

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА МЕДЬ-ОЛОВО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВИБРАЦИИ И МАГНИТНОГО ПОЛЯ

### Аннотация.

*Актуальность и цели.* Объектом исследования является электролит для нанесения покрытий сплавом медь-олово; предметом – процессы электроосаждения покрытий сплавом медь-олово на стационарных и нестационарных режимах осаждения, таких как вибрация катода и омагничивание электролита. Цель исследования – выявление технологических и кинетических закономерностей электроосаждения сплава медь-олово при вибрации катода и в магнитном поле.

*Материалы и методы.* При выполнении экспериментов использованы методы: классификации, аналогии применительно к использованию смежных отраслей науки и техники; технологии нанесения гальванических покрытий сплавами; гостированные методики по определению состава получаемых покрытий.

*Результаты.* Выявлены технологические и кинетические закономерности электроосаждения покрытий сплавом медь-олово, позволяющие выбрать предпочтительные режимы электролиза при вибрации катода и в магнитном поле. С целью получения сплава определенного состава было получено многофакторное уравнение регрессии, которое устанавливает зависимость содержания олова в сплаве с входными параметрами, влияющими на процесс.

*Выводы.* В результате проделанной работы выявлено, что вибрация катода и наложение на электролит магнитного поля повышают выход по току, рабочую плотность тока 4 раза и 1,5 раза соответственно и улучшают внешний вид покрытий сплавом медь-олово.

**Ключевые слова:** сплав медь-олово, нестационарный режим электролиза, вибрация катода, электромагнитное поле, технологические параметры, кинетические кривые, математическая модель.

M. V. Glebov, O. S. Vinogradov, L. V. Naumov

## ELECTRODEPOSITION OF COPPER-TIN ALLOY USING VIBRATION AND A MAGNETIC FIELD

### Abstract.

*Background.* The object of research is an electrolyte for deposition of coatings with a copper-tin alloy; the subject of research is the processes of electrodeposition of coatings with a copper-tin alloy at stationary and non-stationary modes of electrodeposition, such as cathode vibration and electrolyte conversion to a magnet. The research is aimed at discovering technological and kinetic regularities of copper-tin alloy electrodeposition in conditions of cathode vibration and a magnetic field.

*Materials and methods.* In the course of experiments the authors used the following methods: classification, analogues for application of adjacent fields of science and technology; technologies of galvanic coating with alloys; standard methods of determination of the composition of the obtained coatings.

*Results.* The authors revealed technological and kinetic regularities of electrodeposition of coatings made of a copper-tin alloy allowing to choose preferable modes of electrolysis in conditions of cathode vibration and in a magnetic field. In

order to obtain an alloy of a certain composition the authors developed a multifunctional regression equation that shows the correlation of the content of tin in the alloy and the input parameters influencing the process.

*Conclusions.* The authors discovered that the cathode vibration and magnetic field superimposition on the electrolyte increase current output, operating current density 4 times and 1, 5 times respectively and improve the outlook of coatings with a copper-tin alloy.

**Key words:** copper-tin alloy, non-stationary mode of electrolysis, cathode vibration, electromagnetic field, technological parameters, kinetic curves, mathematical model.

### Введение

Покрyтия сплавом медь-олово, содержащие 20–30 % олова, обладают достаточно высокой микротвердостью и низким коэффициентом трения. Такие покрyтия применяются в качестве защитно-декоративных в различных областях промышленности. Высокая износостойкость наряду с низким значением переходного электросопротивления позволяет использовать их в радиоэлектронной аппаратуре [1–3].

Разработано значительное количество электролитов для электроосаждения сплава медь-олово, однако подавляющее большинство из них не отвечает требованиям стабильности в условиях длительной эксплуатации. Кроме того, имеющиеся электролиты часто обладают низкой скоростью электроосаждения и низким выходом по току [4, 5].

В настоящее время для улучшения качества покрyтий и повышения скорости осаждения в электрохимических производствах применяют покачивание катодных штанг. Система покачивания катодных штанг предназначена для удаления газовых пузырьков, выделяющихся на поверхности обрабатываемых деталей во время покрyтия и для снижения концентрационной поляризации. Режим работы известных установок ( $\approx 10$ – $40$  покачиваний в минуту) не позволяет эффективно снижать диффузионные ограничения, которые при высоких плотностях тока значительно ухудшают качество покрyтий [1].

Поэтому в работе для интенсификации процесса электроосаждения сплава медь-олово применены вибрация катода и наложение на электролит магнитного поля. Применение таких режимов позволяет повысить скорость электроосаждения за счет интенсификации прикатодных процессов.

### Методы исследования

Вибрация катода создавалась на установке (рис. 1), состоящей из двух катушек на магнитопроводе с небольшим воздушным зазором. В зазоре между катушками располагается железный сердечник, являющийся одновременно катододержателем. Каждая катушка питается через однополупериодный выпрямитель. Один конец катододержателя крепится к корпусу магнитопровода с помощью шарнирного соединения. При подаче напряжения на катушки магнитное поле, возникающее в них, вызывает колебания катододержателя. Величина колебания катода зависит от величины напряжения, подаваемого на катушки.

Наложение на электролит электромагнитного поля осуществлялось с помощью установки (рис. 2), состоящей из катушки, подключенной к источнику тока, которая расположена под гальванической ванной.

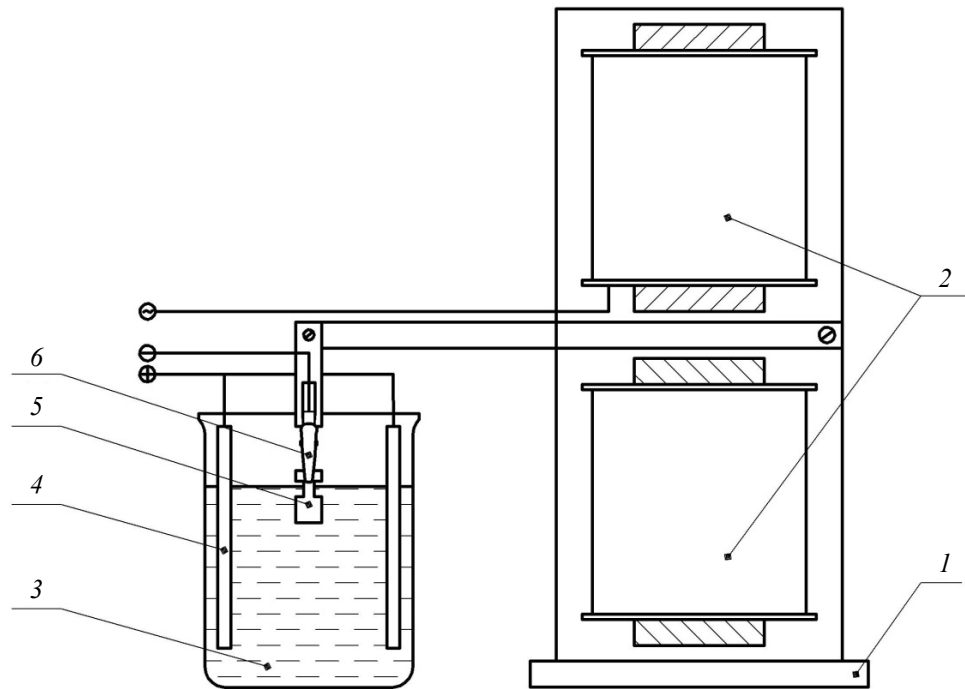


Рис. 1. Схема виброустановки: 1 – опора; 2 – катушки с сердечником; 3 – электролизер; 4 – анод; 5 – катод; 6 – катододержатель

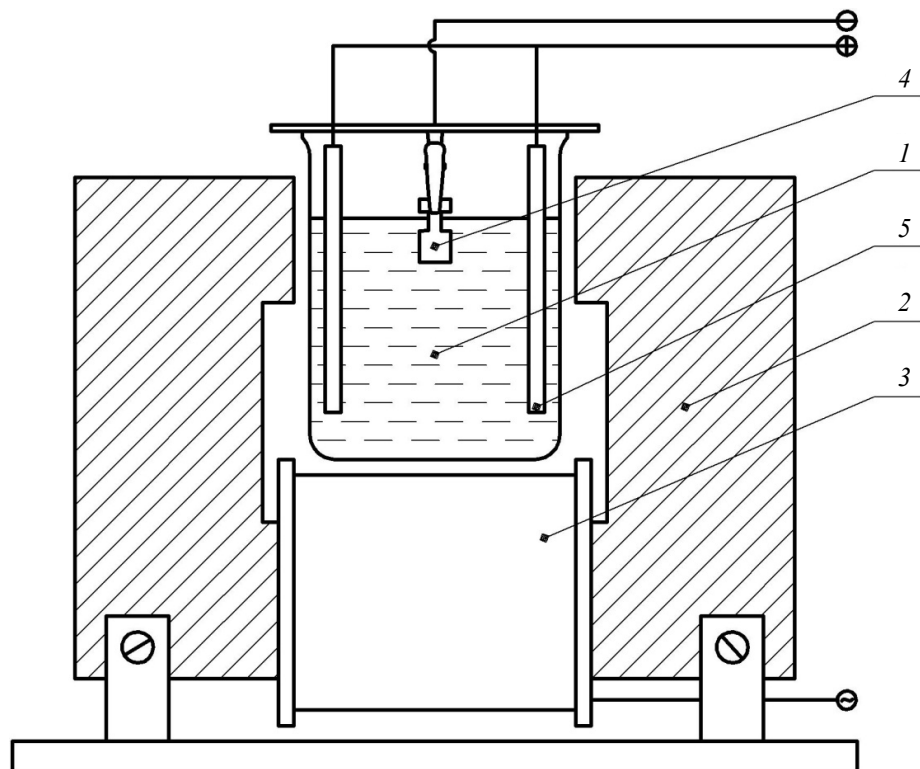


Рис. 2. Схема электромагнитной установки: 1 – гальваническая ванна; 2 – металлический сердечник; 3 – катушка; 4 – анод; 5 – катод

В катушке помещен стальной С-образный сердечник, служащий также опорой для катушек. При подключении катушки к источнику напряжения в сердечнике создается переменное или постоянное магнитное поле в зависимости от источника тока.

На рис. 3 представлена принципиальная схема установки для магнито-гидродинамической активации электролита, которая включает в себя гальваническую ванну 3, регулируемый насос 4 и электромагнитное устройство. Электромагнитное устройство состоит из корпуса 5, в который помещен электромагнит. В зазоре между полюсами электромагнита расположены полимерные трубы 8, через которые циркулирует электролит. Активация осуществляется следующим образом. В начале процесса включают электромагнитное устройство и насос для перекачивания электролита. После магнито-гидродинамической активации всего объема электролита начинают процесс электролиза.

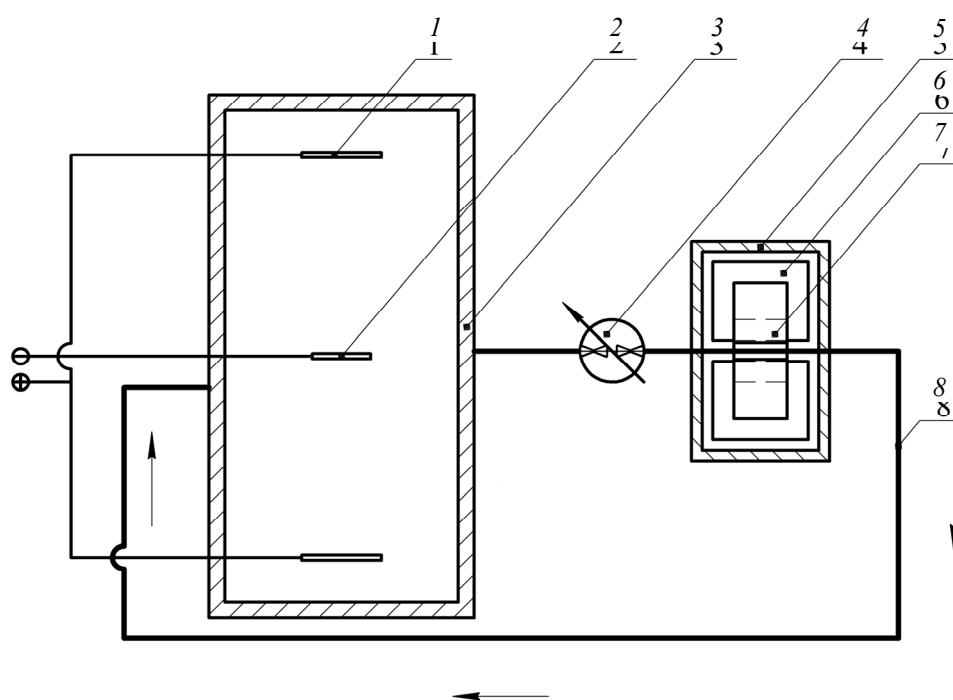


Рис. 3. Схема установки для магнито-гидродинамической активации электролита:  
1 – аноды; 2 – катод; 3 – гальваническая ванна; 4 – регулируемый насос; 5 – корпус;  
6 – катушки; 7 – сердечник; 8 – трубопровод из полимерных труб

Изучение кинетических закономерностей электроосаждения сплава медь-олово при вибрации катода и наложении на электролит электромагнитного поля (МП) проводились на потенциостате ИРС-Про из щавелевокислого электролита следующего состава (г/л): медь сернокислая пятиводная 20–25, олово сернокислая 3–10, аммоний щавелевокислый 45–55, ацетат натрия 15–25, желатин 0,1–0,2, антиоксидант 0,5, ванилин 0,5, pH 3,5–6, катодная плотность тока 0,2–0,7 А/дм<sup>2</sup>.

## Результаты исследования

Для изучения влияния вибрации катода и наложения на электролит магнитного поля на процесс электроосаждения сплава медь-олово были исследованы кинетические и технологические закономерности.

Потенциодинамические исследования показали, что применение нестационарного электролиза существенно влияет на кинетику электроосаждения сплава медь-олово (рис. 4).

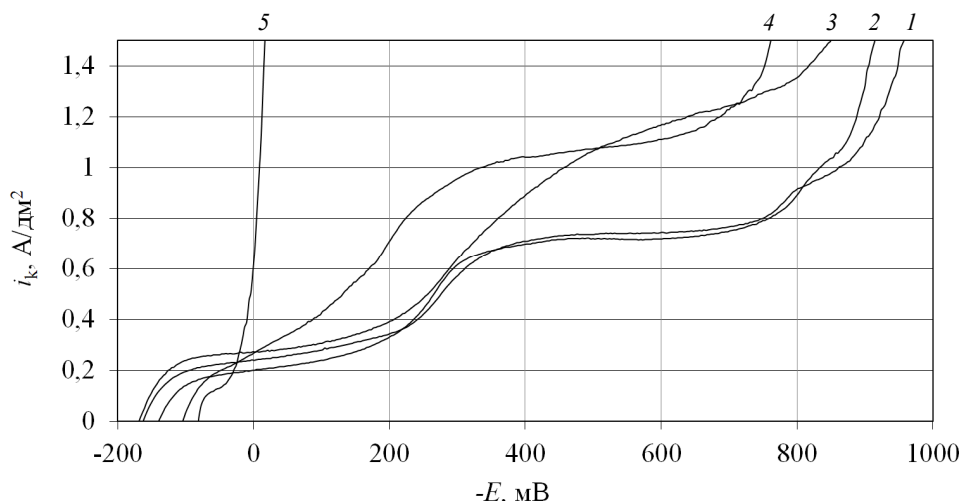


Рис. 4. Потенциодинамические поляризационные кривые выделения сплава медь-олово: 1 – на стационарном режиме; 2 – после магнитогиродинамической активации; 3 – в переменном магнитном поле; 4 – при 40 °С; 5 – с применением вибрации катода

Поляризационные кривые показывают, что кривая выделения сплава при стационарном режиме (кривая 1) имеет предельную плотность тока при плотности тока до 0,7 А/дм<sup>2</sup>. Блестящие покрытия осаждаются при плотности тока 0,2–0,7 А/дм<sup>2</sup>, при более высокой плотности тока – матовые и шероховатые, плохо сцепленные с основой. Вибрация катода (кривая 2) ведет к деполяризации примерно на 300 мВ и повышению предельной плотности тока до 3,5 А/дм<sup>2</sup>. Кривая выделения сплава после магнитогиродинамической обработки (кривая 2) смещена на 10 мВ в положительную сторону и также имеет предельную плотность тока, аналогично стационарному режиму. Следовательно, магнитогиродинамическая активация не оказывает значительного влияния на процесс электроосаждения сплава. Кривая выделения сплава в переменном магнитном поле в рабочем диапазоне плотности тока (кривая 3) практически не смещена относительно кривой при стационарном режиме. Однако переменное магнитное поле повышает предельную плотность тока.

Повышение температуры электролита при стационарном режиме до 40 °С (кривая 4) ведет к деполяризации примерно на 100 мВ и повышению предельной плотности тока до 1 А/дм<sup>2</sup>. Таким образом, исследования показали, что режим электролиза существенно влияет на кинетику электроосаждения сплава.

Концентрация олова в электролите, плотность тока и температура электролита значительно влияют на состав сплава, выход по току сплава и качество покрытия.

С увеличением концентрации сульфата олова в электролите от 3 до 10 г/л, при концентрации сульфата меди 20 г/л, плотности тока  $0,5 \text{ А/дм}^2$  и температуре  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  содержание олова в сплаве возрастает от 19 до 30 %, выход сплава по току повышается с 95 до 99 % вследствие смещения потенциала электрода в сторону более положительных значений.

С повышением плотности тока с  $0,2$  до  $0,6 \text{ А/дм}^2$  при концентрации сульфата олова в электролите 6 г/л и концентрации сульфата меди 20 г/л наблюдается рост содержания олова в сплаве с 9 до 27 % и понижение выхода по току с 99 до 96 %, что связано со смещением потенциала электрода в отрицательную сторону.

Увеличение температуры электролита с  $20$  до  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  при плотности тока  $0,5 \text{ А/дм}^2$  и концентрации сульфата олова в электролите 6 г/л приводит к снижению содержания олова в сплаве с 24 до 18 %. Уменьшение содержания олова в сплаве связано со смещением потенциала электрода в сторону потенциала выделения меди с увеличением температуры электролита.

Понижение pH с 5,5 до 3,5 при концентрации сульфата олова 6 г/л, температуре  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  и плотности тока  $0,5 \text{ А/дм}^2$  вызывает снижение выхода по току с 97 до 95,5 % и уменьшение содержания олова с 26 до 17 %, что связано со смещением потенциала выделения сплава в сторону отрицательных значений. Увеличение pH с 5 до 6 ведет к быстрому окислению олова и соответственно к снижению выхода по току. Блестящие хорошо сцепленные с основой покрытия были получены при pH 4,5–5.

Вибрация катода значительно влияет на состав сплава, выход по току сплава и качество покрытия.

С увеличением концентрации сульфата олова в электролите от 3 до 10 г/л при концентрации сульфата меди 20 г/л, плотности тока  $2,5 \text{ А/дм}^2$  и температуре  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  содержание олова в сплаве возрастает от 35 до 45 %.

Увеличение плотности тока с  $0,5$  до  $2,5 \text{ А/дм}^2$  при концентрации сульфата олова в электролите 6 г/л и концентрации сульфата меди 20 г/л также приводит к увеличению содержания олова в сплаве с 26,5 до 39,5 %.

Повышение температуры с  $20$  до  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  при плотности тока  $2,5 \text{ А/дм}^2$  и концентрации  $\text{SnSO}_4$  6 г/л приводит к снижению содержания олова в сплаве с 39 до 33,5 % вследствие увеличения доли тока, идущего на электроосаждение меди.

Понижение pH с 5,5 до 3,5 при 6 г/л сульфата олова, при комнатной температуре и плотности тока  $2,5 \text{ А/дм}^2$  наблюдается снижение содержания олова с 41 до 34 %.

Выход по току при всех параметрах близок к 100 %. Блестящие золотисто-желтые покрытия были получены при плотности тока  $0,5\text{--}2 \text{ А/дм}^2$ , а при плотности тока  $2,5 \text{ А/дм}^2$  осадки становятся серебристыми. При плотности тока выше  $3 \text{ А/дм}^2$  осаждаются темные порошкообразные покрытия. По сравнению со стационарным режимом вибрация катода увеличивает рабочую плотность тока в 4 раза – с  $0,5$  до  $2 \text{ А/дм}^2$ , расширяет диапазон содержания олова в сплаве до 9–45 %, также улучшает некоторые физико-механические свойства покрытия.

При наложении на электролит переменного магнитного поля наблюдается повышение содержания олова в сплаве, повышение выхода по току сплава и улучшение качества покрытия по сравнению со стационарным режимом.

С повышением плотности тока с 0,2 до 0,6 А/дм<sup>2</sup> при концентрации сульфата олова в электролите 6 г/л и концентрации сульфата меди 20 г/л наблюдается рост содержания олова в сплаве с 13 до 30 %.

С увеличением концентрации сульфата олова в электролите от 3 до 10 г/л при концентрации сульфата меди 20 г/л, плотности тока 0,5 А/дм<sup>2</sup> и температуре 20 °С содержание олова в сплаве возрастает от 20 до 36 %.

Повышение температуры с 20 до 40°С при плотности тока 0,5 А/дм<sup>2</sup> и концентрации сульфата олова 6 г/л приводит к снижению содержания олова в сплаве с 34 до 27 %, выход сплава по току понижается до 96 %.

При снижении рН с 5,5 до 3,5 при концентрации сульфата олова 6 г/л и комнатной температуре, плотности тока 0,5 А/дм<sup>2</sup> наблюдается снижение содержания олова с 29 до 23 %.

Выход по току при всех рассмотренных рН и содержаниях сульфата олова близок к 100 %. Блестящие золотисто-желтые покрытия были получены при плотности тока 0,6 А/дм<sup>2</sup>. При дальнейшем повышении плотности тока качество осаждаемых покрытий ухудшается.

С целью получения сплава, содержащего 20–25 % олова, было получено многофакторное уравнение регрессии, которое устанавливает зависимость содержания олова в сплаве с входными параметрами, влияющими на процесс. На содержание олова в сплаве ( $Y$ ) влияют следующие факторы:  $C_{\text{SnSO}_4}$  – концентрация сульфата олова в электролите, г/л;  $i_k$  – катодная плотность тока, А/дм<sup>2</sup>;  $t$  – температура, °С; рН электролита (табл. 1).

Таблица 1  
Факторы, влияющие на состав сплава и их интервалы варьирования

Факторы	Кодовое обозначение факторов	Уровни факторов				
		Звездная точка -2	Нижний уровень -1	Основной уровень 0	Верхний уровень +1	Звездная точка +2
Концентрация сульфата олова в электролите, г/л	X1	2	4	6	8	10
Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	X2	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
Температура электролита, °С	X3	20	25	30	35	40
рН электролита	X4	3,5	4	4,5	5	5,5

В табл. 1 приведены данные по процентному содержанию олова в сплаве, рассчитанные на основании химического анализа полученных сплавов, и вычисленные на их основе коэффициенты уравнения регрессии.

После нахождения коэффициентов уравнения регрессии (табл. 2) была проведена проверка на их значимость по критерию Стьюдента. Для этого были поставлены три параллельных опыта в центре плана (на основном уровне для всех факторов). Результаты химического анализа полученных сплавов показали:  $Y_1 = 25$ ;  $Y_2 = 24,8$ ;  $Y_3 = 24,9$ .

Таблица 2

Значения содержания олова в сплаве и коэффициентов регрессии

Содержание олова в сплаве, %		Коэффициенты уравнения регрессии	
$Y_1 = 12,6$	$Y_9 = 21,5$	$b_0 = 21,88$	$b_{23} = -3,56$
$Y_2 = 17,4$	$Y_{10} = 23,2$	$b_1 = 3,51$	$b_{24} = -0,31$
$Y_3 = 25$	$Y_{11} = 30$	$b_2 = 5,09$	$b_{34} = 0,96$
$Y_4 = 42,5$	$Y_{12} = 46,4$	$b_3 = -5,44$	$b_{123} = -1,68$
$Y_5 = 7,5$	$Y_{13} = 18,5$	$b_4 = 3,91$	$b_{124} = -0,06$
$Y_6 = 12,8$	$Y_{14} = 20,8$	$b_{12} = 1,74$	$b_{134} = -0,29$
$Y_7 = 9,5$	$Y_{15} = 22,4$	$b_{13} = -1,54$	$b_{234} = 0,42$
$Y_8 = 16,5$	$Y_{16} = 23,5$	$b_{14} = -0,82$	$b_{1234} = -0,31$

В результате проверки незначимые коэффициенты уравнения регрессии отбрасывались, а полученная модель проверялась на адекватность по критерию Фишера. Уравнение регрессии, адекватно описывающее влияние технологических факторов на содержание олова в сплаве медь – олово, имеет вид

$$y = 21,88 + 17,4X_1 + 5,09X_2 - 5,44X_3 + 3,91X_4 + 1,74X_1X_2 - 1,54X_1X_3 + 3,56X_2X_3 - 1,68X_1X_2X_4. \quad (1)$$

Как видно из уравнения (1), на содержание олова в сплаве оказывают влияние как единичные факторы: концентрация сульфата олова в электролите, плотность тока, температура и pH электролита, так и факторы взаимодействия: концентрация сульфата олова в электролите – плотность тока, концентрация сульфата олова в электролите – температура электролита, плотность тока – температура электролита.

С целью практического удобства применения данного уравнения-модели произведем именное декодирование переменных факторов. Для этого заменим переменные в уравнении на соотношения:

$$X_1 = \frac{C_{\text{SnSO}_4} - 6}{2}; \quad X_2 = \frac{i_k - 0,4}{0,1}; \quad X_3 = \frac{t - 30}{5}; \quad X_4 = \frac{\text{pH} - 4,5}{0,5}.$$

В результате получим:

$$y = 21,88 + 17,4 \frac{C_{\text{SnSO}_4} - 6}{2} + 5,09 \frac{i_k - 0,4}{0,1} - 5,44 \frac{t - 30}{5} + 3,91X_4 + 1,74 \frac{C_{\text{SnSO}_4} - 6}{2} \frac{i_k - 0,4}{0,1} - 1,54 \frac{C_{\text{SnSO}_4} - 6}{2} \frac{t - 30}{5} + 3,56 \frac{i_k - 0,4}{0,1} \frac{t - 30}{5} - 1,68 \frac{C_{\text{SnSO}_4} - 6}{2} \frac{i_k - 0,4}{0,1} \frac{\text{pH} - 4,5}{0,5}. \quad (1)$$



Влияние факторов на содержание олова в сплаве позволяет в процессе электроосаждения поддерживать состав сплава в заданных пределах путем изменения режима осаждения (плотности тока, температуры электролита), не прибегая к корректировке электролита.

### **Заключение**

Таким образом, можно сделать вывод, что вибрация катода и наложение на электролит магнитного поля повышают выход по току, рабочую плотность тока в 4 и 1,5 раза соответственно и улучшают внешний вид покрытий сплавом медь-олово.

### **Список литературы**

1. Гальванические покрытия в машиностроении : справочник : в 2 т. / под ред. М. А. Шлугера. – М. : Машиностроение, 1985. – Т. 1. – 240 с. ; Т. 2. – 248 с.
2. **Бондарь, В. В.** Электроосаждение двойных сплавов / В. В. Бондарь, В. В. Гриница, В. Н. Павлов // Итоги науки и техники. – 1979. – № 16. – 329 с.
3. Электролитическое осаждение сплавов / под ред. В. А. Аверкина. – М. : Mashgiz, 1961. – 218 с.
4. **Космодиманская, Л. В.** Некоторые особенности процесса бронзирования из сульфатных электролитов / Л. В. Космодиманская, К. М. Тютинина, О. Е. Николаева, Ле Хюэ Хыонг, И. В. Одинокова // Технология неорганических веществ и материалов. – 2005. – № 11.
5. Патент РФ № 17.09.1997 20.05.1999. Электролит бронзирования / Лукомский Ю. Я., Кунина О. Л. – № 2130513 97115437/02.

### **References**

1. *Gal'vanicheskie pokrytiya v mashinostroenii: spravochnik: v 2 t.* [Galvanic coatings in mechanical engineering: in 2 volumes]. Ed. M. A. Shluger. Moscow: Mashinostroenie, 1985, vol. 1, 240 p.; vol. 2, 248 p.
2. Bondar' V. V., Grinitsa V. V., Pavlov V. N. *Itogi nauki i tekhniki* [Progress of science and technology]. 1979, no. 16, 329 p.
3. *Elektroliticheskoe osazhdenie splavov* [Electrolytic deposition of alloys]. Ed. V. A. Averkin. Moscow: Mashgiz, 1961, 218 p.
4. Kosmodimanskaya L. V., Tyutina K. M., Nikolaeva O. E., Le Khyue Khyong, Odi-nokova I. V. *Tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv i materialov* [Technology of non-organic substances and materials]. 2005, no. 11.
5. Patent Russian Federation № 17.09.1997 20.05.1999. Bronzing electrolyte. Lukomskiy Yu. Ya., Kunina O. L. No. 2130513 97115437/02.

---

**Глебов Максим Владимирович**

инженер I категории, кафедра технологии машиностроения, Пензенский государственный университет (Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)

E-mail: MAC-simka@mail.ru

**Виноградов Олег Станиславович**

кандидат технических наук, доцент, кафедра технологии машиностроения,

**Glebov Maksim Vladimirovich**

Engineer of I category, sub-department of machine building technology, Penza State University (40 Krasnaya street, Penza, Russia)

**Vinogradov Oleg Stanislavovich**

Candidate of engineering sciences, associate professor, sub-department of machine

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

E-mail: fox-bbs@mail.ru

**Наумов Лев Васильевич**

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

E-mail: lvn-25@yandex.ru

building technology, Penza State University  
(40 Krasnaya street, Penza, Russia)

**Naumov Lev Vasil'evich**

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

---

УДК 621.357.504

**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.**