

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМОВ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА НА СКОРОСТЬ ФОРМИРОВАНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ МЕТАЛЛАМИ И СПЛАВАМИ, ИХ СОСТАВ И СВОЙСТВА

Аннотация.

Актуальность и цели. Объектом исследования является процесс электроосаждения покрытий металлами и сплавами с использованием различных режимов нестационарного электролиза с использованием переменного тока. Предмет исследования – зависимости скорости формирования покрытий, их состава, качества и свойств от различных режимов нестационарного электролиза. *Цель работы* – исследование влияния различных режимов нестационарного электролиза на скорость формирования гальванических покрытий металлами и сплавами, их состав и свойства.

Материалы и методы. Для решения поставленных задач использовались следующие методы: кулонометрия, потенциометрия, гравиметрия, титриметрия, спектрофотометрия, методы исследования физико-химических, механических свойств покрытий и их коррозионной стойкости.

Результаты. Приведены результаты экспериментальных исследований процессов электроосаждения покрытий кадмием, индием, оловом, цинком, никелем и сплавами кадмий-олово и индий-кадмий из кислых электролитов с добавкой молочной и винной кислот с использованием различных режимов нестационарного электролиза. Установлены зависимости скорости процесса, свойств покрытий, качества и их состава от режима нестационарного электролиза, а также от формы поляризующего рабочий электрод тока.

Выводы. 1. Переменнотокковые режимы электролиза с контролем силы тока в импульсе оказывают незначительное влияние на скорость процесса электроосаждения покрытий металлами и сплавами. Более значительное влияние данный режим электролиза оказывает на морфологические особенности покрытий, а также на их свойства. Данные режимы электролиза способствуют формированию покрытий сплавами непостоянного по толщине состава. 2. Режим импульсного электролиза с контролем потенциала в импульсе значительно интенсифицирует процесс электроосаждения металлов, а также в большей степени, чем режимы с контролем силы тока в импульсе, влияет на морфологию покрытий и их свойства. 3. Основная причина, объясняющая улучшение физико-механических свойств покрытий, заключается в формировании более мелкокристаллической структуры покрытий с меньшим содержанием примесей.

Ключевые слова: режим нестационарного электролиза, электроосаждение покрытий, скорость процесса, свойства покрытий.

S. Yu. Kireev, A. Z. Yangurazova, S. N. Kireeva

THE INFLUENCE OF VARIOUS MODES OF NONSTATIONARY ELECTROLYSIS ON THE FORMATION RATE OF GALVANIC METAL AND ALLOY COATINGS, THEIR COMPOSITION AND PROPERTIES

Abstract.

Background. The research object is the process of metal and alloy electrodeposition using various modes of nonstationary electrolysis with AC. The research subject

is the dependence of coatings' formation rate, composition, quality and properties on various modes of nonstationary electrolysis. The work is aimed at studying the influence of various modes of nonstationary electrolysis on the formation rate of galvanic metal and alloy coatings, their composition and properties.

Materials and methods. The set tasks were solved by the following methods: coulometry, potentiometry, gravimetry, titrimetry, spectrophotometry, methods of researching physical, chemical and mechanical properties and their corrosion resistance.

Results. The article presents the results of experimental research of electrodeposition of cadmium, indium, tin, zinc, nickel and alloys of cadmium-tin and indium-cadmium from acid electrolyte with added lactic and tartaric acids applying various modes of nonstationary electrolysis. The authors have established dependencies of the process rate, coating's properties, quality and composition on modes of nonstationary electrolysis, as well as on a type of poling main electrode.

Conclusions. 1. AC modes of electrolysis with controlled amperage in an impulse have an insignificant impact on the rate of electrodeposition of metals and alloys. The said mode exerts a greater impact on morphological features of the coatings, as well as on their properties. The said electrolysis modes promote formation of coatings with metals of uneven composition thickness. 2. The mode of impulse electrolysis with controlled impulse potential significantly intensifies metal electrodeposition and has a greater influence on the coating morphology and its properties than the modes with controlled amperage in an impulse. 3. The main cause of improved physical and chemical properties of the coatings is formation of a finer-crystalline structure of coatings with a lesser impurity content.

Key words: mode of nonstationary electrolysis, electrodeposition of coatings, process rate, coating's properties.

Использование нестационарного электролиза для формирования покрытий расширяет возможности управления процессом, так как увеличивается число независимых параметров процесса, которые в значительной степени оказывают влияние на скорость процесса и свойства получаемых покрытий [1–6]. Однако многообразие форм поляризующего тока, а также отсутствие единых методик проведения экспериментов приводят к достаточно противоречивым результатам, что не позволяет сделать единый вывод о характере влияния режима нестационарного электролиза и его параметров на скорость процесса электролиза, качество формируемых покрытий металлами и сплавами, а также на их свойства.

Таким образом, проведение исследований, направленных на установление зависимостей скорости формирования покрытий, их состава, качества и свойств от различных режимов нестационарного электролиза является весьма актуальной и своевременной проблемой.

Целью работы является исследование влияния различных режимов нестационарного электролиза на скорость формирования гальванических покрытий металлами и сплавами, их состав и свойства.

1. Методика эксперимента

При электроосаждении металлов в настоящее время применяются различные нестационарные режимы электролиза, среди которых огромную роль играет электролиз с использованием переменного тока различных форм: асимметричный переменный ток квазисинусоидальной формы (рис. 1,а), синусоидальный переменный ток с отсечкой (рис. 1,б), синусоидальный переменный ток со смещением (рис. 1,в), импульсный ток прямоугольной формы

(гальваностатические (рис. 1,з) и потенциостатические импульсы (рис. 1,д)). В настоящей работе приведены результаты исследований, полученные с использованием токов форм переменного тока, изображенных на рис. 1,а,з,д.

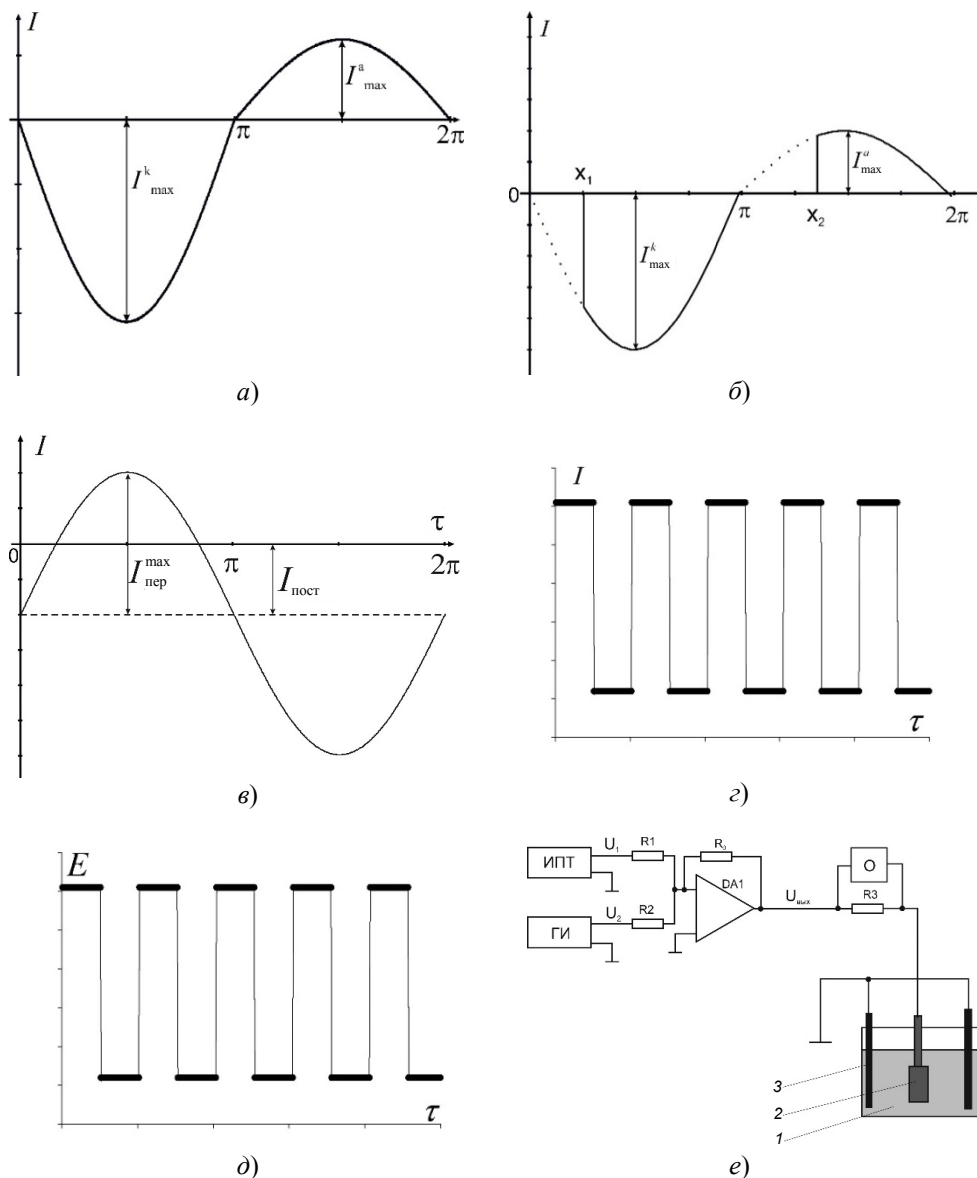


Рис. 1. Формы переменного тока (а–д), применяемые наиболее часто при электроосаждении металлов и сплавов и схема установки (е) для формирования переменного тока с заданными параметрами: I – сила тока; τ – время; E – потенциал электрода; $I_{\max}^k$ – амплитудное значение тока катодного полупериода; $I_{\max}^a$ – амплитудное значение тока анодного полупериода; $I_{\max}^{\text{пер}}$ – амплитудное значение тока переменной составляющей; $I_{\text{пост}}$ – сила тока постоянной составляющей; ИПТ – источник постоянного тока; ГИ – генератор импульсов определенной формы; R_0, R_1, R_2, R_3 – резисторы; DA1 – операционный усилитель; О – осциллограф; 1 – гальваническая ванна с электролитом; 2 – рабочий электрод; 3 – вспомогательные электроды

Для формирования потенциостатических импульсов прямоугольной формы (рис. 1,б) необходимо использовать дополнительно электрод сравнения, капилляр которого подведен к поверхности рабочего электрода. Методика проведения эксперимента в этом режиме электролиза подробно рассмотрена в работе [7].

Выход по току металла определяли гравиметрически с учетом общего количества электричества, пропущенного через электрохимическую ячейку по методике, изложенной в работе [8].

Методики исследования свойств покрытий металлами и сплавами рассмотрены в работах [9–13].

Результаты исследований, приведенные в настоящей работе, получены при использовании кислых электролитов с добавками молочной или винной кислот. Составы электролитов приведены в ранее опубликованных авторами работах [14–19].

2. Экспериментальная часть

2.1. Исследование влияния режима электролиза на скорость осаждения покрытий

Проведение исследований с использованием переменного тока (см. рис. 1,а,з) на примере покрытий индием, кадмием, цинком, никелем и сплавом индий-кадмий позволило констатировать, что режимы электролиза, связанные с контролем силы тока в импульсе, не позволяют оказать существенного влияния на скорость нанесения покрытий. Так, для процессов кадмирования и индирования применение переменного тока (см. рис. 1,а) позволяет без ухудшения качества покрытий повысить скорость процесса на 25...30 % по сравнению со стационарным режимом. Применение импульсного тока (см. рис. 1,з) для индия, никеля, цинка и сплава индий-кадмий практически не влияет на скорость процесса или в некоторых случаях приводит к ее уменьшению.

Исследование покрытий сплавами индий-кадмий и кадмий-олово, полученными при использовании асимметричного переменного тока синусоидальной формы, методом электронной Оже-спектроскопии, показало, что поверхность представляет собой совокупность слоев различного химического состава (с преобладанием в разных слоях различных компонентов сплава). Это объясняется нелинейным характером нарастания силы тока и потенциала во время прямого и обратного полупериодов.

Исследования процессов электроосаждения цинка и никеля из кислых лактатных электролитов в ячейке Хулла позволили установить, что гальваностатические импульсы прямоугольной формы (см. рис. 1,з) позволяют повысить допустимую плотность тока в 2 раза по сравнению со стационарным режимом электролиза, однако это не приводит к увеличению скорости процесса, так как половина периода представлена паузой тока. При этом для процесса никелирования в данном режиме наблюдается снижение скорости процесса на 18...20 %, что связано с уменьшением катодного выхода по току металла и затратой части электричества на перезарядку двойного электрического слоя.

Применение потенциостатических импульсов прямоугольной формы (см. рис. 1,д) позволяет в значительной степени повысить скорость процесса без изменения состава электролита и ухудшения качества покрытий. Так, из кислых лактатных электролитов покрытия никелем, оловом и цинком формируются со скоростью, превышающей скорость при стационарном режиме в 1,4...1,5, 2,0...2,3 и 2,7...4,0 раза соответственно. Данный режим электролиза позволяет проводить процесс при максимально возможной скорости для данной величины потенциала электрода и состояния его поверхности. Проведение процесса при постоянном во время импульса потенциале снижает вероятность протекания побочных процессов, что положительно влияет как на скорость процесса, так и на выход по току металла.

2.2. Исследование влияния режима электролиза на свойства покрытий металлами и сплавами

Режим электролиза влияет на морфологию покрытий. Так, импульсный электролиз способствует формированию более мелкокристаллических и равномерных покрытий, как отдельными металлами, так и сплавами. Наибольший положительный эффект наблюдается при использовании потенциостатического режима импульсного электролиза (табл. 1).

Таблица 1

Изображения поверхности (размер $2,5 \times 2,5$ мкм) образцов с никелевым покрытием, сформированным при различных режимах электролиза (средняя плотность тока $1,0 \text{ А/дм}^2$), полученные с помощью метода сканирующей атомно-силовой микроскопии

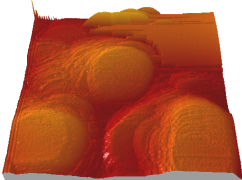
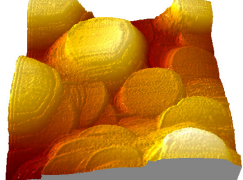
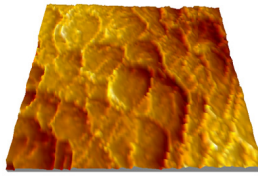
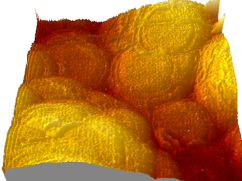
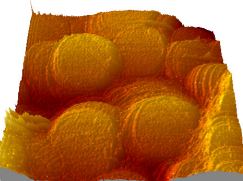
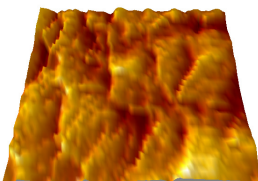
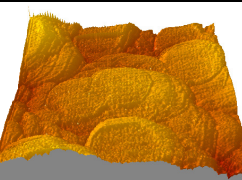
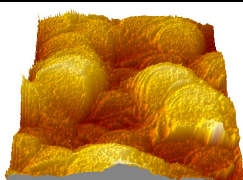
Средняя плотность тока, А/дм^2	Стационарный режим (С)	Гальваностатический импульсный режим (ГИ)	Потенциостатический импульсный режим (ПИ)
1,0			
2,0			
2,5			

Таблица 2

Свойства покрытий цинком и никелем, сформированные при различных режимах электролиза: С – стационарный режим (гальваностатический постоянный ток), ГИ – гальваностатический импульсный режим электролиза (импульсы тока прямоугольной формы), ПИ – потенциостатический импульсный режим электролиза (импульсы потенциала прямоугольной формы)

Покрытие	Режим электролиза	Свойства покрытий				Кэффициент растекания припоя ПОС-61 с флюсом ФКСп, %
		Износостойкость (нагрузка на индентор, Н)	Микротвердость, МПа	Внутренние напряжения, МПа	Переходное сопротивление, Ом (нагрузка на контактную пару 0,5 Н)	
Zn	С	2000 (1,0)	530–570	19–20	0,082	30–33
	ПИ	2600 (2,0)	1275–1570	24–25	0,038	42–44
Ni	С	1740 (1,0)	2700–3230	47–48	0,030	22–24
	ГИ	2300 (1,0)	4110–5200	50–52	0,018	25–30
	ПИ	3500 (2,0)	5390–7645	115–120	0,013	25–30

Исследование свойств покрытий, сформированных при различных режимах электролиза, позволило установить, что покрытия, полученные в импульсном режиме, обладают, как правило, более высокой микротвердостью, износостойкостью, лучшей паяемостью, меньшими значениями внутренних напряжений, коэффициента трения, времени прирабатываемости и переходного электрического сопротивления покрытий. Причем потенциостатический режим импульсного электролиза позволяет получать покрытия, обладающие улучшенным комплексом эксплуатационных свойств. Наиболее вероятной причиной, объясняющей улучшение износостойкости, антифрикционных свойств, паяемости, коррозионной стойкости, повышение микротвердости и уменьшение переходного электрического сопротивления покрытий, является формирование более мелкокристаллической структуры покрытий с меньшим содержанием примесей (табл. 2).

Заключение

Анализ приведенных экспериментальных данных позволяет сделать следующие выводы:

1. Переменноточковые режимы электролиза с контролем силы тока в импульсе оказывают незначительное влияние на скорость процесса электроосаждения покрытий металлами и сплавами. Более значительное влияние данный режим электролиза оказывает на морфологические особенности покрытий, а также на их свойства. Данные режимы электролиза способствуют формированию покрытий сплавами непостоянного по толщине состава.
2. Режим импульсного электролиза с контролем потенциала в импульсе значительно интенсифицирует процесс электроосаждения металлов, а также более значительно, чем режимы с контролем силы тока в импульсе, влияет на морфологию покрытий и их свойства.
3. Основная причина, объясняющая улучшение физико-механических свойств покрытий, заключается в формировании более мелкокристаллической структуры покрытий с меньшим содержанием примесей.

Библиографический список

1. **Костин, Н. А.** Импульсный электролиз / Н. А. Костин, В. С. Кублановский, В. А. Заблудовский. – Киев : Наукова думка, 1989. – 168 с.
2. **Костин, Н. А.** Импульсный электролиз сплавов / Н. А. Костин, В. С. Кублановский. – Киев : Наукова думка, 1996. – 199 с.
3. **Глебов, М. В.** Электроосаждение сплава медь-олово с использованием вибрации и магнитного поля / М. В. Глебов, О. С. Виноградов, Л. В. Наумов // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки. – 2014. – № 1 (29). – С. 92–101.
4. **Гамбург, Ю. Д.** Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Ю. Д. Гамбург. – М. : Янус, 1997. – 384 с.
5. **Бек, Р. Ю.** К вопросу о влиянии реверсирования тока на скорость процессов, лимитируемых диффузией разряжающихся ионов / Р. Ю. Бек, Б. Я. Пирогов // Журнал прикладной химии. – 1970. – Т. 43, № 6. – С. 1396–1399.
6. **Полукаров, Ю. М.** Электроосаждение металлов с использованием периодических токов и одиночных импульсов / Ю. М. Полукаров, В. В. Гринина // Итоги науки и техники. Электрохимия. – М. : ВИНТИ, 1985. – Т. 22. – С. 3–62.
7. **Киреев, С. Ю.** Электрохимическое осаждение цинка в потенциостатическом режиме импульсного электролиза из малотоксичного лактатного электролита /

- С. Ю. Киреев, Ю. П. Перельгин, С. Н. Киреева, Д. Ю. Власов // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки. – 2013. – № 4 (28). – С. 225–235.
8. **Киреев, С. Ю.** Методики определения общего количества электричества, затраченного на электролиз с использованием переменного тока / С. Ю. Киреев, Ю. П. Перельгин // Вопросы электротехнологии. – 2015. – № 3 (8). – С. 65–70.
9. **Kireev, S. Yu.** Microhardness of thin coverings / S. Yu. Kireev, Yu. P. Perelygin // 8th International Scientific Conference Science and Society. – London : Scieuro, 2015. – P. 8–14.
10. **Киреев, С. Ю.** Теория, методы измерения и область применения переходного сопротивления гальванических покрытий / С. Ю. Киреев, Ю. П. Перельгин // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2010. – № 4. – С. 19–26.
11. **Киреев, С. Ю.** Износостойкость и антифрикционные свойства гальванических покрытий палладием, оловом, цинком и сплавами на их основе / С. Ю. Киреев, С. Н. Виноградов, Ю. П. Перельгин // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2012. – № 10. – С. 13–16.
12. **Киреев, С. Ю.** Методы определения паяемости покрытий / С. Ю. Киреев, Ю. П. Перельгин // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2011. – № 2 (19). – С. 52–57.
13. **Киреев, С. Ю.** Многослойное гальваническое покрытие повышенной коррозионной стойкости / С. Ю. Киреев, С. Н. Киреева // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2015. – № 4 (12). – С. 77–83.
14. **Киреев, С. Ю.** Электроосаждение индия и сплава индий-кадмий из кислых электролитов с использованием нестационарных режимов электролиза : дис. ... канд. техн. наук / Киреев С. Ю. – Пенза, 2002. – 128 с.
15. **Перельгин, Ю. П.** Электролитическое осаждение висмута из кислого лактатного электролита / Ю. П. Перельгин, С. Ю. Киреев, А. Ю. Киреев // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79, № 7. – С. 1210–1211.
16. **Киреев, А. Ю.** Кинетические закономерности электроосаждения олова из лактатного электролита / А. Ю. Киреев, Ю. П. Перельгин, С. Ю. Киреев. – Деп. в ВИНТИ, 2008. – № 317-B2008. – С. 8.
17. **Перельгин, Ю. П.** Электроосаждение никеля из кислых сульфатных электролитов, содержащих молочную кислоту / Ю. П. Перельгин, С. Ю. Киреев, В. В. Липовский, Н. В. Ягниченко // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2008. – № 2. – С. 14–16.
18. **Перельгин, Ю. П.** Электролитическое осаждение сплава олово-цинк из кислого лактатного электролита / Ю. П. Перельгин, С. Ю. Киреев, А. Ю. Киреев // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2008. – № 2 (16). – С. 12–13.
19. **Киреев, С. Ю.** Электроосаждение цинка из кислого лактатного электролита / С. Ю. Киреев, Ю. П. Перельгин, Н. В. Ягниченко // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2011. – № 3. – С. 30–32.

References

1. Kostin H. A., Kublanovskiy B. C., Zabludovskiy V. A. *Impul'snyy elektroliz* [Impulse electrolysis]. Kiev: Naukova dumka, 1989, 168 p.
2. Kostin N. A., Kublanovskiy V. S. *Impul'snyy elektroliz spлавov* [Impulse electrolysis of alloys]. Kiev: Naukova dumka, 1996, 199 p.
3. Glebov M. V., Vinogradov O. S., Naumov L. V. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Povolzhskiy region. Tekhnicheskie nauki* [University proceedings. Volga region. Engineering sciences]. 2014, no. 1 (29), pp. 92–101.
4. Gamburg Yu. D. *Elektrokhimicheskaya kristallizatsiya metallov i spлавov* [Electrochemical crystallization of metals and alloys]. Moscow: Yanus, 1997, 384 p.
5. Bek R. Yu., Pirogov B. Ya. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of applied chemistry]. 1970, vol. 43, no. 6, pp. 1396–1399.

6. Polukarov Yu. M., Grinina V. V. *Itogi nauki i tekhniki. Elektrokimiya* [Results of science and technology. Electrochemistry]. Moscow: VINITI, 1985, vol. 22, pp. 3–62.
7. Kireev S. Yu., Perelygin Yu. P., Kireeva S. N., Vlasov D. Yu. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Povolzhskiy region. Tekhnicheskie nauki* [University proceedings. Volga region. Engineering sciences]. 2013, no. 4 (28), pp. 225–235.
8. Kireev S. Yu., Perelygin Yu. P. *Voprosy elektrotekhnologii* [Issues of electrotechnologies]. 2015, no. 3 (8), pp. 65–70.
9. Kireev S. Yu., Perelygin Yu. P. *8th International Scientific Conference Science and Society*. London: Scieuro, 2015, pp. 8–14.
10. Kireev S. Yu., Perelygin Yu. P. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti* [Galvanic technology and surface treatment]. 2010, no. 4, pp. 19–26.
11. Kireev S. Yu., Vinogradov S. N., Perelygin Yu. P. *Trenie i smazka v mashinakh i mekhanizмах* [Friction and lubrication in machines and mechanisms]. 2012, no. 10, pp. 13–16.
12. Kireev S. Yu., Perelygin Yu. P. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti* [Galvanic technology and surface treatment]. 2011, no. 2 (19), pp. 52–57.
13. Kireev S. Yu., Kireeva S. N. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Povolzhskiy region. Estestvennye nauki* [University proceedings. Volga region. Natural sciences]. 2015, no. 4 (12), pp. 77–83.
14. Kireev S. Yu. *Elektroosazhdenie indiya i splava indiy-kadmiy iz kislykh elektrolitov s ispol'zovaniem nestatsionarnykh rezhimov elektroliza: dis. kand. tekhn. nauk* [Electrodeposition of indium and indium-cadmium from acid electrolytes using nonstationary electrolysis modes: dissertation to apply for the degree of the candidate of engineering sciences]. Penza, 2002, 128 p.
15. Perelygin Yu. P., Kireev S. Yu., Kireev A. Yu. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of applied chemistry]. 2006, vol. 79, no. 7, pp. 1210–1211.
16. Kireev A. Yu., Perelygin Yu. P., Kireev S. Yu. *Kineticheskie zakonomernosti elektroosazhdeniya olova iz laktatnogo elektrolita* [Kinetic regularities of tin electrodeposition from lactate electrolyte]. Dep. v VINITI, 2008, no. 317-V2008, p. 8.
17. Perelygin Yu. P., Kireev S. Yu., Lipovskiy V. V., Yagnichenko N. V. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti* [Galvanic technology and surface treatment]. 2008, no. 2, pp. 14–16.
18. Perelygin Yu. P., Kireev S. Yu., Kireev A. Yu. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti* [Galvanic technology and surface treatment]. 2008, no. 2 (16), pp. 12–13.
19. Kireev S. Yu., Perelygin Yu. P., Yagnichenko N. V. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti* [Galvanic technology and surface treatment]. 2011, no. 3, pp. 30–32.

Киреев Сергей Юрьевич

доктор технических наук, доцент,
профессор, кафедра химии, декан
факультета машиностроения
и транспорта, Пензенский
государственный университет
(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)

E-mail: Sergey58_79@mail.ru

Kireev Sergey Yur'evich

Doctor of engineering sciences, associate
professor, sub-department of chemistry,
dean of the Faculty of Mechanical
Engineering and Transport, Penza State
University (40 Krasnaya street, Penza,
Russia)

Янгуразова Альфия Зякьяровна

аспирант, Пензенский государственный
университет (Россия, г. Пенза,
ул. Красная, 40)

E-mail: alfiya570@mail.ru

Yangurazova Al'fiya Zyakyar'yaevna

Postgraduate student, Penza State
University (40 Krasnaya street, Penza,
Russia)

Киреева Светлана Николаевна

кандидат технических наук, доцент,
кафедра химии, Пензенский
государственный университет
(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)

E-mail: svetlana58_75@mail.ru

Kireeva Svetlana Nikolaevna

Candidate of engineering sciences,
associate professor, sub-department
of chemistry, Penza State University
(40 Krasnaya street, Penza, Russia)

УДК 66.087

Киреев, С. Ю.

Влияние различных режимов нестационарного электролиза на скорость формирования гальванических покрытий металлами и сплавами, их состав и свойства / С. Ю. Киреев, А. З. Янгуразова, С. Н. Киреева // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2017. – № 4 (20). – С. 86–95. DOI: 10.21685/2307-9150-2017-4-7