УДК 544.6.018.4

DOI: 10.35211/1990-5297-2021-4-251-86-89

*В. Т. Фомичев, А. В. Савченко, Г. П. Губаревич***ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА ОЛОВО-СВИНЕЦ ИМПУЛЬСНЫМ ТОКОМ****Волгоградский государственный технический университет**

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

Проведены исследования процесса электроосаждения сплава олово-свинец из борфтористоводородных электролитов пульсирующими токами. Изучено влияние электрорежима на состав сплава и свойства получаемых осадков: выход по току, микротвердость, удельное электролитическое сопротивление и внутренние напряжения осадков.

Ключевые слова: электролитический сплав олово-свинец, импульсный ток, внутренние напряжения, микротвердость, удельное электрическое сопротивление.

*V. T. Fomichev, A. V. Savchenko, G. P. Gubarevich***ELECTRIC DEPOSITION OF TIN-LEAD ALLOY BY PULSE CURRENT****Volgograd State Technical University**

The process of electrodeposition of a tin-lead alloy from hydrofluoride electrolytes by pulsating currents has been investigated. The influence of the electric mode on the alloy composition and properties of the resulting precipitates was studied: current efficiency, microhardness, specific electrolytic resistance, and internal stresses of the precipitates.

Keywords: electrolytic tin-lead alloy, impulse current, internal voltage, microhardness, electrical resistivity.

Введение

Вопрос получения сплавов электролизом, особенно в виде покрытий на других металлах, представляет значительный интерес. Электролитические сплавы обеспечивают, по сравнению с осаждением монометалла, больший спектр требований в отношении жаростойкости, электромагнитных характеристик, устойчивости в агрессивных средах, механических характеристик. В частности, использование тонких покрытий сплавами олово-свинец имеет широкое применение в различных отраслях техники: электронике, тонкого машиностроения [1–3].

Электроосаждение сплавов эвтектического типа. Сплавы олово-свинец относятся к эвтектическим системам. Поверхность осадков такого типа образована кристаллами двух различных металлов.

Площади, занимаемые каждой фазой, при равной толщине всего электролитического осадка, пропорциональны токам, расходуемым на выделение этих фаз и их электрохимическим эквивалентам [4]. Размер кристаллов при переходе от чистого компонента к сплаву изменяется, как правило, размеры кристаллов в сплавах меньше. В сплаве олово-свинец наблюдается взаимное торможение процессов электровосстановления компонентов. В действительности,

если учесть изменение площади, приходящейся на долю каждой из фаз происходит повышение скорости восстановления одного из металлов, вероятно обусловленное изменением концентрационно-диффузионного режима.

Использование периодического тока при электроосаждении сплавов эвтектического типа должно сказаться на составе сплава олово-свинец, а значит и свойств, получаемых при этом осадков [5]. Причем, частотный диапазон периодических токов, наиболее активно влияющих на процессы осаждения, должен быть одного порядка, или кратно, переходному времени процессов. Это, как показано Феттером [6], по истечении переходного времени происходит скачкообразный, очень быстрый подъем перенапряжения диффузии, то есть, то же самое, что происходит при хоть бы незначительном увеличении плотности тока в предельной области тока.

Методика эксперимента

Для электролитического осаждения свинцово-оловянных сплавов широкое применение получили фторборатные электролиты, из которых можно получать сплавы любого состава – от чистого свинца до чистого олова путем регулирования состава электролита и режима электролиза.

Для исследования процесса осаждения на импульсном токе был взят электролит, основанный на борфтористоводородных соединениях олова и свинца [7].

С целью широкого исследования влияния скорости осаждения на состав и свойства осадка были выбраны следующие плотности тока: 1; 1,5; 2 А/дм² с использованием импульсного тока частотой $2 \cdot 10^3$ и 10^4 Гц с различной степенью отсечки.

Результаты эксперимента, практическая значимость

Во все время работы электролитической ванны электролит остается прозрачным. Данное явление, по нашему мнению, можно объяснить тем, что в паузу между импульсами потенциал электрода, как показано [6], практически мгновенно падает до равновесного его значения. За время паузы, равной, или большей времени релаксации процесса, концентрация ионов олова и свинца в прикатодном пространстве успевает убить до величины концентрации олова и свинца в глубине раствора.

Как показывают экспериментальные данные представленные в табл. 1, увеличение средней плотности тока приводит к возрастанию концентрации более электроотрицательного компонента – свинца. Причем, содержание свинца возрастает по мере увеличения степени отсечки от T/4 до T/8. Столь значительное влияние степени отсечки импульса связано, согласно теории совместного разряда ионов на периодическом токе [5], с тем, что при одной и той же плотности тока, амплитудная плотность тока в импульсе больше средней, и возрастает по мере увеличения степени отсечки импульса.

Выход по току сплава при этом близок к теоретическому практически при всех степенях очистки. Некоторое снижение выхода по току при больших скоростях разряда связано с возможностью разряда ионов водорода при смещении потенциала электрода в область достаточно больших отрицательных значений в импульсе.

Физико-механические свойства осадков

Определены физико-механические свойства осадков – микротвердость, внутренние напряжения, удельное электросопротивление осадков, внешний вид осадков. Все измерения проводились с использованием стандартных методов [8, 9].

Физико-механические свойства осадков, полученных на импульсном токе различной частоты, представлены в табл. 1, 2, 3, 4 и на рисунке.

Зависимость внутренних напряжений в сплаве олово-свинец от толщины осадка и скважности импульсов: 1 – 1; 2 – 25; 3 – 50; 4 – постоянный ток. Частота тока $2 \cdot 10^3$ Гц

1. В осадках сплава, полученных на импульсном высокочастотном токе различной скважности (рисунок), внутренние напряжения возрастают с увеличением скважности от 1 до 50, причем ход кривых в зависимости от толщины осадка совпадает с данной зависимостью в случае постоянного тока [10]. Осадки, полученные на высокочастотном токе, имеют практически тот же порядок величины внутренних напряжений. Следует отметить, что использование тока скважности 1 приводит к образованию осадков (рисунок, кривая 2) практически неизменных по величине внутренних напряжений по всей толщине осадка.

2. Величина удельного электросопротивления осадков, полученных на высокочастотном импульсном токе, мало меняется (в пределах ошибки) с изменением скважности (0,183–0,23 Ом·мм²/м).

3. Микротвердость осадков является функцией от величины плотности тока и скважности импульса. С увеличением средней плотности тока наблюдается снижение микротвердости осадков, что связано с возрастанием содержания свинца в сплаве при росте средней плотности тока. Возрастание скважности сигнала приводит к уменьшению микротвердости осадков от 20 до 10,2 кг/мм². Следует отметить, что наименьшей твердостью обладают осадки, полученные при скважности 25, при этом плотность тока не влияет на данную зависимость.

Таблица 1

Зависимость выхода по току в сплаве олово-свинец, удельного электросопротивления, микротвердости от формы и плотности тока

Форма тока	Плотность тока, А/дм ²	Выход по току, %	Содержание олова, %	Микротвердость, кг/мм ²	Удельное эл. сопр., Ом·мм ² /м	Анодный выход по току, %
Т/2	1	98,6	76,5	16,5	0,167	100
	1,5	98,5	73,5	16,5	0,160	100
	2	97,0	65,0	17,1	0,180	100
Т/4	1	98,7	72,5	16,05	0,150	100
	1,5	98,5	70,7	16,90	0,180	100
	2	98,0	62,0	16,95	0,178	100
Т/8	1	98,0	66,7	12,25	0,213	100
	1,5	98,0	62,0	13,60	0,219	100
	2	96,0	60,0	12,70	0,220	100

Таблица 2

Зависимость выхода по току в сплаве олово-свинец, удельного электросопротивления, микротвердости от плотности тока. Частота тока $2 \cdot 10^3$ Гц, скважность 1

Плотность тока, А/дм ²	Выход по току, %	Содержание олова в сплаве, %	Удельное эл. сопр., Ом·мм ² /м	Микротвердость, кг/мм ²	Анодный выход по току, %
1	98,0	75,0	0,2314	20,05	100
1,5	98,0	73,42	0,2448	13,60	100
2	98,0	67,0	0,2220	13,40	100

Таблица 3

Зависимость выхода по току в сплаве олово-свинец, удельного электросопротивления, микротвердости от формы и плотности тока. Частота тока $2 \cdot 10^3$ Гц, скважность 25

Плотность тока, А/дм ²	Выход по току, %	Содержание олова в сплаве, %	Удельное эл. сопр., Ом·мм ² /м	Микротвердость, кг/мм ²	Анодный выход по току, %
1	98,0	70,0	0,1884	10,95	100
1,5	98,0	70,0	0,1980	10,25	100
2	98,0	66,0	0,2230	10,25	100

Таблица 4

Зависимость выхода по току в сплаве олово-свинец, удельного электросопротивления, микротвердости от формы и плотности тока. Частота тока $2 \cdot 10^3$ Гц, скважность 50

Плотность тока, А/дм ²	Выход по току, %	Содержание олова в сплаве, %	Удельное эл. сопр., Ом·мм ² /м	Микротвердость, кг/мм ²	Анодный выход по току, %
1	99,0	73,7	0,194	14,55	100
1,5	99,0	73,4	0,262	14,65	100
2	99,0	68,0	0,221	14,85	100

Выводы

1. Проведены исследования влияния импульсных токов высокой частоты различной скважности на электроосаждение сплава олово-свинец.

2. Состав сплава зависит от плотности тока, частоты и скважности импульса. Использо-

вание частоты $2 \cdot 10^3$ и 10^4 Гц приводит к образованию сплавов по составу близких к сплавам, полученным на постоянном токе, особенно на частоте 10^4 Гц.

3. Величина внутренних напряжений лежит в области напряжений растяжения и уменьшаются с толщиной. Эта закономерность наблю-

дается при всех используемых токах. Однако наименьшую величину имеют осадки, полученные при частоте $2 \cdot 10^3$ Гц. и скважности 1.

4. Микротвердость осадков сплава однозначно определяется содержанием свинца в сплаве. Величина микротвердости снижается с увеличением плотности тока.

5. Удельное электросопротивление сплавов также зависит от состава, определяемого формой, используемого тока. При увеличении скважности удельное сопротивление осадков снижается.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. 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.
2. Хансен, М. Структура двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – М. : Металлургиздат, 1962. – С. 468–470.
3. Пат. 2313621 С1 Российская Федерация. Электролит низкоконтрированный для нанесения полублестящего покрытия сплавом олово-цинк / Денисенко Е.А., Се-ливанов В. Н., Токарева А. В., Кутырев И. М., Балкай В. И., Левицкая С. В.; патентообладатель Южно-Российский го-сударственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт) – № 2006129477/02; заявл. 14.08.2006; опубл. 27.12.2007.
4. Гамбург, Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Ю. Д. Гамбург. – М. : Янус-К, 1997. – 384 с.
5. Озеров, А. М. Нестационарный электролиз / А. М. Озе-ров, А. К. Кривцов, В. А. Хамаев, В. Т. Фомичев, В. В. Са-манов, И. Н. Свердлин. – Волгоград : Нижне-Волжское книжное изд-во, 1972. – 159 с.
6. Костин, Н. А. Импульсный электролиз / Н. А. Кос-тин, В. С. Заблудовский. – Киев : Наук. Думка, 1989. – 168 с.
7. Исследование процесса электроосаждения сплава олово–свинец с высоким содержанием свинца / А. В. Лю-бимов, А. Г. Борисов, Е. П. Корчагин [и др.] // Изв. вузов. Электроника. – 2019. – Т. 24. – № 5. – С. 459–468. DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-5-459-468
8. Замурников, В. М. Новые аспекты повышения ско-рости осаждения гальванопокрытий при импульсном электролизе / В. М. Замурников, Н. А. Костин // Гальвано-техника и обработка поверхности. – 1994. – Т. 3, № 2.
9. Практикум по физико-химическим методам анали-за / под ред. О. М. Петрухина. – М. : Химия, 1987. – 248 с.
10. Каданер, Л. И. Методика измерения электриче-ского сопротивления гальванических и химических по-крытий / Л. И. Каданер, И. Б. Ермолов, Ю. С. Суликовская // Повышение качества гальванических и химических по-крытий и методы их контроля. – М. : МДНТП, 1977. – С. 69–73.