucht. Es ist die Arbeitslänge der Welle gefunden. Es sind die mathematischen Abhängigkeiten der optischen Dichte und des Durchlaßgrads des sauren Elektrolyten des Verzinnens und des Elektrolytes „das Zinn-Wismut“ von den Konzentrationen der Nanoröhren des Kohlenstoffnanomaterials des Warenzeichens „Таунит“ erhalten.

Sur le problème du modélage mathématique des propriétés optiques des électrolytes d'étainage

Résumé: Les nanotubes carboniques multicouches sont estimés comme opaques pour la lumière visible à la différence de ceux monocouches et étendus. La coprécipitation des nanotubes carboniques multicouches lors de l'électrolyse et leur inclusion dans la matrice métallique du revêtement améliore les propriétés fonctionnelles de celui-ci. La recherche des moyens de la mesure de la concentration des nanotubes dans les solutions des électrolytes devient primordiale. Ces connaissances permettent de gérer la qualité des revêtements galvaniques. Dans l'article est étudiée l'influence des nanotubes carboniques sur les propriétés optiques des électrolytes d'étainage. Est trouvée la longueur de travail de l'onde. Sont obtenues les dépendances de la densité optique et du coefficient du passage de l'électrolyte acide d'étainage et de l'électrolyte étain-bismuth de la concentration des nanotubes du nanomatériel carbonique "Таунит".

Авторы: *Дьяков Игорь Алексеевич* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Системы автоматизированной поддержки принятия решений»; *Давыдова Дарья Валентиновна* – аспирант кафедры «Системы автоматизированной поддержки принятия решений»; *Мухин Роман Юрьевич* – аспирант кафедры «Системы автоматизированной поддержки принятия решений», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Туголуков Евгений Николаевич* – доктор технических наук, профессор кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».