В. Т. Фомичев¹, А. В. Савченко¹, Г. П. Губаревич¹, Н. Г. Вурдова²

**ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА
НА ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ СПЛАВА ОЛОВО-КАДМИЙ**

¹ Волгоградский государственный технический университет

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

e-mail: valerifomichev@yandex.ru, savtchenko2@mail.ru, ggubarevich@mail.ru

Исследовано применение импульсного тока промышленной частоты на состав и физические и электрохимические свойства электролитического осадка сплава олово-кадмий.

Ключевые слова: импульсный ток, состав сплава олово-кадмий, внутренние напряжения, микротвердость, удельное электрическое сопротивление, коррозионный ток.

V. T. Fomichev¹, A. V. Savchenko¹, G. P. Gubarevich¹, N. G. Vurdova²

**EFFECT OF PULSE ELECTROLYSIS ON THE PHYSICAL AND CHEMICAL
PROPERTIES OF ELECTROLYTIC SEDIMENTS OF TIN-CADMIUM ALLOY**

¹ Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

² National University of Science and Technology “MISIS”, Moscow, Russia

The application of an industrial frequency pulsed current to the composition and physical and electrochemical properties of an electrolytic precipitate of a tin-cadmium alloy has been investigated.

Keywords: pulsed electricity, composition of the tin-cadmium alloy, internal stresses, microhardness, electrical resistivity, corrosion current.

Введение

Кадмиевые электролитические покрытия используются для защиты от коррозии изделий на основе железа [1]. Кадмий дорогой металл, в чистом виде ядовит, но кадмиевые покрытия, применяемые для протекторной защиты, обладают преимуществами. Оловянные покрытия

широко используются для пайки компонентов в различных современных электронных устройствах [2, 3]. Вместе с этим при эксплуатации в условиях морской атмосферы лучшей коррозионной стойкостью по сравнению с кадмием обладают сплавы кадмия с добавками олова (40–80 % Cd). Коррозионный потенциал

этого сплава положительнее, чем у кадмия. Данные покрытия при паянии обладают большей растекаемостью по оплаиваемой поверхности, обеспечивая тем самым качественное сцепление покрытия с основой.

На эксплуатационные характеристики электролитического покрытия сплавом влияют, наряду с составом, микротвердость и внутренние напряжения в покрытии, электропроводность осадка и величина коррозионного тока.

Использование импульсного тока позволяет из электролитической ванны с постоянным соотношением компонентов осаждаемого сплава получать осадки с различным составом и регулировать свойства сплава олово-кадмий изменением электрических параметров импульсного тока – скважности и частоты [4, 5].

Методика эксперимента

Экспериментальные данные по влиянию скважности импульсного тока на состав осадка сплава олово-кадмий, микротвердость, внутренние напряжения, удельное сопротивление и величину коррозионного тока, получены из электролита состава, г/л: $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ – 15, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 60, NH_4F – 60, синтанол ДС-10 – 2 [6]. Источником импульсного тока являлся тиристорный генератор с регулировкой скважности импульса с рабочей частотой 50 Гц [7]. Анализ химического состава получаемых осадков сплава проводились по прописям [8]. Удельное электрическое сопротивление определяли по четырехточечной системе [9]. Защитные свойства олово – кадмиевых покрытий толщиной 10 мкм изучались на стальных (СТ-10) образцах в десятипроцентном растворе хлорида натрия определением тока коррозии с помощью коррозиметра Р-5035 по методике [10].

Влияние скважности импульса на состав и структуру сплава олово-кадмий

Свойства гальванических сплавов отличны от полученных металлургическим способом. Это связано с факторами, определяющими структуру электроосаждаемых металлов, в частности, процессами зарождения и роста кристаллов, зависящих от перенапряжения величины потенциала осаждения [11].

Как показывают экспериментальные данные (рис. 1), увеличение плотности тока закономерно повышает содержание кадмия в сплаве независимо от формы тока, однако увеличение скважности импульса S (величина отношения длительности периода к длительности импуль-

са) приводит к снижению содержания кадмия в осадке. Этот результат может быть объяснен тем, что стандартный электродный потенциал кадмия (-0,402 В) электроотрицательнее потенциала олова (- 0,136 В).

Рис. 1. Зависимость содержания кадмия в сплаве от плотности тока и скважности токового импульса. Формы тока:

—◆— постоянный ток;
 —□— импульсный ток со скважностью импульса:
 —▲— 2; —△— 4; —×— 8
 Температура электролита 22 °С

Уменьшение длительности импульса приводит к тому, что во время паузы происходит выравнивание концентрации ионов в приэлектродном слое, что способствует увеличению скорости осаждения олова, и доля разрядного тока перераспределяется в сторону выделения более электроотрицательного металла – кадмия.

Равновесная диаграмма состояния металлургического сплава олово – кадмий [12] представляет собой систему с простой эвтектикой, содержащей 6,65 мольных процентов кадмия. Параметры решетки β – олова, как показывают экспериментальные данные (таблица), практически не зависят от скважности импульсов, но направление текстуры зависит от длительности импульса, что говорит о влиянии скважности токового импульса на процесс кристаллизации электролитического осадка сплава, что, в свою очередь, сказывается на их структурочувствительных характеристиках: микротвердости осадка, внутренних напряжениях, удельной электропроводности, коррозионной стойкости осадков.

Параметры решетки (тетрагональная система) сплава олово-кадмий

Параметры	hkl	d_{hkl}	a (Å)	c (Å)	Δa (Å)	Δc (Å)
β -Sn	312	1,2065	5,8281	3,1944	—	—
	501	1,0949	—	—	—	—
постоянный ток	312	1,2048	—	—	—	—
	501	1,0951	5,8307	3,1840	+0,0025	-0,0104
$S = 2$	312	1,2040	—	—	—	—
	501	1,0947	5,8319	3,1791	+0,0038	-0,0158
$S = 8$	312	1,2042	—	—	—	—
	501	1,0947	5,8319	3,1791	+0,0038	-0,0158

Микротвердость металлургических олова и кадмия соответственно равны 3,9–4,2 и 16 кг/мм² [13]. Представленные на рис. 2 экспериментальные данные по изучению микротвердости электролитических осадков сплава показывают, что с увеличением плотности тока микротвердость покрытий возрастает.

Рис. 2. Микротвердость осадков сплавов в зависимости от плотности тока и скважности импульсов. Формы тока:

◆ — постоянный ток;
 импульсный ток с скважностью импульса:
 □ — 2; ▲ — 8
 Температура электролита 22 °C

Увеличение скважности импульса, несмотря на общую тенденцию увеличения содержания кадмия в осадке при увеличении плотности тока, приводит к снижению микротвердости получаемого сплава, что связано с структурными изменениями осадка [13] и процессами растворения более электроотрицательного компонента образующегося сплава в бестоковую паузу

между импульсами тока. Этот процесс заметно влияет как на наблюдаемое снижение выхода по току осаждаемого сплава, так и на структурные характеристики металла. Ранее [14] было установлено, что при неизменной средней за период плотности тока увеличение амплитуды импульса приводит к изменению величины внутренних напряжений получаемых покрытий.

Внутренние напряжения в получаемых сплавах олово-кадмий показывают активное влияние импульсного режима осаждения на их величину (рис. 3).

Рис. 3. Внутренние напряжения осадков сплава Sn-Cd в зависимости от средней плотности тока и скважностью импульсов. Формы тока:

◆ — постоянный ток;
 импульсный ток с скважностью импульса:
 □ — 2; ▲ — 8
 Температура электролита 25 °C

В отличие от электроосаждения на постоянном токе, импульсный режим приводит к резкому снижению величины внутренних напряжений в осадке. При этом увеличение скважности

импульса способствует уменьшению величины внутренних напряжений во всем диапазоне используемых плотностей тока.

Относительное удельное электросопротивление осадков сплава коррелирует с ходом

Рис. 4. Зависимость относительного удельного электросопротивления ($\rho_{отн}$) от средней за период плотности тока (A/m^2) и скважности импульсов. Формы тока: $\blacklozenge$ — постоянный ток; $\square$ — импульсный ток с скважностью импульса: 2, $\blacktriangle$ — 8. Температура электролита 25 °С. Удельное сопротивление олова $11,5 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$

Рис. 5. Зависимость коррозионного тока сплава (mA/m^2) от средней плотности тока (A/m^2) и скважности импульсов. Формы тока: $\blacklozenge$ — постоянный ток; $\square$ — импульсный ток с скважностью импульса: 2, $\blacktriangle$ — 8. Температура электролита 25 °С

зависимости внутренних напряжений (рис. 4): использование импульсного режима электролиза приводит к значительному снижению электросопротивления осадков и уменьшается с увеличением скважности используемых импульсов.

Защитные свойства, получаемых на импульсном токе осадков, показывают (рис. 5), что ток коррозии покрытий на стальной основе в 7–8 раз меньше, чем у покрытий сплавом, полученных на постоянном токе. Максимальное защитное действие независимо от формы используемого тока наблюдается для осадков, полученных в диапазоне плотностей тока 100–150 A/m^2 . Наблюдаемый эффект может быть объяснен меньшим содержанием кадмия в осадках. Увеличение скважности импульса до 8 приводит к тому, что в диапазоне плотностей тока 50–200 A/m^2 имеет место минимальное значение тока коррозии 0,5–0,2 mA/m^2 .

Выводы

1. Структурные характеристики и физико-механические свойства электролитических осадков сплавом олово – кадмий находятся в зависимости от скважности импульсного тока. Электролитические осадки, полученные в импульсном режиме имеют более высокую микротвердость, низкую величину внутренних напряжений, высокую коррозионную стойкость в сравнении с осадками, полученными при постоянном токе.

2. Скважность токового импульса влияет на процесс кристаллизации электролитического осадка сплава. Структура осадков, получаемых в импульсном режиме электролиза, текстурирована и направление текстуры зависит от скважности импульса, фазовый состав сплава при этом не меняется.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Герасименко, А. В. Об особенностях получения и преимуществах использования электрохимических покрытий сплавами цинка с оловом и молибденом / А. В. Герасименко // Технологии в электронной промышленности. – 2010. – № 7. – С. 33–37.
2. Груев, И. Д. Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры : справочник / И. Д. Груев, Н. И. Матвеев, Н. Г. Сергеева. – М. : Радио и связь, 1988. – 303 с.
3. Татаева, С. Н. Электроосаждение, свойства и область применения сплава кадмий-олово / С. Н. Татаева, Ю. П. Перельгин. – ВИНТИ, 1999. – Деп. от 21.12.99. № 3793-В99 – 13 с.
4. Озеров, А. М. Нестационарный электролиз / А. М. Озеров, А. К. Кривцов, В. А. Хамаев, В. Т. Фомичев, В. В. Саманов, И. Н. Свердлин. – Волгоград : Нижне-Волжское книжное изд-во, 1972. – 159 с.

5. *Костин, Н. А.* Импульсный электролиз / Н. А. Костин, В. С. Заблудовский. – Киев : Наук. Думка, 1989. – 168 с.

6. *Березин, Н. Б.* Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов комплексных соединений / Н. Б. Березин, Н. В. Гудин. – Казань : КГТУ, 2006. – 276 с.

7. *Замурников, В. М.* Новые аспекты повышения скорости осаждения гальванопокрытий при импульсном электролизе / В. М. Замурников, Н. А. Костин // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1994. – Т. 3, № 2.

8. Практикум по физико-химическим методам анализа / под ред. О. М. Петрухина. – М. : Химия, 1987. – 248 с.

9. *Каданер, Л. И.* Методика измерения электрического сопротивления гальванических и химических покрытий / Л. И. Каданер, И. Б. Ермолов, Ю. С. Суликовская // Повышение качества гальванических и химических покрытий и методы их контроля. – М. : МДНТП, 1977. – С. 69–73.

10. Измеритель скорости коррозии Р-5035. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. – С. 30–38.

11. *Гамбург, Ю. Д.* Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Ю. Д. Гамбург. – М. : Янус-К, 1997. – 384 с.

12. *Хансен, М.* Структура двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – М. : Металлургиздат, 1962. – С. 468–470.

13. *Поветкин, В. В.* Структура электролитических покрытий / В. В. Поветкин, И. М. Ковенский. – М. : Металлургия, 1989. – 136 с.

14. *Хамаев, В. А.* Влияние нестационарных электрических режимов на формирование структуры и на физико-механические свойства осадков меди и золота / В. А. Хамаев, А. . Кривцов // Химия и химическая технология. – 1979. – Т. 22, № 5. – С. 584–589.