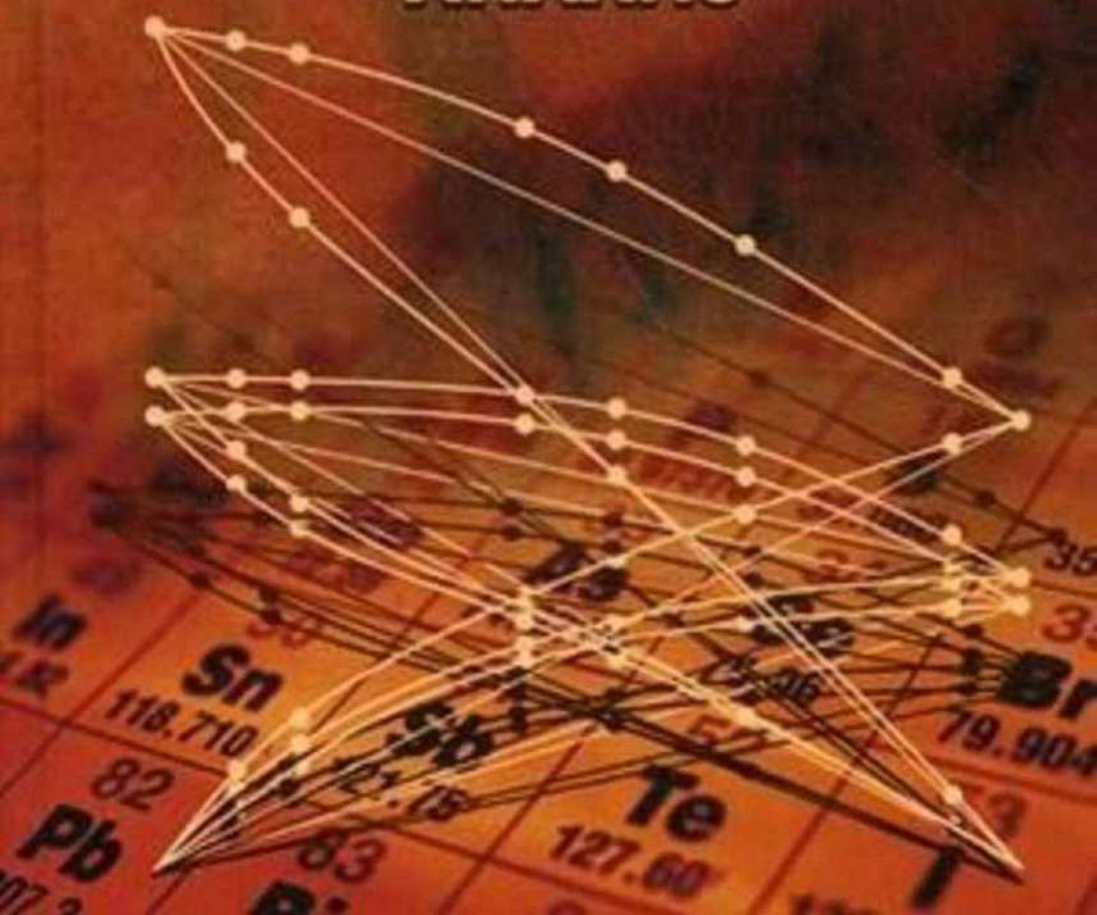


**В. В. Слепушкин  
Ю. В. Рублинецкая**

# **ЛОКАЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**



Слепушкин В.В.  
Рублинецкая Ю.В.

# Локальный электрохимический анализ



МОСКВА  
ФИЗМАТЛИТ ®

<https://www.twirpx.org> & <http://chemistry-chemists.com>

УДК 543.253:543.135

ББК 24.57

С 47

Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В. **Локальный электрохимический анализ.** — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. — 312 с. — ISBN 978-5-9221-1251-2.

Изложены теоретические основы и техника эксперимента локального электрохимического анализа (ЛЭА) поверхности твердофазных материалов.

Рассмотрены области практического использования методов ЛЭА для исследования и анализа поверхности металлов и сплавов, порошковых и композиционных материалов, а также поверхности печатных плат, полупроводниковых и наноструктур. Подробно описаны методики контроля качества защитных покрытий (толщина, состав, пористость, наличие дефектов), контроля оксидных и солевых слоев на поверхности печатных плат, контроля концентрационных профилей эпитаксиальных слоев в полупроводниковых структурах, исследования наноструктур, исследования процессов диффузии в металлических покрытиях и коррозионных процессов на поверхности металлических структур.

Для специалистов в области физики и химии твердого тела, технологии электрохимических производств, для сотрудников центральных заводских лабораторий предприятий машиностроения и приборостроения, а также для аспирантов и студентов соответствующих специальностей.

ISBN 978-5-9221-1251-2

© ФИЗМАТЛИТ, 2010

© В.В. Слепушкин, Ю.В. Рублинецкая,  
2010

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	5
Список принятых сокращений . . . . .	7
Список условных обозначений . . . . .	8
Введение . . . . .	9
<b>Глава 1. Способы локального электрохимического анализа . . . . .</b>	<b>11</b>
1.1. Локальная вольтамперометрия, хронопотенциометрия, хроноамперометрия . . . . .	11
1.2. Локальная потенциометрия . . . . .	12
1.3. Гибридные способы локального электрохимического анализа . . . . .	13
<b>Глава 2. Техника эксперимента . . . . .</b>	<b>18</b>
2.1. Конструкция прижимных электролитических ячеек . . . . .	18
2.2. Приборы для локального электрохимического анализа . . . . .	27
2.3. Подготовка поверхности и способы введения вещества в сферу электрохимической реакции. . . . .	30
<b>Глава 3. Электродные процессы . . . . .</b>	<b>34</b>
3.1. Анодное растворение металлов и металлических покрытий . . . . .	34
3.1.1. Анодное растворение металлов (34). 3.1.2. Процесс растворения однослойных металлических покрытий и пленок (43). 3.1.3. Процесс растворения многослойных металлических покрытий (46).	
3.2. Анодное растворение сплавов. . . . .	51
3.2.1. Неограниченные твердые растворы (51). 3.2.2. Эвтектические системы сплавов (55). 3.2.3. Сплавы с интерметаллическими соединениями и промежуточными фазами (75). 3.2.4. Моделирование фазовых диаграмм состав–ток (85).	
3.3. Электрохимические процессы порошковых и композиционных материалов. . . . .	96
<b>Глава 4. Фазовый и элементный анализ сплавов, порошковых и композиционных материалов . . . . .</b>	<b>106</b>
4.1. Термические сплавы. . . . .	106
4.1.1. Гетерогенные сплавы (106). 4.1.2. Гомогенные сплавы (109). 4.1.3. Выбор электролита (112).	
4.2. Порошковые и композиционные материалы . . . . .	120

<b>Глава 5. Контроль качества покрытий и пленок</b> . . . . .	122
5.1. Металлические покрытия . . . . .	122
5.1.1. Контроль толщины однослойных покрытий (122). 5.1.2. Контроль толщины многослойных покрытий (135). 5.1.3. Особенности электрохимических измерений на криволинейных поверхностях (138).	
5.2. Покрытия сплавами и композиционными материалами . . . . .	140
5.3. Пленки и наноматериалы . . . . .	159
5.4. Оценка защитных свойств покрытий . . . . .	163
<b>Глава 6. Контроль диффузионных процессов в металлических и полупроводниковых структурах</b> . . . . .	179
6.1. Исследование структуры и фазового состава сплавов . . . . .	179
6.2. Исследование взаимной диффузии металлов в порошковых композициях . . . . .	186
6.3. Исследование процессов взаимной диффузии металлов в гальванических покрытиях . . . . .	190
6.4. Контроль эпитаксиальных слоев в полупроводниковых структурах . . . . .	208
<b>Глава 7. Исследование анодных и коррозионных свойств металлов и сплавов</b> . . . . .	218
7.1. Прогноз и подтверждение прогноза анодных свойств сплавов . . . . .	220
7.2. Прогноз и подтверждение прогноза коррозионных свойств сплавов . . . . .	236
7.3. Сравнительная оценка коррозионной стойкости сплавов . . . . .	258
7.4. Контроль поверхностного состава сплавов в процессе коррозии . . . . .	261
7.5. Исследование пассивных пленок на поверхности металлов и сплавов . . . . .	263
<b>Приложение</b> . . . . .	268
<b>Список литературы</b> . . . . .	287

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Исследование и анализ поверхности всегда представляли собой актуальную проблему, для разрешения которой используются самые разнообразные физические и физико-химические методы. Причем предпочтение отдается локальным методам анализа.

Методы электрохимии в фазовом анализе поверхности используются в основном как вспомогательные — в первую очередь, с целью разделения фаз или для послойного травления. Однако исследования последних лет показывают, что электрохимическая характеристика твердой фазы несет в себе всю необходимую информацию для оценки ее состава и кристаллической структуры.

Расширение систематических исследований в данной области обуславливает применение новых методов и приемов. Одним из таких методов является локальный электрохимический анализ (ЛЭА). В настоящее время ЛЭА как самостоятельное научное направление, обладающее своей методологией и техникой эксперимента, динамично развивается, а сам метод имеет широкое практическое применение как в научных исследованиях, так и в производственной практике. Однако развитие и популяризация данного способа анализа поверхности сдерживается отсутствием фундаментальной монографии, в которой бы были сконцентрированы все достижения в области ЛЭА за последние годы. Опубликованные обзоры и монография, в которой представлен метод ЛЭА, явно недостаточны, учитывая новые разработки и существенное изменение аппаратного оформления метода.

В предлагаемой книге впервые предпринята попытка рассмотреть все варианты ЛЭА как совокупность способов исследования и анализа поверхности твердофазных объектов.

Рассмотрены методы ЛЭА — вольтамперометрия, хроноамперометрия, хронопотенциометрия, потенциометрия, гибридные способы (гл. 1).

Представлена конструкция двух-, трех- и четырехэлектродных прижимных ячеек; ячеек с перемешиванием и без перемешивания электролита; электрохимических ячеек с подсветкой поверхности для исследования полупроводниковых материалов; конструкции прижимных ручных электрохимических зондов. Рассмотрены приборы, используемые в методе ЛЭА, — полярографы и потенциостаты; электрохимические толщинометры покрытий; электрохимические фазовые анализаторы поверхности; компьютерное обеспечение методов ЛЭА. Рассмотрены

способы введения вещества в сферу электрохимической реакции и особенности подготовки исследуемой поверхности (гл. 2).

Изложены теоретические основы метода ЛЭА. Представлены уравнения поляризационных кривых металлов, сплавов, порошковых и композиционных материалов (гл. 3).

Установлены градуировочные характеристики для фазового и элементного анализа сплавов, порошковых и композиционных материалов. Рассмотрены особенности анализа гомогенных и гетерогенных систем. Представлены методики анализа указанных материалов (гл. 4).

Различные варианты метода ЛЭА, используемые для контроля толщины одно- и многослойных покрытий и пленок, а также качества защитных покрытий, рассмотрены в гл. 5.

Возможности ЛЭА в исследовании процессов взаимной диффузии металлов в гальванических покрытиях при естественном старении и термической обработке представлены в гл. 6. Рассмотрены способы расчета профиля распределения удельного сопротивления и концентрационного профиля эпитаксиальных слоев в полупроводниковых структурах.

Показана перспективность использования методов ЛЭА в исследовании анодных и коррозионных свойств металлов и сплавов (гл. 7). Предложена схема прогноза анодных и коррозионных свойств сплавов; способ сравнительной оценки коррозионной стойкости сплавов данной металлической системы; методики фазового анализа оксидных слоев на поверхности металлов и сплавов; методики анализа поверхности металлических образцов в процессе коррозии.

Введение и главы 1, 2, 4, 5 и 6 написаны В.В. Слепушкиным, гл. 7 — Ю.В. Рублинецкой, гл. 3 — В.В. Слепушкиным и Ю.В. Рублинецкой.

Авторы будут признательны за критические замечания по поводу содержания данной книги.

## СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

### Методы:

АВ — абразивная вольтамперометрия;  
АХП — абразивная хронопотенциометрия;  
ИВ — инверсионная вольтамперометрия;  
ИХА — инверсионная хроноамперометрия;  
ИХП — инверсионная хронопотенциометрия;  
ЛВА — локальная вольтамперометрия;  
ЛП — локальная потенциометрия;  
ЛХА — локальная хроноамперометрия;  
ЛХП — локальная хронопотенциометрия;  
ЛЭА — локальный электрохимический анализ;  
ЦЛВА — циклическая локальная вольтамперометрия.

### Электроды:

ВДЭ — вращающийся дисковый электрод;  
ВДЭК — вращающийся дисковый электрод с кольцом;  
РГЭ — ртутно-графитовый электрод;  
СУЭ — стеклоуглеродный электрод;  
ТЭ — таблеточный электрод;  
УПЭ — угольный пастовый электрод;  
УПЭЭ — угольный пастовый электроактивный электрод.



## СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- $C_i$  — концентрация твердой фазы в исследуемом объекте, % масс., % ат.;
- $C_s$  — концентрация ионов металла у поверхности электрода, моль/см<sup>3</sup>;
- $C_n$  — растворимость соли металла, моль/см<sup>3</sup>;
- $N_i$  — молярная доля;
- $D$  — коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/с;
- $I$  — парциальный ток растворения фазы, А, мА, мкА;
- $i_O$  — ток обмена, А;
- $I$  — максимальный ток, А;
- $I^{\max}$  — максимальный ток растворения фазы, А, мА, мкА;
- $I_{\text{спл}}$  — максимальный ток растворения металлической системы, А, мА, мкА;
- $k_s$  — константа скорости электродного процесса, см/с;
- $n$  — число электронов, участвующих в процессе;
- $\alpha, \beta$  — коэффициенты переноса катодного и анодного процесса;
- $R_O$  — омическое сопротивление раствора электролита, Ом;
- $S$  — поверхность электрода, см<sup>2</sup>;
- $t$  — время, с;
- $\tau$  — переходное время, с;
- $E$  — напряжение, В;
- $g, Q$  — количество электричества, Кл;
- $\gamma$  — плотность, г/см<sup>3</sup>;
- $h$  — толщина пленки или покрытия, мкм;
- $d$  — диаметр контактного отверстия прижимной ячейки, мм;
- $\Phi$  — работа выхода электрона, эВ.

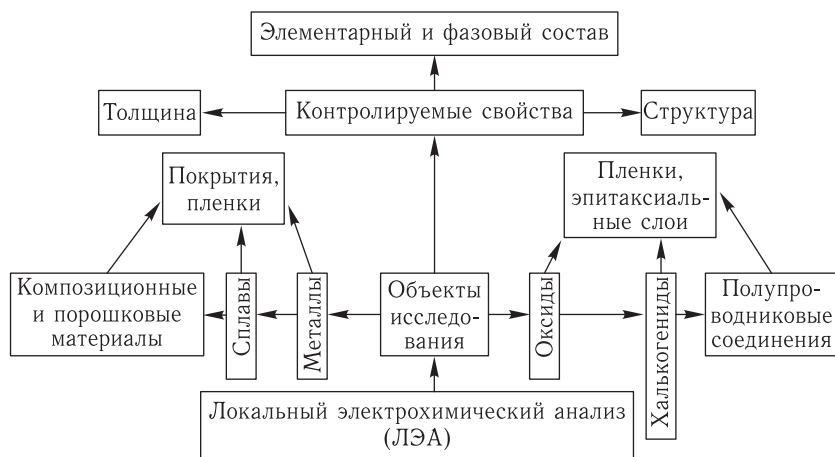
## ВВЕДЕНИЕ

Многообразие задач, которые могут быть решены с помощью электрохимических методов, предопределяет их широкое использование в исследовании и контроле различных технологических процессов. В том числе имеются методы, основанные на использовании твердофазных электрохимических реакций. Однако до настоящего времени в подавляющем большинстве работ в области электрохимических методов рассматривают электрохимические реакции на границе электрод–электролит, протекающие без участия в этом процессе материала самого электрода или твердофазных продуктов, входящих в его состав.

Предпосылкой для широкого количественного исследования, в теоретическом и прикладном аспектах, электродов из твердых материалов послужило появление метода вращающегося дискового электрода (ВДЭ) и дискового электрода с кольцом (ВДЭК) [1]. Дальнейшее использование твердофазных реакций в электроаналитической химии связано с методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) [2, 3], методом угольного пастового электрохимически активного электрода (УПЭЭ) [3–5], методом ЛЭА [5–8] и методом абразивной вольтамперометрии (АВ) [9, 10].

Как показала практика, использование методов ВДЭ, ВДЭК, УПЭЭ и АВ в исследовании поверхности твердофазных объектов связано с определенными трудностями. В первую очередь, это проблема подготовки воспроизводимой поверхности электрода. Для методов ВДЭ, ВДЭК и АВ это оказалось трудновыполнимой задачей. Применение УПЭЭ подразумевает разрушение (диспергирование) образца, что может привести к потере исходных поверхностных свойств исследуемого материала.

Расширение систематических исследований в данной области привело к появлению новых приемов. Так, весьма перспективным оказалось использование прижимных ячеек, позволяющих локализовать электрохимический процесс в любой заданной точке поверхности образца, не нарушая ее первоначального состояния. Локальный электрохимический анализ оказался достаточно плодотворным в решении таких проблем, как элементный и фазовый анализ металлов, сплавов, порошковых и композиционных материалов, контроль толщины и состава гальванических покрытий, исследование диффузионных процессов в металлических и полупроводниковых системах, исследование анодных и коррозионных свойств металлов и сплавов (см. схему).



В настоящее время метод ЛЭА является весьма надежным инструментом исследования и анализа поверхности. Благодаря компьютерным технологиям значительно возросла интенсификация процесса исследования, а его трудоемкость существенно снизилась. Появляются новые приборы и устройства для локального электрохимического анализа, новые способы ЛЭА (локальная потенциметрия [11], импульсная локальная хронопотенциметрия [12]).

Весьма перспективно использование ЛЭА в исследовании структуры (кристаллической и электронной) твердых веществ, наноматериалов [13, 14]. Происходит проникновение метода ЛЭА в нетрадиционные области: в физику твердого тела, коррозию металлов и сплавов.

Разнообразие объектов и обширная информация, получаемая с помощью ЛЭА, позволяют поставить его в один ряд с такими классическими и общепризнанными методами, как рентгеноструктурный (РСА) и рентгенофазовый (РФА) анализ, количественный металлографический и качественный электронографический анализ, метод электронного зонда и оже-спектроскопия. В ряде случаев ЛЭА обладает несомненными преимуществами перед известными способами исследования поверхностей, поскольку своеобразный электрохимический зонд (прижимная ячейка) позволяет проводить сканирование не только поверхности, но и глубинных приповерхностных слоев материала. В отличие от физических методов, для которых глубина сканирования достаточно мала и постоянна или меняется в узких пределах, метод ЛЭА обеспечивает широкий диапазон контролируемых толщин (от долей до 100 и более микрон). Это обеспечивает получение надежной информации о поверхности исследуемого объекта.

# Глава 1

## СПОСОБЫ ЛОКАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Метод локального электрохимического анализа основан на анодной или катодной поляризации отдельных небольших участков ( $S = 0,2-10,0 \text{ мм}^2$ ) поверхности объекта в прижимной электролитической ячейке [5]. Ячейки весьма разнообразны по конструкции и раскрывают в своей специфике определенное техническое решение. Обычно это двухэлектродные системы, состоящие из корпуса, заполненного фоновым электролитом, противозэлектрода и рабочего электрода. Роль последнего выполняет поверхность исследуемого материала, если это компактный образец, обладающий достаточной электропроводностью (металлы, сплавы, покрытия и т. д.). Для порошковых материалов в качестве рабочего электрода используют таблеточный электрод (ТЭ), который готовится прессованием исходного порошка или порошковой композиции с инертным наполнителем, для случая неэлектропроводных материалов или специальных исследований.

### 1.1. Локальная вольтамперометрия, хронопотенциометрия, хроноамперометрия

Источником информации в ЛЭА служат поляризационные кривые, полученные в гальваностатическом ( $I = \text{const}$ ), потенциостатическом ( $E = \text{const}$ ) и потенциодинамическом ( $E = E_n + vt$ ) режимах поляризации поверхности рабочего электрода (рис. 1.1). Характер поляризационных кривых определяется фазовым составом и распределением фаз или фазовых слоев в матрице исследуемого объекта [5–8]. Уравнения поляризационных кривых представлены в табл. 1.1.

Аналитическим сигналом (АС) в методе локальной хронопотенциометрии (ЛХП) является переходное время  $\tau$  и количество электричества  $Q$  (рис. 1.1 а); в методе локальной хроноамперометрии (ЛХА) — время растворения  $t$  и количество электричества  $Q$  (рис. 1.1 б); в методе локальной вольтамперометрии (ЛВА) — время растворения  $t$ , максимальный анодный (катодный) ток  $i_m$  и количество электричества  $Q$  (рис. 1.1 в). Способы расчета АС представлены на рис. 1.1.

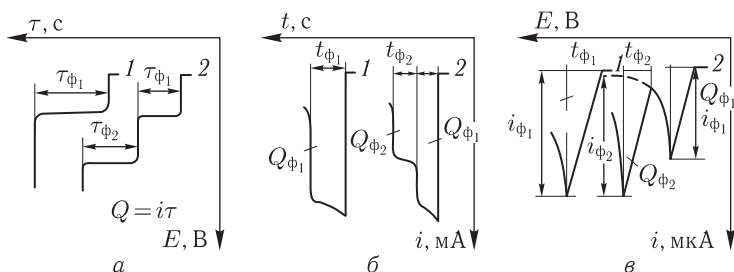


Рис. 1.1. Характерные типы поляризационных кривых и способы расчета аналитического сигнала в методе ЛЭА при гальваностатическом (а), потенциостатическом (б) и потенциодинамическом (в) режимах поляризации рабочего электрода: 1 — однофазная система; 2 — двухфазная система

Таблица 1.1  
Уравнения поляризационных кривых в методе ЛЭА

Режим	Регистрируемая зависимость	Уравнение поляризационной кривой
$E = E_n + vt$	$I = f(E)$	$I = I_0 \exp \left[ \frac{\beta n F}{RT} (vt - IR_0) \right]$
$E = \text{const}$	$I = f(t)$	$I_{t \rightarrow 0} = I_0 \exp \left[ \frac{\beta n F}{RT} (\Delta E - I_{t \rightarrow 0} R_0) \right]$
$I = \text{const}$	$E = f(t)$	$E = E_0 + \frac{RT}{\beta n F} \ln \frac{I}{I_0} + IR_0$

Выбор режима поляризации и условий электрохимического анализа зависит от типа решаемой задачи.

## 1.2. Локальная потенциометрия

Способ локальной потенциометрии (ЛП) основан на применении одиночных импульсов тока и последующем измерении потенциала поверхности, как в момент подачи импульса тока, так и после его выключения через определенные промежутки времени. Ручной электрохимический зонд прижимают к исследуемой поверхности. При касании наконечником зонда образца электролит смачивает участок диаметром 1,5 мм. На исследуемый образец подается анодный импульс тока заданной силы и длительности. Измерения потенциалов производят за 0,2 с до окончания импульса (значение  $U_1$ ) и через 0,2 с после выключения тока (значение  $U_2$ ). Аналитическим сигналом является разность электрохимических коррозионных потенциалов поверхности ( $U_1 - U_2$ ) [11].

Авторы работы [12] применяли инверсионную импульсную локальную хронопотенциометрию, которая основана на подаче анодных импульсов тока и следующих за ними катодных импульсов с последующим отображением и обработкой потенциала исследуемой поверхности. Аналитическим сигналом является функция отклика, представляющая собой общую ширину дифференциально преобразованного сигнала.

### 1.3. Гибридные способы локального электрохимического анализа

В работах [15–18] предложен гибридный способ локального электрохимического анализа ЛЭА + ИВ, сочетающий в себе локальную и инверсионную вольтамперометрию. Гибридный способ ЛЭА + ИВ заключается в том, что в прижимной ячейке, снабженной дополнительным электродом, последовательно и непрерывно проводят три электрохимические стадии с одновременной регистрацией поляризационной кривой (рис. 1.2). Для проведения первой стадии (локального

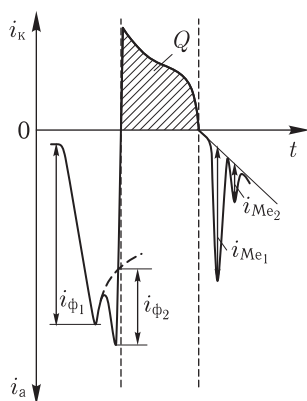


Рис. 1.2. Схематичная вольтамперограмма гибридного способа ЛЭА для двухкомпонентного сплава

электрохимического растворения) ячейку устанавливают на контролируемый участок поверхности исследуемого образца сплава и заполняют фоновым электролитом. Проводят линейную развертку напряжения в анодную область потенциалов от начального значения ( $E_n$ ) до образования на вольтамперограмме максимума тока, отвечающего растворению фаз сплава с выделенного участка поверхности. Затем проводят вторую стадию (электрохимическое концентрирование металлов), для чего в момент образования максимума на поляризационной кривой изменяют схему потенциостатирования ячейки на 3-электродную, в которой рабочим электродом вместо контролируемого образца

служит дополнительный встроенный электрод из стеклогуглерода. Далее сбрасывают поляризующее напряжение до исходного значения ( $E_3$ ) и проводят потенциостатическое накопление продуктов растворения на этом электроде при перемешивании раствора электролита в течение 1–3 мин. На третьей стадии проводят растворение накопленного концентрата при линейной развертке напряжения (8 мВ/с) от потенциала  $E_3$  в анодную область. При этом на поляризационной кривой проявляются отдельные максимумы растворения компонентов сплава (рис. 1.2).

По величине парциального тока растворения металла (рис. 1.2 — первая стадия гибридной поляризационной кривой) с помощью градуировочного графика  $i_{\text{Me}} = f(C_{\text{Me}})$  определяют поверхностный состав. Надежность определений при  $P = 0,95$  и  $n = 5$  составляет  $\pm 2\%$  масс.

Во второй стадии гибридного способа ЛЭА + ИВ (рис. 1.2) происходит накопление продуктов электролиза на дополнительном рабочем электроде при постоянном напряжении  $E_3$ . При этом количество электричества, которое необходимо пропустить через раствор, связано с концентрацией компонентов сплава, перешедших в раствор, следующим соотношением [3]:

$$Q = \sum \frac{nFS D}{\delta_i} C_i t_3, \quad (1.1)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии ионов металла;  $\delta_i$  — толщина диффузионного слоя;  $t_3$  — время электролиза;  $C_i$  — концентрация компонентов сплава в растворе.

В третьей стадии гибридного способа ЛЭА + ИВ (рис. 1.2) проводят растворение полученного на дополнительном электроде концентрата при линейной развертке напряжения ( $E = E_n + vt$ ) от потенциала накопления ( $E_3$ ) в анодную область. При этом на поляризационной кривой проявляются максимумы анодного растворения компонентов сплава, пропорциональные их содержанию в растворе. Аналитическим сигналом при определении содержания металлов в растворе является величина парциального тока ( $i_m$ ) или количество электричества ( $Q_m$ ). Расчет содержания металлов в растворе производят исходя из следующих соотношений [17]:

$$C_i = \frac{K_i i_{m_i}}{\sum K_j i_{m_j}} \cdot 100\% \quad (1.2)$$

или

$$C_i = \frac{K_i Q_{m_i}}{\sum K_j Q_{m_j}} \cdot 100\%, \quad (1.3)$$

где  $K_i$ ,  $K_j$  — поправочные коэффициенты к току или количеству электричества.

Последние находят с помощью образцов сравнения растворов с различным соотношением компонентов исследуемого сплава. Для этого берут навески сплавов, растворяют их в кислоте и разбавляют фоновым электролитом до концентрации, которая бы примерно соответствовала содержанию компонентов в объеме прижимной ячейки, при растворении сплава в условиях ЛЭА + ИВ. Подготовленные таким образом образцы сравнения растворов помещают в прижимную ячейку, производят накопление металлов при потенциале электролиза ( $E_3$ ) и снимают анодную поляризационную кривую, т. е. реализуют классический вариант инверсионной вольтамперометрии. Зная соотношение металлов в растворе и соотношение максимумов анодного тока на инверсионной поляризационной кривой, используя систему уравнений, находят поправочные коэффициенты. С целью исследования фазового состава оксидных слоев, образующихся на металлах и сплавах в процессе анодного растворения, был разработан гибридный способ ЛЭА, включающий в себя циклическую локальную вольтамперометрию (ЦЛВА) и абразивную вольтамперометрию (АВ) [19–21]. Суть гибридного способа ЦЛВА + АВ заключается в следующем. Сначала снимают циклическую вольтамперную кривую (рис. 1.3, кривая 1) поверхности сплава в при-

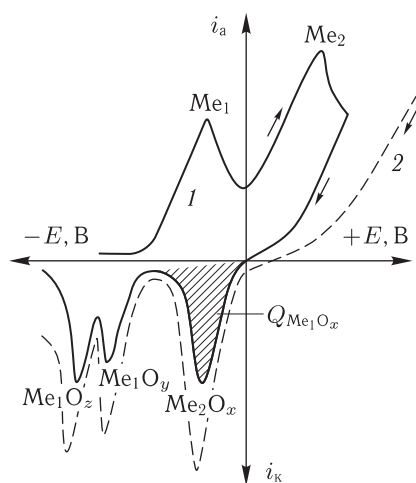


Рис. 1.3. Схематичные поляризационные кривые в гибридном способе ЦЛВА + АВ 1 — циклическая ЛВА двухфазного сплава  $Me_1$ – $Me_2$ ; 2 — АВ синтетических оксидов  $Me_2O_x$ ,  $Me_1O_y$  и  $Me_1O_z$  на поверхности абразивного материала

жимной ячейке, заполненной соответствующим электролитом. На поляризационной кривой в анодной области потенциалов проявляются максимумы анодного тока растворения соответствующих металличе-



ских фаз, а в катодной области потенциалов максимумы катодного восстановления оксидов, образовавшихся на поверхности в процессе анодной поляризации. Чтобы установить природу образовавшихся оксидов, на шероховатую поверхность абразивного материала (обычно это спектрально чистый графит) наносят известным способом [9, 10] синтетические оксиды, наличие которых предполагают в оксидной пленке, и снимают катодную вольтамперограмму в той же ячейке, с тем же электролитом (рис. 1.3, кривая 2). Абразивную вольтамперограмму совмещают с циклической и по потенциалам катодных максимумов определяют фазовый состав оксидной пленки, которая образовалась на поверхности сплава в процессе анодного растворения.

Используя закон Фарадея

$$h = \frac{MQ}{nFS\rho}, \quad (1.4)$$

где  $h$  — толщина оксидной пленки;  $M$  — молекулярная масса оксида;  $Q$  — количество электричества, пошедшее на растворение слоя оксида (рис. 1.3, кривая 1);  $n$  — число электронов, участвующих в процессе;  $F$  — число Фарадея;  $S$  — площадь поверхности, выделенная ячейкой;  $\rho$  — плотность оксида, можно оценить толщину фазового слоя оксида.

С целью исследования фазового состава оксидных слоев, образующихся на поверхности металла или сплава в процессе коррозии, нами разработан гибридный способ ЛЭА, сочетающий в себе локальную хронопотенциометрию (ЛХП) и абразивную хронопотенциометрию (АХП) [19, 20]. Суть гибридного способа ЛХП + АХП заключается в следующем. В гальваностатических условиях ( $i = \text{const}$ ), в прижимной ячейке, заполненной соответствующим фоновым электролитом, снимают хронопотенциограмму прокорродировавшей поверхности сплава (рис. 1.4, кривая 1), при катодной поляризации. На поляризационной

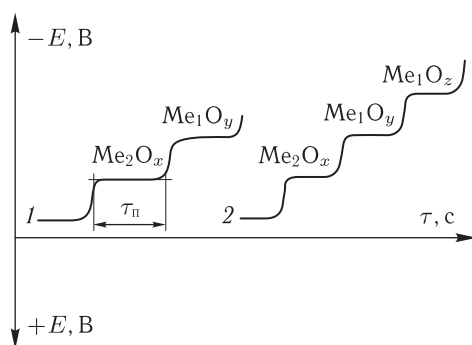


Рис. 1.4. Схематичные поляризационные кривые оксидных слоев на прокорродировавшей поверхности (кривая 1) и синтетических оксидов на поверхности абразивного материала (кривая 2) в гибридном методе ЛХП + АХП

кривой при этом проявляются площадки потенциалов, соответствующие растворению оксидных фазовых слоев с поверхности сплава. Затем в тех же условиях снимают хронопотенциограмму синтетических оксидов, нанесенных на поверхность абразивного материала (рис. 1.4, кривая 2). По потенциалам растворения двух хронопотенциограмм устанавливают фазовый состав оксидной пленки на поверхности прокорродировавшего металла или сплава. Используя закон Фарадея

$$h = \frac{Mi\tau_{\text{п}}}{nFS\rho}, \quad (1.5)$$

где  $\tau_{\text{п}}$  — переходное время, рассчитывают толщину фазового слоя оксида.

## ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1. Конструкция прижимных электролитических ячеек

Конструкция прижимной электролитической ячейки должна обеспечивать надежное изолирование определенного участка поверхности исследуемого образца, условия контактирования электролита с поверхностью рабочего электрода; минимальное омическое падение напряжения в растворе электролита, при необходимости, эффективное перемешивание раствора.

На рис. 2.1 представлены наиболее распространенные конструкции прижимных ячеек. Обычно это двухэлектродные системы с перемешиванием и без перемешивания раствора электролита. Двухэлектродная ячейка (рис. 2.1 а) состоит из корпуса, противоэлектрода и изолирующей прокладки, которая крепится на корпусе ячейки. Контакт электролита с поверхностью рабочего электрода осуществляется через цилиндрическое отверстие в эластичной прокладке. Противоэлектрод выполнен в виде стержня с площадью, значительно превышающей площадь рабочего электрода [22, 23] ( $S_k/S_a \geq 50$ ). Материалом для изготовления противоэлектрода служит пропитанный графит, стеклоуглерод, титан и его сплавы, а также высоколегированные стали. Расстояние между противоэлектродом и рабочим электродом ( $l_{ak}$ ) лимитируется в пределах 3–5 мм [22]. Корпус ячейки выполнен из химически стойкого материала. Обычно используют плексиглас, фторопласт, стекло и тому подобное [22–26]. Часто корпус измерительной ячейки является одновременно сосудом для фонового электролита и противоэлектродом [5]. Объем ячейки 0,2–50,0 мл. Материал прокладки должен быть химически стойким и достаточно эластичным. Используют различные марки каучуков, полиуретан и другие полимерные материалы. Наиболее часто изолирующую прокладку делают из сырой резины путем ее вулканизации в специальной пресс-форме [5].

Перемешивание раствора фонового электролита осуществляется за счет периодически меняющегося давления в объеме ячейки или используют индуктивную катушку с соленоидом (рис. 2.1 в). С этой же

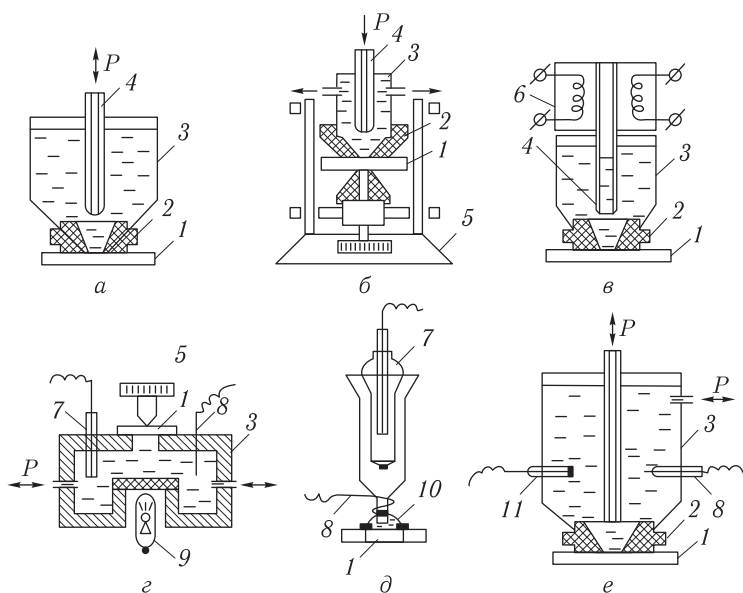


Рис. 2.1. Конструкции прижимных ячеек для локального электрохимического анализа [5–8]: 1 — исследуемый образец; 2 — эластичная прокладка с калиброванным контактным отверстием; 3 — корпус ячейки; 4 — противозлектрод; 5 — прижимное устройство; 6 — катушка индуктивности; 7 — электрод сравнения; 8 — вспомогательный электрод; 9 — источник света; 10 — капля электролита; 11 — дополнительный электрод

целью можно использовать проточную ячейку [27], в которой перемешивание осуществляется ламинарным потоком электролита по двум каналам в корпусе ячейки. Достоинством проточной ячейки является возможность замены электролита в процессе измерения, что очень важно при анализе многослойных структур. Для исследования полупроводниковых материалов применяют ячейки, представленные на рис. 2.1 б и г. Последняя конструкция подразумевает подсветку поверхности. Для реализации гибридного способа ЛЭА + ИВ используют четырехэлектродную ячейку (рис. 2.1 з) [15]. Можно производить ЛЭА в капле электролита (рис. 2.1 д). Такой прием был использован для исследования легированных сталей [28].

Прижимные ячейки для электрохимического фазового и элементного анализа могут быть выполнены как в двухэлектродном, так и трехэлектродном варианте [29] (рис. 2.2). Двухэлектродная ячейка состоит из корпуса, который является одновременно сосудом для фонового электролита и электродом сравнения, а также резиновой насадки (рис. 2.2 а). Диаметр контактного отверстия насадки 0,5–2,0 мм. Объем

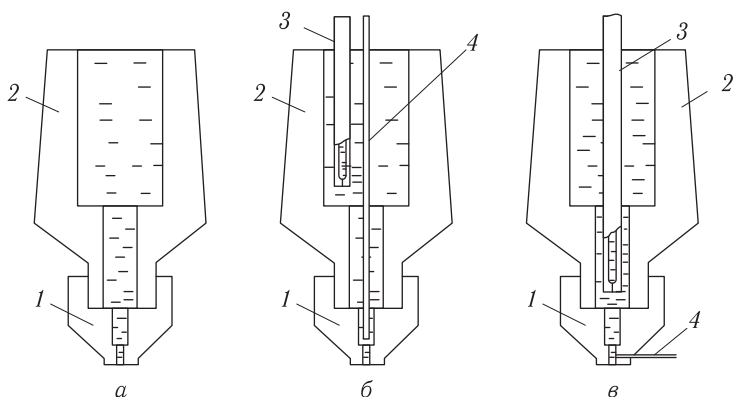


Рис. 2.2. Прижимные ячейки для электрохимического фазового анализа: 1 — резиновая насадка; 2 — корпус; 3 — вспомогательный электрод; 4 — капилляр Лuggина электрода сравнения

ячейки 0,2–1,0 мл. Лучший материал для изготовления корпуса ячейки — малопористый спектрально чистый графит или стеклогуглерод.

Так как в качестве источника информации при электрохимическом фазовом и элементном анализе используется максимальный ток какой-либо фазы, то нелинейная развертка потенциала во времени, которая должна иметь место при двухэлектродной схеме, может вносить существенные погрешности в результат измерений. Для компенсации омических потерь в растворе электролита применяют трехэлектродную схему измерений [30]. Известно, что трехэлектродная схема обеспечивает компенсацию составляющей  $iR_0$  лишь в том случае, если сопротивление между вспомогательным электродом, электродом сравнения и рабочим электродом не превышает определенной величины. В двухэлектродной ячейке (рис. 2.2 а) контактирование электролита с рабочим электродом и противоэлектродом осуществляется через «капиллярное» отверстие эластичного наконечника ячейки, где сосредоточено основное сопротивление электрохимической цепи. Для компенсации этого сопротивления необходимо вводить электрод сравнения непосредственно в канал резиновой насадки ячейки [26, 29] (рис. 2.2 б, в). Корпус трехэлектродной ячейки выполнен из плексигласа и служит только сосудом для фоновго электролита. Контактирование раствора с поверхностью рабочего электрода также осуществляется через канал резиновой насадки. Вспомогательным электродом служит стандартный каломельный полуэлемент, электрод сравнения имеет специальную конструкцию [29].

На рис. 2.3 в качестве примера представлены вольтамперные кривые анодного растворения кадмия и висмута, полученные при поляризации образцов от полярографа (двухэлектродная схема измерений) и по-

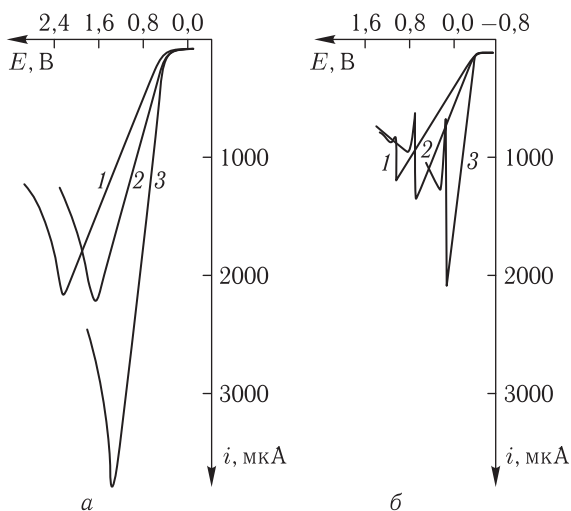


Рис. 2.3. Вольтамперные кривые анодного растворения висмута (а) и кадмия (б) в 1 М  $\text{NaClO}_4$ , полученные при поляризации образцов от полярографа (кривая 1) и потенциостата (кривые 2, 3)

тениостата (трехэлектродная схема измерений) при одинаковой для обоих случаев скорости линейной развертки напряжения 400 мВ/мин. Из представленных поляризационных кривых очевидно, что по мере компенсации омических потерь в фоновом электролите наблюдается увеличение предельных токов и смещение потенциалов образования максимумов на вольтамперных кривых в более электроотрицательную область. Особенно резкое изменение величины токов и потенциалов растворения металлов наблюдается в том случае, когда капилляр Луггина электрода сравнения вводится в канал резиновой насадки прижимной ячейки через его боковую стенку, возможно ближе к поверхности рабочего электрода (рис. 2.2 в). Однако, несмотря на значительные различия в токах и потенциалах растворения, характер вольтамперных кривых не меняется. Это говорит о том, что механизм растворения и пассивирования металлов идентичен для всех трех типов конструкции прижимных ячеек (рис. 2.2 а–в). В подтверждение этого вывода были проведены специальные теоретические расчеты [26], результаты которых сведены в табл. 2.1.

Результаты табл. 2.1 показывают, что, действительно, для всех трех типов ячеек механизм электрохимического процесса одинаков во всех его проявлениях, а расчетные и экспериментальные предельные токи растворения металла хорошо сходятся, если в исходные уравнения вводится поправка на омическое падение напряжения в растворе электролита (см. гл. 3). Аналогичные выводы можно сделать и отно-

Таблица 2.1

Расчет параметров ( $C_s$  и  $i_m$ ) анодного процесса для кадмиевого электрода в растворе 1 М NaClO<sub>4</sub> ( $n = 2$ ;  $S = 0,00385$  см<sup>2</sup>;  $D_{Cd^{2+}} = 0,7 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с;  $v = 0,006(6)$  В/с)

Параметр	Тип электролитической ячейки		
	Рис. 2.2 а	Рис. 2.2 б	Рис. 2.2 в
Экспериментальное значение предельного тока растворения металла $i_m \cdot 10^3$ , А	1,20	1,30	2,05
Расчетное (экспериментальное) значение омического сопротивления раствора электролита $R_o$ , Ом	1200	800 (800)	254 (200)
Концентрация ионов у поверхности рабочего электрода в момент образования максимума на вольтамперной кривой $C_s \cdot 10^3$ , моль/см <sup>3</sup>	3,969	3,675	4,079
Расчетное значение предельного тока растворения металла $i_m \cdot 10^3$ , А	1,187	1,358	2,029

сительно процесса анодного растворения сплавов на основе кадмия и висмута, вольтамперные кривые которых представлены на рис. 2.4 для различных соотношений компонентов в металлической системе.

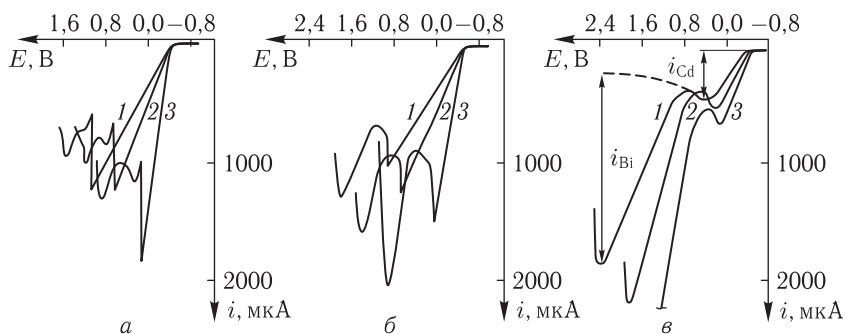


Рис. 2.4. Вольтамперные кривые анодного растворения сплавов кадмий–висмут с различным соотношением компонентов (а–в) в 1 М NaClO<sub>4</sub>, соответствующие трем типам ячеек рис. 2.2 (кривые 1–3)

На основе данных поляризационных кривых построены диаграммы состав–ток (см. гл. 3), морфология которых показывает, что, несмотря на значительное увеличение токов растворения фаз сплава вследствие компенсации омических потерь, характер их изменения в зависимости от состава одинаков (рис. 2.5). В подтверждение этого исследовано

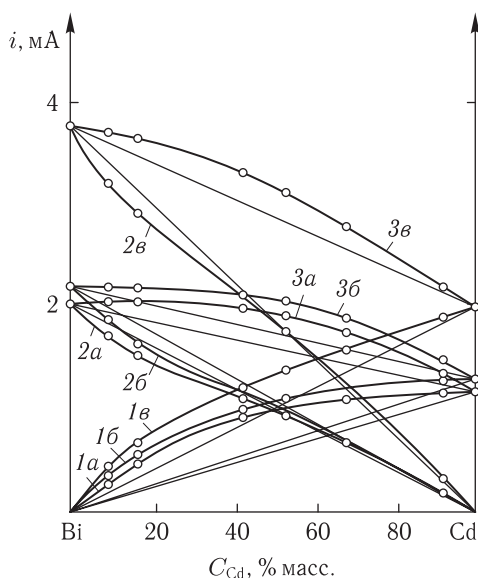


Рис. 2.5. Диаграммы состав–ток системы висмут–кадмий в 1 М  $\text{NaClO}_4$  (а–в), соответствующие трем типам ячеек (рис. 2.2 а–в): 1 — кадмий ( $i_{\text{Cd}}$ ); 2 — висмут ( $i_{\text{Bi}}$ ); 3 — сплав кадмий–висмут ( $i_{\text{Cd}} + i_{\text{Bi}}$ )

анодное растворение сплавов кадмий–олово в 1 М  $\text{NaClO}_4$  в двухэлектродной ячейке с эластичной насадкой, имеющей различную площадь контактного отверстия капилляра, что одновременно изменяло величину омических потерь в растворе электролита.

На рис. 2.6 представлены вольтамперные кривые анодного растворения кадмия и зависимости величин парциальных токов его растворения и количества электричества от состава сплавов кадмий–олово. Зависимости  $i_{\text{Me}} = f(C_{\text{Me}})$  и  $Q_{\text{Me}} = f(C_{\text{Me}})$ , как это видно из рис. 2.6, имеют один и тот же характер для всех видов геометрических форм эластичной насадки ячейки. Расчеты, выполненные как в предыдущем случае, подтверждают, что и для сплавов кадмий–олово основой морфологии диаграмм состав–ток является природа сплава (табл. 2.2).

Следовательно, для электрохимического фазового и элементного анализа можно использовать двухэлектродную схему измерений, что значительно упрощает аппаратное оформление метода ЛЭА. Использование трехэлектродной схемы сопряжено с рядом конструктивных особенностей прижимной ячейки. Во-первых, как бы близко мы ни подводили капилляр Лuggина к поверхности рабочего электрода, остается хоть и незначительная, но существенная величина некомпенсируемой составляющей  $iR_0$  (табл. 2.1), которую можно учесть введением в уравнение поляризационной кривой соответствующей поправки



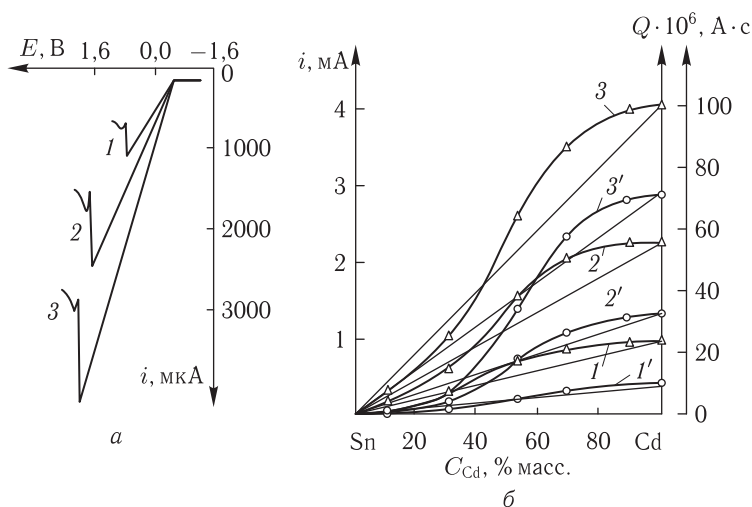


Рис. 2.6. Влияние геометрических параметров ячейки на характер вольтамперных кривых кадмия (а), его парциальных токов (кривые 1–3) и количества электричества (кривые 1'–3') от состава (б) сплавов кадмий–олово в 1 М  $\text{NaClO}_4$ ;  $S$ ,  $\text{см}^2$ : 1 – 0,00283; 2 – 0,00708; 3 – 0,0154

Таблица 2.2

Расчет параметров ( $C_s$  и  $i_m$ ) анодного процесса для кадмиевого электрода в растворе 1 М  $\text{NaClO}_4$  ( $n = 2$ ;  $S_1 = 0,00283 \text{ см}^2$ ;  $S_2 = 0,00708 \text{ см}^2$ ;  $S_3 = 0,0154 \text{ см}^2$ ;  $D_{\text{Cd}^{2+}} = 0,7 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $v = 0,006(6) \text{ В/с}$ )

Параметр	Тип электролитической ячейки		
	$S_1$	$S_2$	$S_3$
Экспериментальное значение тока растворения металла $i_m \cdot 10^3$ , А	0,907	2,248	4,050
Расчетное значение омического сопротивления раствора электролита $R_O$ , Ом	1486	870	613
Концентрация ионов у поверхности рабочего электрода в момент образования максимума на вольтамперной кривой $C_s \cdot 10^3$ , моль/ $\text{см}^3$	3,914	4,573	4,329
Расчетное значение предельного тока растворения металла $i_m \cdot 10^3$ , А	0,957	2,108	3,975

(см. гл. 3). Во-вторых, очень близкое расположение капилляра Лугина к поверхности рабочего электрода изменяет геометрию канала резиновой насадки и диффузионный режим в этом канале. Во избе-

жание экранирующего эффекта [30] расстояние от капилляра Луггина электрода сравнения до рабочего электрода лимитируется в пределах 1–2 мм, что явно недостаточно для прижимных ячеек с относительно узким каналом резиновой насадки, так как длина канала также определяется в 1–2 мм и здесь сосредоточено основное сопротивление раствора электролита. Применение трехэлектродной схемы целесообразно для систем, компоненты которых имеют близкие электрохимические характеристики, или для пленочных структур и наноматериалов. В этом случае существенно повышается чувствительность измерений и разрешающая способность метода ЛЭА.

В работах [22, 25] были разработаны теоретические основы построения двухэлектродных электролитических ячеек, которые в значительной степени определяют метрологические характеристики метода ЛЭА. Для разработки теории и проведения анализа метрологических характеристик необходимо иметь сведения о структуре эквивалентной схемы замещения прижимной ячейки и располагать математическими моделями входящих в нее элементов во всем диапазоне внешних воздействий. Известно [31], что эквивалентную схему замещения любой двухэлектродной электрохимической системы можно представить в виде последовательного соединения импеданса приэлектродного слоя анода, сопротивления электролита и импеданса приэлектродного слоя катода. Структура импедансов приэлектродных слоев представляется в виде некоторой совокупности элементов  $R$  и  $C$ , количество и характер которых определяется видом конкретных реакций, протекающих на электродах. Так как в условиях ЛЭА соблюдается неравенство  $S_K \gg S_A$ , вид эквивалентной схемы замещения ячейки определяется электрохимическими реакциями, протекающими на аноде. Тогда импеданс ячейки можно представить в виде

$$Z = R_O + Z_A, \quad (2.1)$$

где  $R_O$  — сопротивление электролита;  $Z_A$  — импеданс приэлектродного слоя анода.

Идентификацию структурной модели эквивалентной схемы замещения ячейки проводили в соответствии с методом комплексной плоскости Слюйтерса, который заключается в построении годографа импеданса ячейки и определения по характеру его изменения модели эквивалентной схемы замещения. Типичные усредненные годографы импеданса двухэлектродной ячейки (растворение кадмиевого покрытия площадью  $S = 10 \text{ мм}^2$ ) для нескольких значений плотности тока ( $j$ ) и эквивалентная схема замещения представлены на рис. 2.7.

Незаконченность годографов в области низких частот обусловлена затруднениями, возникшими при решении задачи измерения с приемлемой точностью сдвига фаз между двумя малыми напряжениями,

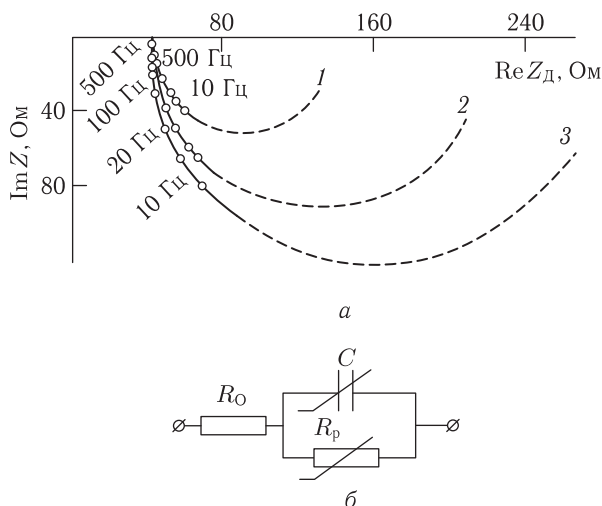


Рис. 2.7. Годографы импеданса ЭхД (а) и эквивалентная схема замещения (б)  
ЭхД:  $j$ ,  $\text{mA}/\text{mm}^2$ : 1 — 0,90; 2 — 0,40; 3 — 0,25

частоты которых ниже 20 Гц. Вид годографа позволяет сделать вывод о том, что структурная модель эквивалентной схемы замещения может быть представлена в виде последовательно-параллельного соединения трех элементов, два из которых нелинейны (рис. 2.7). Принято следующее соответствие элементов структурной модели эквивалентной схемы замещения ячейки:  $R_O$  — активное сопротивление электролита ячейки;  $R_p$  — эквивалентное сопротивление, значение которого характеризует процесс поляризации;  $C$  — емкость двойного электрического слоя рабочего электрода [22, 25]. Оригинальная методика определения значений элементов схемы замещения позволила синтезировать их математические модели:

$$R_O = \frac{(l/l_{\min})^{0,25}}{S} \rho_{\text{эн}} \cong \frac{\rho_{\text{эн}}}{S}, \quad (2.2)$$

$$R_p = a_n S^{-1} j^{-0,75} = a_n S^{-0,25} I^{-0,75}, \quad (2.3)$$

$$C = g S j^G = g S^{1-G} I^G, \quad (2.4)$$

где  $l$ ,  $l_{\min}$  — номинальное и минимальное расстояния между анодом и катодом ячейки;  $\rho_{\text{эн}}$  — номинальное значение удельного сопротивления электролита;  $S$  — площадь поверхности рабочего электрода;  $I$ ,  $j$  — ток и плотность тока;  $a_n$ ,  $g$ ,  $G$  — коэффициенты, значения которых зависят от материала электрода и электролита.

## 2.2. Приборы для локального электрохимического анализа

Аппаратурное оформление метода ЛЭА — обычное для вольтамперометрии [5–8, 30, 32, 33]. Можно использовать полярографы, потенциостаты или устройства специального назначения — электрохимические толщинометры и электрохимические анализаторы поверхности. Применение потенциостатов для двухэлектродной схемы измерений предусматривает коммутацию клемм «электрод сравнения» и «вспомогательный электрод». Аппаратурное оформление метода ЛЭА развивалось одновременно с разработкой методик локального электрохимического анализа [5–8], причем работы проводились в двух основных направлениях — конструирования электрохимических толщинометров [34–59] и анализаторов поверхности [5–8, 50–52, 60–62] (см. Приложение, табл. П.1).

Разработаны теоретические основы построения электрохимических толщинометров, проведен анализ их метрологических характеристик [22]. Обобщенную структурную модель устройства, реализующего электрохимический метод измерения толщины покрытий, синтезировали [22], представляя измерительный процесс в виде последовательности элементарных функциональных преобразователей (рис. 2.8,

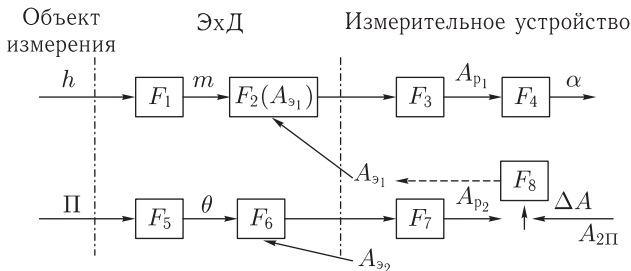


Рис. 2.8. Структурная модель электрохимического толщинометра покрытий

где  $F_1$ – $F_8$  — обобщенные функции чувствительности соответствующих элементарных преобразователей; пунктиром обозначено управляющее воздействие, коэффициент передачи которого может быть равен 0 или 1). Структурная модель (рис. 2.8) состоит из двух основных параллельных ветвей: верхней «измерительной», осуществляющей преобразование измеряемой величины, и нижней «вспомогательной», предназначенной для преобразования параметра  $\Pi$  объекта измерения. На первом этапе толщине покрытия  $h$  в результате предварительного преобразования, осуществляемого в ячейке, ставится в соответствие

масса ( $m$ ) металла покрытия, заключенного в растворяемой области. При подключении ячейки к источнику питания  $A$  происходит растворение металла покрытия, причем скорость его растворения функционально связана со значением параметра выходного сигнала ячейки (электрохимическое преобразование). Воздействие на ячейку активной величины  $A_{э_2}$  обеспечивает функциональную зависимость параметра  $A_2$  ее выходного сигнала от некоторого параметра  $\theta$  ячейки, значение которого, в свою очередь, зависит от параметра  $\Pi$  объекта измерения. Выходной сигнал  $A_2$  после предварительной обработки (в соответствии с видом функции  $F_7$ ) сравнивается с наперед заданным значением  $A_{2п}$ . В течение времени растворения покрытия формируется управляющее воздействие  $\Phi = 1$ , разрешающее поступление сигнала  $A_{э_2}$  на ячейку:

$$\Phi = [\Pi F_5 F_6(A_{э_2}) F_7 - A_{2п}] F_8 = 1. \quad (2.5)$$

При достижении границы раздела покрытие–основа параметр объекта измерения приобретает приращение  $\Delta\Pi$ , в результате которого управляющее воздействие  $\Phi$  становится равным нулю. Результат совместной обработки двух параметров выходных сигналов  $A_1$  и  $A_2$  соответствует толщине покрытия и индицируется отсчетным устройством  $\alpha$ . Так как рассматриваемые методы относятся к методам прямого преобразования, обобщенная математическая модель электрохимического толщиномера имеет следующий вид:

$$\alpha = F_1 F_2(A_{э_1}) F_3 F_4 h. \quad (2.6)$$

Выявлено [22–25], что основными метрологическими характеристиками электрохимического толщиномера покрытий являются: основная погрешность, погрешность в рабочем диапазоне температур, порог чувствительности и производительность. Произведена классификация составляющих погрешности электрохимических толщиномеров покрытий, в результате которой она разделена на основную (включающую в себя погрешности приближения и погрешности измерительной цепи) и дополнительные. Установлено, что дополнительные погрешности обусловлены отклонением пористости (плотности) и состава покрытия, шероховатости и кривизны поверхности, а также температуры от номинальных значений. Погрешности приближения обусловлены зарядом емкости ячейки (погрешность заряда)  $\delta_3$  и отклонением формы растворяемого объема покрытия от цилиндрической  $\delta_m$ . Среди составляющих основной погрешности, возникающих в результате отклонения от номинальных значений параметров прижимной ячейки, доминирующей является погрешность площади  $\delta_s$  растворяемого участка покрытия. Показано, что электрохимические толщиномеры измеряют

геометрическую толщину покрытия, если отклонения неинформативных параметров объекта не выходят за пределы нормальной области значений. Установлено, что для каждого конкретного типа гальванического покрытия (при  $h > 0,05$  мкм) отклонения таких информативных параметров, как инородные включения и состав, не выходят за пределы нормальной области значений. Для большой совокупности объектов измерения значения таких информативных параметров, как шероховатость и кривизна поверхности, находятся в пределах нормальной области значений (которая для шероховатости определяется соотношением  $h > 3 - 5R_{ao}$ , где  $R_{ao}$  — шероховатость поверхности; а для кривизны  $r$  поверхности соотношением  $r > 5d$ , где  $d$  — диаметр контактного отверстия ячейки). Предложены структуры электрохимических толщиномеров, характеризующихся исключением влияния на результаты измерений: емкости электрохимической ячейки, нестабильности растворяемой площади поверхности, неточности окончания измерительного интервала, температурной зависимости удельного сопротивления электролита [22–25].

Предложено несколько модификаций электрохимических фазовых анализаторов поверхности серии ЭФА [5–8, 60, 61]. Определено влияние геометрических параметров прижимной ячейки на результаты определения состава сплавов и металлических покрытий [26]. Американской фирмой ECI Technology разработан анализатор металлических поверхностей QC-100 Surface Scan, использующий технологию SERA и предназначенный для контроля толщины и состава гальванических покрытий, оксидных и солевых слоев на их поверхности [62].

В последнее время в аналитической практике находят широкое применение так называемые тест-системы, предназначенные для прямой и максимально быстрой идентификации разнообразных веществ [63]. В работе [11] рассмотрен электрохимический детектор «ДеМон» для идентификации монет, слитков драгоценных металлов, ювелирных изделий, цветных и черных металлов, а также их сплавов методом локальной потенциометрии.

Особенно важное значение имеют измерительные штативы [5–8], которые служат для крепления и прижатия электролитической ячейки к поверхности исследуемого образца. Очень важно также при контроле многослойных структур, чтобы измерительная ячейка могла быть поднята и, после замены электролита, опять опущена точно на предыдущее место. В этом случае удобной оказалась плита для крепления, снабженная шаровыми крепителями и универсальным штативом, позволяющим движение во всех направлениях. Вертикальный подвод измерительной ячейки производит головка штатива, снабженная рычагом для подъема и опускания ячейки, регулируемая по высоте, или пружинный поперечный рычаг на несложном штативе. На основной плите штатива смонтирован насос для перемешивания электролита.

Этим же насосом осуществляется дегазация раствора. Таким образом, между штативом и регистрирующим прибором имеется только одна электрическая связь.

### **2.3. Подготовка поверхности и способы введения вещества в сферу электрохимической реакции**

Рабочим электродом в методе ЛЭА является небольшой участок поверхности исследуемого объекта, выделяемый контактным отверстием эластичного наконечника электролитической ячейки. Таким образом, материал электрода, в отличие от обычных методов вольтамперометрии, заранее предопределен, а подготовка электрода перед измерениями сводится к соответствующей обработке поверхности исследуемого материала и стандартных образцов (СО) или образцов сравнения. В качестве СО используют образцы покрытий металлами, сплавами и композиционными материалами; литые металлы и сплавы; металлические и неметаллические порошки, порошковые композиции. СО необходимы при разработке новых способов электрохимических измерений, градуировке приборов и периодическом контроле правильности определений.

Образцы покрытий получают известными методами [64–69]. Наиболее распространенный из них — электрохимический метод [64]. Эталоном гальванических покрытий являются образцы электролитических осадков, имеющих одинаковую толщину и состав в любой точке поверхности покрытия. Материал электродов, состав электролита и условия проведения электролиза при получении СО покрытий должны соответствовать конкретному виду гальванического осадка [67, 68]. Не менее важно, получив хороший образец покрытия, сохранить его первоначальные свойства. Хорошо известно, что с течением времени гальванические осадки подвергаются эффекту старения. Существует ряд причин, которые заметно сказываются на физико-химических свойствах покрытий. Одна из них — взаимная диффузия металла покрытия и основы, которая приводит к изменению толщины гальванического осадка и его фазового состава. В связи с этим при использовании стандартных образцов покрытий необходимо придерживаться следующих рекомендаций [70]: регулярно контролировать толщину и состав СО покрытий; изготавливать СО гальванопокрытий на инертной основе, если результаты используемого метода не зависят от природы последней; для предотвращения взаимной диффузии металлов наносить барьерный слой металла между покрытием и основой, а также хранить СО при пониженной температуре; если результаты метода контроля качества покрытий зависят от материала подложки, толщину и состав покрытия следует рассчитывать с учетом природы граничного слоя металл основы — покрытие [71].

Способ подготовки поверхности покрытия для электрохимических измерений зависит от природы гальванического осадка. В подавляющем большинстве случаев достаточно зачистить поверхность покрытия резиновым ластиком и протереть сухой фильтровальной бумагой. В отдельных случаях требуется обезжирить поверхность покрытия с помощью соответствующего химического реактива. Обезжиривание производят влажным тампоном из ваты, путем растирания сухого реактива по поверхности контролируемого образца. Затем поверхность промывают дистиллированной водой и высушивают фильтровальной бумагой. Иногда используют легколетучие органические растворители. Составы электролитов и других химических веществ, используемых для обезжиривания поверхности металлических материалов, можно найти в специальной литературе [72].

Стандартные образцы металлов и сплавов готовят сплавлением исходных навесок в электрической печи под слоем флюса или в инертной атмосфере. Материал тигля для сплавления металлов может быть самым разнообразным (фарфор, графит, корунд и т.д.). Состав флюса определяется температурным интервалом кристаллизации компонентов и фаз металлической системы [73–76]. Для относительно тугоплавких сплавов удобно использовать пирексовые или кварцевые ампулы, которые, после помещения в них исходных навесок, вакуумируют и отпаивают на газовой горелке. В процессе плавления сплавы тщательно перемешивают. Кристаллизацию расплава и термическую обработку производят в соответствии с диаграммой состояния металлической системы [73–76]. Для получения однородной кристаллической структуры слитки сплавов подвергают гомогенизирующему отжигу, пластической деформации и тому подобному [73, 74]. Фазовый состав и кристаллическая структура полученных сплавов должны полностью соответствовать равновесной диаграмме состояния.

Для аттестации образцов используют методы химического [77], рентгенофазового (РФА), рентгеноструктурного (РСА) анализов [78, 79], а также микроскопический метод [72]. Способ подготовки поверхности сплавов для электрохимических измерений зависит от твердости исследуемого образца. Если это мягкие сплавы, достаточно зачистить их поверхность скальпелем. Поверхность хрупких сплавов зачищают сначала напильником, затем последовательно наждачной бумагой различной зернистости, от 40 до 1 мкм. Далее поверхность полируют на фильтровальной бумаге с помощью эльборовской или алмазной пасты, обезжиривают и высушивают. В дальнейшем, при использовании стандартных образцов, достаточно зачистка их поверхности резиновым ластиком. При хранении образцов сплавов их поверхность изолируют лаком по металлу.

Исследование порошковых материалов в методе ЛЭА производят с помощью таблеточного электрода [5, 80–82]. Таблеточный электрод



(ТЭ) готовят путем прессования исходного порошка в специальной пресс-форме на ручном взрывозащищенном гидравлическом прессе при давлении по образцовому манометру  $24,5 \cdot 10^6$  Па. Диаметр пуансона 10–15 мм, навеска порошковой композиции 1 г. Состав ТЭ зависит от природы исследуемого материала. Если это металлы и сплавы или какие-либо другие электропроводные материалы, то навески исходных компонентов перемешивают стеклянной палочкой в стаканчике в течение 15–30 мин, после чего смесь переносят в пресс-форму и прессуют. Для неэлектропроводных материалов и специальных исследований процесс изготовления ТЭ, так же как в случае УПЭЭ, предусматривает введение в объем порошкообразной смеси связующей добавки для формирования инертной электропроводящей матрицы, из которой происходит растворение анализируемой фазы. Добавка, как правило, является органическим веществом, которое кроме связующих свойств обеспечивает существенное уменьшение остаточного тока на графите, который, в свою очередь, добавляют в композицию для обеспечения электропроводности таблетки. В качестве органических добавок используют вазелиновое масло (ВМ), силиконовую жидкость (СЖ), дибутилфталат (ДБФТ) и азобензол (АБ), как наиболее распространенные связующие [4, 5, 83]. На рис. 2.9 в качестве примера представлены анодные и катодные вольтамперные кривые, полученные в растворе сульфата аммония на стержне спектрально чистого графита (рис. 2.9а) и на ТЭ из спрессованной порошкообразной композиции АБ–графит (рис. 2.9б), из спрессованного порошкообразного графита с добавкой ВМ (рис. 2.9в) и из спрессованной композиции АБ–графит с добавкой ВМ (рис. 2.9г). Установлено [5, 80–82], что наилучшей связующей добавкой к графиту является азобензол, который обеспечивает достаточный интервал поляризации электрода как в анодной, так и в катодной области потенциалов до момента разряда соответствующих ионов электролита. Кроме того, АБ, в отличие от ВМ, обладает значительными связующими свойствами, что существенно облегчает формирование ТЭ и обеспечивает его достаточную механическую прочность.

После прессования исходной порошковой композиции получается таблетка диаметром 10–15 мм и толщиной 2–5 мм. Шлифование и полировка торца пуансона и матрицы пресс-формы обеспечивают соответствующую нормализацию поверхности получающегося ТЭ и не требуют ее дальнейшей обработки перед анализом. Изготовленный таким образом электрод дает возможность получать до двадцати поляризационных характеристик компонентов, составляющих композицию. Это обстоятельство выгодно отличает ТЭ от УПЭЭ, нормализацию поверхности которого необходимо производить после снятия каждой вольтамперной кривой. Таблеточные электроды используют как образцы сравнения для построения градуировочных графиков при опреде-

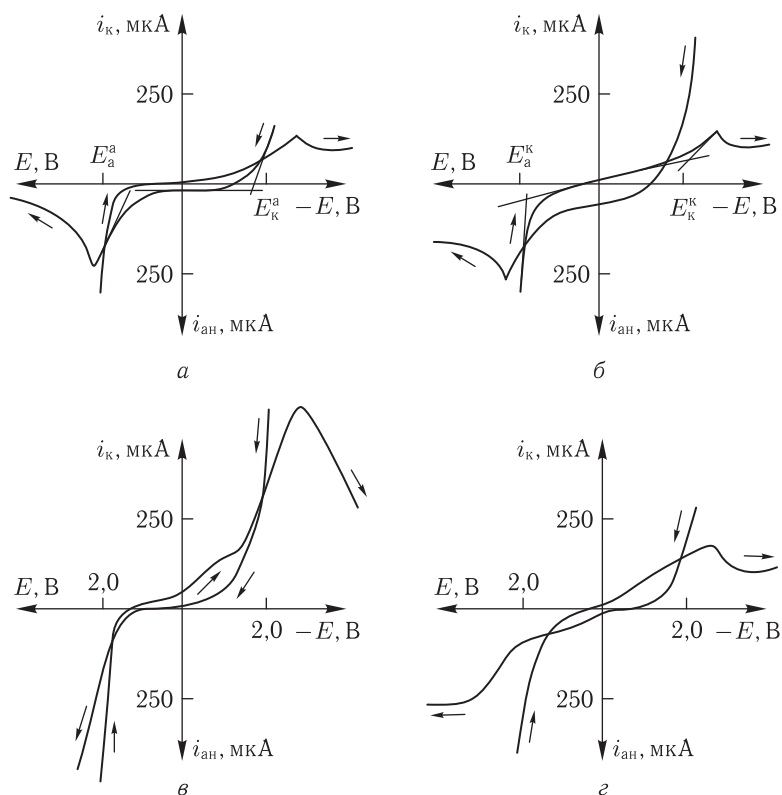


Рис. 2.9. Анодные и катодные вольтамперные кривые таблеточных электродов на фоне 1 М  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ : а — графит (Г); б — графит-азобензол (ГА); в — Г + 0,1 мл ВМ; г — ГА + 0,1 мл ВМ

лении фазового состава металлических и неметаллических порошков, а также композиционных материалов и покрытий.

В гибридных способах, сочетающих локальный электрохимический анализ и абразивную вольтамперометрию [19–21], исследуемое вещество натирают на шероховатую, импрегнированную парафином поверхность спектрально чистого графита.

## Глава 3

### ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Теоретические проблемы в методе ЛЭА связаны с возможностью получения аналитических выражений для градуировочных характеристик, адекватно описывающих реальные зависимости аналитического сигнала от содержания фазы в матрице исследуемого объекта. Уравнения необходимы для разработки различных вариантов ЛЭА, оценки погрешностей электрохимических методик и приборов, определения оптимальных условий электрохимического фазового анализа твердофазных объектов.

Решающее влияние на характер градуировочных зависимостей оказывают природа электрохимического процесса и свойства самой исследуемой матрицы [5–8]. Рассмотрим наиболее важные в практическом отношении электродные процессы, протекающие на поверхности твердых фаз в условиях локального электрохимического анализа.

#### 3.1. Анодное растворение металлов и металлических покрытий

Данные процессы используются при разработке способов ЛЭА гальванических покрытий, однослойных и многослойных тонкопленочных структур, наноматериалов, а также при исследовании металлических систем сплавов, металлических порошков и композиционных материалов [5–8].

**3.1.1. Анодное растворение металлов.** Геометрия прижимной ячейки и ее двухэлектродная схема определяют особенности электрохимического процесса, протекающего на электродах. Так, при анодной поляризации небольшого участка поверхности металла в прижимной ячейке при линейном изменении напряжения ( $E = E_n + vt$ ) регистрируется вольтамперная кривая, имеющая максимум тока и характерные участки активного растворения и пассивного состояния металла (рис. 3.1, кривая 1). Отличие данной вольтамперной кривой от классической [30] потенциодинамической кривой пассивирующегося металла состоит в том, что потенциал пассивации металла сдвинут в более положительную сторону за счет омического падения напряжения в электрохимической цепи ( $iR_0$ , где  $i$  — ток в цепи;  $R_0$  — сопротивление

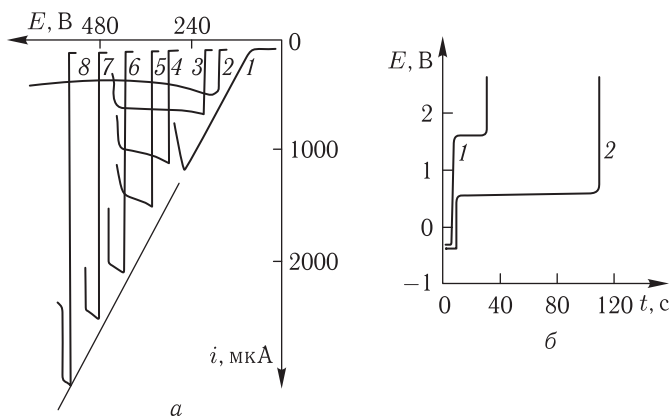


Рис. 3.1. Поляризационные кривые кадмия в 1 М NaClO<sub>4</sub>: *a* — потенциодинамический режим при 400 мВ/мин (1); потенциостатический режим (2–8); *б* — гальваностатический режим при токе 2 мА (1) и 1 мА (2)

ние между рабочим электродом и противозлектродом). Использование трехэлектродной схемы также не обеспечивает полной компенсации составляющей  $iR_O$ , хотя и существенно снижает погрешность измерений (разд. 2.1).

В случае электрохимической поляризации зависимость плотности тока от поверхностного перенапряжения определяется уравнением Батлера–Фольмера:

$$i = i_O \left[ \exp \left( \frac{\beta n F}{RT} \eta_s \right) - \exp \left( -\frac{\alpha n F}{RT} \eta_s \right) \right], \quad (3.1)$$

где  $i_O$  — плотность тока обмена;  $\alpha$  и  $\beta$  — коэффициенты переноса катодного и анодного процесса;  $\eta_s$  — перенапряжение электрохимической реакции.

С учетом того, что площадь электрода ( $S$ ) в нашем случае величина постоянная и растворение металла происходит при значительной анодной поляризации ( $\eta \gg RT/\beta n F$ ), скоростью обратного катодного процесса можно пренебречь и ток в электрохимической цепи представить как [84]

$$i = i_O \exp \left( \frac{\beta n F}{RT} \eta_s \right) \quad (3.2)$$

и

$$i_O = n F S k_s a \exp \left( \frac{\beta n F}{RT} E_p \right), \quad (3.3)$$

где  $i_O$  — ток обмена;  $n$  — число электронов, участвующих в анодном процессе;  $k_s$  — константа скорости электродного процесса;  $a$  — активность металла;  $E_p$  — равновесный потенциал электродной реакции.

Напряжение, которое подается с полярографа или потенциостата на ячейку, можно представить как сумму

$$E = E_p + \eta_s + iR_O. \quad (3.4)$$

В условиях линейного изменения напряжения

$$E = E_n + vt, \quad (3.5)$$

где  $E_n$  — начальное напряжение развертки;  $v$  — скорость развертки напряжения;  $t$  — время развертки.

Так как растворение металла происходит при потенциалах более положительных, чем равновесный, в пределах от  $E_p$  до потенциала, соответствующего максимуму вольтамперной кривой (окончание процесса растворения), то для описания этого участка поляризационной кривой можно принять  $E_n \approx E_p$ . Тогда выражение (3.2) с учетом уравнений (3.4) и (3.5) можно представить в следующем виде:

$$i = i_O \exp \left[ \frac{\beta n F}{RT} (vt - iR_O) \right]. \quad (3.6)$$

Данное выражение после его простого преобразования позволяет определить ток обмена ( $i_O$ ) процесса, коэффициент переноса ( $\beta$ ) и омическое падение напряжения в измерительной цепи ( $iR_O$ ) [84]. Для этого продифференцируем выражение (3.6) по  $E$ :

$$\frac{di}{dE} = \frac{1}{\frac{RT}{\beta n F} \frac{1}{i} + R_O}. \quad (3.7)$$

Экспериментальные и расчетные дифференциальные кривые представлены на рис. 3.2 для кадмиевого (кривая 1) и медного (кривые 2 и 3)

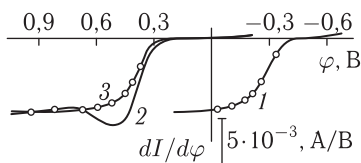


Рис. 3.2. Дифференциальные вольтамперные кривые анодного растворения гальванопокрытий в 1 М  $\text{NaClO}_4$ : 1 — кадмий; 2 — медь; 3 — медь после катодной тренировки; о — расчетные значения

электродов. Коэффициент переноса  $\beta$  и сопротивление цепи  $R_O$  легко могут быть определены из графической зависимости  $dE/di = f(1/I)$ , представленной на рис. 3.3. По наклону такой прямой определяют коэффициент  $\beta$ , а при экстраполяции до значения  $1/I = 0$  находят  $R_O$ . Для кадмия в растворе 1 М  $\text{NaClO}_4$  эти величины равны соответственно 0,311 и 1200 Ом, для меди — 0,470 и 1200 Ом. Следует отметить, что данный способ расчета может привести к ошибкам при опреде-

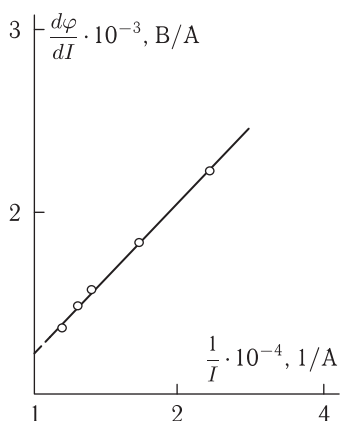


Рис. 3.3. Зависимость  $d\varphi/dI - 1/I$  для определения коэффициента переноса и сопротивления электрохимической цепи в случае кадмиевого покрытия (электролит 1 М  $\text{NaClO}_4$ )

лении  $\beta$  и  $R_O$ , если на поверхности металла присутствует оксидная пленка, что хорошо проиллюстрировано на рис. 3.2 (кривая 2) для медного электрода, не подвергнутого катодной тренировке [30]. Так как практика измерений не исключает возможности такого эффекта, то более надежно определять  $R_O$  непосредственно из интегральной вольтамперной кривой растворения металла. Согласно уравнению (3.7), при  $I \rightarrow \infty$  значение  $di/dE \rightarrow 1/R_O$ . В табл. 3.1 представлены минимальные значения тока  $I$ , при которых значение функции  $y = f(di/dE)$  может быть принято равным асимпote гиперболы  $y' = 1/R_O$  с относительной погрешностью  $\leq 5,0\%$ .

Таблица 3.1

Значения минимальных токов растворения меди при определении омического сопротивления электрохимической цепи ( $n = 2$ )

$R_O \cdot 10^{-3}, \text{ Ом}$	$i_m, \text{ мкА при } \beta$			$R_O \cdot 10^{-3}, \text{ Ом}$	$i_m, \text{ мкА при } \beta$		
	0,3	0,5	0,7		0,3	0,5	0,7
1	856	514	376	5	171	103	73
2	428	257	183	8	107	64	46
3	285	171	122	10	86	51	37
4	214	128	92	—	—	—	—

Хроноамперограммы, полученные в потенциостатическом режиме при  $E = \text{const}$ , отличаются от вольтамперных кривых наличием броскового тока и двух точек излома (рис. 3.1 а, кривые 2–8). Первая

точка обусловлена достижением бросковым током значения тока поляризации на потенциодинамической кривой в соответствии с напряжением, поданным на ячейку. Это ограничение соблюдается и при напряжениях более положительных, чем потенциал максимума ( $E_m$ ) на вольтамперной кривой, когда металл должен находиться в пассивном состоянии [85].

Учитывая сказанное выше, а также то, что электрохимическая поляризация происходит при омическом контроле, для величины броскового тока ( $i_{t \rightarrow 0}$ ) можно записать

$$i_{t \rightarrow 0} = i_0 \exp \left[ \frac{\beta n F}{RT} (\Delta E - i_{t \rightarrow 0} R_O) \right], \quad (3.8)$$

где  $\Delta E = E - E_p$ ;  $E$  — величина постоянного напряжения, приложенного к ячейке.

Вторая точка излома на хроноамперограммах (рис. 3.1 а, кривые 2–8) обусловлена наступлением пассивного состояния поверхности электрода.

В гальваностатическом режиме при  $I = \text{const}$  процесс анодного растворения металла также протекает при омическом контроле [85]. Типичные хронопотенциограммы для кадмия в 1 М NaClO<sub>4</sub> представлены на рис. 3.1 б (кривые 1 и 2). В отсутствии тока в цепи потенциал рабочего электрода равен –0,40 В, что соответствует равновесному потенциалу кадмия, определенному по потенциодинамической кривой (рис. 3.1 а, кривая 1). Протекание тока поляризации через электрохимическую ячейку вызывает смещение потенциала рабочего электрода в более положительную область. Учитывая особенности геометрии прижимной электролитической ячейки, можно предположить, что смещение потенциала вызвано в основном некомпенсируемой составляющей  $iR_O$  раствора электролита. Действительно, с учетом соотношений (3.2)–(3.4), напряжение на ячейке при наложении поляризующего тока можно представить в следующем виде:

$$E = E_p + \frac{RT}{\beta n F} \ln \frac{i}{i_0} + iR_O. \quad (3.9)$$

Так как в большинстве случаев  $\frac{RT}{\beta n F} \ln \frac{i}{i_0} \ll iR_O$ , скачок напряжения на хронопотенциограмме ( $\Delta E = E - E_p$ ) определяется в основном омическим падением напряжения в растворе электролита [85].

По мере протекания электрохимической реакции в контактном отверстии эластичной насадки прижимной ячейки, непосредственно у поверхности электрода, происходит накопление ионов растворяющегося металла, что в итоге вызывает солевую пассивацию рабочей поверхности электрода. Рассмотрим распределение концентрации в диффузионном слое при анодном растворении металла с участка поверхности ( $S$ ), выделенного контактными отверстиями прижимной ячейки, в перепере-

шиваемый раствор, содержащий избыток фонового электролита. Вследствие малого диаметра «капиллярного» отверстия ячейки (0,5–2,0 мм) можно предположить отсутствие естественной конвекции в диффузионном слое. В этом случае распределение концентрации ионов может быть описано дифференциальным уравнением

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2}. \quad (3.10)$$

Решение этого уравнения рассмотрено в [86] и имеет следующий вид:

$$C(x, t) = C_s \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}. \quad (3.11)$$

Зная концентрационную зависимость  $C = f(x, t)$ , которая задается соотношением (3.11), можно вычислить все количество диффундирующего вещества, прошедшее через границу  $x = 0$ , где  $C = C_s$ . Для этого необходимо проинтегрировать кривую от  $x = 0$  до  $x = +\infty$ . В общем случае

$$m = S \int C(x, t) dx, \quad (3.12)$$

с учетом (3.11):

$$m = 2SC_s \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}. \quad (3.13)$$

С другой стороны, диффузионный поток вещества  $m$  определяется потоком вещества с электрода  $g(t)$ , т. е.

$$m = g(t) = 2SC_s \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}. \quad (3.14)$$

Следовательно, в любой момент времени

$$C_s = \frac{g(t)}{2S\sqrt{Dt/\pi}}. \quad (3.15)$$

В потенциодинамическом режиме и при  $E = \text{const}$

$$g(t) = \frac{1}{nF} \int i(t) dt, \quad (3.16)$$

в гальваностатическом режиме

$$g(t) = \frac{it}{nF}. \quad (3.17)$$

Зная вид функции  $g(t)$ , легко рассчитать концентрацию ионов растворяющегося металла у поверхности электрода (табл. 3.2) и на любом расстоянии  $x$  от его поверхности. Уравнения, представленные в табл. 3.2, могут быть использованы для выбора оптимальных условий перемешивания раствора электролита при контроле толстослойных гальванических покрытий, а также при метрологической оценке методик и приборов (см. гл. 5).



Таблица 3.2

Способы расчета концентрации у поверхности электрода при разных режимах поляризации

Режим поляризации	Регистрируемый параметр	Уравнение для расчета концентрации
$C(x, t) = C_s \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$		
$E = E_n + vt$	$i$	$C_s = \frac{i^{3/2}}{4nFS \left( \frac{Dv}{\pi R_0} \right)^{1/2}}$
	$t$	$C_s = \frac{vt^{3/2}}{4nFSR_0 \left( \frac{D}{\pi} \right)^{1/2}}$
	$Q$	$C_s = \frac{Q^{3/4}}{2nFS \left( \frac{2R_0}{v} \right)^{1/4} \left( \frac{D}{\pi} \right)^{1/2}}$
$E = \text{const}$	$t$	$C_s = \frac{\Delta E}{2nFSR_0 \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{1/2}}$
	$Q$	$C_s = \frac{Q^{1/2}}{2nFS \left( \frac{DR_0}{\pi \Delta E} \right)^{1/2}}$
$i = \text{const}$	$t$	$C_s = \frac{i}{2nFS \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{1/2}}$
	$Q$	$C_s = \frac{Q^{1/2}}{2nFS \left( \frac{D}{\pi i} \right)^{1/2}}$

В качестве примера на рис. 3.4 представлены концентрационные кривые для меди в растворе 1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (а) и серебра в 2 М NH<sub>4</sub>F (б) при  $I = 2,5$  мА [86].

По мере протекания электрохимических реакций в приэлектродном слое раствора происходит накопление ионов растворяющихся металлов, взаимодействующих с анионами фонового электролита. С течением времени возникает пересыщение раствора у поверхности электрода и начинается выпадение солевой пленки CuSO<sub>4</sub> или AgF [86]. В случае 1 М раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> солевая пленка, плотно сцепленная с поверхностью пятна травления на электроде, видна невооруженным глазом. Характер анодного максимума вольтамперной кривой указывает на тот

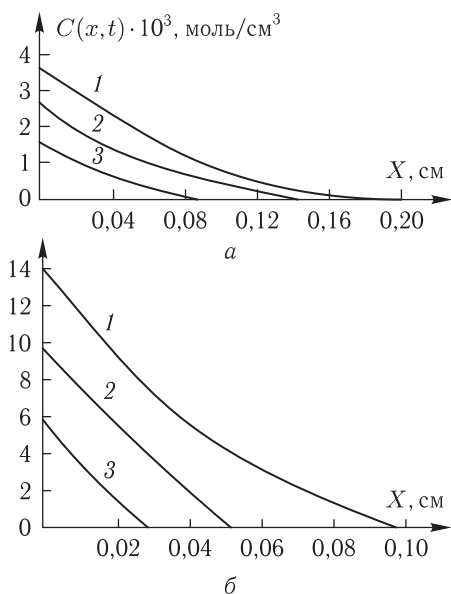


Рис. 3.4. Распределение концентрации ионов меди (а) и серебра (б) в приэлектродном слое 1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (а) и 2 М NH<sub>4</sub>F (б);  $t$ , с, для а: 1 — 532; 2 — 300; 3 — 100; для б: 1 — 63; 2 — 30; 3 — 10

факт, что выпадение солевой пленки происходит резко, с образованием пассивирующего слоя по всей рабочей поверхности электрода. Следовательно, можно предположить, что момент образования максимума на вольтамперной кривой растворения металла или скачок потенциала на хронопотенциограмме (рис. 3.1 а, б) соответствует моменту, когда концентрация соли у поверхности электрода станет равна ее растворимости в фоновом электролите  $C_s = C_n$ . Правильность этого предположения легко проверить, подставив в уравнение (3.15) значение  $g(t)$ , определенное из поляризационных кривых анодного растворения металла в соответствующем фоновом электролите. Расчет  $g(t)$  при этом сводится к измерению площади под поляризационной кривой или переходного времени к моменту наступления пассивного состояния поверхности. Величина коэффициентов диффузии катионов может быть определена исходя из подвижностей [87]. В табл. 3.3 представлены результаты такого расчета для растворения меди и кадмия в 1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Усредненные значения концентрации, полученные для меди и кадмия, составили 0,00180 и 0,00317 моль/см<sup>3</sup>, что удовлетворительно согласуется с литературными данными по растворимости CuSO<sub>4</sub> и CdSO<sub>4</sub> (соответственно 0,00149 и 0,00360 моль/см<sup>3</sup>) [88].

Таблица 3.3

Расчет концентрации  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{CdSO}_4$  в приэлектродном слое раствора к моменту наступления пассивного состояния поверхности медного и кадмиевого электродов ( $n = 2$ ;  $S = 0,0283 \text{ см}^2$ ;  $D_{\text{Cu}^{2+}} = 0,72 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $D_{\text{Cd}^{2+}} = 0,70 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ )

Режим поляризации		Растворимость, моль/см <sup>3</sup>	
		CuSO <sub>4</sub>	CdSO <sub>4</sub>
$E = E_n + vt$ при $v$ (мВ/мин)	400	0,00164	0,00218
	200	0,00144	0,00223
	100	0,00138	0,00229
$i = \text{const}$ при $i \cdot 10^3$ , А	1,0	0,00169	0,00340
	2,5	0,00193	0,00353
	4,0	0,00238	0,00427
	5,0	0,00238	0,00420
$E = \text{const}$ при $E$ , В	1,0	0,00164	0,00336
	1,5	0,00173	0,00330

Таблица 3.4

Расчет предельных параметров поляризационных кривых электрорастворения металлов

Режим поляризации	Регистрируемый параметр	Уравнение для расчета тока, времени и количества электричества
$E = E_n + vt$	$i$	$i_m = \left( \frac{Dv}{\pi R_0} \right)^{1/3} (4nFSC_n)^{2/3}$
	$t$	$t_m = \left( \frac{D}{\pi} \right)^{1/3} \left( \frac{4nFSC_n R_0}{v} \right)^{2/3}$
	$Q$	$Q_m = \left( \frac{D}{\pi} \right)^{2/3} \left( \frac{2R_0}{v} \right)^{1/3} (2nFSC_n)^{4/3}$
$E = \text{const}$	$t$	$t_m = \frac{4D}{\pi} \left( \frac{nFSC_n R_0}{\Delta E} \right)^2$
	$Q$	$Q_m = \frac{4DR_0}{\pi \Delta E} (nFSC_n)^2$
$i = \text{const}$	$t$	$t_m = \frac{4D}{\pi} \left( \frac{nFSC_n}{i} \right)^2$
	$Q$	$Q_m = \frac{4D}{\pi i} (nFSC_n)^2$

Следовательно, зная растворимость соли ( $C_n$ ), можно решить обратную задачу, т. е. определить предельные значения параметров поляризационных кривых: максимальные токи растворения металла ( $i_m$ ), время растворения ( $t_m$ ) и количество электричества ( $Q_m$ ) для всех режимов поляризации (табл. 3.4). Теоретические расчеты проверены на примере анодного растворения серебра в 2 М  $\text{NH}_4\text{F}$  [86], табл. 3.5.

Таблица 3.5

Сопоставление электрохимических параметров процесса растворения серебра в 2 М  $\text{NH}_4\text{F}$  ( $n = 1$ ;  $S = 0,00311 \text{ см}^2$ ;  $C_n = 0,0146 \text{ моль/см}^3$ ;  $D_{\text{Ag}^+} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ )

Данные	$i_m$ , мА, при $v$ , мВ/мин	$t_m$ , с, при $I$ , мА		
	400	2,0	2,5	3,0
Экспериментальные	2,35	100	58	38
Теоретические	2,12	98	63	43

Полученные уравнения использованы для определения оптимальных условий электрохимического фазового анализа и для расчета диапазона определяемых толщин при контроле покрытий (см. гл. 5).

**3.1.2. Процесс растворения однослойных металлических покрытий и пленок.** Уравнение Фарадея в интегральной форме относительно толщины покрытия имеет вид [84]:

$$\int_0^h dh = \frac{A}{nF\gamma S} \int_0^i i(t) dt, \quad (3.18)$$

где  $A$  — молекулярная масса металла;  $\gamma$  — плотность гальванического осадка.

Рассмотрим процесс растворения однослойных металлических покрытий с учетом того факта, что для разработки методик локального электрохимического анализа подбирают такие условия анодного процесса, при которых проявляются только электрохимические и омические ограничения реакции, а пассивации поверхности металла не происходит.

На рис. 3.5а представлены типичные вольтамперные кривые однослойного покрытия, полученные при линейной развертке напряжения [89]. Микроскопические исследования пятен травления в различных точках кривых показали, что максимум тока соответствует моменту полного растворения (перфорации) участка покрытия, выделенного прижимной ячейкой. В этот момент диаметр пятна травления точно соответствует диаметру контактного отверстия эластичной

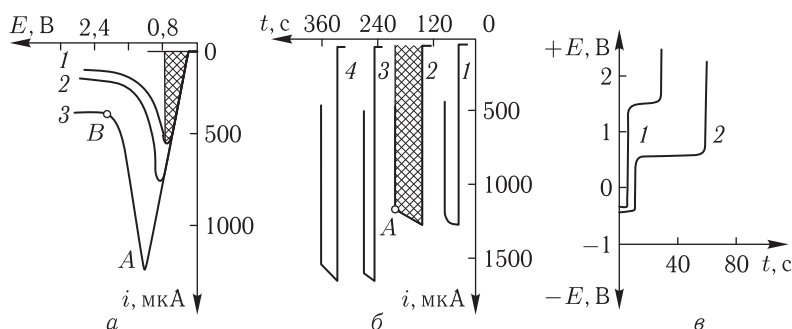


Рис. 3.5. Поляризационные кривые металлических покрытий в 1 М NaClO<sub>4</sub>. Для а: медь,  $E = E_n + vt$ ,  $v = 400$  мВ/мин,  $h_{Cu}$ , мкм: 1 — 1,7; 2 — 5,2; 3 — 9,6; для б: кадмий,  $E = \text{const}$ ,  $E = 1,0$  В (1, 2), 1,5 В (3, 4);  $h_{Cd}$ , мкм: 1, 3 — 3,4; 2, 4 — 8,9; для в: кадмий,  $i = \text{const}$ ,  $i = 2$  мА (1), 1 мА (2),  $h_{Cd}$ , мкм: 1, 2 — 8,9

насадки ячейки. Дальнейшая поляризация покрытия сопровождается уменьшением тока на вольтамперной кривой и растворением металла с краев отверстия в покрытии, что заметно по увеличению диаметра пятна травления. Так, в точке В на вольтамперной кривой 3 (рис. 3.5 а) диаметр перфорированного отверстия почти в полтора раза больше, чем в момент образования максимума в точке А. Следовательно, прекращение процесса электролиза в любой момент времени после регистрации максимума анодного тока исключает стандартизацию измерений. В то же время микроскопические исследования показали, что расчет аналитических сигналов следует производить в соответствии с рис. 3.5 а, не учитывая кривую спада тока.

Интегрируя уравнение Фарадея (3.18) в указанных выше пределах с учетом уравнения поляризационной кривой (3.6), получим

$$h = \frac{A}{nF\gamma Sv} \left( \frac{RT}{\beta nF} i_m + \frac{R_0}{2} i_m^2 \right). \quad (3.19)$$

В табл. 3.6 сопоставлены данные эксперимента и теоретических расчетов, которые имеют хорошую сходимость.

Из уравнения (3.19) следует два частных случая: при больших токах поляризации  $\frac{RT}{\beta nF} i_m \ll \frac{R_0}{2} i_m^2$ , тогда для толстослойных металлических покрытий имеем следующее упрощенное выражение:

$$h = \frac{AR_0}{2nF\gamma Sv} i_m^2. \quad (3.20)$$

В случае тонкослойных металлических покрытий и пленок

$$\frac{RT}{\beta nF} i_m \gg \frac{R_0}{2} i_m^2,$$

Таблица 3.6

Экспериментальные и расчетные значения максимальных токов растворения медного покрытия ( $h = 8,75$  мкм)

Данные	$i_m$ , мкА, при $R_O$ , Ом				$i_m$ , мкА, при $v$ , мВ/мин			$i_m$ , мкА, при $d$ , мм		
	1200	3200	4200	8200	100	200	400	0,6	0,9	1,9
Экспериментальные	860	530	420	310	440	580	860	860	1450	3750
Теоретические	850	520	450	320	430	600	850	850	1400	3800

тогда

$$h = \frac{A}{nF\gamma Sv} \frac{RT}{\beta nF} i_m, \quad (3.21)$$

т. е. толщина стравленного слоя металла прямо пропорциональна максимальному анодному току.

Решение аналогичной задачи в общем виде для времени растворения покрытия не представляется возможным вследствие трансцендентности исходного уравнения (3.6).

В частном случае, для толстослойных покрытий, уравнение Фарадея (3.18) имеет вид

$$\int_0^h dh = \frac{A}{nF\gamma S} \int_0^t \frac{vt}{R_O} dt, \quad (3.22)$$

для тонкослойных покрытий и пленок

$$\int_0^h dh = \frac{A}{nF\gamma S} \int_0^t i_O \exp\left(\frac{\beta nF}{RT} vt\right) dt. \quad (3.23)$$

Интегрирование уравнений (3.22) и (3.23) дает соответствующие зависимости  $t_m = f(h)$  для толстослойных металлических покрытий:

$$h = \frac{Av}{2nF\gamma SR_O} t_m^2 \quad (3.24)$$

и для тонкослойных металлических покрытий и пленок

$$h = \frac{Ai_O}{nF\gamma Sv} \frac{RT}{\beta nF} \exp\left(\frac{\beta nF}{RT} vt_m\right). \quad (3.25)$$

Выражение для количества электричества ( $Q_m$ ), необходимое для растворения слоя покрытия, можно получить непосредственно из (3.18):

$$h = \frac{A}{nF\gamma S} Q_m. \quad (3.26)$$

Хроноамперограммы покрытий в режиме  $E = \text{const}$  аналогичны поляризационным кривым чистого металла, полученным в тех же условиях (рис. 3.5 б). Бросковые токи растворения осадков металла различной толщины одинаковы при определенном внешнем напряжении, т. е. для гальванопокрытий выполняется тоже ограничение по току, что и в случае компактного литого металла (рис. 3.1 а). Однако в отличие от последнего вторая точка перелома на поляризационных кривых рис. 3.5 б характеризует не момент начала пассивации поверхности электрода, а момент перфорации покрытия. Из представленных на рис. 3.5 б кривых видно, что бросковый ток ( $i_{t \rightarrow 0}$ ) не может служить аналитическим сигналом, так как зависит лишь от величины приложенного напряжения. Однако следует отметить, что в момент возникновения броскового тока электро растворение металлического покрытия лишь начинается, а его окончание определяется вторым четким переломом (точка А) на поляризационных кривых рис. 3.5 б. Площадь под кривой растворения, которая ограничена линией броскового тока и указанной точкой А, прямо пропорциональна толщине гальванического покрытия, которую в данном случае легко рассчитать по формуле (3.26). Следует также указать на еще одно весьма важное, с практической точки зрения, обстоятельство. В условиях перемешивания раствора фонового электролита процесс растворения покрытия протекает при постоянном токе ( $i_{t \rightarrow 0}$ ) [25, 90]. Тогда с учетом уравнений (3.8) и (3.18) легко получить выражение для времени растворения осадка металла:

$$h = \frac{A \Delta E}{n F \gamma S R_0} t_m. \quad (3.27)$$

Хронопотенциограммы покрытий в режиме  $i = \text{const}$  аналогичны поляризационным кривым чистого металла, полученным в тех же условиях (рис. 3.5 в). Как и в предыдущем случае, резкое возрастание напряжения при окончании процесса растворения связано не с пассивацией поверхности электрода, а с перфорацией покрытия. Величина переходного времени ( $\tau_m$ ) связана с толщиной покрытия ( $h$ ) простым соотношением

$$h = \frac{A i}{n F \gamma S} \tau_m. \quad (3.28)$$

Расчет толщины покрытия можно производить также по формуле (3.26).

**3.1.3. Процесс растворения многослойных металлических покрытий.** Поляризационные кривые многослойных покрытий, регистрируемые в гальваностатическом ( $i = \text{const}$ ), потенциостатическом ( $E = \text{const}$ ) и потенциодинамическом ( $E = E_n + vt$ ) режимах поляризации рабочего электрода, в отличие от однослойных металлических пленок, имеют несколько характерных участков, которые соответствуют поочередному травлению металлических слоев, составляющих дан-

ную многофазную структуру (рис. 1.1). Аналитическим сигналом при послойном контроле толщины покрытий служат времена растворения ( $t_m$ ,  $\tau_m$ ), максимальный анодный ток ( $i_m$ ) или количество электричества ( $Q_m$ ), соответствующие определенной ступени электрохимического процесса окисления фазовых слоев образца. Для первых двух режимов поляризации определение аналитических сигналов не представляет особой сложности (рис. 1.1 *а, б*). В потенциодинамическом режиме требуется особенный подход [5, 91, 92]. При этом следует учитывать, в каком порядке по отношению к основе расположены металлические слои.

На рис. 3.6 *а* представлена реальная вольтамперная кривая анодного растворения многослойного покрытия Ni/Mn, в котором слой

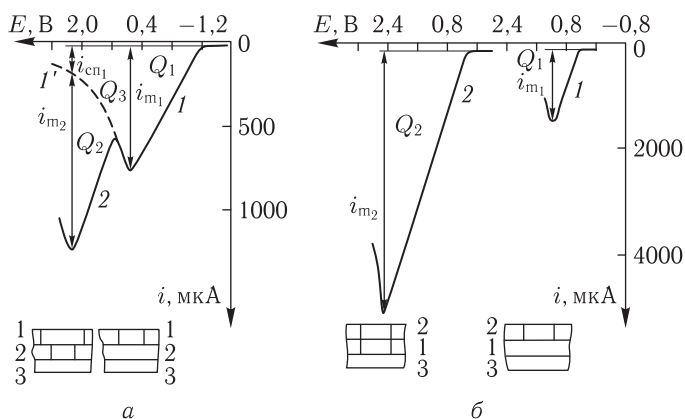


Рис. 3.6. Вольтамперные кривые анодного растворения и схемы вертикального разреза перфорации многослойных покрытий никель-марганец (*а*) и никель-хром (*б*) в 1 М NaClO<sub>4</sub> + 1 М KCl соответственно; для *а*: 1, 1' — Mn ( $h = 13$  мкм); 2 — Ni ( $h = 7$  мкм); для *б*: 1 — Cr ( $h = 1$  мкм); 2 — Ni ( $h = 39$  мкм)

расположены в порядке уменьшения их электроотрицательности от поверхности к основе. Кривая имеет два максимума анодного тока, которые характеризуют процесс растворения соответствующего слоя покрытия. Поперечный срез перфорации такого многослойного покрытия (рис. 3.6 *а*) после растворения верхнего, более электроотрицательного, слоя (Mn) представляет собой вид цилиндра с высотой, соответствующей толщине марганцевого слоя в покрытии, и основанием, соответствующим диаметру контактного отверстия ячейки. Количество электричества, затраченное на растворение верхнего слоя покрытия,  $Q_1$  (рис. 3.6 *а*, кривая 1) соответствует площади под вольтамперной кривой, ограниченной первым анодным максимумом ( $i_{m1}$ ). Дальнейшая поляризация электрода приводит к спаду тока (рис. 3.6 *а*, кривая 1')



обусловленному растворением металла с краев перфорированного отверстия в верхнем слое покрытия. При достижении потенциалов растворения последующего металлического слоя (Ni) на вольтамперной кривой вновь наблюдается рост анодного тока (рис. 3.6 а, кривая 2) и образование второго анодного максимума. Площадь под кривой 2, ограниченная кривой спада тока  $I'$  и вторым анодным максимумом ( $i_{m_2}$ ) соответствует количеству электричества  $Q_2$ , затраченного на растворение более электроположительного слоя металла. Одновременно с растворением второго слоя многослойного покрытия происходит растворение верхнего электроотрицательного слоя металла. Площадь под кривой спада тока  $I'$ , ограниченная первым анодным максимумом ( $i_{m_1}$ ) и остаточным током предыдущего слоя ( $i_{сп1}$ ), соответствует количеству электричества  $Q_3$ , затраченного на этот процесс. На схеме (рис. 3.6 а) поперечного среза перфорации покрытия видно расширение диаметра пятна травления верхнего слоя металла, как результат совместного растворения слоев покрытия. При этом диаметр перфорации нижнего электроположительного слоя покрытия к моменту образования второго максимума тока на вольтамперной кривой соответствует диаметру контактного отверстия прижимной ячейки.

Таким образом, в потенциодинамическом варианте нахождение аналитических сигналов ( $i_m$  и  $Q_m$ ) для  $K$ -й ( $K > 1$ ) ступени электрохимического процесса требует определения параметров базисной кривой спада тока предыдущей ( $K - 1$ )-й ступени. Последняя, с учетом работ [91–94], с высокой степенью адекватности может быть представлена следующей зависимостью:

$$i = \frac{C_1}{\sqrt{(E - E_{\max,K}) + C_2}}, \quad (3.29)$$

где  $E$  — текущее значение напряжения;  $E_{\max,K}$  — напряжение, соответствующее максимуму тока  $K$ -й ступени;  $C_1$  и  $C_2$  — параметры ниспадающей ветви вольтамперной кривой.

В случае многослойных покрытий характер базисной кривой более электроотрицательного слоя зависит, в основном, от его толщины. В момент образования максимума тока на первой ступени окисления (рис. 3.6 а) происходит полное растворение (перфорация) верхнего слоя гальванического осадка с площади, ограниченной электролитической ячейкой; площадь растворяющейся фазы резко уменьшается и дальнейший участок спада тока вольтамперной кривой обусловлен растворением фазы с боковых стенок отверстия в верхнем слое покрытия. Чем больше толщина этого слоя, тем больше величина спада тока и круче его наклон к оси напряжений.

Измеряемое значение тока ( $i_{изм}$ ) на любой  $K$ -й ступени растворения может быть представлено в виде суммы базисной линии и текущего

значения тока данной ступени:

$$i_{K, \text{изм}} = i_{\text{бк}} + i(\mathbf{C}_K, E), \quad K = 1, 2, \dots, \quad (3.30)$$

где  $i_{\text{бк}}$  — текущее значение тока базисной линии;  $i(\mathbf{C}_K, E)$  — текущее значение тока растворения  $K$ -й ступени;  $\mathbf{C}_K$  — вектор параметров модели вольтамперной характеристики.

В свою очередь базисная линия также является суммой спадающих ветвей тока всех предыдущих ступеней растворения:

$$i_{\text{бк}} = \sum_{n=1}^{K-1} i(\mathbf{C}_n, E). \quad (3.31)$$

Отсюда следует, что для учета базисной линии при нахождении истинных значений тока каждой ступени необходимо определить параметры  $\mathbf{C}_n$  всех предыдущих спадающих ветвей. Это можно осуществить по выборке точек из этих ветвей и обработке полученной информации методами нелинейного программирования с помощью ЭВМ [91, 92]. Однако если участки имеют небольшую протяженность (металлические слои, растворяющиеся при близких потенциалах), то выборка будет непредставительной, т.е. параметры определяются с большой погрешностью. Для устранения этого выборка берется не только со спадающей ветви текущей стадии, но и с возрастающей ветви последующей стадии, а модель для определения параметров принимает кусочно-функциональный вид, где участки вольтамперной кривой ограничиваются ее экстремальными точками:

$$i_K = \begin{cases} \frac{C_1}{\sqrt{(E - E_{\max, K}) + C_2}} & \text{при } E_{\max, K} < E < E_{\min, K}, \\ \frac{C_1}{\sqrt{(E - E_{\max, K}) + C_2}} + & \\ + C_3(E - E_{\min, K}) & \text{при } E > E_{\min, K}, \end{cases} \quad (3.32)$$

где  $E_{\min, K}$  — точка минимума вольтамперной кривой в конце  $K$ -й ступени;  $C_3$  — параметр восходящей ветви вольтамперной кривой следующей  $(K + 1)$ -й ступени растворения.

Существенно расширить выборку можно и другим способом [91, 92], а именно останавливая развертку напряжения в момент образования максимума анодного тока предыдущего электроотрицательного слоя металла и регистрируя полную кривую спада тока (рис. 3.6а, кривая 1).

Ниже, в табл. 3.7, приводятся результаты расчета параметров ( $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$ ) для многослойных марганцевых покрытий Ni/Mn и Cr/Ni/Mn, осажденных на стальную подложку. Здесь же приведены значения

параметров ( $C_1$  и  $C_2$ ) кривой спада тока, полученных путем остановки развертки напряжения в момент образования максимума на  $K$ -й ступени окисления. Используя полученные значения параметров модели вольтамперной характеристики, рассчитаны текущие значения тока базисной линии для указанных покрытий. Как и следовало ожидать, наиболее надежные результаты могут быть получены, если выборка берется из общей вольтамперной кривой с учетом последующей стадии процесса растворения. Относительное отклонение расчетных значений тока от экспериментальных данных не превышает 1–3 %.

Таблица 3.7

Результаты расчета параметров ( $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ) вольтамперной кривой электрорастворения многослойных покрытий в электролите 1 М KCl + 1 М NaClO<sub>4</sub>

Тип покрытия	Параметры ( $C_1$ , $C_2$ , $C_3$ )				
	Из общей вольтамперной кривой			Из вольтамперной кривой с остановкой напряжения	
	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_1$	$C_2$
Никель/Марганец	569,0810	5,9843	731,4880	—	—
	210,1020	0,06020	—	164,1049	0,0359
Хром/Никель/ Марганец	—	—	—	—	—
	539,8675	4,1226	822,0308	—	—
	246,8077	0,04436	—	221,6335	0,0245

Следует отметить, что все вышесказанное относится к многослойным покрытиям, в которых металлические слои расположены в порядке уменьшения их электроотрицательности, от поверхности покрытия к подложке. Примером таких многослойных структур могут быть покрытия Ni/Mn, Cr/Ni/Mn, Ni/Cu/Mn и тому подобные. В практике часто более благородный металл наносится сверху (покрытия Ni/Cu/Cr, Cu/Ni/Cu/Cr и т.д.). В последнем случае процесс растворения многослойного покрытия аналогичен процессу растворения монометаллического слоя, т. е. происходит растворение только верхнего слоя покрытия с образованием на поляризационной кривой характерного участка (рис. 3.6 б). Дальнейшая поляризация приводит к пассивированию поверхности электрода. Для сравнения последующего слоя необходимо произвести смену электролита в прижимной ячейке и подвергнуть покрытие повторной поляризации в соответствующей области потенциалов.

### 3.2. Анодное растворение сплавов

Исследование фазового состава и структуры сплавов методом ЛЭА целесообразно проводить в потенциодинамическом режиме ( $E = E_n + vt$ ), регистрируя в качестве аналитического сигнала парциальный ток растворения фазы гетерогенного сплава или максимальный ток растворения гомогенного сплава [5–8] (рис. 1.1 в). Исследование основано на регистрации вольтамперных характеристик процесса анодного растворения сплавов данной системы с различным содержанием компонентов, их обработке и последующем построении диаграмм состав–свойство, где в качестве свойства используется величина анодных токов растворения фаз системы.

Исходя из полученных нами результатов исследования двойных металлических систем сплавов [5–8, 13, 21, 26, 95–128], а также учитывая работы других авторов [129–159], можно утверждать, что электрохимическое поведение сплавов определяется, в основном, их фазовым составом и природой образующихся фаз. В результате между видом диаграммы состояния и диаграммой состав–ток системы существует определенная связь [95], которая позволяет построить рациональную схему электрохимического фазового анализа сплавов [5–8].

**3.2.1. Неограниченные твердые растворы.** Сплавы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов относятся к гомогенным системам. Поэтому на поляризационной кривой сплава проявляется один максимум анодного тока, соответствующий одновременному растворению компонентов из матрицы сплава (рис. 3.7), т. е. сплавы

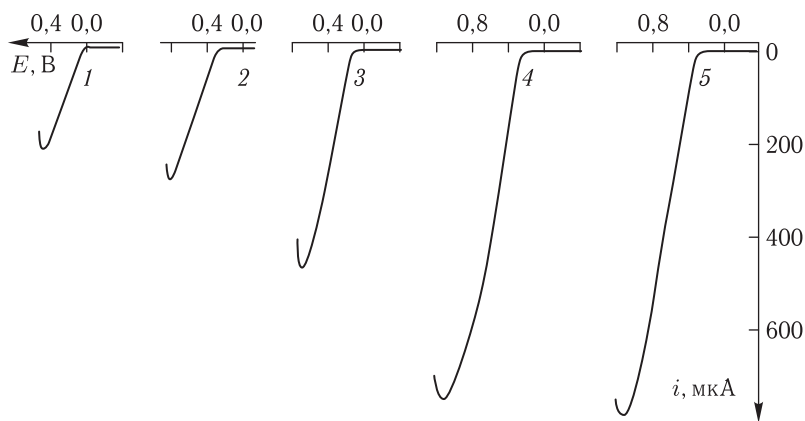


Рис. 3.7. Вольтамперные кривые анодного растворения в 3 М КСl: 1 — Cu; 2 — сплав Cu–Ni (10 % масс. Ni); 3 — сплав Cu–Ni (40 % масс. Ni); 4 — сплав Cu–Ni (70 % масс. Ni); 5 — Ni

ведут себя как индивидуальные фазы [5, 97, 99]. В свое время, для расчета максимальных токов растворения гомогенных сплавов было предложено соответствующее уравнение [97]. Как показали теоретические расчеты, произведенные в работах [97, 99], полученные значения максимальных токов растворения сплавов существенно отличаются от экспериментальных (рис. 3.8 б, кривая 2). В тоже время очевидно, что

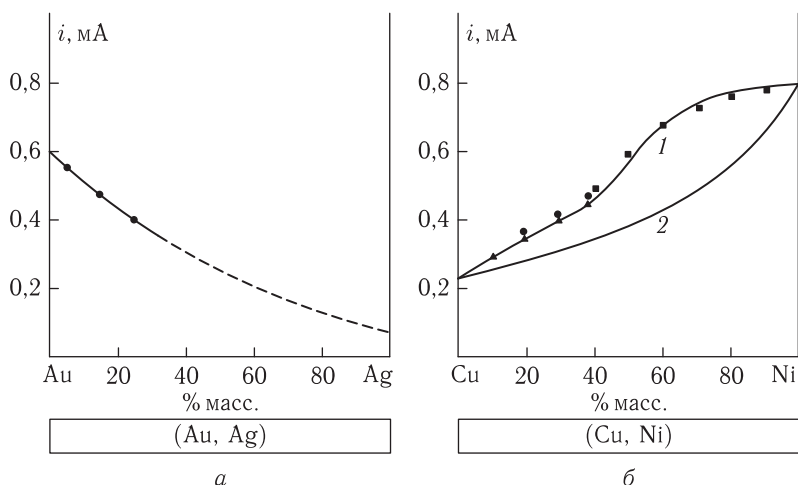


Рис. 3.8. Диаграммы состав–ток для сплавов Au–Ag в подкисленном растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (а) и сплавов Cu–Ni в 3 М  $\text{KCl}$  (б); для а: — — эксперимент; • — теория (уравнение (3.33)); для б: 1 — эксперимент; 2 — теория [99]; • — теория (уравнение (3.33)); ▲ — теория (уравнение (3.35)); ■ — теория (уравнение (3.37))

ток растворения гомогенного сплава является суммой парциальных токов растворения компонентов [120]:

$$I_{\text{спл}} = i_A + i_B = I_A^{\text{max}} N_A + I_B^{\text{max}} N_B, \quad (3.33)$$

где  $I_{\text{спл}}$  — максимальный ток анодного растворения сплава А–В;  $i_A$ ,  $i_B$  — парциальные токи растворения компонентов А и В из матрицы сплава;  $N_A$ ,  $N_B$  — молярные доли компонентов в сплаве.

В качестве примера рассмотрим диаграммы состав–ток неограниченных твердых растворов золото–серебро в подкисленном растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (рис. 3.8 а) и медь–никель в 3 М  $\text{KCl}$  (рис. 3.8 б, кривая 1) [5, 97, 99]. Как видно из характера диаграмм, они, в целом, соответствуют прогнозу, представленному в работах [5, 21, 96, 99], так как наблюдается непрерывное изменение анодных токов сплавов с составом. В табл. 3.8 и 3.9 представлены соответствующие теоретические расчеты токов растворения, проведенные по уравнению (3.33). Очевидно, что

расчетные (уравнение (3.33)) и экспериментальные токи растворения сплавов Au–Ag и Cu–Ni находятся в удовлетворительном согласии (табл. 3.8 и 3.9). Еще большее согласие между теорией и экспериментом наблюдается в том случае, если учесть работу выхода электрона. Ранее [5, 97, 99] было установлено, что морфология диаграммы состав–ток для сплавов медь–никель практически идентична морфологии диаграммы состав–работа выхода электрона [160], т. е. отражает не

Таблица 3.8

Максимальные токи растворения сплавов золото–серебро в подкисленном растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $I_{\text{Au}}^{\text{max}} = 600$  мкА,  $I_{\text{Ag}}^{\text{max}} = 80$  мкА)

Содержание серебра в сплаве, % масс.	Максимальный ток растворения сплава, мкА	
	Эксперимент [5]	Теория (уравнение (3.33))
5,0	550	554
15,0	470	473
25,0	390	403

Таблица 3.9

Максимальные токи растворения сплавов медь–никель в 3 М KCl ( $I_{\text{Cu}}^{\text{max}} = 241$  мкА;  $I_{\text{Ni}}^{\text{max}} = 793$  мкА;  $\Phi_{\text{Cu}}^0 = 4,32$  эВ;  $\Phi_{\text{Ni}}^0 = 5,1$  эВ)

Содержание никеля в сплаве, % масс.	Ток растворения сплава, мкА				
	Работа выхода электрона, эВ	Эксперимент [5]	Теория (уравнение (3.33))	Теория (уравнение (3.35))	Теория (уравнение (3.36))
9,3	4,34	290	296	292	—
18,7	4,39	340	351	345	—
28,4	4,44	395	407	396	—
38,2	4,51	450	462	450	—
40,0	—	470	—	—	491
50,0	—	566	—	—	591
60,0	—	670	—	—	670
70,0	—	750	—	—	728
80,0	—	766	—	—	766
90,0	—	786	—	—	786

только фазовый состав, но и изменение электронной структуры сплавов с изменением их состава. Исходя из геометрического соответствия (подобия) можем записать для работы выхода электрона

$$\Phi_{\text{спл}} = \Phi_A^0 N_A + \Phi_B^0 N_B, \quad (3.34)$$

где  $\Phi_{\text{спл}}$  — работа выхода электрона для сплава  $A-B$ ;  $\Phi_A^0$  и  $\Phi_B^0$  — работа выхода электрона для чистых компонентов сплава  $A-B$ ;  $N_A$ ,  $N_B$  — молярные доли компонентов в сплаве.

Объединяя (3.33) и (3.34), имеем

$$I_{\text{спл}} = \Phi_{\text{спл}} \frac{I_A^{\text{max}} N_A + I_B^{\text{max}} N_B}{\Phi_A^0 N_A + \Phi_B^0 N_B}. \quad (3.35)$$

В табл. 3.9 приводятся результаты теоретических расчетов максимальных токов растворения сплавов ( $I_{\text{спл}}$ ) по уравнению (3.35). Из таблицы видно, что в области составов от  $\sim 0$  до  $\sim 40\%$  масс. Ni, соответствующих неограниченным твердым растворам со статистическим распределением атомов в кристаллической решетке [161], происходит одновременная ионизация меди и никеля, а процесс анодного растворения подчиняется уравнению (3.33). В области составов от  $\sim 60$  до  $\sim 100\%$  масс. Ni, где наблюдаются отклонения от статистического распределения атомов твердого раствора [161], экспериментальная зависимость  $I_{\text{спл}} = f(C_{\text{Ni}})$  существенно отличается от теоретической (табл. 3.9). Микроскопические исследования пятен травления показали, что происходит селективное растворение никеля из матрицы сплава, а медь практически не участвует в этом процессе. Следовательно, можно предположить, что процесс селективного растворения никеля из матрицы сплава будет аналогичен процессу растворения металла из спрессованной порошковой композиции таблеточного электрода, в которой межкристаллитные связи ослаблены [80–82] (см. разд. 3.3). Тогда для максимального тока растворения сплавов медь–никель в указанном интервале составов имеем

$$I_{\text{спл}} = \frac{I_{\text{Ni}}^{\text{max}}}{1 + \frac{C_{\text{Cu}}}{C_{\text{Ni}}} \frac{\gamma_{\text{Ni}}}{\gamma_{\text{Cu}}} (aC_{\text{Ni}} + b)}, \quad (3.36)$$

где  $I_{\text{Ni}}^{\text{max}}$  — максимальный ток анодного растворения чистого никеля, мкА;  $C_{\text{Cu}}$ ,  $C_{\text{Ni}}$  — содержание компонентов в сплаве, % масс.;  $\gamma_{\text{Ni}}$ ,  $\gamma_{\text{Cu}}$  — плотности компонентов сплава, г/см<sup>3</sup>;  $a$  и  $b$  — эмпирические постоянные.

Для процесса растворения сплавов Cu–Ni в 3 М KCl

$$a = (-6,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}, \quad b = 0,68 \pm 0,01.$$

Как видно из табл. 3.9 теоретические расчеты находятся в хорошем соответствии с экспериментом (рис. 3.8 б, кривая 1).

**3.2.2. Эвтектические системы сплавов.** Эвтектические сплавы относятся к гетерогенным металлическим системам, матрица которых состоит из первичных кристаллов того или иного компонента и эвтектических кристаллических образований. Поэтому на поляризационной кривой сплава проявляются несколько максимумов анодного тока, соответствующих числу фаз находящихся в равновесии друг с другом, рис. 1.1 в. В настоящее время накоплен весьма обширный экспериментальный материал по анодному растворению эвтектических систем сплавов [5–8, 13, 21, 26, 95, 96, 98–109, 112, 114, 121–124], который позволяет теоретически обобщить и описать механизм анодного процесса. Попытка теоретического рассмотрения процесса растворения электроотрицательного компонента с поверхности эвтектического сплава была, в свое время, предпринята А. А. Равделем с сотрудниками [162, 163], для вращающегося дискового электрода. Ими же введено понятие извилистости ( $\beta$ ) эвтектической структуры, которое имеет неясный физический смысл. В тоже время известно, что эвтектические сплавы относятся к гетерогенным системам, матрица которых состоит из первичных кристаллов того или иного компонента и эвтектических кристаллических образований. В зависимости от вида и распределения твердых фаз, образующих эвтектику (Е), различают структуры: пластинчатую, стержневую, глобулярную, игольчатую (аномальную) и разъединенную [164–166]. Очевидно, что особенности кристаллического строения эвтектических сплавов должны определенным образом влиять на их электрохимические свойства.

**3.2.2.1. Сплавы с нормальной структурой эвтектики.** Нормальные эвтектики бывают пластинчатые, стержневые и глобулярные. Рассмотрим особенности процесса анодного растворения таких эвтектических структур в условиях локального электрохимического анализа.

Вольтамперные кривые и характер изменения величины парциальных токов растворения фаз с составом эвтектической системы показывают [95, 99–103, 112, 114], что процесс анодного растворения сплава определяется электрохимическими свойствами чистых компонентов, а эвтектика не может рассматриваться как индивидуальная фаза, хотя она и отличается более тонкой структурой. Морфология представленных на рис. 3.9 диаграмм состав–ток однозначно указывает на s-образный характер зависимостей парциальных токов растворения компонентов от состава, кривых  $i_{Me} = f(C'_{Me})$ . Причем, характерное изменение токов с составом происходит в области околоэвтектических и эвтектических сплавов. Это лишний раз подтверждает тот факт, что даже такие неявные структурные изменения в сплаве, как образование эвтектики (Е), существенно сказываются на электрохимических свойствах сплава.



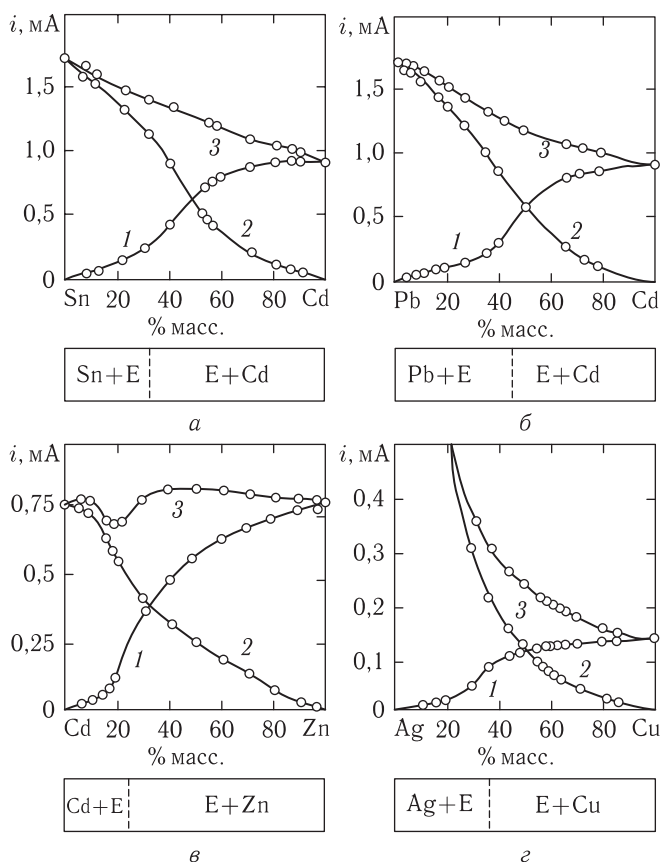


Рис. 3.9. Диаграмма состав–ток системы сплавов кадмий–олово (а), кадмий–свинец (б), цинк–кадмий (в) в 1 М NaClO<sub>4</sub> и сплавов медь–серебро (г) в 2 М NH<sub>4</sub>F; а: 1 –  $i_{Cd}$ ; 2 –  $i_{Sn}$ ; 3 –  $i_{Cd} + i_{Sn}$ ; б: 1 –  $i_{Cd}$ ; 2 –  $i_{Pb}$ ; 3 –  $i_{Cd} + i_{Pb}$ ; в: 1 –  $i_{Zn}$ ; 2 –  $i_{Cd}$ ; 3 –  $i_{Zn} + i_{Cd}$ ; г: 1 –  $i_{Cu}$ ; 2 –  $i_{Ag}$ ; 3 –  $i_{Cu} + i_{Ag}$

На рис. 3.10 а и б представлены диаграммы состав–ток для процесса растворения электроотрицательного компонента (Zn и Cu) из матрицы эвтектических систем сплавов нормального строения — системы Cd–Zn (рис. 3.10 а) и Ag–Cu (рис. 3.10 б). Характер зависимостей  $i_{Me} = f(C_{Me})$  показывает, что парциальные токи цинка и меди изменяются с составом по s-образной кривой, характерной для эвтектических сплавов такого типа. При этом следует различать доэвтектические ( $Me_2 + E$ ) и заэвтектические ( $E + Me_1$ ) сплавы. Для доэвтектических сплавов ( $Me_2 + E$ ) растворение электроотрицательного компонента  $Me_1$  происходит из матрицы эвтектической структуры (E), которая обуславливает достаточно низкую электрохимическую

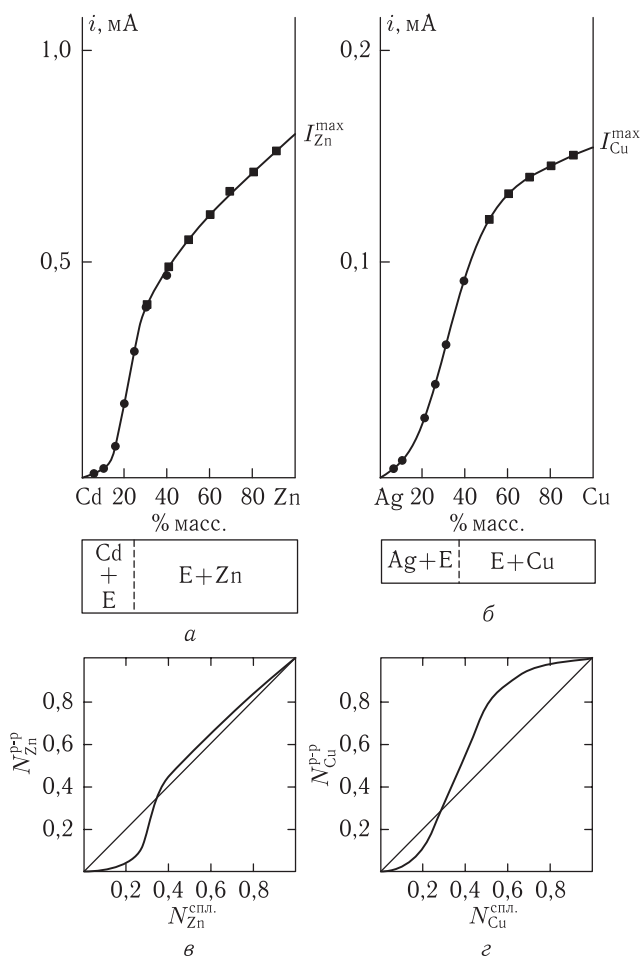


Рис. 3.10. Диаграммы состав–ток (*а*, *б*) и состав сплава — состав раствора (*в*, *г*) для процесса анодного растворения цинка из матрицы сплавов Cd–Zn в 1 М NaClO<sub>4</sub> (*а*, *в*) и меди из матрицы сплавов Ag–Cu в 2 М NH<sub>4</sub>F (*б*, *г*): — — эксперимент; ● — уравнение (3.44); ■ — уравнение (3.41)

активность составляющих ее фаз (цинка и меди). Для количественной оценки электрохимической активности компонентов использовали результаты гибридного способа (ЛЭА + ИВ), который позволяет определить, в каком соотношении компоненты сплава переходят в раствор (рис. 3.10 *в* и *г*) в процессе анодного растворения и, следовательно, их условные коэффициенты активности (см. гл. 7).

Очевидно, что для доэвтектических сплавов ( $Me_2 + E$ ) по отношению к электроотрицательному компоненту его коэффициенты актив-

ности меньше единицы, так как растворение происходит из тонкой структуры эвтектики (Е). Для заэвтектических сплавов ( $E + Me_1$ ), за счет преимущественного растворения первичных кристаллов  $Me_1$  происходит разрыхление поверхности сплава и создаются условия для растворения металла из более глубоких слоев, помимо растворения из эвтектической структуры. В этом случае условные коэффициенты активности  $Me_1$  больше единицы.

Продифференцируем экспериментальную кривую  $i_{Me} = f(C_{Me})$  (рис. 3.10 а, б) по концентрации. Полученные экспериментальные зависимости  $di/dc = f(C)$  представлены на рис. 3.11 а, кривая 1,

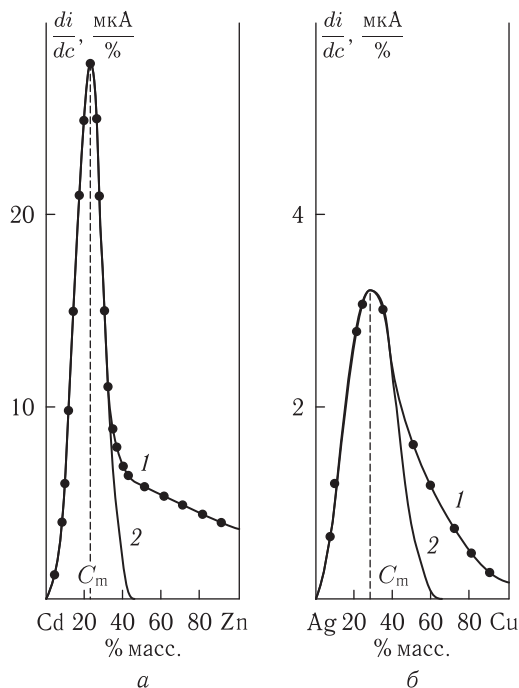


Рис. 3.11. Зависимости  $\frac{di}{dc} = f(C)$  для сплавов Cd-Zn в 1 М NaClO<sub>4</sub> (а) и сплавов Ag-Cu в 2 М NH<sub>4</sub>F (б): 1 — эксперимент, 2 — теория (уравнение (3.38))

и на рис. 3.11 б, кривая 1, для цинка и меди соответственно [121]. Характер кривых  $di/dc = f(C)$  показывает, что они напоминают кривую распределения Гаусса [167]. Тогда для процесса растворения электроотрицательного компонента из матрицы эвтектического сплава имеем

$$\frac{di}{dc} = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(C_i - C_m)^2}{2\sigma^2} \right], \quad (3.37)$$

где  $A$  — эмпирическая постоянная;  $C_m$  и  $\sigma$  — некоторые параметры распределения.

Очевидно, что  $C_m$  — это состав сплава по концентрации электроотрицательного компонента, соответствующий максимуму на дифференциальной кривой (1) в % масс., а  $\sigma^2$  — дисперсия генеральной совокупности распределения растворяющейся фазы в матрице сплава. Физический смысл константы  $A$  в уравнении (3.37) легко установить, если принять  $C_i = C_m$ . Тогда  $A = 2i_m$  — удвоенное значение парциального тока растворения электроотрицательного компонента ( $i_m$ ) из матрицы сплава при  $C_i = C_m$ . Следовательно, окончательно уравнение для зависимости  $di/dc = f(C)$  выглядит следующим образом

$$\frac{di}{dc} = \frac{2i_m}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(C_i - C_m)^2}{2\sigma^2} \right]. \quad (3.38)$$

Так как при  $C_i = C_m$

$$\left( \frac{di}{dc} \right)_{C_i=C_m} = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} = \frac{2i_m}{\sigma\sqrt{2\pi}}, \quad (3.39)$$

можно рассчитать, используя экспериментальные данные, величину  $\sigma$  и, следовательно, дисперсию генеральной совокупности

$$\sigma = \frac{2i_m}{\sqrt{2\pi} \left( \frac{di}{dc} \right)_{C_i=C_m}}, \quad (3.40)$$

где  $\left( \frac{di}{dc} \right)_{C_i=C_m}$  — максимум на экспериментальной кривой  $di/dc = f(C)$ , рис. 3.11 а и б, кривая 1 в мкА/% масс.;  $i_m$  — парциальный ток растворения электроотрицательного компонента при  $C_i = C_m$ , рис. 3.10 а и б в мкА.

В табл. 3.10 и 3.11 приведены экспериментально найденные (графическое дифференцирование) и расчетные (уравнение (3.38)) значения производных для процесса растворения электроотрицательного компонента (Zn и Cu) из матрицы сплавов Cd–Zn и Ag–Cu соответственно.

Из рис. 3.11, а также из табл. 3.10 и 3.11 видно, что определяющий вклад эвтектической структуры в процесс анодного растворения электроотрицательного металла (Zn и Cu) из матрицы сплава ограничивается доэвтектическими ( $Me_2 + E$ ) и околоэвтектическими составами. При значительных содержаниях электроотрицательного компонента в сплаве экспериментальная кривая  $di/dc = f(C)$  существенно отличается от теоретической (рис. 3.11 а и б, кривая 1 и 2; табл. 3.10 и 3.11). Это связано с изменением механизма анодного процесса. В структуре заэвтектических сплавов ( $E + Me_1$ ) наряду с эвтектикой ( $E$ ) появляются первичные кристаллы электроотрицательного компонента ( $Me_1$ ), т. е. цинка или меди. При достаточном количестве этих кристаллов в матрице сплава растворение цинка и меди происходит,

Таблица 3.10  
 Экспериментальные и расчетные значения производной  $\frac{di}{dc}$  для сплавов кадмий–цинк в 1 М NaClO<sub>4</sub> ( $C_m = 22,5\%$  масс. Zn,  $\frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} = 27$  мкА/%,  $i_m = 238$  мкА,  $\sigma = 7,0\%$ )

Состав сплава, % масс. Zn	Значения производной $\frac{di}{dc}$ , мкА/% масс.	
	Эксперимент	Теория (уравнение (3.38))
2,5	0,6	0,45
5,0	1,4	1,19
7,5	3,0	2,72
10,0	6,0	5,48
12,5	10,0	9,73
15,0	15,0	15,21
17,5	21,0	20,92
20,0	25,0	25,33
22,5	27,0	—
25,0	25,0	25,33
27,5	21,0	20,92
30,0	15,0	15,21
32,5	11,0	9,73
35,0	9,0	5,48
37,5	8,0	2,72
40,0	7,0	1,19
42,5	6,5	0,45

в основном, за их счет, а растворением металлов из структуры эвтектики можно пренебречь (рис. 3.11 а и б, кривая 2). В результате растворения первичных кристаллов цинка или меди происходит разрыхление поверхности и создаются условия для растворения металлов из более глубоких слоев. Этот процесс подобен процессу анодного растворения спрессованных порошковых композиций, в которых межкристаллитные связи ослаблены [80–82]. С учетом сказанного можно предположить, что зависимость  $i_{Me} = f(C_{Me})$  в данном диапазоне содержаний электроотрицательного компонента будет подчиняться уравнению

Таблица 3.11

Экспериментальные и расчетные значения производной  $\frac{di}{dc}$  для сплавов серебро–медь в 1 М  $\text{NH}_4\text{F}$  ( $C_m = 28\%$  масс.  $\text{Cu}$ ,  $\frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} = 3,6$  мкА/%,  $i_m = 54$  мкА,  $\sigma = 12\%$ )

Состав сплава, % масс. $\text{Cu}$	Значения производной $\frac{di}{dc}$ , мкА/% масс.	
	Эксперимент	Теория (уравнение (3.38))
5	0,70	0,70
10	1,20	1,20
20	2,80	2,90
25	3,30	3,50
28	3,60	—
35	3,20	3,00
40	2,50	2,20
50	1,60	0,67
60	1,20	0,10

$$i_{\text{Me}_1} = \frac{I_{\text{Me}_1}^{\max}}{1 + \frac{C_{\text{Me}_2}}{C_{\text{Me}_1}} \frac{\gamma_{\text{Me}_1}}{\gamma_{\text{Me}_2}} (aC_{\text{Me}_1} + b)}, \quad (3.41)$$

где  $i_{\text{Me}_1}$  — парциальный ток растворения электроотрицательного металла, мкА;  $I_{\text{Me}_1}^{\max}$  — максимальный анодный ток растворения чистого металла  $\text{Me}_1$ , мкА;  $C_{\text{Me}_i}$  — содержание металлов в сплаве, % масс.;  $\gamma_{\text{Me}_i}$  — плотность металлов, г/см<sup>3</sup>;  $a$  и  $b$  — эмпирические постоянные, которые находятся по экспериментальным кривым  $i_{\text{Me}} = f(C_{\text{Me}})$  [80].

Так, при растворении сплавов кадмий–цинк в 1 М  $\text{NaClO}_4$  константы

$$a = (8,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}, \quad b = 0,5 \pm 0,01.$$

Для процессов растворения сплавов серебро–медь в 2 М  $\text{NH}_4\text{F}$  константы

$$a = (-0,3 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}, \quad b = 0,46 \pm 0,01.$$

Чтобы получить аналитическое выражение кривой  $i_{\text{Me}_1} = f(C_{\text{Me}_1})$  для доэвтектических и околоэвтектических сплавов разделим переменные и проинтегрируем уравнение (3.38) в пределах

$$i \int_0^C \frac{di}{\sigma\sqrt{2\pi}} = \int_0^C \exp \left[ -\frac{(C_i - C_m)^2}{2\sigma^2} \right] dc. \quad (3.42)$$

Введем новую переменную

$$u = \frac{C_i - C_m}{\sigma}. \quad (3.43)$$

Тогда окончательно имеем

$$i = \frac{2i_m}{\sqrt{2\pi}} \int_0^u e^{-u^2/2} du. \quad (3.44)$$

Уравнение (3.44) есть аналитическое выражение для зависимости анодного тока растворения электроотрицательного металла от состава  $i_{Me_1} = f(C_{Me_1})$  из матрицы доэвтектических ( $Me_2 + E$ ) и околоэвтектических сплавов нормального кристаллического строения. Значения

интеграла  $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^u e^{-u^2/2} du$  табулированы и приводятся в справочной литературе [167].

В табл. 3.12 и 3.13, а также на рис. 3.10 а и б представлены экспериментальные и расчетные (уравнения (3.41) и (3.44)) значения для

Таблица 3.12

Экспериментальные и расчетные значения парциальных токов растворения цинка из матрицы сплавов кадмий–цинк в 1 М NaClO<sub>4</sub> ( $C_m = 22,5\%$  масс. Zn,  $i_m = 238$  мкА,  $I_{Zn}^{max} = 808$  мкА)

Содержание цинка в сплаве, % масс.	Парциальный ток растворения цинка, мкА		
	Эксперимент [5]	Теория (уравнение (3.44))	Теория (уравнение (3.41))
5	5	5	—
10	20	23	—
15	60	75	—
20	160	176	—
25	300	299	—
30	386	400	402
40	485	471	498
50	560	—	558
60	637	—	620
70	678	—	674
80	720	—	723
90	771	—	767

Таблица 3.13

Экспериментальные и расчетные значения парциальных токов растворения меди из матрицы сплавов серебро–медь в 2 М  $\text{NH}_4\text{F}$  ( $C_m = 28\%$  масс.  $\text{Cu}$ ,  $i_m = 54$  мкА,  $I_{\text{Zn}}^{\text{max}} = 153$  мкА)

Содержание меди в сплаве, % масс.	Парциальный ток растворения меди, мкА		
	Эксперимент [5]	Теория (уравнение (3.44))	Теория (уравнение (3.41))
5	3	3	—
10	7	7	—
20	25	27	—
25	40	43	—
30	58	61	—
40	98	91	—
50	119	—	121
60	131	—	132
70	139	—	140
80	145	—	146
90	151	—	150

парциальных токов растворения цинка из матрицы сплавов кадмий–цинк и меди из матрицы сплавов серебро–медь во всем интервале содержаний компонентов. Очевидно, что расчетные и экспериментальные данные находятся в удовлетворительном согласии.

**3.2.2.2. Сплавы с повышенной межкристаллитной хрупкостью.** Рассмотрим в качестве примера эвтектические системы сплавов нормального строения  $\text{Cd-Bi}$  [104] и  $\text{Sn-Bi}$  [108]. Диаграммы состав–ток указанных систем сплавов представлены на рис. 3.12 а, б. Очевидно, что в данном случае характер зависимости  $i_{\text{Me}} = f(C_{\text{Me}})$  существенно отличается от рассмотренных ранее (разд. 3.2.2.1) эвтектических систем нормального кристаллического строения. Здесь s-образный ход кривой  $i_{\text{Me}} = f(C_{\text{Me}})$  отсутствует, а имеет место параболическая зависимость, которая выявлена при анодном растворении спрессованных металлических порошковых композиций [80–82]. По-видимому, второй компонент сплава, висмут, не препятствует растворению кадмия и олова из глубинных слоев сплава. На рис. 3.13 а и б представлены зависимости парциального тока анодного растворения электроотрицательного компонента ( $\text{Cd}$  и  $\text{Sn}$ ) сплава от его состава в 1 М  $\text{NaClO}_4$ . Причину аномалии следует искать в природе эвтектических структур



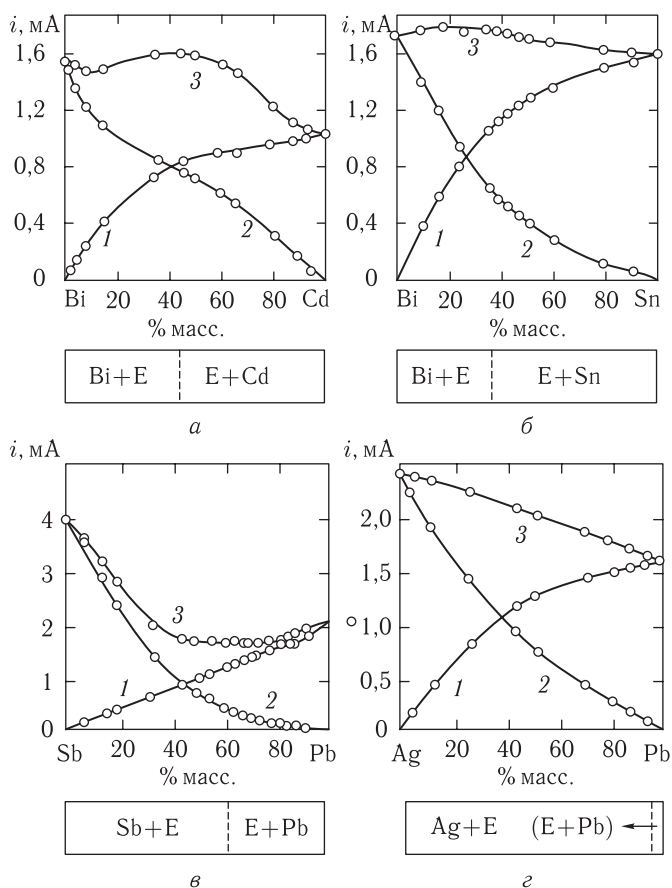


Рис. 3.12. Диаграмма состав–ток системы сплавов кадмий–висмут (а), олово–висмут (б), свинец–сурьма (в) и сплавов свинец–серебро (г) в 1 М  $\text{NaClO}_4$ ; а: 1 –  $i_{\text{Cd}}$ ; 2 –  $i_{\text{Bi}}$ ; 3 –  $i_{\text{Cd}} + i_{\text{Bi}}$ ; б: 1 –  $i_{\text{Sn}}$ ; 2 –  $i_{\text{Bi}}$ ; 3 –  $i_{\text{Sn}} + i_{\text{Bi}}$ ; в: 1 –  $i_{\text{Pb}}$ ; 2 –  $i_{\text{Sb}}$ ; 3 –  $i_{\text{Pb}} + i_{\text{Sb}}$ ; г: 1 –  $i_{\text{Pb}}$ ; 2 –  $i_{\text{Ag}}$ ; 3 –  $i_{\text{Pb}} + i_{\text{Ag}}$

и диффузионном взаимодействии по границам зерен кристаллитов. Так, известно [76], что добавка висмута к металлам повышает их межкристаллитную хрупкость, что может быть причиной аномально высоких значений парциальных токов растворения кадмия и олова из матрицы сплава. Об этом свидетельствуют и результаты исследования процесса анодного растворения сплавов  $\text{Cd-Bi}$  и  $\text{Sn-Bi}$  гибридным (ЛЭА + ИВ) способом локального электрохимического анализа [117, 118], которые показали, что условные коэффициенты активности кадмия и олова существенно больше единицы в широком диапазоне составов (рис. 3.13 в, г). Следовательно, можно предположить, что зави-

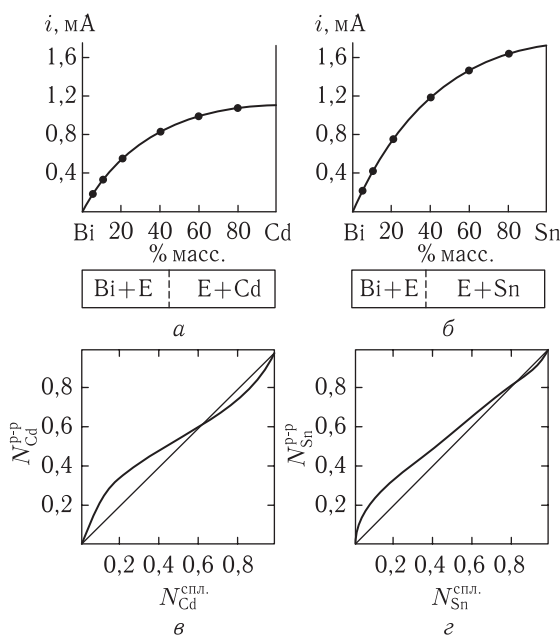


Рис. 3.13. Диаграмма состав–ток (*a*, *б*) и состав сплава—состав раствора (*в*, *г*) для процесса анодного растворения сплавов Bi–Cd (*a*, *в*) и Bi–Sn (*б*, *г*) в 1 М NaClO<sub>4</sub>: — — эксперимент; ● — уравнение (3.41)

Таблица 3.14

Парциальные токи растворения электроотрицательного компонента (Cd и Sn) из матрицы эвтектических сплавов Cd–Bi и Sn–Bi в 1 М NaClO<sub>4</sub> ( $I_{Cd}^{max} = 1120$  мкА,  $I_{Sn}^{max} = 1720$  мкА)

Содержание кадмия в сплаве Cd–Bi, в % масс.	5	10	20	40	60	80
Экспериментальное значение парциального тока кадмия, $i_{Cd}^3$ , мкА [5]	160	320	560	840	980	1060
Теоретическое (уравнение (3.41)) значение парциального тока кадмия, $i_{Cd}^T$ , мкА	177	323	547	827	982	1071
Содержание олова в сплаве Sn–Bi, в % масс.	5	10	20	40	60	80
Экспериментальное значение парциального тока олова, $i_{Sn}^3$ , мкА [5]	200	420	760	1200	1480	1640
Теоретическое (уравнение (3.41)) значение парциального тока олова, $i_{Sn}^T$ , мкА	222	419	749	1207	1471	1638

симость  $i_{\text{Me}} = f(C_{\text{Me}})$  для процесса растворения кадмия и олова из матрицы эвтектических сплавов кадмий–висмут и олово–висмут будет описываться известным уравнением (3.41) во всем интервале составов. При растворении сплавов кадмий–висмут в 1 М  $\text{NaClO}_4$  константы

$$a = (-1,43 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}, \quad b = 0,32 \pm 0,01;$$

для процесса растворения сплавов олово–висмут в 1 М  $\text{NaClO}_4$  константы [123]

$$a = (-2,75 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}, \quad b = 0,49 \pm 0,01.$$

Соответствующие теоретические расчеты представлены в табл. 3.14.

**3.2.2.3. Сплавы с аномальной и разъединенной структурой эвтектики.** В качестве примера рассмотрим процесс анодного растворения сплавов сурьма–свинец, имеющих аномальную эвтектическую структуру и сплавов серебро–свинец с разъединенной эвтектикой [76]. Диаграммы состав–ток указанных систем сплавов представлены на рис. 3.12 *в, г*. На рис. 3.14 представлены зависимости парциальных токов растворения электроотрицательного компонента (Pb) и электроположительного компонента (Sb и Ag) от состава сплава Sb–Pb в 1 М  $\text{NaClO}_4$  [109] (рис. 3.14 *а*, кривые 1, 2) и сплава Ag–Pb в 1 М  $\text{NaClO}_4$  [114] (рис. 3.14 *б*, кривые 1, 2). В результате слабых межкусталлитных связей в указанных литых сплавах их электрохимические свойства должны быть ближе к прессованным металлическим порошковым композициям, чем к литым эвтектическим сплавам с нормальной эвтектикой.

Морфология диаграмм состав–ток, представленных на рис. 3.14 *а, б*, и соответствующие теоретические расчеты (табл. 3.15 и 3.16) по уравнению (3.41) подтверждают наше предположение [124]. Действительно, расчетные и экспериментальные значения токов ионизации свинца, сурьмы и серебра в эвтектических системах сплавов сурьма–свинец и серебро–свинец мало отличаются друг от друга, если расчет токов производится по уравнению (3.41). Из рис. 3.14 *а* и *б* видно, что парциальные токи свинца изменяются с составом по зависимости, близкой к прямо пропорциональной (сплавы Sb–Pb) или по параболической зависимости (сплавы Ag–Pb). Условные коэффициенты активности свинца, рассчитанные по известной методике [21], существенно больше единицы (рис. 3.14 *в, г*). Здесь s-образный характер изменения токов электроотрицательного компонента с составом, свойственный для эвтектических систем с нормальной структурой, не наблюдается, что также подтверждает «аномальный» тип эвтектики сплавов сурьма–свинец. Этот же эффект еще более усиливается для сплавов серебро–свинец, которые имеют разъединенную эвтектическую структуру.

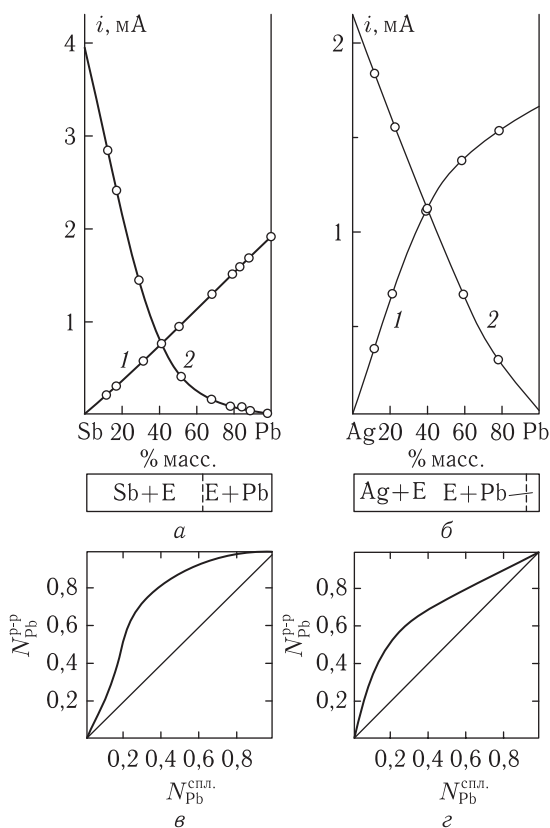


Рис. 3.14. Диаграмма состав–ток (*а, б*) и состав сплава–состав раствора (*в, з*) для процесса анодного растворения сплавов Sb–Pb (*а, в*) и Ag–Pb (*б, з*) в 1 М NaClO<sub>4</sub>: — — эксперимент; о — уравнение (3.41); для *а*: 1 —  $i_{Pb}$ ; 2 —  $i_{Sb}$ ; для *б*: 1 —  $i_{Pb}$ ; 2 —  $i_{Ag}$

В то же время парциальные токи растворения электроположительного компонента (Sb и Ag) существенно меньше их аддитивных значений. Это связано с тем, что в процессе поляризации на поверхности металлов образуются оксидные пленки, которые уменьшают электрохимическую активность сурьмы и серебра. Кроме того, к моменту начала растворения электроположительного компонента ( $Me_2$ ), поверхность сплава дезинтегрирована процессом растворения электроотрицательного компонента ( $Me_1$ ) свинца. Следовательно, процесс растворения электроположительного компонента (Sb и Ag) также описывается уравнением (3.41). Об этом свидетельствует удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных значений парциальных токов сурьмы и серебра (табл. 3.15 и 3.16).

Таблица 3.15

Парциальные токи растворения свинца и сурьмы из матрицы сплавов Sb-Pb в 1 М NaClO<sub>4</sub> ( $I_{\text{Pb}}^{\text{max}} = 1920$  мкА,  $a = (-8,7 \pm 0,1)10^{-4}$ ,  $b = 0,59 \pm 0,01$ ;  $I_{\text{Sb}}^{\text{max}} = 4048$  мкА,  $a = (-14,3 \pm 0,1)10^{-2}$ ,  $b = 16,80 \pm 0,01$ )

Содержание сурьмы в сплаве, % масс.	Ток, мкА			
	Свинец		Сурьма	
	Эксперимент [5]	Теория (уравнение (3.41))	Эксперимент [5]	Теория (уравнение (3.41))
1	2	3	4	5
2,51	1830	1879	10	11
10,55	1750	1742	38	52
15,37	1640	1657	80	84
19,46	1560	1583	107	115
32,00	1340	1349	280	248
48,37	1080	1029	643	560
56,66	880	864	880	822
69,20	600	611	1400	1439
82,10	400	352	2447	2452
87,10	260	252	2983	2933

Таблица 3.16

Парциальные токи растворения свинца и серебра из матрицы сплавов Ag-Pb в 1 М NaClO<sub>4</sub> ( $I_{\text{Pb}}^{\text{max}} = 1600$  мкА,  $a = (-2,2 \pm 0,1)10^{-3}$ ,  $b = 0,37 \pm 0,01$ ;  $I_{\text{Ag}}^{\text{max}} = 2300$  мкА,  $a = (-1,9 \pm 0,1)10^{-3}$ ,  $b = 1,79 \pm 0,01$ )

Содержание свинца в сплаве, % масс.	Ток, мкА			
	Свинец		Серебро	
	Эксперимент [5]	Теория (уравнение (3.41))	Эксперимент [5]	Теория (уравнение (3.41))
10	375	365	2000	1970
20	650	664	1650	1668
40	1075	1098	1100	1130
60	1350	1366	675	680
80	1500	1521	300	307

**3.2.2.4. Трехкомпонентные гетерогенные сплавы эвтектического типа.** В качестве примера рассмотрим металлическую систему кадмий–олово–висмут. При поляризации таких сплавов в прижимной электролитической ячейке на вольтамперной кривой регистрируются три четких максимума тока ионизации Cd, Sn и Bi при тех же потенциалах, что и для чистых компонентов (рис. 3.15).

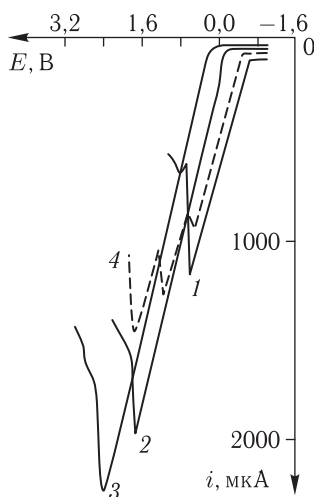


Рис. 3.15. Вольтамперные кривые анодного растворения в 1 М NaClO<sub>4</sub>: 1 — Cd; 2 — Sn; 3 — Bi; 4 — сплав 59 % Cd + 27,7 % Sn + 17,6 % Bi

В работе [98] было предложено уравнение для расчета парциального тока растворения металла из матрицы трехкомпонентного гетерогенного сплава кадмий–олово–висмут:

$$i_{\text{Me}_i} = I_{\text{Me}_i}^{\text{max}} f_{\text{Me}_i}, \quad (3.45)$$

где  $i_{\text{Me}_i}$  — парциальный ток растворения металла из матрицы сплава, мкА;  $I_{\text{Me}_i}^{\text{max}}$  — максимальный ток растворения чистого металла, мкА;  $f_i$  — доля поверхности сплава, занимаемая данным металлом, которая находится из следующего соотношения [98]

$$f_i = \frac{C_i / \gamma_i}{\sum_1^n C_j / \gamma_j}. \quad (3.46)$$

Здесь  $C_i$ ,  $C_j$  — содержание компонентов в сплаве, % масс.;  $\gamma_i$ ,  $\gamma_j$  — плотности металлов, г/см<sup>3</sup>.

Попытка применения данных уравнений для расчета парциальных токов растворения кадмия, олова и висмута из матрицы трехкомпонентных эвтектических сплавов кадмий–олово–висмут показала, что имеет место существенное отклонение теоретических токов от экспериментальных, особенно в области околэвтектических составов [98].

С другой стороны, в предыдущем разделе было предложено более общее выражение для расчета токов селективного растворения фазы из матрицы сплава (уравнение (3.41)). Логично было предположить, что подобное уравнение будет описывать и процесс растворения металла из

матрицы трехкомпонентного сплава Cd–Sn–Bi. Тогда, с учетом (3.45), (3.46) и (3.41), можно записать для парциального тока растворения кадмия [168]

$$i_{\text{Cd}} = \frac{I_{\text{Cd}}^{\text{max}}}{1 + \frac{\gamma_{\text{Cd}}}{\gamma_{\text{Sn}} \gamma_{\text{Bi}}} \frac{C_{\text{Sn}} \gamma_{\text{Bi}} + C_{\text{Bi}} \gamma_{\text{Sn}}}{C_{\text{Cd}}} (a C_{\text{Cd}} + b)}, \quad (3.47)$$

для парциального тока растворения олова

$$i_{\text{Sn}} = \frac{I_{\text{Sn}}^{\text{max}}}{1 + \frac{\gamma_{\text{Sn}}}{\gamma_{\text{Cd}} \gamma_{\text{Bi}}} \frac{C_{\text{Cd}} \gamma_{\text{Bi}} + C_{\text{Bi}} \gamma_{\text{Cd}}}{C_{\text{Sn}}} (a C_{\text{Sn}} + b)}, \quad (3.48)$$

для парциального тока растворения висмута

$$i_{\text{Bi}} = \frac{I_{\text{Bi}}^{\text{max}}}{1 + \frac{\gamma_{\text{Bi}}}{\gamma_{\text{Cd}} \gamma_{\text{Sn}}} \frac{C_{\text{Cd}} \gamma_{\text{Sn}} + C_{\text{Sn}} \gamma_{\text{Cd}}}{C_{\text{Bi}}} (a C_{\text{Bi}} + b)}, \quad (3.49)$$

где  $a$  и  $b$  — параметры распределения растворяющейся фазы в матрице сплава.

Так же как и в случае двухкомпонентных систем, параметры распределения металлов в матрице доэвтектических и заэвтектических сплавов по отношению к каждому из компонентов различны. Для процесса растворения кадмия из матрицы сплава Cd–Sn–Bi в 1 М NaClO<sub>4</sub> параметры  $a$  и  $b$  зависят от диапазона составов:

- от 0 до ~30 % масс. Cd  $a = -0,0354$ ,  $b = 1,42$ ;
- от ~30 до 100 % масс. Cd  $a = 0,00$ ,  $b = 0,38$ .

Аналогично для процесса растворения олова:

- от 0 до ~30 % масс. Sn  $a = -0,0370$ ,  $b = 2,00$ ;
- от ~30 до 100 % масс. Sn  $a = 0,045$ ,  $b = 0,67$ .

Также для процесса растворения висмута:

- от 0 до ~30 % масс. Bi  $a = 0,0220$ ,  $b = 0,33$ ;
- от ~30 до 100 % масс. Bi  $a = 0,037$ ,  $b = 0,97$ .

Таблица 3.17

Экспериментальные (э) и расчетные (т) парциальные токи растворения кадмия, олова и висмута для сплавов Cd–Sn–Bi в 1 М NaClO<sub>4</sub> ( $I_{\text{Cd}}^{\text{max}} = 1080$  мкА;  $I_{\text{Sn}}^{\text{max}} = 1780$  мкА;  $I_{\text{Bi}}^{\text{max}} = 1920$  мкА)

Содержание металла в сплаве, % масс.			Ток, мкА					
Cd	Sn	Bi	Cd(э)	Cd(т)	Sn(э)	Sn(т)	Bi(э)	Bi(т)
5,46	5,54	87,20	54	55	140	76	1600	1597
24,91	67,35	7,74	392	376	1277	1284	102	222
30,50	33,10	35,10	578	607	772	780	552	553
59,00	21,70	17,60	847	853	422	399	380	392
78,50	11,22	8,44	985	982	162	158	301	261
88,92	4,91	5,01	1020	1034	57	59	148	184

В табл. 3.17 представлены результаты теоретических расчетов парциальных токов растворения компонентов сплавов кадмий–олово–висмут в растворе 1 М  $\text{NaClO}_4$ . Очевидно, что расчетные и экспериментальные данные находятся в удовлетворительном согласии.

**3.2.2.5. Эвтектические системы сплавов нормального строения с ограниченной взаимной растворимостью компонентов.** Диаграмму состав–ток сплавов эвтектического типа с ограниченными твердыми растворами на основе компонентов можно рассматривать как совокупность двух или трех фазовых полей, в соответствии с диаграммой состояния (рис. 3.16 а, б).

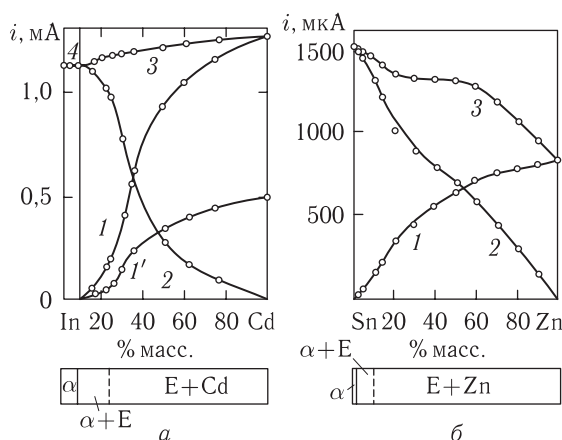


Рис. 3.16. Диаграммы состав–ток системы сплавов кадмий–индий (а) в 1 М  $\text{NaClO}_4$  и 10%-м KI и цинк–олово в 1 М  $\text{NaClO}_4$ : а: 1, 1' —  $i_{\text{Cd}}$ ; 2, 4 —  $i_{\alpha}$ ; 3 —  $i_{\text{Cd}} + i_{\alpha}$ ; б: 1 —  $i_{\text{Zn}}$ ; 2 —  $i_{\alpha}$ ; 3 —  $i_{\text{Zn}} + i_{\alpha}$

Диаграмма состояния системы индий–кадмий представляет собой сочетание двух фазовых полей, соответствующих твердому раствору кадмия в индии ( $\alpha$ ), максимальная концентрация которого при комнатной температуре равна 5 % масс. Cd, и его эвтектической смеси с кадмием. Следовательно, диаграмму состав–ток системы индий–кадмий можно получить сочетанием двух простейших типов диаграмм [106]: плавной непрерывной кривой, соответствующей ограниченным твердым растворам кадмия в индии, и совокупности пересекающихся кривых парциальных токов анодного растворения ограниченного твердого раствора индия, содержащего ~5 % масс. Cd, и кадмия в двухфазной области (рис. 3.16 а). Аналогичные рассуждения можно привести относительно системы сплавов олово–цинк [21, 126] (рис. 3.16 б).

В работе [122] рассмотрены процессы растворения электроотрицательного компонента (Cd и Zn) из матрицы сплавов индий–кадмий и олово–цинк в растворе 1 М  $\text{NaClO}_4$ . На рис. 3.17 представлены



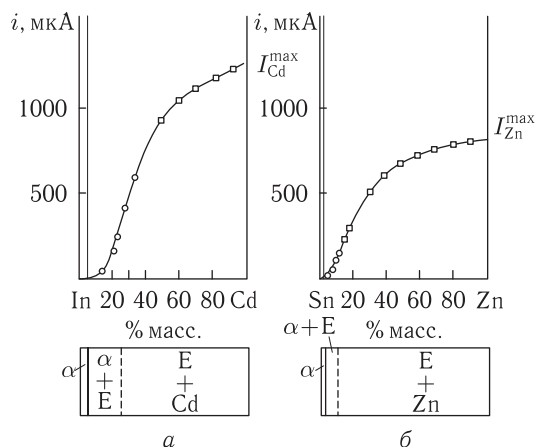


Рис. 3.17. Зависимости парциальных токов растворения кадмия (а) и цинка (б) с поверхности эвтектических сплавов Zn–Cd и Sn–Zn в 1 М NaClO<sub>4</sub>: — — эксперимент; о — теория (уравнение (3.50)); □ — теория (уравнение (3.52))

зависимости парциальных токов растворения кадмия и цинка с поверхности эвтектических сплавов In–Cd и Sn–Zn [122]. Отличие указанных металлических систем от рассмотренных в разд. 3.2.2.1 заключается в том, что электроотрицательный компонент (кадмий и цинк) обладает ограниченной взаимной растворимостью в электроположительном компоненте (индий и олово). Растворимость кадмия в индии при комнатной температуре составляет 5 % масс. Cd, а цинка в олове — 1 % масс. Zn [75, 76]. Следовательно, процесс растворения электроотрицательного компонента происходит из эвтектической структуры (Е), составленной из кристаллов ограниченного твердого раствора  $\alpha$  и кристаллов электроотрицательного компонента  $Me_1$ .

В соответствии с разделом 3.2.2.1, процесс растворения электроотрицательного компонента из матрицы доэвтектических сплавов ( $Me_2 + E$ ) и околоэвтектических сплавов будет описываться уравнением [122]

$$i = \frac{2i_m}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^C \exp \left[ -\frac{(C_i - C_m)^2}{2\sigma^2} \right] dc. \quad (3.50)$$

Парциальный ток растворения электроотрицательного компонента  $i_m$  при  $C_i = C_m$ , а также параметры распределения  $C_m$  и  $\sigma$  находят из экспериментальных кривых  $i_{Me} = f(C_{Me})$  (рис. 3.17) путем графического дифференцирования. Для сплава In–Cd

$$i_m^{Cd} = 430 \text{ мкА}, \quad C_m = 30 \% \text{ масс. Cd},$$

$$\left(\frac{di}{dc}\right)_{C_i=C_m} = 41 \text{ мкА/\%}.$$

Следовательно, в соответствии с (3.40)

$$\sigma = \frac{2i_m}{\sqrt{2\pi} \left(\frac{di}{dc}\right)_{C_i=C_m}} = \frac{2 \cdot 430}{\sqrt{2\pi} \cdot 41} = 8,53 \%. \quad (3.51)$$

Для сплава Sn–Zn

$$i_m^{\text{Zn}} = 100 \text{ мкА}, \quad C_m = 8 \% \text{ масс. Zn},$$

$$\left(\frac{di}{dc}\right)_{C_i=C_m} = 25 \text{ мкА/\%}, \quad \sigma = 3,2 \%.$$

Так как диаграммы состав–ток, представленные на рис. 3.17 *а* и *б*, являются совокупностью более простых диаграмм на основе твердых растворов  $\alpha$  и эвтектических систем  $\alpha + \text{Me}_1$ , то при расчете парциальных токов растворения электроотрицательного компонента в двухфазной области  $\alpha + \text{Cd}$  и  $\alpha + \text{Zn}$  вместо элементного состава для  $C_i$  и  $C_m$  следует использовать фазовый состав. Поэтому двухфазные области  $\alpha + \text{Cd}$  (от 5 до 100 % масс. Cd) и  $\alpha + \text{Zn}$  (от 1 до 100 % масс. Zn) делят на 100 %, а фазовый состав определяют по правилу рычага. Тогда для сплава In–Cd, содержащего 30 % масс. Cd, соответствующего  $C_i = C_m$  концентрация фазы кадмия  $C_{\text{Cd}} = 26,32 \% \text{ масс.}$ ; для сплава Sn–Zn, содержащего 8 % масс. Zn, соответствующего  $C_i = C_m$  концентрация фазы цинка  $C_{\text{Zn}} = 7,1 \% \text{ масс.}$  В табл. 3.18 и 3.19 представлены результаты теоретических расчетов (уравнение (3.50)) парциальных токов растворения кадмия и цинка из эвтектической структуры E ( $\alpha + \text{Me}_1$ ), которые хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Для расчета парциальных токов растворения кадмия и цинка из структуры заэвтектических ( $E + \text{Me}_1$ ) сплавов было использовано уравнение (3.41) в следующем виде:

$$i_{\text{Me}_1} = \frac{I_{\text{Me}_1}^{\max}}{1 + \frac{C_\alpha}{C_{\text{Me}_1}} \frac{\gamma_{\text{Me}_1}}{\gamma_\alpha} (aC_{\text{Me}_1} + b)}, \quad (3.52)$$

где  $I_{\text{Me}_1}^{\max}$  — максимальный ток растворения электроотрицательного металла  $\text{Me}_1$  (кадмия или цинка), мкА;  $\gamma_{\text{Me}_1}$  и  $\gamma_\alpha$  — плотности сосуществующих фаз, г/см<sup>3</sup>;  $C_\alpha$  и  $C_{\text{Me}_1}$  — фазовый состав сплава, т. е. содержание  $\alpha$ -фазы и  $\text{Me}_1$ -фазы в % масс.

Плотности фаз берутся из справочной литературы [76] или находятся расчетным путем [5]. В нашем случае, для системы индий–кадмий  $\gamma_{\text{Cd}} = 8,64 \text{ г/см}^3$ ,  $\gamma_\alpha = 7,37 \text{ г/см}^3$ , для системы олово–цинк  $\gamma_{\text{Zn}} = 7,133 \text{ г/см}^3$ ,  $\gamma_\alpha = 7,296 \text{ г/см}^3$ . Фазовый состав находят по правилу рычага. Например, для сплава Sn–Zn, содержащего 50 % масс. Zn,

Таблица 3.18

Экспериментальные и расчетные значения парциальных токов растворения кадмия из матрицы сплавов индий–кадмий в 1 М NaClO<sub>4</sub> ( $C_m = 26,32\%$  масс.;  $i_m = 430$  мкА;  $I_{Cd}^{max} = 1270$  мкА)

Содержание кадмия в сплаве, % масс.	Парциальный ток растворения кадмия, мкА		
	Эксперимент [5]	Теория (уравнение (3.50))	Теория (уравнение (3.52))
15,0	35	25	—
22,0	140	134	—
24,5	210	211	—
29,0	380	386	—
34,5	600	612	—
50,0	950	—	955
60,0	1050	—	1050
70,0	1125	—	1126
80,0	1185	—	1185
90,0	1230	—	1233

Таблица 3.19

Экспериментальные и расчетные значения парциальных токов растворения цинка из матрицы сплавов олово–цинк в 1 М NaClO<sub>4</sub> ( $C_m = 7,1\%$  масс.;  $i_m = 100$  мкА;  $I_{Zn}^{max} = 825$  мкА)

Содержание цинка в сплаве, % масс.	Парциальный ток растворения цинка, мкА		
	Эксперимент	Теория (уравнение (3.50))	Теория (уравнение (3.52))
3,0	12	11	—
5,0	38	34	—
8,0	100	99	—
10,0	162	147	—
15,0	275	—	279
20,0	362	—	357
30,0	500	—	486
40,0	588	—	585
50,0	662	—	659
60,0	712	—	716
70,0	762	—	758
80,0	788	—	789
90,0	812	—	810

концентрация фазы ограниченного твердого раствора  $\alpha$  состав  $C_\alpha = 50,51\%$  масс. Константы в уравнении (3.52) для системы In–Cd имеют следующие значения:

$$a = (-7,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}, \quad b = 0,29 \pm 0,01,$$

а для системы Sn–Zn:

$$a = (-2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}, \quad b = 0,36 \pm 0,01.$$

Результаты теоретических расчетов приведены в табл. 3.18 и 3.19.

**3.2.3. Сплавы с интерметаллическими соединениями и промежуточными фазами.** Интерметаллические соединения (ИМС) и промежуточные фазы представляют собой однородные сплавы. Их однородность предопределяет аналогию с твердыми растворами при анодном растворении. Для интерметаллических и промежуточных фаз возможны два механизма анодного растворения — равномерное и селективное [129–159]. Реализация одного из них для конкретной фазы определяется главным образом соотношением компонентов сплава и их электрохимическими свойствами, а потенциалы растворения самой фазы могут находиться в интервале потенциалов растворения электроотрицательной и электроположительной составляющих или будут более положительными [111]. Кроме того, в сплавах часто встречается не одна, а ряд промежуточных фаз. Допустим, что при сплавлении компонентов А и В образуются промежуточные фазы  $\gamma$ ,  $\eta$  и  $\varepsilon$ , причем в ряду  $\gamma$ – $\varepsilon$  в этих фазах увеличивается содержание компонента В. Тогда в твердом сплаве при условии, что образовавшиеся соединения не исчезают при понижении температуры, будут находиться в равновесии следующие фазы:  $A(\alpha)$ – $\gamma$ ;  $\gamma$ – $\eta$ ;  $\eta$ – $\varepsilon$  и  $\varepsilon$ – $B(\beta)$ . Следовательно, данную систему можно рассматривать как комбинацию более простых систем, переходящих друг в друга. Диаграмму состав–ток системы сплавов А–В можно также представить как совокупность диаграмм состав–ток для фаз, находящихся в равновесии. Закономерности процесса анодного растворения сплавов с интерметаллическими соединениями и промежуточными фазами рассмотрим на примере систем сплавов медь–олово [5, 111, 113], сурьма–индий [5, 110] и индий–свинец [5, 97] (рис. 3.18).

Медь и олово образуют сложную систему сплавов, в которой происходят процессы образования и распада твердых растворов, перитектические реакции и эвтектические превращения [75]. На рис. 3.19 представлена диаграмма состав–ток этой системы сплавов, полученная в условиях локального электрохимического анализа в 1 М NaClO<sub>4</sub>. Из рис. 3.19 видно, что диаграмма представляет собой совокупность трех фазовых полей, в пределах которых наблюдаются пересекающиеся кривые парциальных токов растворения сосуществующих фаз: Cu<sub>3</sub>Sn

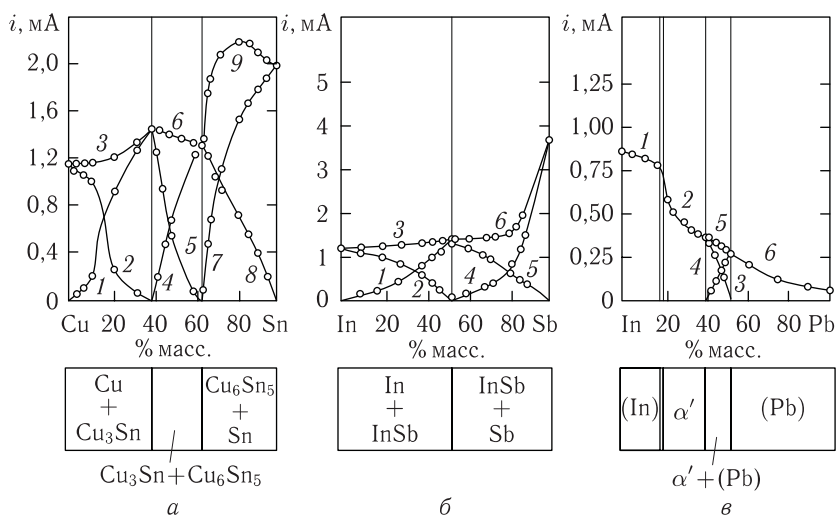


Рис. 3.18. Диаграммы состав-ток системы сплавов медь-олово (а) и индий-сурьма (б) в 1 М  $\text{NaClO}_4$  и индий-свинец (в) в насыщенном растворе  $\text{KCl}$ ; а: 1, 5 —  $i_{\text{Cu}_3\text{Sn}}$ ; 2 —  $i_{\text{Cu}}$ ; 3 —  $i_{\text{Cu}_3\text{Sn}} + i_{\text{Cu}}$ ; 4, 8 —  $i_{\text{Cu}_6\text{Sn}_5}$ ; 6 —  $i_{\text{Cu}_3\text{Sn}} + i_{\text{Cu}_6\text{Sn}_5}$ ; 7 —  $i_{\text{Sn}}$ ; 9 —  $i_{\text{Cu}_6\text{Sn}_5} + i_{\text{Sn}}$ ; б: 1, 5 —  $i_{\text{InSb}}$ ; 2 —  $i_{\text{In}}$ ; 3 —  $i_{\text{InSb}} + i_{\text{In}}$ ; 4 —  $i_{\text{Sb}}$ ; 6 —  $i_{\text{InSb}} + i_{\text{Sb}}$ ; в: 1 —  $i_{(\text{In})}$ ; 2, 3 —  $i_{\alpha'}$ ; 4, 6 —  $i_{(\text{Pb})}$ ; 5 —  $i_{\alpha'} + i_{(\text{Pb})}$

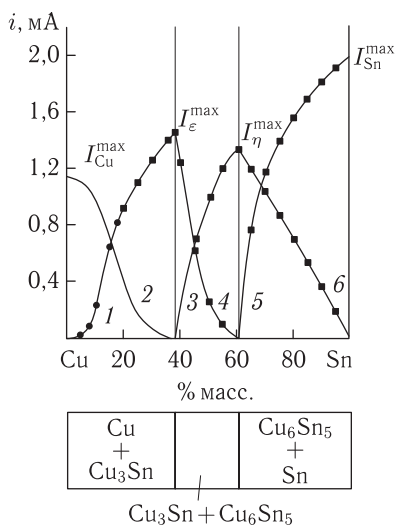


Рис. 3.19. Диаграмма состав-ток для сплавов медь-олово в 1 М  $\text{NaClO}_4$ : 1 —  $i_\varepsilon$ ; 2 —  $i_{\text{Cu}}$ ; 3 —  $i_\eta$ ; 4 —  $i_\varepsilon$ ; 5 —  $i_{\text{Sn}}$ ; 6 —  $i_\eta$ ; — — эксперимент; ● — уравнение (3.53); ■ — уравнение (3.54)

и Cu в интервале составов от 0,00 до 38,37 % масс. Sn;  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  и  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  в интервале составов от 38,37 до 60,89 % масс. Sn; Sn и  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  в интервале составов от 60,89 до 100 % масс. Sn.

Обращает на себя внимание тот факт, что парциальный ток электроотрицательной фазы  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  в первом фазовом поле ( $\text{Cu} + \text{Cu}_3\text{Sn}$ ) диаграммы рис. 3.19 изменяется с составом по s-образной кривой, аналогично рассмотренным ранее (разд. 3.2.2.1) эвтектическим структурам нормального строения. Фаза  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  образуется в результате эвтектоидного распада фазы  $\delta(\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8)$ , с образованием эвтектоида  $\alpha + \varepsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$  [75]. При дальнейшем понижении температуры ограниченный твердый раствор олова и меди ( $\alpha$ ) распадается на Cu и  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . В результате всех превращений образуется кристаллическая структура, схожая с кристаллической структурой эвтектических сплавов нормального строения. Подтверждением этому предположению является s-образный ход кривой  $i_{\text{Cu}_3\text{Sn}} = f(C_{\text{Cu}_3\text{Sn}})$  (рис. 3.19, кривая 1). Следовательно, расчет парциальных токов  $\varepsilon$ -фазы ( $i_{\phi_1}$ ) можно производить по известным уравнениям (3.50) и (3.41) следующего вида [125]:

$$i_{\phi_1} = \frac{2i_m}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^C \exp \left[ -\frac{(C_i - C_m)^2}{2\sigma^2} \right] dc \quad (3.53)$$

и

$$i_{\phi_1} = \frac{I_{\phi_1}^{\max}}{1 + \frac{C_{\phi_2}}{C_{\phi_1}} \frac{\gamma_{\phi_1}}{\gamma_{\phi_2}} (aC_{\phi_1} + b)}, \quad (3.54)$$

где  $i_m$  — парциальный ток растворения  $\varepsilon$ -фазы при  $C_i = C_m = 480$  мкА;  $C_m = 33,9$  % масс.  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ;  $\sigma = 11,2$  %;  $\left(\frac{di}{dc}\right)_{C_i=C_m} = 34,2$  мкА/%;  $I_{\phi_1}^{\max}$  — максимальный ток растворения  $\varepsilon$ -фазы, равный 1450 мкА;  $C_{\phi_1}$  и  $C_{\phi_2}$  — фазовый состав сплава Cu–Sn в двухфазной области Cu+ $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , % масс.;  $\gamma_{\phi_1}$  и  $\gamma_{\phi_2}$  — плотности сосуществующих фаз ( $\text{Cu}_3\text{Sn}$  и Cu), г/см<sup>3</sup>;  $a$  и  $b$  — эмпирические постоянные.

Для процесса растворения  $\varepsilon$ -фазы в 1 М  $\text{NaClO}_4$

$$a = (-4,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}, \quad b = 0,87 \pm 0,1.$$

В табл. 3.20 представлены результаты теоретических расчетов токов растворения электроотрицательной фазы  $\varepsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$  из матрицы сплава Cu–Sn в двухфазной области Cu +  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ .

Матрица сплавов Cu–Sn в интервале составов от 38,37 до 60,89 % масс. Sn состоит из двух фаз,  $\varepsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$  и  $\eta(\text{Cu}_6\text{Sn}_5)$ , образовавшихся по перитектическим реакциям [75], и имеет неоднородную кристаллическую структуру, характерную для перитектических систем сплавов. Эта неоднородность определяет анодные свойства сплавов в указанной фазовой области  $\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$  (рис. 3.19, кривые 3

Таблица 3.20

Парциальные токи растворения  $\epsilon$ -фазы из матрицы сплава Cu–Sn в 1 М NaClO<sub>4</sub>

Элементный состав, % масс. Sn	Фазовый состав, % масс. Sn	Ток, мкА		
		Эксперимент [5]	Теория (уравнение (3.53))	Теория (уравнение (3.54))
5,0	13,0	35	30	—
7,5	19,5	90	94	—
10,0	26,1	230	232	—
13,0	33,9	480	480	—
15,0	39,1	650	650	—
17,5	45,6	820	817	—
20,0	52,1	920	910	912
25,0	65,2	1100	—	1105
30,0	78,2	1260	—	1263
35,0	91,2	1390	—	1386

и 4). Здесь s-образный ход кривой  $i_{\phi} = f(C_{\phi})$  отсутствует, а характер изменения парциальных токов сосуществующих фаз ( $\epsilon$  и  $\eta$ ) схож с прессованными порошковыми композициями [80–82]. Следовательно, парциальные токи растворения  $\epsilon$ - и  $\eta$ -фаз можно рассчитывать по уравнению (3.54) (табл. 3.21).

Матрица сплавов Cu–Sn в интервале составов от 60,89 до 100% масс. Sn состоит также из двух фаз  $\eta$  (Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>) и Sn. Это эвтектическая система сплавов  $\eta$ –Sn, в которой точка эвтектики смещена к чистому компоненту олову ( $C_E = 99,3$  % масс. Sn) [75]. Судя по характеру изменения парциальных токов сосуществующих фаз ( $\eta$  и Sn) с составом (рис. 3.19, кривые 5 и 6), эвтектическая структура имеет аномальное кристаллическое строение, а процесс растворения фаз должен подчиняться уравнению (3.54). Это и наблюдается в действительности — теоретические и экспериментальные токи растворения фаз находятся в хорошем согласии (табл. 3.22).

Индий и сурьма образуют систему сплавов с одним интерметаллическим соединением InSb (51,48 % масс. Sb) [75], а диаграмму состав–ток можно рассматривать как совокупность двух более простых диаграмм на основе InSb и Sb, In и InSb, в пределах которых парциальные токи растворения фаз сплавов изменяются аналогично тому, как в эвтектических системах [5] (рис. 3.18 б).

Таблица 3.21

Парциальные токи растворения  $\eta$ -фазы из матрицы сплава Cu-Sn в 1 М NaClO<sub>4</sub> ( $I_{\text{Cu}_6\text{Sn}_5}^{\text{max}} = 1340$  мкА,  $a = (-0,70 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$ ,  $b = 0,44 \pm 0,01$ ;  
 $I_{\text{Cu}_3\text{Sn}}^{\text{max}} = 1450$  мкА,  $a = (-3,85 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$ ,  $b = 5,6 \pm 0,1$ )

Элементный состав, % масс. Sn	Фазовый состав, % масс. Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	Ток, мкА			
		$\eta$ -фаза		$\varepsilon$ -фаза	
		Эксперимент [5]	Теория (уравнение (3.54))	Эксперимент [5]	Теория (уравнение (3.54))
40	7,2	210	217	1240	1238
45	29,4	700	695	620	630
50	51,6	990	993	270	272
55	73,8	1190	1189	110	104
60	96,0	1330	1322	10	10

Таблица 3.22

Парциальные токи растворения олова и  $\eta$ -фазы из матрицы сплава Cu-Sn в 1 М NaClO<sub>4</sub> ( $I_{\text{Sn}}^{\text{max}} = 2010$  мкА,  $a = (2,43 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$ ,  $b = 0,19 \pm 0,01$ ;  
 $I_{\text{Cu}_6\text{Sn}_5}^{\text{max}} = 1340$  мкА,  $a = (1,18 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$ ,  $b = 0,79 \pm 0,01$ )

Элементный состав, % масс. Sn	Фазовый состав, % масс. Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	Ток, мкА			
		Sn		$\eta$ -фаза	
		Эксперимент [5]	Теория (уравнение (3.54))	Эксперимент [5]	Теория (уравнение (3.54))
65	10,5	760	763	1200	1198
70	23,3	1170	1167	1030	1030
75	36,1	1390	1398	870	870
80	48,7	1560	1559	700	702
85	61,6	1700	1692	530	535
90	74,4	1810	1804	360	364
95	87,2	1910	1911	190	187

Система In-InSb относится к сплавам с вырожденной эвтектикой, в которой отсутствует какая-либо ориентационная связь между составляющими [76]. Следовательно, процесс растворения сосуществующих фаз (In и InSb) должен подчиняться уравнению (3.54), что и наблюдается в действительности [125] (табл. 3.23; рис. 3.20, кривые 3 и 4).



Таблица 3.23

Парциальные токи растворения In и InSb из матрицы сплава In–Sb в 1 М NaClO<sub>4</sub> ( $i_{\text{In}}^{\text{max}} = 1200$  мкА,  $a = (1,95 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$ ,  $b = 0,10 \pm 0,01$ ;  $i_{\text{InSb}}^{\text{max}} = 1400$  мкА,  $a = (4,83 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$ ,  $b = 2,50 \pm 0,01$ )

Элементный состав, % масс. Sb	Фазовый состав, % масс. InSb	Ток, мкА			
		In		InSb	
		Эксперимент [5]	Теория (уравнение (3.54))	Эксперимент [5]	Теория (уравнение (3.54))
10	19,42	1110	1112	110	114
20	38,85	1030	1020	220	218
30	58,28	910	908	360	350
40	77,70	750	735	580	579
45	87,41	570	573	790	794
50	97,12	230	218	1200	1199

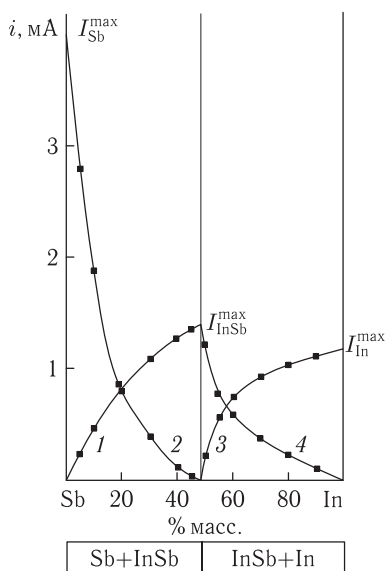


Рис. 3.20. Диаграмма состав–ток для сплавов сурьмы–индия в 1 М NaClO<sub>4</sub>: 1 –  $i_{\text{InSb}}$ ; 2 –  $i_{\text{Sb}}$ ; 3 –  $i_{\text{In}}$ ; 4 –  $i_{\text{InSb}}$ ; — — эксперимент; ■ — уравнение (3.54)

Парциальные токи растворения фаз системы Sb–InSb монотонно изменяются с составом (рис. 3.20, кривые 1 и 2). Эвтектика, содержащая ~70 % масс. Sb, не проявляется на диаграмме состав–ток. Сле-

довательно, в данном случае также не наблюдаются закономерности анодного поведения эвтектических сплавов с нормальной структурой, рассмотренные в разд. 3.2.2.1. Возможно, это связано с образованием структуры «аномальной» эвтектики. Характерная микроструктура для сплавов Sb–InSb в литературе не описана. На анодное поведение сплавов системы Sb–InSb, так же как и системы In–InSb, существенное влияние оказывает высокая межкристаллитная хрупкость [76]. Парциальные токи растворения электроположительных фаз (Sb и InSb) меняются по закономерностям, выявленным для процесса растворения электроположительных компонентов в системах Sb–Pb и Ag–Pb (разд. 3.2.2.3), что лишний раз подтверждает аномальный тип эвтектической структуры в системах In–InSb и Sb–InSb (табл. 3.24).

Таблица 3.24

Парциальные токи растворения InSb и Sb из матрицы сплавов In–Sb в 1 М NaClO<sub>4</sub> ( $I_{\text{InSb}}^{\text{max}} = 1400 \text{ мкА}$ ,  $a = (-0,20 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$ ,  $b = 0,66 \pm 0,01$ ;  $I_{\text{Sb}}^{\text{max}} = 4050 \text{ мкА}$ ,  $a = (-4,17 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$ ,  $b = 7,00 \pm 0,01$ )

Элементный состав, % масс. In	Фазовый состав, % масс. InSb	Ток, мкА			
		InSb		Sb	
		Эксперимент [5]	Теория (уравнение (3.54))	Эксперимент [5]	Теория (уравнение (3.54))
5	10,31	240	242	2820	2824
10	20,61	460	458	1920	1919
20	41,22	820	819	860	862
30	61,83	1090	1089	400	398
40	82,44	1280	1283	120	115
45	92,74	1360	1357	40	40

В основе диаграммы состояния системы индий–свинец лежат две перитектические диаграммы [76], а всю систему сплавов можно представить как совокупность четырех фазовых полей: ограниченных твердых растворов на основе (In) от 0 до 20 % масс. Pb; ограниченных твердых растворов на основе индия и свинца  $\alpha'$  от 21,5 до 41,24 % масс. Pb; гетерогенной фазовой области  $\alpha' + (\text{Pb})$  от 41,24 до 52 % масс. Pb и ограниченных твердых растворов на основе свинца (Pb) от 52 до 100 % масс. Pb (рис. 3.18).

Очевидно, что для трех фазовых полей ограниченных твердых растворов (In),  $\alpha'$  и (Pb) расчет токов растворения можно проводить по уравнению, которое использовано нами ранее (гл. 3, уравнение (3.33))

для неограниченных твердых растворов. Отличие заключается в том, что молярная доля компонента или фаз в сплаве ( $N_{\Phi_i}$ ) находится путем деления фазовой области (In),  $\alpha'$  или (Pb) на сто процентов, с последующим пересчетом массовой доли в молярную. В табл. 3.25, 3.26 и 3.27 представлены результаты соответствующих расчетов [125]. Из табл. 3.25 видно, что для фазовой области ограниченных твердых растворов (In) наблюдается хорошее соответствие экспериментальных и расчетных токов растворения сплавов, т. е. твердые растворы близки к идеальным (рис. 3.21, кривая 1). В то же время для фазовых областей ограниченных твердых растворов  $\alpha'$  и (Pb) токи растворения сплавов, рассчитанные по уравнению (3.33), существенно больше экспериментальных (табл. 3.26 и 3.27, рис. 3.21 кривые 2 и 5), т. е. твердые растворы далеки от идеальных. Для учета этих отклонений введем

Таблица 3.25

Максимальные токи растворения сплавов индий–свинец в насыщенном растворе KCl для фазовой области ограниченных твердых растворов (In)

$$(I_{\text{In}}^{\text{max}} = 832 \text{ мкА}; I_{(\text{In})}^{\text{max}} = 772 \text{ мкА})$$

Элементный состав, % масс. Pb	Молярная доля индия в фазовой области (In)	Ток растворения сплава, мкА	
		Эксперимент [5]	Теория (уравнение (3.33))
6	0,719	819	815
12	0,423	804	797
18	0,109	778	778

Таблица 3.26

Максимальные токи растворения сплавов индий–свинец в насыщенном растворе KCl для фазовой области ограниченных твердых растворов ( $\alpha'$ )

$$(I_{\Phi_1}^{\text{max}} = 571 \text{ мкА}; I_{\Phi_2}^{\text{max}} = 320 \text{ мкА})$$

Элементный состав, % масс. Pb	Молярная доля $\Phi_1$ в фазовой области $\alpha'$	Ток растворения сплава, мкА		
		Эксперимент [5]	Теория (уравнение (3.33))	Теория (уравнение (3.55))
25	0,837	459	530	437
30	0,594	408	469	403
35	0,329	371	402	366
39	0,111	330	348	336

Таблица 3.27

Максимальные токи растворения сплавов индий–свинец в насыщенном растворе KCl для фазовой области ограниченных твердых растворов (Pb)  
 $(I_{(Pb)}^{\max} = 210 \text{ мкА}; I_{Pb}^{\max} = 22 \text{ мкА})$

Элементный состав, % масс. Pb	Молярная доля (Pb)-фазы	Ток растворения сплава, мкА		
		Эксперимент [5]	Теория (уравнение (3.33))	Теория (уравнение (3.57))
60	0,874	170	186	166
75	0,601	89	135	90
80	0,498	74	116	69
90	0,267	37	72	35

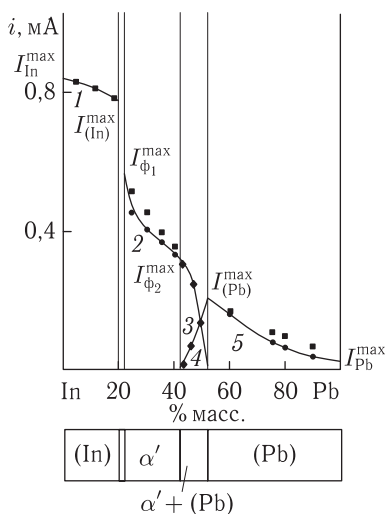


Рис. 3.21. Диаграмма состав–ток для сплавов индий–свинец в насыщенном растворе KCl: 1 –  $I_{(In)}$ ; 2 –  $I_{\alpha'}$ ; 3 –  $i_{(Pb)}$ ; 4 –  $i_{\phi_2}$ ; 5 –  $I_{(Pb)}$ ; — — эксперимент; ● — уравнение (3.55, 3.57); ■ — уравнение (3.33); ◆ — уравнение (3.54)

коэффициент активности растворяющейся фазы в уравнение (3.33). Тогда имеем

$$I_{\text{спл}} = I_{\phi_1}^{\max} N_{\phi_1} f_{\phi_1} + I_{\phi_2}^{\max} (1 - N_{\phi_1} f_{\phi_1}) \quad (3.55)$$

Отсюда

$$f_{\phi_1} = \frac{I_{\text{спл}} - I_{\phi_2}^{\max}}{I_{\phi_1}^{\max} - I_{\phi_2}^{\max}} \frac{1}{N_{\phi_1}}. \quad (3.56)$$

На рис. 3.22 представлены зависимости коэффициентов активности фазы сплава от ее молярной доли для фазовых областей ограниченных

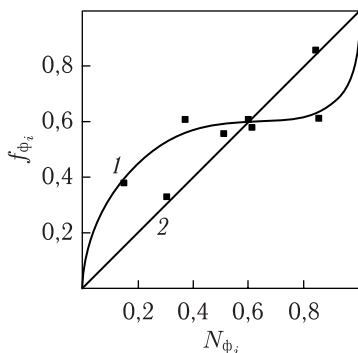


Рис. 3.22. Зависимость коэффициента активности фазы от молярной доли для ограниченных твердых растворов  $\alpha'$  (кривая 1) и (Pb) (кривая 2) в насыщенном растворе KCl

твердых растворов  $\alpha'$  (кривая 1) и (Pb) (кривая 2). Из рис. 3.22, кривая 1 видно, что для фазовой области  $\alpha'$  указанная зависимость имеет сложный вид, поэтому для расчета токов растворения сплава воспользуемся средним коэффициентом активности  $f_{\phi_1}^-$ . Для данной фазовой области  $f_{\phi_1}^- = 0,557$ . Полученные значения токов растворения находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными (табл. 3.26, рис. 3.21, кривая 2).

Для фазовой области ограниченных твердых растворов (Pb) наблюдается прямо пропорциональная зависимость коэффициента активности растворяющейся фазы от ее молярной доли (рис. 3.22, кривая 2). Следовательно,  $f_{(Pb)} = N_{(Pb)}$ , а уравнение (3.55) преобразуется к виду

$$I_{\text{спл}} = I_{(Pb)}^{\max} N_{(Pb)}^2 + I_{Pb}^{\max} (1 - N_{(Pb)}^2). \quad (3.57)$$

Расчеты токов растворения гомогенных сплавов (Pb) по уравнению (3.57) представлены в табл. 3.27. Очевидно, что расчетные и экспериментальные данные находятся в хорошем согласии (рис. 3.21, кривая 5).

Гетерогенная фазовая область  $\alpha' + (Pb)$  состоит из двух фаз  $\alpha'$  и (Pb), образовавшихся по перитектическим реакциям [76]. Сплавы индий–свинец, соответствующие этой двухфазной области, имеют неоднородную кристаллическую структуру, поэтому парциальные токи растворения  $\alpha'$ - и (Pb)-фаз можно рассчитывать по уравнению (3.54), аналогично рассмотренной ранее системе  $\varepsilon$ – $\eta$  в сплавах медь–олово (табл. 3.28) [125].

Таблица 3.28

Парциальные токи растворения  $\alpha'$ - и (Pb)-фаз из матрицы сплава In–Pb в насыщенном растворе KCl для фазовой области  $\alpha'$  и (Pb) ( $I_{\phi_2}^{\max} = 320$  мкА,  $\gamma_{\phi_2} = 8,504$  г/см<sup>3</sup>,  $a = (2,82 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$ ,  $b = 0,245 \pm 0,001$ ;  $I_{\text{(Pb)}}^{\max} = 210$  мкА,  $\gamma_{\text{(Pb)}} = 8,888$  г/см<sup>3</sup>,  $a = (4,76 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$ ,  $b = 1,365 \pm 0,001$ )

Элементный состав, % масс. Pb	Фазовый состав, % масс. $\alpha'$ -фазы	Ток, мкА			
		$\alpha'$ -фаза		(Pb)-фаза	
		Эксперимент [5]	Теория (уравнение (3.54))	Эксперимент [5]	Теория (уравнение (3.54))
42	92,94	319	309	19	10
46	55,76	245	245	74	68
50	18,59	141	142	148	148

**3.2.4. Моделирование фазовых диаграмм состав–ток.** Ранее (разделы 3.2.1–3.2.3) для эвтектических и перитектических систем сплавов, сплавов с интерметаллическими соединениями и промежуточными фазами, а также селективно растворяющихся твердых растворов установлена общая аналитическая зависимость для парциального тока процесса селективного растворения фазы из матрицы сплава в условиях ЛЭА (уравнение (3.54)).

Постоянные  $a$  и  $b$  в уравнении (3.54) можно трактовать как параметры распределения растворяющейся фазы в матрице сплава. В табл. 3.29 представлены параметры распределения фаз в сплавах, найденные по экспериментальным кривым  $i_{\phi_i} = f(C_{\phi_i})$  [120–125, 169].

Из табл. 3.29 видно, что параметры распределения растворяющейся фазы меняются в достаточно широких пределах, причем константа  $b$  всегда положительна, а константа  $a$  может быть как положительной, так и отрицательной, в зависимости от характера кривой  $i_{\phi_i} = f(C_{\phi_i})$ . На рис. 3.23 представлены теоретические кривые  $i_{\phi_i} = f(C_{\phi_i})$  для процесса растворения фазы из матрицы сплава в условиях ЛЭА, при  $I_{\phi_1}^{\max} = 1000$  мкА и  $\gamma_{\phi_1} = \gamma_{\phi_2}$ . Вид полученных кривых рис. 3.23  $a$ – $в$  показывает, что уравнение (3.54) является универсальным и может описать практически любой тип кривой  $i_{\phi_i} = f(C_{\phi_i})$ . Убедительным доказательством нашего предположения явились результаты теоретических расчетов токов растворения компонентов эвтектических сплавов Cd–Sn и Cd–Pb нормального кристаллического строения, представленные в табл. 3.29 и 3.30.

Как следует из диаграмм состав–ток, рассмотренных в [5], зависимость  $i_{\phi_i} = f(C_{\phi_i})$  для сплавов кадмий–олово и кадмий–свинец имеет s-образный характер, как для электроотрицательного, так и для

Таблица 3.29

Параметры распределения фаз в сплавах

Сплав	Характеристика кристаллической структуры	Фаза	Электролит	Диапазон содержаний, в котором соблюдается уравнение (3.54)	Параметры распределения	
					$a \cdot 10^2$ , 1/%	$b$
Cd–Zn	Эвтектическая система нормального строения	Zn	1 M NaClO <sub>4</sub>	от ~30 до 100 % масс. Zn	0,083	0,50
		Cu	2 M NH <sub>4</sub> F	от ~50 до 100 % масс. Cu	–0,300	0,46
In–Cd	Эвтектическая система нормального строения с ограниченной взаимной растворимостью компонентов	Cd	1 M NaClO <sub>4</sub>	от ~50 до 100 % масс. Cd	–0,077	0,29
Sn–Zn		Zn	1 M NaClO <sub>4</sub>	от ~15 до 100 % масс. Zn	–0,220	0,36
Bi–Cd	Эвтектическая система нормального строения с повышенной межкристаллитной хрупкостью	Cd	1 M NaClO <sub>4</sub>	от ~0 до 100 % масс. Cd	–0,143	0,32
Bi–Sn		Sn	1 M NaClO <sub>4</sub>	от ~0 до 100 % масс. Sn	–0,275	0,49
Sb–Pb	Системы сплавов с аномальной и разьединенной эвтектикой	Pb	1 M NaClO <sub>4</sub>	от ~0 до 100 % масс. Pb	–0,087	0,59
		Sb	1 M NaClO <sub>4</sub>	от ~0 до 100 % масс. Sb	–14,30	16,80
		Pb	1 M NaClO <sub>4</sub>	от ~0 до 100 % масс. Pb	–0,022	0,37
Ag–Pb		Ag	1 M NaClO <sub>4</sub>	от ~0 до 100 % масс. Ag	–0,019	1,79

Таблица 3.29 (окончание)

Сплав	Характеристика кристаллической структуры	Фаза	Электролит	Диапазон содержания, в котором соблюдается уравнение (3.54)	Параметры распределения	
					$a \cdot 10^2$ , 1/%	$b$
Cu–Sn	Эвтектидная структура	$\varepsilon$	1 M NaClO <sub>4</sub>	от ~20 до 35 % масс. Sn	–0,043	0,87
	Перитектическая структура	$\eta$	1 M NaClO <sub>4</sub>	от ~40 до 60 % масс. Sn	–0,070	0,44
		$\varepsilon$	1 M NaClO <sub>4</sub>	от ~40 до 60 % масс. Sn	–3,85	5,60
	Эвтектическая структура аномального строения	Sn	1 M NaClO <sub>4</sub>	от ~65 до 100 % масс. Sn	0,243	0,19
		$\eta$	1 M NaClO <sub>4</sub>	от ~65 до 100 % масс. Sn	0,118	0,79
		In	1 M NaClO <sub>4</sub>	от ~0 до 50 % масс. Sb	0,195	0,10
In–Sb	Вырожденная эвтектическая структура	InSb	1 M NaClO <sub>4</sub>	от ~0 до 50 % масс. Sb	4,83	2,50
	Эвтектическая структура аномального строения	InSb	1 M NaClO <sub>4</sub>	от ~50 до 100 % масс. Sb	–0,200	0,66
		Sb	1 M NaClO <sub>4</sub>	от ~50 до 100 % масс. Sb	–4,17	7,00
In–Pb	Перитектическая структура	$\alpha'$	насыщенный раствор KCl	от ~42 до 50 % масс. Pb	0,282	0,245
		(Pb)	насыщенный раствор KCl	от ~42 до 50 % масс. Pb	0,476	1,365
Cu–Ni	Неограниченные твердые растворы	Ni	3M KCl	от ~40 до 100 % масс. Ni	–0,067	0,68



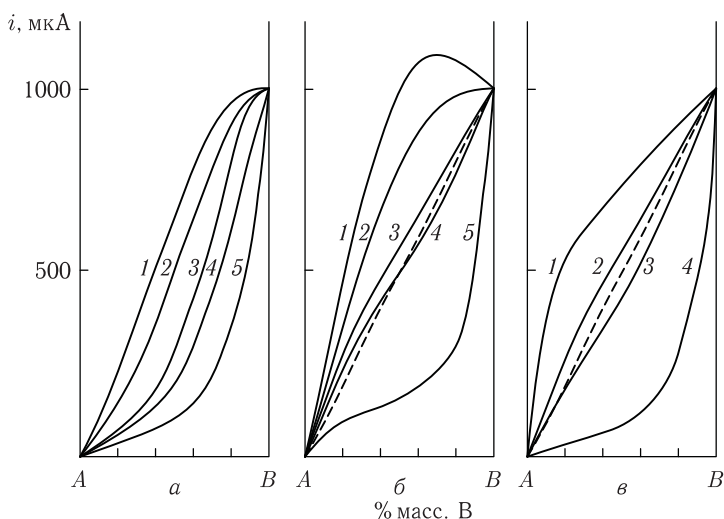


Рис. 3.23. Теоретические кривые  $i_{\Phi_i} = f(C_{\Phi_i})$  для процесса анодного растворения фазы из матрицы сплава; для а: 1 —  $a = -1,0$ ,  $b = 1,0$ ; 2 —  $a = -2,0$ ,  $b = 2,0$ ; 3 —  $a = -5,0$ ,  $b = 5,0$ ; 4 —  $a = -3,0$ ,  $b = 5,0$ ; 5 —  $a = -5,0$ ,  $b = 10,0$ ; для б: 1 —  $a = -1,0$ ,  $b = 0,5$ ; 2 —  $a = -0,5$ ,  $b = 0,5$ ; 3 —  $a = 0,5$ ,  $b = 0,5$ ; 4 —  $a = 1,0$ ,  $b = 0,5$ ; 5 —  $a = 10,0$ ,  $b = 0,5$ ; для в: 1 —  $a = 0,5$ ,  $b = 0,1$ ; 2 —  $a = 0,5$ ,  $b = 0,5$ ; 3 —  $a = 0,5$ ,  $b = 1,0$ ; 4 —  $a = 0,5$ ,  $b = 10,0$

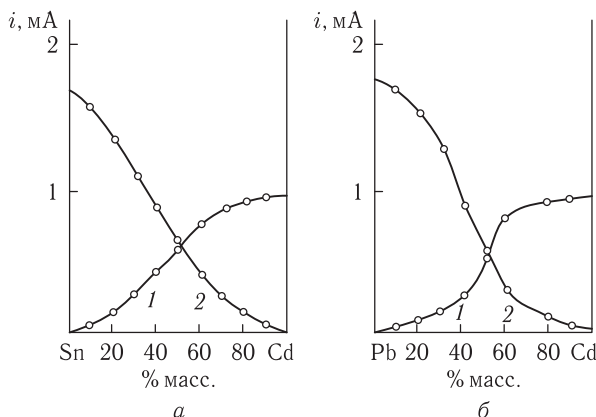


Рис. 3.24. Диаграммы состав-ток для сплавов Cd-Sn (а) и Cd-Pb (в) в 1 М NaClO<sub>4</sub>; для а: 1 —  $i_{Cd}$ ; 2 —  $i_{Sn}$ ; для в: 1 —  $i_{Cd}$ ; 2 —  $i_{Pb}$ ; — — эксперимент; о — теория (уравнение (3.54))

электроположительного компонента сплава (рис. 3.24, кривые 1 и 2). Этот факт подтверждает нормальную кристаллическую структуру эвтектики. Следовательно, процесс анодного растворения доэвтектиче-

Таблица 3.30

Парциальные токи растворения Cd и Sn из матрицы сплавов Cd–Sn в 1 М NaClO<sub>4</sub> ( $I_{Cd}^{max} = 952$  мкА;  $I_{Sn}^{max} = 1720$  мкА)

Содержание кадмия в сплаве, % масс.	Ток, мкА			
	Cd		Sn	
	Эксперимент [5]	Теория (уравнение (3.54))	Эксперимент [5]	Теория (уравнение (3.54))
1	2	3	4	5
10	60	59	1580	1587
20	140	143	1412	1410
30	256	259	1201	1220
40	420	408	920	945
50	612	585	624	628
60	772	765	400	394
70	860	865	240	232
80	908	903	124	122
90	928	932	48	49

ских и заэвтектических сплавов должен отличаться друг от друга (разд. 3.2.2.1), ибо параметры распределения  $a$  и  $b$  также различны. Установлено [169], что для процесса растворения кадмия из матрицы сплава Cd–Sn в 1 М NaClO<sub>4</sub> сплавы системы можно разделить на две группы, отличающиеся своими параметрами распределения:

- от 0 до ~70 % масс. Cd  $a = -0,022$ ,  $b = 1,63$ ;
- от ~70 до 100 % масс. Cd  $a = -0,0016$ ,  $b = 0,31$ .

Также для процесса растворения электроположительного компонента олова

- от 0 до ~70 % масс. Sn  $a = -0,06$ ,  $b = 5,06$ ;
- от ~70 до 100 % масс. Sn  $a = -0,012$ ,  $b = 1,98$ .

В случае сплавов Cd–Pb для процесса растворения кадмия из матрицы сплава в 1 М NaClO<sub>4</sub>:

- от 0 до ~60 % масс. Cd  $a = -0,06$ ,  $b = 4,03$ ;
- от ~60 до 100 % масс. Cd  $a = 0,00$ ,  $b = 0,24$ .

Также для процесса растворения свинца:

- от 0 до ~60 % масс. Pb  $a = -0,046$ ,  $b = 3,84$ ;
- от ~60 до 100 % масс. Pb  $a = -0,0176$ ,  $b = 2,11$ .

Из данных табл. 3.30 и 3.31 очевидно, что имеет место хорошее соответствие теории и эксперимента. Следовательно, уравнение (3.54) является более общим, чем предложенные в разд. 3.2.2.1, и достаточно хорошо описывает процесс анодного растворения как доэвтектических ( $\Phi_2 + E$ ), так и заэвтектических ( $\Phi_1 + E$ ) сплавов. Отличие состоит лишь в параметрах распределения  $a$  и  $b$ , что вполне естественно, так как распределение растворяющейся фазы в доэвтектических и заэвтектических сплавах различно.

Таблица 3.31

Парциальные токи растворения Cd и Pb из матрицы сплавов Cd–Pb в 1 М NaClO<sub>4</sub> ( $I_{Cd}^{max} = 900$  мкА;  $I_{Pb}^{max} = 1680$  мкА)

Содержание кадмия в сплаве, % масс.	Ток, мкА			
	Cd		Pb	
	Эксперимент [5]	Теория (уравнение (3.54))	Эксперимент [5]	Теория (уравнение (3.54))
1	2	3	4	5
10	40	37	1560	1560
20	92	94	1360	1366
30	168	181	1120	1127
40	320	315	840	864
50	560	504	572	556
60	740	739	352	340
80	860	860	100	103
90	880	882	40	41

Одновременно установлено, что параметр  $b$  в уравнении (3.54) меняется в достаточно широком диапазоне значений и всегда положителен. Причем в случае растворения электроотрицательного компонента или фазы, когда исходная матрица поверхности не нарушена, параметр  $b$  меньше единицы, а при растворении электроположительного компонента или фазы, когда произошло разрыхление поверхности за счет растворения электроотрицательной фазы, параметр  $b$  может быть существенно больше единицы. Отсюда можно сделать вывод о том, что параметр  $b$  связан с поверхностью растворяющейся фазы, а его физический смысл можно трактовать как коэффициент распределения фаз по поверхности:  $b = K$ .

Если вычленить параметр  $b$  из круглой скобки уравнения (3.54), то можно получить новое выражение для парциального тока растворения фазы гетерогенного сплава:

$$i_{\phi_1} = \frac{I_{\phi_1}^{\max}}{1 + \frac{C_{\phi_2}}{C_{\phi_1}} \frac{\gamma_{\phi_1}}{\gamma_{\phi_2}} K \left(1 \pm \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} C_{\phi_1}\right)} \quad (3.58)$$

Коэффициент распределения  $K$  легко найти по экспериментальным данным, путем графической экстраполяции зависимости

$$K \left(1 \pm \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} C_{\phi_i}\right) = \left(\frac{I_{\phi_i}^{\max}}{i_{\phi_i}} - 1\right) \frac{C_{\phi_i}}{C_{\phi_j}} \frac{\gamma_{\phi_j}}{\gamma_{\phi_i}} \quad (3.59)$$

при  $C_{\phi_{ii}} \rightarrow 0$ , а параметр распределения  $\sigma$  по тангенсу угла наклона прямой

$$K \left(1 \pm \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} C_{\phi_i}\right) = f(C_{\phi_i}).$$

Корректность предложенного уравнения (3.58) легко проверить сравнивая параметры распределения  $\sigma$ , входящие в соотношения (3.50) и (3.58) для процесса растворения цинка и меди из матрицы доэвтектических сплавов Cd–Zn (Cd + E) и Ag–Cu (Ag + E). Проведенные расчеты показали, что для процесса растворения цинка из эвтектической структуры  $\sigma = 8\%$ , а по уравнению (3.50)  $\sigma = 7\%$ ; для процесса растворения меди  $\sigma = 14,8\%$ , а по уравнению (3.50)  $\sigma = 12\%$ . Таким образом, полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии [170, 171].

Процесс растворения цинка и меди из матрицы заэвтектических сплавов Cd–Zn (Zn + E) и Ag–Cu (Cu + E) определяется растворением первичных кристаллов цинка и меди, а эвтектической составляющей можно пренебречь. Тогда уравнение (3.58) трансформируются в выражение

$$i_{\phi_1} = \frac{I_{\phi_1}^{\max}}{1 + \frac{C_{\phi_2}}{C_{\phi_1}} \frac{\gamma_{\phi_1}}{\gamma_{\phi_2}} K}. \quad (3.60)$$

Установлено также, что уравнение (3.60) описывает процесс растворения не только заэвтектических сплавов с эвтектикой нормального строения, но и процесс растворения эвтектических сплавов с аномальным типом эвтектики (разъединенная, игольчатая), причем во всем диапазоне составов. Справедливо соотношение (3.60) и для перитектических систем сплавов, в которых эвтектическая структура отсутствует, а параметр  $\sigma$  теряет физический смысл. Таким образом, выведены более общие уравнения (3.58) и (3.60) для расчета парциальных токов растворения фаз из матрицы гетерогенных сплавов (эвтектические и перитектические системы сплавов, сплавы с промежуточными фазами и интерметаллическими соединениями).

С целью интенсификации процесса определения параметров распределения  $\sigma$ ,  $a$  и  $b$  нами предложены методики и алгоритмы их нахождения методами математического моделирования. Для повышения точности расчетов функция  $i_{\text{Me}_i} = f(C_{\text{Me}_i})$  между экспериментальными значениями  $C_{\text{Me}_i}$  (узлами) была аппроксимирована с помощью кубических сплайнов, которые затем дифференцировались, и вычислялись значения производной в точках разбиения на каждом отрезке между узловыми точками. Разработан соответствующий алгоритм для определения указанных параметров.

*Шаг 1.* Ввод данных:  $i_{\text{Me}_i}$  — экспериментальные значения парциальных токов,  $C_{\text{Me}_i}$ ,  $i = \overline{1, n}$  — концентрация металла в сплаве.

*Шаг 2.* Аппроксимация функции с помощью кубического сплайна [172].

Обозначим  $x_i := C_{\text{Me}_i}$ ,  $y_i := i_{\text{Me}_i}$ ,  $i = \overline{1, n}$ ,

$$h_j := x_j - x_{j-1}; \quad j = \overline{2, n}.$$

Уравнение кубического сплайна:

$$\begin{aligned} \varphi(x) = K_{j-1} \frac{(x_j - x)^3}{6h_j} + K_j \frac{(x - x_{j-1})^3}{6h_j} + \frac{x_j - x}{h_j} \left( y_{j-1} - \frac{k_{j-1}h_j^2}{6} \right) + \\ + \frac{x - x_{j-1}}{h_j} \left( y_j - \frac{k_j h_j^2}{6} \right), \end{aligned}$$

$$j = \overline{2, n}, \quad x \in [x_{j-1}, x_j].$$

Коэффициенты  $K_j$  вычисляются с помощью рекуррентных соотношений [172]:

$$K_n = \frac{z_n}{p_n}; \quad K_j = \frac{z_j - \lambda_j K_{j+1}}{p_j}; \quad j = \overline{n-1, 2}; \quad K_1 = \frac{z_1 - K_2}{p_1}.$$

Вспомогательные величины вычисляются по формулам [172]:

$$p_1 = 2; \quad p_j = 2 - \frac{\lambda_{j-1}}{p_{j-1}} \mu_j; \quad j = \overline{n-1, 2};$$

$$z_1 = d_1; \quad z_j = d_j - \frac{z_{j-1}}{p_{j-1}} \mu_j; \quad j = \overline{n-1, 2};$$

$$\lambda_j = \frac{h_{j+1}}{h_j + h_{j+1}}; \quad \mu_j = 1 - \lambda_j; \quad j = \overline{2, n-1};$$

$$d_1 = \frac{6}{h_2} \left( \frac{y_2 - y_1}{h_2} - y'_1 \right); \quad d_n = \frac{6}{h_n} \left( y_n - \frac{y_n - y_{n-1}}{h_n} \right);$$

$$d_j = \frac{6}{h_j + h_{j+1}} \left( \frac{y_{j+1} - y_j}{h_{j+1}} - \frac{y_j - y_{j-1}}{h_j} \right), \quad j = \overline{2, n-1}.$$

*Шаг 3.* Дифференцирование сплайна и поиск экстремума на каждом отрезке  $[x_{j-1}, x_j]$ :

$$x = \frac{x_{j-1}K_j - x_jK_{j-1}}{K_j - K_{j-1}}, \quad x_{j-1} \leq x \leq x_j, \quad j = \overline{2, n}.$$

*Шаг 4.* Нахождение максимального значения производной  $\varphi'(x_i) \rightarrow \max, x_i \in [x_1, x_n]$ , которому соответствует состав  $C_m$ :  $C_m := x$ .

Данный алгоритм программно реализован в среде визуального программирования Delphi (табл. 3.32).

Таблица 3.32

Расчет значений производной  $\frac{di}{dc}$  для сплавов кадмий–цинк в 1 М NaClO<sub>4</sub> по алгоритму

Состав сплава, % масс. Zn	Значения производной $\frac{di}{dc}$ , мкА/% масс.	Состав сплава, % масс. Zn	Значения производной $\frac{di}{dc}$ , мкА/% масс.
5,19	2,90	22,04	29,43
7,62	2,74	22,22	29,42
10,06	4,23	22,41	29,36
12,49	7,61	22,60	29,27
15,11	13,58	22,79	29,12
17,54	20,13	22,97	28,93
20,17	27,09	25,03	23,90
20,91	28,57	27,47	16,66
21,10	28,82	30,08	12,77
21,29	29,03	32,52	11,07
21,48	29,20	35,14	9,61
21,66	29,32	37,58	8,57
21,85	29,40	40,01	7,85

В структуре заэвтектических сплавов зависимость  $i_{Me_1} = f(C_{Me_1})$  будет подчиняться уравнению (3.54), где  $a$  и  $b$  — параметры распределения, которые находят по экспериментальным кривым  $i_{Me} = f(C_{Me})$ .

Разработан алгоритм расчета указанных параметров.

*Шаг 1.* Ввод данных:  $I_{Me_i}^{\max}, i_{Me_i}, C_{Me_i}, \gamma_{Me_i}$ .

*Шаг 2.* Вычисление значения функции  $f_{Me_i} = \frac{i_{Me_i}}{I_{Me_i}^{\max}}, i = \overline{1, 2}$ .

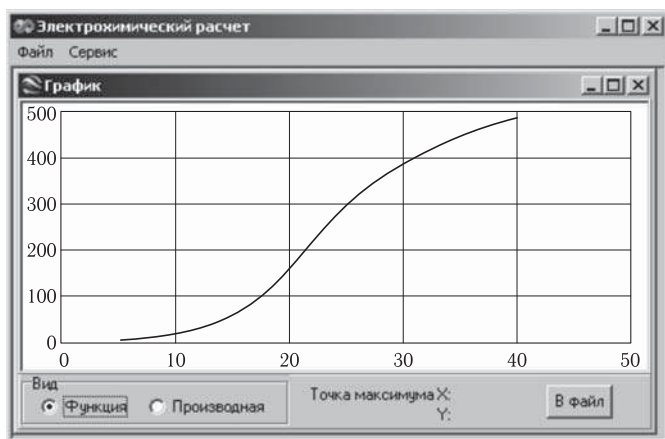


Рис. 3.25. Диаграмма состав–ток для процесса анодного растворения цинка из матрицы сплавов Cd–Zn в 1 М NaClO<sub>4</sub>, построенная с помощью аппроксимации кубическими сплайнами по экспериментальным точкам

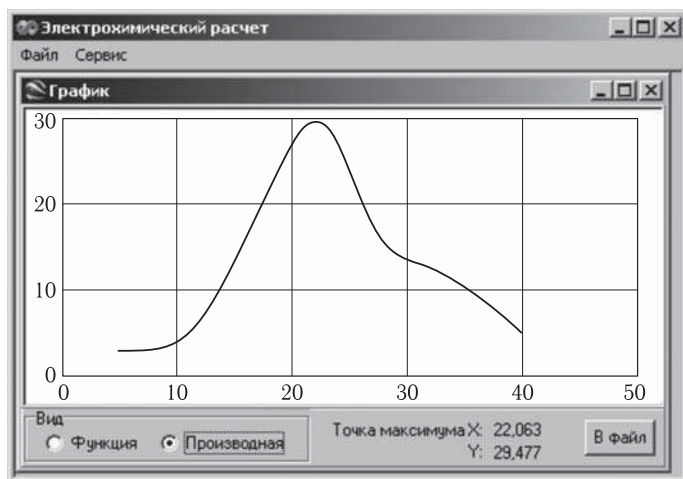


Рис. 3.26. Нахождение производной  $\left(\frac{di}{dc}\right)_{C_i=C_m}$  (значение Y) и точки максимума  $C_m$  (значение X) для сплавов кадмий–цинк

Шаг 3. Вычисление коэффициента рассеивания фазы

$$K_{Me_i} = \frac{1 - f_{Me_i}}{f_{Me_i} \frac{C_{Me_j}}{C_{Me_i}} \frac{\gamma_{Me_j}}{\gamma_{Me_i}}}, \quad i \neq j; \quad i, j = \overline{1, 2}.$$

Шаг 4. Нахождение уравнения прямой  $d: Ax + By + C = 0$ , сумма расстояний от которой до точек с координатами  $M_i(C_{\Phi_i}, K_{\Phi_i})$  минимальна:

$$\rho(M_i, d) = \frac{|AC_{Me_i} + BK_{Me_i} + C|}{\sqrt{A^2 + B^2}} \rightarrow \min.$$

Шаг 5. Определение параметров распределения  $a$  и  $b$ :

$$a = \frac{A}{B}, \quad b = \frac{C}{B}.$$

Данный алгоритм программно реализован в среде визуального программирования Delphi (рис. 3.27, табл. 3.33).

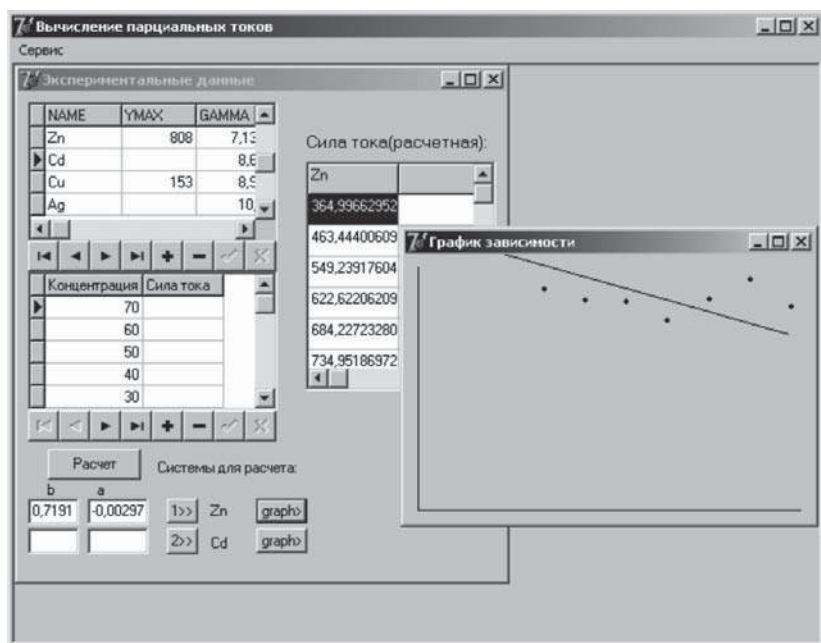


Рис. 3.27. Вычисление парциальных токов растворения Zn и параметров  $a$  и  $b$

Таблица 3.33

Экспериментальные значения концентраций  $x$  и парциальных токов  $y(x)$  для сплавов кадмий–цинк в 1 М NaClO<sub>4</sub>

$x$	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80	90
$y(x)$	5	20	60	160	300	386	485	560	637	678	720	771

На рис. 3.28 представлена также диаграмма состав–ток для процесса растворения цинка из матрицы эвтектической системы Cd–Zn,



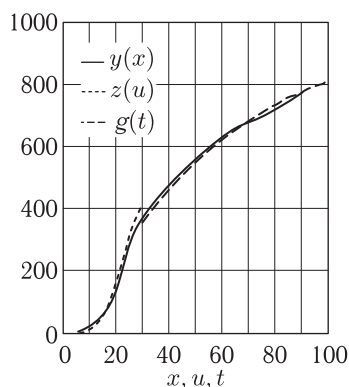


Рис. 3.28. Диаграмма состав–ток для процесса растворения электроотрицательного компонента из матрицы эвтектической системы Cd–Zn:  $Y(x)$  — экспериментальные значения;  $z(u)$  и  $g(t)$  — значения параметров вычислены с помощью алгоритма и программы

построенная по экспериментальным данным и по уравнениям:

$$z(u) = \frac{2i_m}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{u - 22,084}{\sigma} \right)^2 \right] du, \quad u = \overline{5; 30}; \quad i_m = 238;$$

$$\sigma = \frac{2i_m}{\sqrt{2\pi} \cdot 29,436}, \quad \sigma = 6,451,$$

$$g(t) = \frac{I_m}{1 + \frac{\gamma_{Me_1}}{\gamma_{Me_2}} \frac{100-t}{t} (at + b)}, \quad t = \overline{30; 100}; \quad I_m = 808;$$

$$\gamma_{Me_1} = 7,133; \quad \gamma_{Me_2} = 8,64; \quad a = -0,00297; \quad b = 0,7191.$$

### 3.3. Электрохимические процессы порошковых и композиционных материалов

Локальный электрохимический анализ порошковых и композиционных материалов, так же как и термических сплавов, целесообразно проводить в потенциодинамическом режиме, регистрируя в качестве аналитического сигнала парциальный ток растворения фазы ( $i_{\phi}$ ) или соответствующее этому процессу количество электричества [5]. При анализе порошкообразных материалов исследуемый объект помещается в матрицу таблеточного электрода (ТЭ), небольшой участок поверхности которого подвергается анодной или катодной поляризации в прижимной электролитической ячейке. Электрохимические процессы порошковых и композиционных материалов рассмотрим на примере

металлических порошков и композиционных электрохимических покрытий (КЭП).

Композиционные и порошковые материалы — это гетерогенные системы. В работах [5–8, 98] показано, что для описания процесса анодного растворения фазы из матрицы гетерогенной системы можно использовать уравнения (3.45) и (3.46), а общую электрохимическую характеристику системы дает диаграмма состав–ток. Решающее значение при этом имеют изолирующие и электрохимические свойства матрицы, из которой происходит растворение фазы. Чтобы проследить влияние указанных факторов на величину парциального тока растворения фазы, было изучено электрохимическое поведение цинка и кадмия, заключенных в объем ТЭ с инертной матрицей из смеси азобензола и графита; в объем ТЭ из смеси кадмия и цинка и термического сплава кадмий–цинк [81], а также порошковых композиций на основе серебра, свинца, меди и цинка [114]. На рис. 3.29 представлены

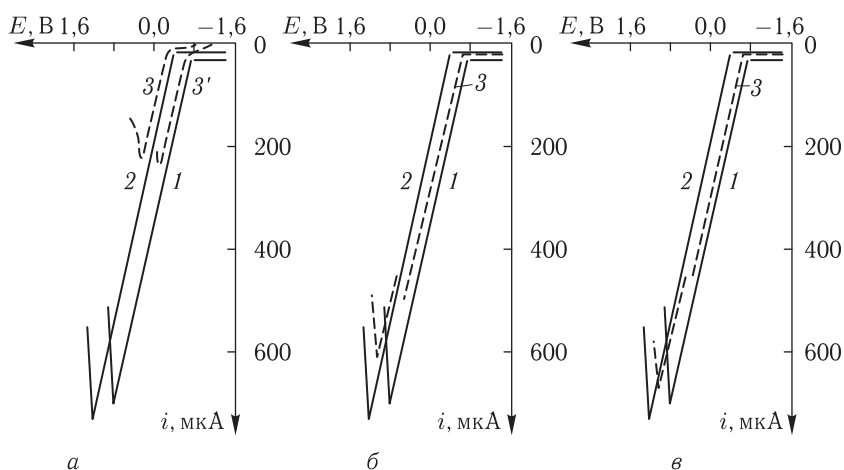


Рис. 3.29. Вольтамперные кривые анодного растворения цинка и кадмия из матрицы азобензол–графит (а), кадмия и цинка соответственно (б) и термического сплава (в) в 1 М  $\text{NaClO}_4$ : 1 — Zn; 2 — Cd; 3 — матрица (60 % масс. Cd); 3' — матрица (40 % масс. Zn)

поляризационные кривые анодного растворения цинка и кадмия, их композиции азобензол–графит–металл и термического сплава цинк–кадмий. На основании указанных поляризационных характеристик, полученных для различных соотношений компонентов, входящих в состав порошковой композиции или сплава, построены соответствующие диаграммы состав–ток (рис. 3.30). Здесь же представлены расчетные значения парциальных токов растворения исследуемых фаз, которые определялись с учетом массового соотношения и плотности компонен-

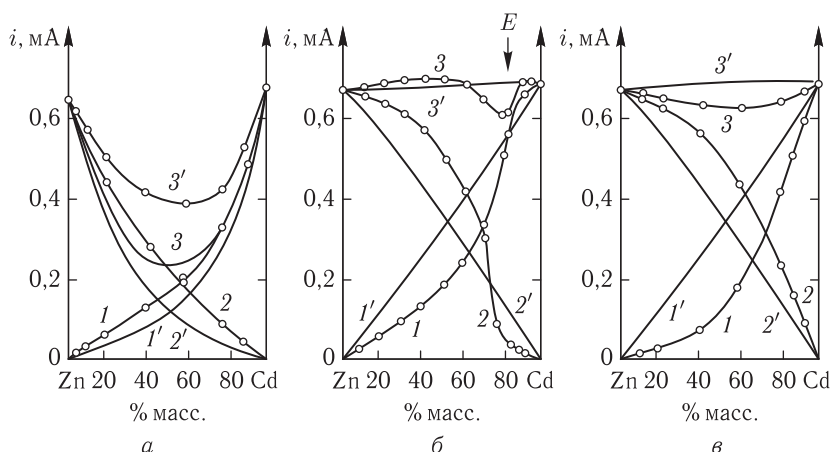


Рис. 3.30. Диаграммы состав–ток для композиции азобензол–графит–металл (а), термического сплава (б) и композиции металл–металл (в) в 1 М NaClO<sub>4</sub>:

1, 1' —  $i_{\text{Cd}}$ ; 2, 2' —  $i_{\text{Zn}}$ ; 3, 3' —  $i_{\text{Cd}} + i_{\text{Zn}}$

тов, составляющих исследуемый образец материала (уравнения (3.45) и (3.46)).

Диаграммы рис. 3.30 показывают, что изолирующие свойства матрицы оказывают решающее влияние на характер зависимости парциальных токов растворяющейся фазы от состава. Так, в случае растворения металла из инертной матрицы азобензол–графит (рис. 3.30 а) реальные парциальные токи цинка и кадмия, а также характер их изменения с составом близки к расчетным значениям, полученным из того предположения, что парциальный ток растворяющейся фазы определяется долей, которую она занимает на поверхности ТЭ. Замена инертной матрицы на металлическую приводит к существенному изменению диаграммы состав–ток (рис. 3.30 б, в). Морфология диаграммы термического сплава цинк–кадмий четко указывает на s-образный характер зависимостей парциальных токов растворения компонентов от состава (рис. 3.30 б), причем скачкообразное изменение токов происходит в области околэвтектических и эвтектических сплавов. Это связано с особенностями кристаллического строения доэвтектических, эвтектических и заэвтектических сплавов, из матрицы которых происходит растворение металла (см. разд. 3.2.2.1). Аналогичные рассуждения можно привести и для порошковых композиций на основе чистых металлов (рис. 3.30 в). Однако природа изолирующих свойств матрицы иная и определяется, в основном, дисперсностью частиц металлических фаз, входящих в состав композиции. Различие в дисперсности исходных порошков цинка и кадмия обуславливает значительные изолирующие свойства матрицы цинка по отношению к растворяющимся

кристаллам кадмия, т. е. оказывает действие, аналогичное эвтектическим структурным образованиям в термическом сплаве цинк–кадмий. В результате во всем интервале составов реальные парциальные токи кадмия меньше их аддитивных значений (рис. 3.30 *в*, кривая 1). В то же время, за счет грубой дисперсности частиц кадмия изолирующие свойства последнего по отношению к кристаллам растворяющегося цинка невелики, поэтому реальные парциальные токи цинка существенно больше их аддитивных значений (рис. 3.30 *в*, кривая 2).

Для выявления возможностей метода ЛЭА в исследовании фазового состава металлических порошков были изготовлены модельные композиции на основе цинка, меди и хрома [80]. На рис. 3.31 представлены

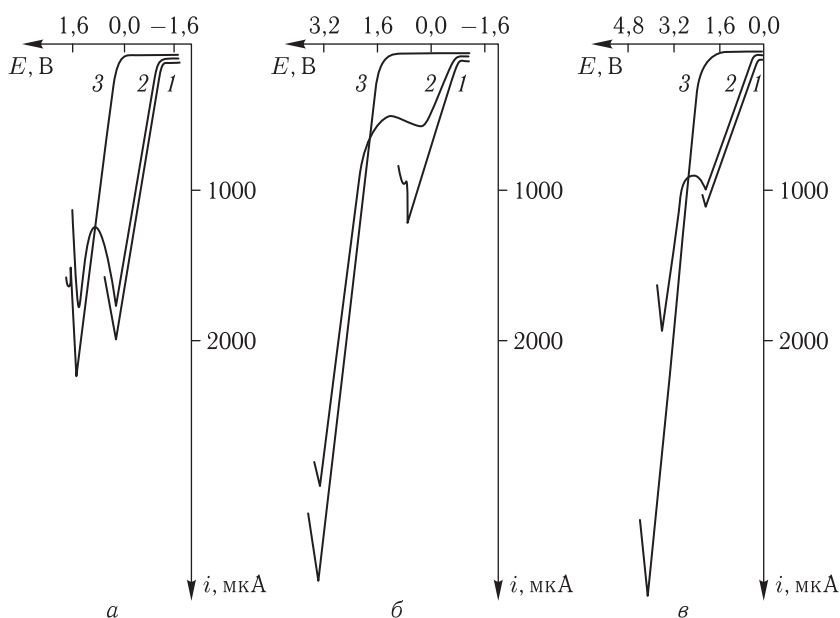


Рис. 3.31. Вольтамперные кривые анодного растворения в 1 М  $\text{NaClO}_4$ ; для *а*: 1 — Zn; 2 — Zn–Cu (60 % масс. Zn); 3 — Cu; для *б*: 1 — Zn; 2 — Zn–Cr (20 % масс. Zn); 3 — Cr; для *в*: 1 — Cu; 2 — Cu–Cr (40 % масс. Cu); 3 — Cr

вольтамперные кривые анодного растворения ТЭ, составленных из чистых металлов (цинка, меди и хрома) и их смесей на фоне 1 М  $\text{NaClO}_4$ . Существенно отличные друг от друга физические и электрохимические свойства компонентов исследуемых композиций, как это видно из поляризационных кривых рис. 3.31, позволили исследовать процесс анодного растворения металлических порошков во всем многообразии его проявлений. Так, система цинк–медь и цинк–хром образованы двумя металлами, один из которых электроотрицательный, другой — элек-

троположительный, отличающиеся, однако, тем, что в первом случае предельные токи растворения металлов (цинка и меди) соизмеримы, а во втором случае существенно отличны. В результате, в системе цинк–хром растворение второго компонента композиции происходит при потенциалах, когда электроотрицательный компонент находится в пассивном состоянии. Система медь–хром образована двумя электроположительными металлами с несоизмеримыми анодными токами, поэтому растворение хрома в данной системе также происходит из пассивной матрицы более электроотрицательного компонента (меди). На основании указанных поляризационных характеристик, полученных для различных соотношений компонентов, входящих в состав порошковой композиции, построены соответствующие диаграммы состав–ток (рис. 3.32). Представленные диаграммы являются совокупно-

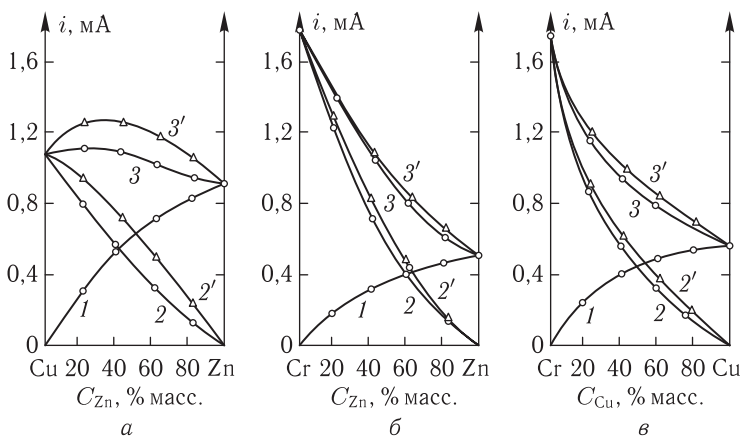


Рис. 3.32. Диаграммы состав–ток анодного растворения порошковых композиций цинк–медь (а), цинк–хром (б) и медь–хром (в) в 1 М  $\text{NaClO}_4$ : 1 —  $i_{\text{Zn}}$ ,  $i_{\text{Cu}}$ ; 2, 2' —  $i_{\text{Cu}}$ ,  $i_{\text{Cr}}$ ; 3, 3' —  $i_{\text{Zn}} + i_{\text{Cu}}$ ,  $i_{\text{Zn}} + i_{\text{Cr}}$ ,  $i_{\text{Cu}} + i_{\text{Cr}}$

стью пересекающихся кривых зависимостей парциальных токов компонентов от состава и кривой суммарного тока растворения системы [80].

Сравнение экспериментальных парциальных токов металлов, составляющих изученные порошковые композиции, с их теоретическими значениями, рассчитанными исходя из массового соотношения и плотности компонентов, показывает весьма существенное расхождение теории и опыта. Обращает на себя внимание тот факт, что для всех трех композиций парциальный ток более электроотрицательного компонента изменяется с составом по параболической зависимости. Очевидно, это является общей закономерностью процесса растворения металла из матрицы порошковой композиции, обусловленной отсутствием каких-либо физико-химических связей между отдельными частицами, кроме

эффекта механического сцепления, определяемого прессуемостью того или иного металлического порошка. В результате слабых межкуристаллитных связей в указанных порошковых композициях реальные парциальные токи компонентов больше их аддитивных значений. Более сложным представляется процесс растворения электроположительного компонента порошковой композиции. Здесь приходится кроме чисто механических свойств композиции и электрохимических свойств растворяющейся фазы учитывать предысторию электрохимического процесса, так как растворение электроположительного компонента происходит в условиях, когда поверхность таблеточного электрода, вследствие растворения электроотрицательного компонента, обогащена более благородной составляющей. Кроме того, процесс растворения может протекать в условиях, когда электроотрицательный металл находится в пассивном состоянии, как это имеет место для систем цинк–хром и медь–хром.

В работах [129–131] показано, что вклад каждого из компонентов металлической системы в суммарную поляризационную характеристику может быть надежно оценен при условии, что известна доля поверхности ( $f_{Me}$ ), которую он занимает в сплаве. Так как на практике имеет место существенное расхождение экспериментальных парциальных токов растворения металла из матрицы ТЭ и теоретических, рассчитанных по уравнению (3.45), в выражение (3.46) был введен поправочный коэффициент, учитывающий особенности распределения фаз в матрице порошковой композиции А–В [80]:

$$f_A = \frac{1}{1 + \frac{C_B}{C_A} \frac{\gamma_A}{\gamma_B} K_A}, \quad (3.61)$$

$$f_B = \frac{1}{1 + \frac{C_A}{C_B} \frac{\gamma_B}{\gamma_A} K_B}, \quad (3.62)$$

где  $K_A$  и  $K_B$  — коэффициент распределения растворяющихся фаз по поверхности порошковой композиции ТЭ.

Показано, что  $K_i$  линейно меняется с составом порошковой композиции (рис. 3.33). Полученная зависимость может быть представлена следующим уравнением:

$$K_i = aC_i + b, \quad (3.63)$$

где  $a$  и  $b$  — параметры распределения фаз по поверхности ТЭ, которые находятся экспериментальным путем, исходя из данных рис. 3.33 (табл. 3.34).

Аналогичные результаты получены для порошковых композиций на основе серебра, свинца, меди и цинка [114]. Анодная поляризация ТЭ также сопровождается проявлением на вольтамперных кривых двух

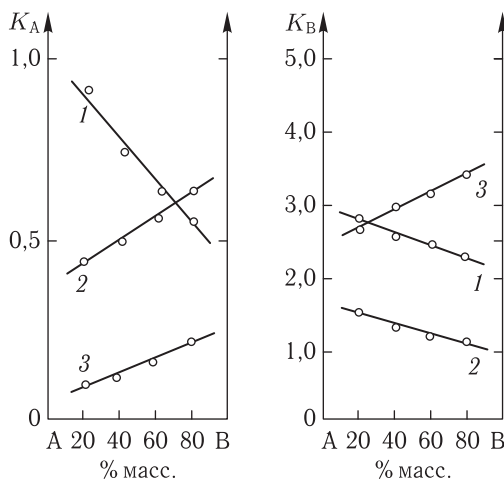


Рис. 3.33. Зависимость коэффициентов  $K_A$  и  $K_B$  от состава порошковой композиции  $A-B$ : 1 — цинк-хром; 2 — цинк-медь; 3 — медь-хром

Таблица 3.34

Значения параметров распределения  $a$  и  $b$  для порошковых композиций на основе цинка, меди, свинца, хрома и серебра

Порошковая композиция		Фоновый электролит	Параметр	
			$a \cdot 10^2$	$b$
Zn-Cu	Zn	1 M NaClO <sub>4</sub>	$-0,32 \pm 0,01$	$0,70 \pm 0,01$
	Cu		$-0,68 \pm 0,01$	$1,65 \pm 0,01$
Zn-Cr	Zn	1 M NaClO <sub>4</sub>	$0,60 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,01$
	Cr		$-0,73 \pm 0,01$	$2,89 \pm 0,01$
Cu-Cr	Cu	1 M NaClO <sub>4</sub>	$-0,20 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,01$
	Cr		$1,25 \pm 0,01$	$2,45 \pm 0,01$
Pb-Ag	Pb	1 M NaClO <sub>4</sub>	$-0,52 \pm 0,01$	$0,53 \pm 0,01$
	Ag		$-0,53 \pm 0,01$	$2,21 \pm 0,01$
Cu-Ag	Cu	2 M NH <sub>4</sub> F	$-0,36 \pm 0,01$	$0,37 \pm 0,01$
	Ag		$-5,10 \pm 0,10$	$10,60 \pm 0,10$
Zn-Ag	Zn	1 M NaClO <sub>4</sub>	$-0,40 \pm 0,01$	$1,21 \pm 0,01$
	Ag		$-0,54 \pm 0,01$	$1,39 \pm 0,01$

четких максимумов тока, соответствующих по потенциалам растворения чистым компонентам. Парциальный ток растворения металлов из матрицы ТЭ закономерно меняется с составом (рис. 3.34) и подчиня-

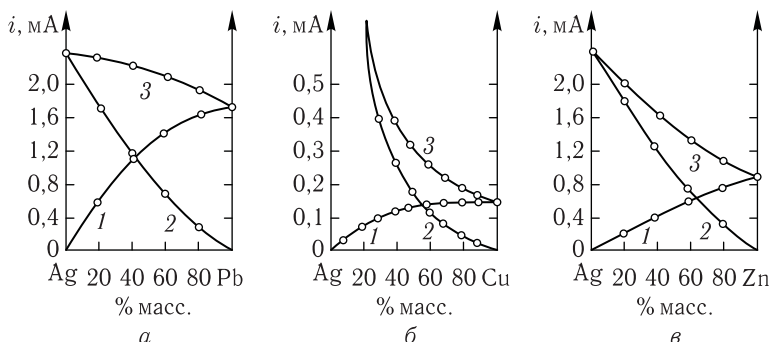


Рис. 3.34. Диаграммы состав–ток порошковых композиций свинец–серебро (а), медь–серебро (б), цинк–серебро (в) в 1 М  $\text{NaClO}_4$ , 2 М  $\text{NH}_4\text{F}$  и 1 М  $\text{NaClO}_4$  соответственно: 1 –  $i_{\text{Pb}}$ ,  $i_{\text{Cu}}$ ,  $i_{\text{Zn}}$ ; 2 –  $i_{\text{Ag}}$ ; 3 –  $i_{\text{Pb}} + i_{\text{Ag}}$ ,  $i_{\text{Cu}} + i_{\text{Ag}}$ ,  $i_{\text{Zn}} + i_{\text{Ag}}$

ется зависимости, выведенной для порошковых композиций на основе цинка, меди и хрома.

В общем случае

$$f_{\Phi_i} = \frac{1}{1 + \frac{C_j}{C_i} \frac{\gamma_i}{\gamma_j} (aC_i + b)} \quad (3.64)$$

Объединяя (3.45) и (3.64), можно получить зависимость парциального тока растворения фазы ( $i_{\Phi_i}$ ) от содержания фазы в порошковой композиции:

$$i_{\Phi_i} = \frac{I_{\Phi_i}^{\max}}{1 + \frac{C_j}{C_i} \frac{\gamma_i}{\gamma_j} (aC_i + b)}, \quad (3.65)$$

где  $I_{\Phi_i}^{\max}$  — максимальный ток растворения чистой фазы, который можно теоретически рассчитать по уравнению, представленному в табл. 3.4.

Тогда окончательно имеем

$$i_{\Phi_i} = \frac{\left(\frac{Dv}{\pi R_0}\right)^{1/3} (4nFSC_{\text{H}})^{2/3}}{1 + \frac{C_j}{C_i} \frac{\gamma_i}{\gamma_j} (aC_i + b)} \quad (3.66)$$

В табл. 3.35 и 3.36 приведены экспериментальные и расчетные значения парциальных токов компонентов порошковых композиций, которые имеют хорошую сходимость.

Процесс анодного растворения композиционного электрохимического покрытия (КЭП), состоящего из металлической фазы А и неметаллической электрохимически инактивной фазы В можно представить



Таблица 3.35

Экспериментальные ( $i_s$ ) и расчетные ( $i_r$ ) значения парциальных токов растворения металлов из матрицы ТЭ для порошковых композиций на основе цинка, меди и хрома

Порошковая композиция		Содержание металла, % масс.			
		20	40	60	80
Zn-Cu	$i_s^{\text{Zn}}$	300	540	710	830
	$i_s^{\text{Cu}}$	125	305	540	800
	$i_r^{\text{Zn}}$	298	540	710	829
	$i_r^{\text{Cu}}$	125	300	529	801
Zn-Cr	$i_s^{\text{Zn}}$	333	556	722	876
	$i_s^{\text{Cr}}$	296	741	1352	2259
	$i_r^{\text{Zn}}$	337	538	705	876
	$i_r^{\text{Cr}}$	296	725	1349	2260
Cu-Cr	$i_s^{\text{Cu}}$	450	724	861	917
	$i_s^{\text{Cr}}$	315	667	1130	1796
	$i_r^{\text{Cu}}$	440	697	840	914
	$i_r^{\text{Cr}}$	314	668	1121	1796

следующим образом [173]. Так как фаза В не участвует в электрохимическом процессе, заменим объем ( $V_B$ ), занимаемый этой фазой в покрытии пустотой. Тогда масса ( $m_A$ ) растворяющегося металла будет распространена как бы на весь объем ( $V$ ) растворяющегося участка КЭП, а плотность покрытия по отношению к растворяющемуся металлу можно определить соотношением

$$\gamma = \frac{m_A}{V} = \frac{m_A}{Sh}, \quad (3.67)$$

где  $S$  — площадь растворяющегося участка покрытия;  $h$  — толщина КЭП.

Так как

$$V = V_A + V_B = \frac{m_A}{\gamma_A} + \frac{m_B}{\gamma_B}, \quad (3.68)$$

окончательно для плотности КЭП относительно растворяющегося компонента А имеем:

$$\gamma = \frac{C_A}{\frac{C_A}{\gamma_A} + \frac{C_B}{\gamma_B}}, \quad (3.69)$$

где  $C_A$  и  $C_B$  — содержание компонентов А и В в КЭП, % масс.

Таблица 3.36

Экспериментальные ( $i_э$ ) и расчетные ( $i_т$ ) значения парциальных токов растворения металлов из матрицы ТЭ для порошковых композиций на основе цинка, меди, свинца и серебра

Порошковая композиция		Содержание металла, % масс.			
		20	40	60	80
Pb–Ag	$i_э^{Pb}$	583	1092	1438	1616
	$i_э^{Ag}$	276	640	1115	1708
	$i_т^{Pb}$	587	1096	1441	1617
	$i_т^{Ag}$	275	640	1115	1710
Cu–Ag	$i_э^{Cu}$	76	119	141	150
	$i_э^{Ag}$	42	119	276	652
	$i_т^{Cu}$	76	119	146	150
	$i_т^{Ag}$	41	118	276	652
Zn–Ag	$i_э^{Zn}$	210	415	595	744
	$i_э^{Ag}$	284	679	1185	1785
	$i_т^{Zn}$	210	414	595	744
	$i_т^{Ag}$	283	674	1182	1788

Согласно закону Фарадея, масса компонента А, которая перешла в раствор в результате электрохимического процесса,

$$m_A = \frac{AQ}{nF}. \quad (3.70)$$

Объединяя уравнения (3.67), (3.69) и (3.70), можно получить соотношение для количества электричества ( $Q$ ), пошедшего на растворение КЭП:

$$Q = \frac{nFSh}{A} \frac{1}{\frac{1}{\gamma_A} + \frac{C_B}{C_A} \frac{1}{\gamma_B}}. \quad (3.71)$$

Из соотношения (3.71) видно, что при  $C_B \rightarrow 0$   $Q \rightarrow nFS\gamma h/A$ , как у обычного монометаллического покрытия (см. разд. 3.1.2). В случае КЭП прямо пропорциональная зависимость сохраняется при условии постоянства концентрации второй фазы в покрытии. Выведенное уравнение было использовано для разработки методик ЛЭА композиционных покрытий.

## Глава 4

# ФАЗОВЫЙ И ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ СПЛАВОВ, Порошковых и композиционных Материалов

Результаты теоретических и экспериментальных исследований электрохимических свойств сплавов, порошковых и композиционных материалов в условиях локального электрохимического анализа, представленные в гл. 3 позволили разработать различные способы ЛЭА указанных материалов. В табл. 4.1 представлены градуировочные характеристики, соответствующие им аналитические выражения и аналитические сигналы (АС) для определения содержания компонентов в твердофазных объектах.

Таким образом, в качестве аналитического сигнала в ЛЭА сплавов, порошковых и композиционных материалов могут быть использованы парциальные токи анодного растворения фаз из анализируемой матрицы ( $i_{\text{ф}_i}$ ), суммарный ток растворения гомогенной системы ( $I_{\text{спл}}$ ) или количество электричества ( $Q_{\text{м}}$ ). Определение проводят по градуировочному графику [5] или используют безэталонные способы ЛЭА [5, 174].

### 4.1. Термические сплавы

**4.1.1. Гетерогенные сплавы.** На вольтамперных кривых растворения гетерогенных сплавов проявляются несколько максимумов анодного тока, соответствующих числу фаз металлической системы, находящихся в стабильном или метастабильном равновесии друг с другом. Соответственно, на диаграмме состав–ток гетерогенной системы наблюдаются пересекающиеся кривые парциальных токов растворения фаз и кривая суммарного тока растворения сплава (см. гл. 3). В результате аналитической характеристикой образца сплава может служить не только парциальный ток растворения фазы из матрицы сплава, но и суммарный ток растворения. Однако, максимальный ток растворения сплава рассчитывается как сумма величин парциальных токов, поэтому использовать его для определения состава сплава нецелесообразно, так как дисперсия расчета суммы равна сумме дисперсий определения слагаемых.

Таблица 4.1

Градуировочные характеристики, уравнения для расчета концентрации и аналитические сигналы при ЛЭА сплавов, порошковых и композиционных материалов

Градуировочная характеристика	Уравнение для расчета концентрации	АС
Гетерогенные сплавы и порошковые материалы		
$i_{\phi_1} = \frac{I_{\phi_1}^{\max}}{1 + \frac{C_{\phi_2}}{C_{\phi_1}} \frac{\gamma_{\phi_1}}{\gamma_{\phi_2}} (aC_{\phi_1} + b)}$	$C_{\phi_1} = \frac{100a - b + \frac{\gamma_{\phi_2}}{\gamma_{\phi_1}} \left(1 - \frac{I_{\phi_1}^{\max}}{i_{\phi_1}}\right)}{2a} + \frac{\left\{ \left[100a - b + \frac{\gamma_{\phi_2}}{\gamma_{\phi_1}} \left(1 - \frac{I_{\phi_1}^{\max}}{i_{\phi_1}}\right)\right]^2 + 400ab \right\}^{1/2}}{2a}$	$i_{\phi_i}$
$i_{\phi_1} = \frac{I_{\phi_1}^{\max}}{1 + \frac{C_{\phi_2}}{C_{\phi_1}} \frac{\gamma_{\phi_1}}{\gamma_{\phi_2}} K}$	$C_{\phi_i} = \frac{100}{1 + \frac{1}{K} \frac{\gamma_{\phi_2}}{\gamma_{\phi_1}} \left(\frac{I_{\phi_1}^{\max}}{i_{\phi_1}} - 1\right)}$	$i_{\phi_i}$
Гомогенные сплавы		
$I_{\text{спл}} = i_A + i_B = I_A^{\max} N_A + I_B^{\max} N_B$	$C_A = \frac{100}{1 + \frac{M_B}{M_A} \left(\frac{I_A^{\max}}{I_{\text{спл}}} - \frac{I_B^{\max}}{I_{\text{спл}}} - 1\right)}$	$I_{\text{спл}}$
$I_{\text{спл}} = I_{\phi_1}^{\max} N_{\phi_1} f_{\phi_1} + I_{\phi_2}^{\max} (1 - N_{\phi_1} f_{\phi_1})$	$C_B = \frac{C_B^{r_2} - C_B^{r_1}}{1 + \frac{M_{\phi_1}}{M_{\phi_2}} \left(\frac{1}{1 - \frac{I_{\text{спл}} - I_{\phi_2}^{\max}}{I_{\phi_1}^{\max} - I_{\phi_2}^{\max}} \frac{1}{f_{\phi_1}}} - 1\right)} + C_B^{r_1}$	$I_{\text{спл}}$
Композиционные материалы		
$Q = \frac{nFS h}{A} \frac{1}{\frac{1}{\gamma_A} + \frac{C_B}{C_A} \frac{1}{\gamma_B}}$	$\frac{C_B}{100 - C_B} = \frac{nFS \gamma_B h}{AQ} - \frac{\gamma_B}{\gamma_A}$	$Q_m$

Системы сплавов Cd-Sn, Cd-Pb, Cd-Zn, Cu-Ag [5, 101, 103, 112, 114, 175] относятся к эвтектическим сплавам с нормальным типом кристаллической структуры эвтектики. Градуировочные кривые  $i_{\text{Me}} = f(C_{\text{Me}})$  описываются уравнением (3.41) с различными параметрами распределения  $a$  и  $b$  компонентов для доэвтектических и заэвтектических сплавов (см. гл. 3). Локальный электрохимический анализ гетерогенных сплавов осуществляют по градуировочной кривой диаграммы состав-ток исследуемой металлической системы, используя в качестве аналитического сигнала величину парциального тока растворения металла из матрицы сплава [5, 101, 103, 112, 114] или используют безэта-

лонный способ [175]. В последнем случае расчет содержания металла в сплаве производят по уравнениям, представленным в табл. 4.1.

*Сплавы Cd–Bi, Sn–Bi* [5, 104, 108, 175] относятся также к эвтектическим системам с нормальным типом кристаллической структуры эвтектики, но с повышенной межкристаллитной хрупкостью (см. гл. 3). В результате свойства таких сплавов ближе к порошковым композициям, а градуировочные кривые  $i_{Me} = f(C_{Me})$  описываются уравнением (3.41), причем с одинаковыми параметрами распределения  $a$  и  $b$  как для доэвтектических, так и для заэвтектических сплавов. Определение состава сплавов проводят по градуировочному графику  $i_{Me} = f(C_{Me})$  [5, 104, 108] или используют безэталлонный способ расчета [175].

*Системы сплавов Pb–Sb, Pb–Ag* [5, 109, 114, 175] относятся к сплавам с аномальной и разъединенной эвтектикой. Градуировочные характеристики  $i_{Me} = f(C_{Me})$  описываются уравнением (3.41) с постоянными коэффициентами распределения  $a$  и  $b$  во всем интервале составов. Контроль состава производят по градуировочному графику [5, 109, 114] или безэталлонным способом [175].

*Сплавы In–Cd, Sn–Zn* [5, 106, 126, 175] — эвтектические системы нормального строения с ограниченной взаимной растворимостью компонентов друг в друге. Появление взаимной растворимости компонентов усложняет диаграмму состав–ток (см. гл. 3), которая используется в качестве своеобразного градуировочного графика при определении состава сплава. Например, сплавы Sn–Zn имеют фазовую область ограниченных твердых растворов  $\alpha$  и фазовую область  $(\alpha + Zn)$ . В двухфазной гетерогенной области  $(\alpha + Cd)$  и  $(\alpha + Zn)$  градуировочная характеристика  $i_{\phi_i} = f(C_{\phi_i})$  подчиняется уравнению (3.52), поэтому возможен безэталлонный вариант ЛЭА указанных сплавов [175].

*Сплавы In–Sb* [5, 110, 175]. Анодная поляризация In и Sb в 1 М NaClO<sub>4</sub> сопровождается образованием на вольтамперной кривой четких максимумов при достаточно отличающихся потенциалах. В случае поляризации сплавов In–Sb на вольтамперных кривых проявляется максимум при потенциалах, несколько отрицательнее потенциалов растворения металлической сурьмы. С увеличением содержания сурьмы в сплаве этот максимум сначала увеличивается одновременно с уменьшением максимума индия, а затем уменьшается одновременно с увеличением максимума сурьмы (см. гл. 3). В результате диаграмма состав–ток сплавов In–Sb имеет одну замечательную точку, образованную пересечением ветвей парциальных токов при содержании сурьмы 51,48 % масс. На вольтамперной кривой растворения этого сплава проявляется один максимум, т. е. сплав ведет себя как индивидуальное химическое вещество, которое обладает отличными от исходных металлов электрохимическими свойствами. По положению замечательной точки на диаграмме состав–ток данное вещество является интерметалличе-

ским соединением InSb. Очевидно, что для сплавов In–Sb диаграмма состав–ток может быть представлена как совокупность двух эвтектических систем сплавов на основе In–InSb и InSb–Sb. Градуировочные характеристики  $i_{\Phi_i} = f(C_{\Phi_i})$  в указанных фазовых областях подчиняются уравнению (3.54). Анализ сплавов можно проводить как с помощью градуировочных кривых  $i_{\Phi_i} = f(C_{\Phi_i})$  [5, 110], так и безэталонным способом [175].

*Металлическая система* Cu–Sn [5, 111, 113, 175, 176] имеет еще более сложный фазовый состав. По мере увеличения содержания олова в сплавах Cu–Sn могут находиться в равновесии фазы Cu– $\epsilon$ ,  $\epsilon$ – $\eta$  и  $\eta$ –Sn. Соответственно, на вольтамперных кривых анодного растворения сплавов будут регистрироваться максимумы анодного тока: меди и ИМС  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  в интервале от 100,00 до 61,63 % масс. Cu; ИМС  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  и ИМС  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  в интервале от 61,63 до 39,11 % масс. Cu; ИМС  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  и олова в интервале от 39,11 до 0,00 % масс. Cu. Величина парциальных токов сосуществующих фаз подчиняется уравнению (3.54) и может быть использована для фазового и элементного анализа сплавов Cu–Sn.

*Сплавы* Cu–Sn–Sb [12]. Объектами анализа были сплавы, полученные в процессе изготовления баббита Б-83 ГОСТ 1320–74. Был предложен метод локальной инверсионной импульсной хронопотенциометрии (см. разд. 1.2). Метод позволяет определять массовую долю олова с абсолютной погрешностью не более 0,6 %, сурьмы — 1,2 %, меди — 1,36 %.

Очевидно, что фазовый анализ простых эвтектических систем сплавов является одновременно их элементным анализом. В случае сплавов с интерметаллическими соединениями или еще более сложных систем эти понятия не совпадают. Полученные значения фазового состава таких сплавов легко пересчитать в элементный состав по правилу «рычага», с учетом диаграммы состояния данной металлической системы [5]. В безэталонном способе ЛЭА в расчетные уравнения необходимо вводить ширину фазовой области  $\Delta C_i$  и концентрацию одной из ее границ (табл. 4.1).

Оптимальные условия ЛЭА термических гетерогенных сплавов представлены в табл. П.2 Приложения.

**4.1.2. Гомогенные сплавы.** Поляризация поверхности гомогенного сплава в прижимной ячейке, заполненной фоновым электролитом, приводит к появлению на вольтамперной кривой одного максимума анодного тока ( $I_{\text{спл}}$ ), который и является аналитическим сигналом для определения состава сплава методом локального электрохимического анализа [5]. Анализ осуществляют по градуировочной кривой  $I_{\text{спл}} = f(C_{\Phi_i})$ , которая описывается уравнением (3.33) или безэталонным способом ЛЭА [174] по уравнениям, представленным в табл. 4.1.

*Сплавы* Au–Ag, Cu–Ni [5, 97, 99, 174, 175]. Данные металлы образуют непрерывные ряды твердых  $\alpha$ -растворов. Для определения элементного состава гомогенного сплава достаточно снять вольтамперограмму сплава и чистых компонентов. Однако, как было показано в разд. 3.2.1, для системы сплавов Cu–Ni уравнение (3.33) соблюдается в ограниченном интервале составов, от 0 до  $\sim 40\%$  масс. Ni. Сплавы с большим содержанием никеля склонны к селективному растворению никеля из матрицы сплава. Поэтому в интервале составов от  $\sim 60$  до  $100\%$  масс. Ni процесс растворения сплавов Cu–Ni подчиняется уравнению (3.37), а их анализ аналогичен анализу гетерогенных сплавов [175], табл. 4.1.

*Сплавы* In–Pb [5, 97, 99, 174]. Это сложная многофазная система, состоящая из ограниченных твердых растворов на основе чистых компонентов, промежуточной фазы с широкой областью гомогенности и гетерогенной фазовой области. Для идеальных ограниченных твердых растворов (фазовая область (In) в сплавах In–Pb) для градуировочной кривой  $I_{\text{спл}} = f(C_{\text{ф}_i})$  предложено уравнение следующего вида [174]:

$$I_{\text{спл}} = I_{\text{ф}_1}^{\text{max}} N_{\text{ф}_1} + I_{\text{ф}_2}^{\text{max}} N_{\text{ф}_2}, \quad (4.1)$$

где  $I_{\text{ф}_i}^{\text{max}}$  — максимальный ток анодного растворения фазы на границе с областью гомогенности, мкА;  $N_{\text{ф}_i}$  — молярная доля фаз в сплаве, которая рассчитывается исходя из предположения о том, что компонентами данной фазовой области ограниченных твердых растворов являются фазы, расположенные на ее границах (для фазовой области (In) фазами являются чистый In и твердый раствор (In), соответствующий  $20\%$  масс. Pb), а вся фазовая область соответствует  $100\%$ .

После соответствующих преобразований выражения (4.1) можно получить расчетное уравнение для определения элементного состава гомогенного сплава в данной фазовой области:

$$C_{\text{Pb}} = \frac{C_{\text{Pb}}^{\text{r}_2} - C_{\text{Pb}}^{\text{r}_1}}{1 + \frac{M_{\text{In}}}{M_{(\text{In})}} \left( \frac{I_{(\text{In})}^{\text{max}} - I_{\text{In}}^{\text{max}}}{I_{\text{спл}} - I_{\text{In}}^{\text{max}}} - 1 \right)} + C_{\text{Pb}}^{\text{r}_1}, \quad (4.2)$$

где  $C_{\text{Pb}}$  — содержание свинца в сплаве, % масс.;  $C_{\text{Pb}}^{\text{r}_1}$  и  $C_{\text{Pb}}^{\text{r}_2}$  — содержание свинца в сплаве, соответствующее границам фазовой области (для фазовой области (In) в сплавах In–Pb  $C_{\text{Pb}}^{\text{r}_1} = 0,0\%$  масс. Pb,  $C_{\text{Pb}}^{\text{r}_2} = 20,0\%$  масс. Pb);  $M_{\text{In}}$  и  $M_{(\text{In})}$  — молекулярные массы фаз, находящихся на границе фазовых областей (для фазовой области (In) в сплавах In–Pb  $M_{\text{In}} = 114,82$  г/моль;  $M_{(\text{In})} = 126,06$  г/моль). Для определения элементного состава сплава достаточно снять поляризационные кривые сплава и фаз на границе с областью гомогенности.

Для твердых растворов с отклонениями от идеальности в уравнение (4.1) вводят коэффициент активности фазы  $f_{\text{ф}_i}$ , табл. 4.1. Так, для

промежуточной фазы  $\alpha'$  в сплавах In–Pb для градуировочной кривой  $I_{\text{спл}} = f(C_{\text{Pb}})$  используется уравнение (3.55). Тогда расчетное уравнение для определения элементного состава сплавов In–Pb в фазовой области  $\alpha'$  выглядит следующим образом:

$$C_{\text{Pb}} = \frac{C_{\text{Pb}}^{\text{r}_2} - C_{\text{Pb}}^{\text{r}_1}}{1 + \frac{M_{\text{Pb}_1}}{M_{\text{Pb}_2}} \left( \left[ 1 - \frac{I_{\text{спл}} - I_{\text{Pb}_2}^{\text{max}}}{I_{\text{Pb}_1}^{\text{max}} - I_{\text{Pb}_2}^{\text{max}}} \frac{1}{f_{\text{Pb}_1}} \right]^{-1} - 1 \right)} + C_{\text{Pb}}^{\text{r}_1}, \quad (4.3)$$

где  $C_{\text{Pb}}^{\text{r}_2}$  и  $C_{\text{Pb}}^{\text{r}_1}$  — границы области гомогенности промежуточной  $\alpha'$ -фазы (равны соответственно 41,24 и 21,5 % масс. Pb);  $M_{\text{Pb}_1}$  и  $M_{\text{Pb}_2}$  — молекулярная масса фаз на границах с областью гомогенности (127 и 140,69 г/моль соответственно).

Для ограниченных твердых растворов (Pb) в системе сплавов In–Pb для градуировочной кривой  $I_{\text{спл}} = f(C_{\text{Pb}})$  используется уравнение (3.57). Тогда расчетное уравнение для определения элементного состава сплавов In–Pb в этой фазовой области будет иметь вид

$$C_{\text{Pb}} = \frac{C_{\text{Pb}}^{\text{r}_2} - C_{\text{Pb}}^{\text{r}_1}}{1 + \frac{M_{(\text{Pb})}}{M_{\text{Pb}}} \left( \left[ 1 - \sqrt{\frac{I_{\text{спл}} - I_{\text{Pb}}^{\text{max}}}{I_{(\text{Pb})}^{\text{max}} - I_{\text{Pb}}^{\text{max}}}} \right]^{-1} - 1 \right)} + C_{\text{Pb}}^{\text{r}_1}, \quad (4.4)$$

где  $C_{\text{Pb}}^{\text{r}_2} = 100$  % масс. Pb; и  $C_{\text{Pb}}^{\text{r}_1} = 52$  % масс. Pb;  $M_{(\text{Pb})} = 149,48$  г/моль;  $M_{\text{Pb}} = 207,2$  г/моль.

Для гетерогенной фазовой области  $\alpha' + (\text{Pb})$  анализ сплавов In–Pb производят аналогично гетерогенным сплавам (см. разд. 4.1).

*Система сплавов In–Sn* [16, 116] имеет еще более сложный вид, чем сплавы индий–свинец. Система состоит из ограниченных растворов на основе чистых компонентов, двух промежуточных бертоллидных фаз с широкой областью гомогенности и трех гетерогенных фазовых областей, рис. 7.14*в*, гл. 7. При этом имеет место селективное растворение  $\beta$ -фазы, что делает невозможным обычный способ ЛЭА указанной системы сплавов. В работе [16] предложен гибридный способ ЛЭА + ИВ сплавов индий–олово. На рис. 4.1 представлены типичные поляризационные кривые сплавов In–Sn в различных фазовых областях.

В третьей стадии ЛЭА + ИВ на поляризационной кривой проявляются четкие максимумы In и Sn, используя которые можно рассчитать элементный состав сплавов (уравнения (1.2) или (1.3)).

*Сплавы золота, драгоценные металлы и ювелирные изделия* [11, 12, 177, 178]. Предложены методики локальной потенциометрии для идентификации монет, драгоценных металлов и сплавов, не имеющих госклейма, ювелирных изделий имеющих госклеймо. Оценка достоверности результатов базируется на характеристиках конкретного типа электрохимического зонда и широкой номенклатуре ювелирных



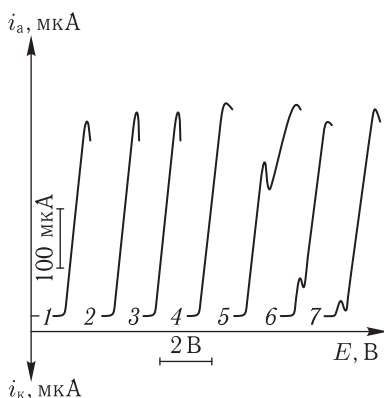


Рис. 4.1. Вольтамперограммы термических сплавов индий–олово в 0,25 М HCl: 1 — In; 2 — Sn; 3 — 5 % Sn; 4 — 18,5 % Sn; 5 — 56 % Sn; 6 — 78 % Sn; 7 — 94 % Sn

сплавов известного состава [11]. Предложен микропроцессорный модуль для локальной инверсионной импульсной хронопотенциометрии, который использован для неразрушающего контроля состава золотых сплавов [12, 177, 178].

*Цветные, черные металлы и сплавы* [11]. Используя детектор «ДеМон» разработаны методики идентификации цветных и черных металлов, а также их сплавов. Установлено, что метод локальной потенциометрии позволяет достаточно легко отличить между собой стандартные образцы чистых металлов, бронз, сталей и сплавов алюминия. Метод позволяет отличать классы бронз и латуней друг от друга, однако внутри класса выявить ту или иную марку сплава сложно. Электрохимический детектор позволяет достоверно определить марку алюминиевого сплава, так как доверительные интервалы потенциалов этих сплавов не перекрываются и существенно отличаются друг от друга. Электрохимический детектор не позволяет точно установить марку стали, но позволяет отличить легированную сталь от нелегированной.

Метод может найти применение на пунктах таможенного контроля, при проведении инвентаризационных работ в складских помещениях.

Оптимальные условия ЛЭА термических гомогенных сплавов представлены в табл. П.2 Приложения.

**4.1.3. Выбор электролита.** Особое значение при разработке методик элементного и фазового анализа сплавов имеет природа фонового электролита. Так, при выборе оптимальных условий определения состава сплавов In–Cd изучено электрорастворение чистых кадмия и индия, а также их сплавов в различных электролитах (табл. 4.2).

Растворение Cd и In в щелочном электролите происходит на малую глубину и характеризуется близкими потенциалами, поэтому исполь-

Таблица 4.2

Некоторые характеристики анодного растворения кадмия и индия

Электролит	Потенциалы начала растворения отн. НВЭ, В		Максимальный ток, мкА	
	Cd	In	Cd	In
0,43 М NaOH	−0,88	−0,96	2	1
10%-й KSCN	−0,74	−0,50	267	—
1,0 М (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	−0,52	−0,45	625	575
1,0 М NaClO <sub>4</sub>	−0,40	−0,20	1270	1120
10%-й KJ	−0,60	—	500	—

зование этого фона в аналитических целях невозможно. В 10%-м KSCN кадмий и индий растворяются при достаточно отличающихся потенциалах. Однако при поляризации индия на вольтамперной кривой нет максимума анодного тока, так как одновременно с ионизацией металла происходит процесс комплексообразования, скорость которого соизмерима со скоростью электроодного процесса. В результате солевая пленка не образуется и пассивация анода отсутствует. В сульфатном электролите электрорастворение Cd и In происходит при близких потенциалах, поэтому на вольтамперной кривой сплава не могут быть получены четкие отдельные максимумы, соответствующие растворению каждого компонента сплава.

Потенциалы растворения Cd и In в 1 М NaClO<sub>4</sub> отличаются на величину  $\Delta E = 0,20$  В, а величина анодных максимумов составляет  $\sim 1200$  мкА. При поляризации сплавов, содержащих от 5 до 30 % масс. Cd, на вольтамперной кривой проявляются четкие максимумы кадмиевой (Cd) и индиевой ( $\alpha$ ) фаз [106], которые могут быть использованы с аналитической целью. Для сплавов, содержащих более 30 % масс. Cd, кривая растворения фазы кадмия сливается с кривой растворения фазы индия, поэтому трудно определить точку перегиба на вольтамперной кривой, а следовательно определить величину анодных максимумов кадмия и  $\alpha$ -фазы. Для более надежного нахождения точки перегиба наряду с кривыми  $i = f(E)$  необходимо снимать дифференциальные кривые  $di/dE = f(E)$ .

Электрорастворение Cd на фоне 10%-го KJ происходит с образованием максимума в 500 мкА, а индий в растворах KJ пассивен. В положительной области потенциалов происходит разряд ионов J<sup>−</sup> на аноде [106]. При растворении сплавов In–Cd на вольтамперной кривой проявляется только фаза кадмия. Зависимость парциального тока растворения кадмия от состава аналогична полученной в растворе 1 М NaClO<sub>4</sub> (рис. 3.16 а, кривая 1).

Таким образом, при определении содержания металла в сплаве In–Cd лучше использовать 1 М NaClO<sub>4</sub>, если концентрация кадмия не превышает 30 % масс., и 10 %-й KJ для сплавов, содержащих 10–100 % масс. Cd. На данных фонах невозможно определение состава сплавов при содержаниях кадмия менее 5 % масс., так как фаза кадмия не проявляется, а ток фазы индия ( $\alpha$ ) почти не зависит от состава (рис. 3.16 а).

Таким образом, с целью выбора оптимального состава раствора фона необходимо исследование анодного растворения чистых металлов и сплавов в различных электролитах (табл. П.3 Приложения). В результате проведенных исследований [99] определены требования, предъявляемые к электролиту, используемому для изучения состава сплавов, электрохимического поведения сплавов с целью выявления влияния фазового состава и кристаллической структуры сплава на его анодные свойства и аналитический сигнал определяемой фазы.

Для любых металлических систем важно, чтобы электролит обеспечивал максимально возможную разность потенциалов растворения исходных металлов, компонентов сплава и фаз, находящихся в равновесии друг с другом. Если растворение исходных компонентов происходит при близких потенциалах, то при поляризации гетерогенных сплавов на их основе произойдет наложение анодных максимумов на вольтамперной кривой, вследствие чего будет трудно с достаточной степенью надежности определить парциальные токи растворения компонентов и правильно построить диаграмму состав–ток системы. Кроме того, по характеру вольтамперных кривых и диаграмме состав–ток можно сделать ошибочные выводы о природе взаимодействия компонентов в металлической системе. Так, например, разность потенциалов растворения индия и свинца на фоне 1 М NaClO<sub>4</sub> составляет всего 0,08 В. На вольтамперных кривых растворения сплавов системы In–Pb при различном содержании свинца наблюдается один максимум анодного тока. Диаграмма состав–ток системы индий–свинец на фоне 1 М NaClO<sub>4</sub> приведена на рис. 4.2 а.

Следовательно, можно сделать ошибочный вывод, что рассматриваемые металлы (In и Pb) образуют непрерывный ряд твердых растворов. Однако, согласно диаграмме состояния [76], в системе индий–свинец в диапазоне составов 20,05–21,50 и 41,24–52 % масс. Pb наблюдается разрыв растворимости в твердом состоянии. Таким образом, использовать указанный электролит для исследования анодных свойств и фазового состава сплавов In–Pb нельзя.

Процессы комплексообразования, которые могут сопутствовать электрохимическим реакциям, изменяют максимальные токи растворения, сдвигают потенциалы растворения металлов и часто позволяют увеличить их разность, не влияя существенно на ход вольтамперных кривых и процесс пассивации. Например, с увеличением концентрации

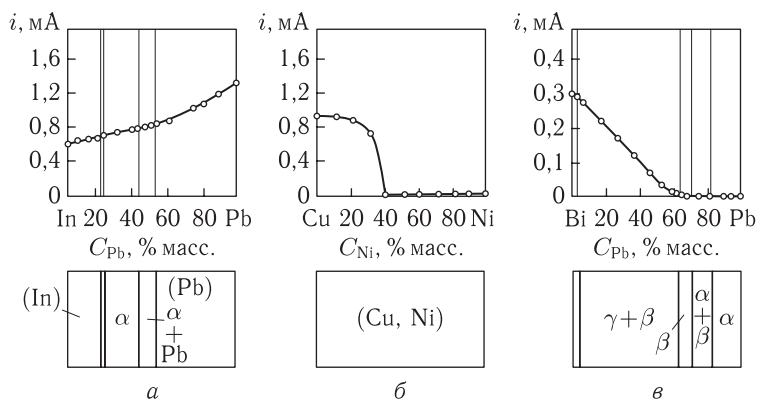


Рис. 4.2. Диаграммы состав-ток систем индий-свинец (а), медь-никель (б) в 1 М  $\text{NaClO}_4$  и висмут-свинец (в) 1 М  $\text{NaSCN}$

хлорид-ионов в растворе  $\text{KCl}$  потенциалы растворения свинца и индия сдвигаются в более отрицательную область. Если в 1 М  $\text{KCl}$  разность потенциалов растворения металлов составляет всего 0,02 В, то в насыщенном растворе  $\text{KCl}$   $\Delta E = 0,16$  В. Изменение потенциалов растворения свинца при увеличении концентрации раствора хлорида калия до насыщения позволяет разделить процессы растворения фаз на основе свинца и индия [99]. Следует отметить, что не всегда процессы комплексообразования можно использовать для оптимизации условий электрохимического анализа. Так, на примере сплавов олово-свинец [105], было показано, что вследствие эффекта комплексообразования наблюдается нестабильность градуировочной характеристики при больших содержаниях олова в сплаве (рис. 4.3). Ввиду того, что величина максимального тока растворения сплава ( $I_{\text{Sn-Pb}}$ ) в 1 М  $\text{NaCl}$  меняется в зависимости от скорости образования и разрушения пассивной пленки, результаты определения состава сплавов олово-свинец, полученные с помощью уравнения, описывающего градуировочную характеристику рис. 4.3 б, становятся неудовлетворительными [105]. Поэтому анализ сплавов Sn-Pb целесообразно проводить в растворе гидроксида натрия (см. разд. 4.2).

Электрорастворение свинца на фоне 0,45 М  $\text{NaOH}$  начинается при  $-0,47$  В. Небольшой ток растворения металла (104 мкА) связан с быстрой пассивацией электрода вследствие образования на поверхности металла оксидных пленок  $\text{PbO}$  и  $\text{PbO}_2$ . Анодное растворение олова на фоне 0,45 М  $\text{NaOH}$  происходит в несколько стадий, которые отчетливо проявляются на вольтамперной кривой [105]. Пассивация электрода наступает вследствие образования пассивной гидроксидной пленки. Анодное растворение сплавов на основе олова и свинца в щелочном электролите происходит отдельно, так как потенциалы растворения

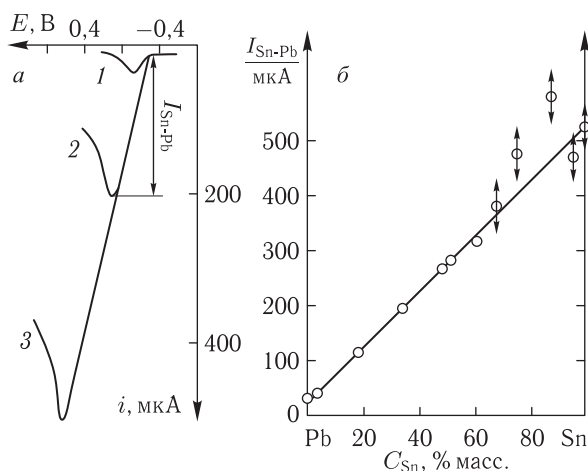


Рис. 4.3. Вольтамперные кривые анодного растворения (а) и зависимость максимума тока электро растворения сплавов олово–свинец от состава (б) в 1 М NaCl; для а: 1 — Pb; 2 — сплав Sn–Pb (32,87 % масс. Sn); 3 — Sn

этих металлов заметно отличаются друг от друга ( $\Delta E = 0,17$  В). На вольтамперных кривых ионизации сплавов Sn–Pb повторяются все участки, которые отмечены на кривых для чистых металлов. Используя величину парциальных токов растворения компонентов, можно определить содержание металла в сплаве. Результаты анализа, полученные в работе [105], позволили заключить, что содержание компонентов следует рассчитывать по градуировочной кривой свинца. Содержание олова в сплаве лучше определять по разности, так как воспроизводимость парциального тока олова недостаточна, вследствие нестабильности гидроксидной пленки.

Для гетерогенных систем сплавов максимальные токи анодного растворения исходных компонентов или чистых фаз сплава должны быть, по возможности, соизмеримы или, как крайний случай, максимум тока растворения более электроположительного компонента или фазы сплава должен быть больше максимума более электроотрицательного компонента или фазы. Это позволит при небольшой разнице в потенциалах растворения избежать эффекта наложения и получить четкие отдельные максимумы тока на вольтамперных кривых двухфазных сплавов. Например, в хлоридном электролите растворение индия и свинца характеризуется близкими потенциалами растворения ( $\Delta E = 0,16$  В), однако величина анодного максимума электроположительного компонента (индия) значительно больше анодного максимума свинца (832 и 22 мкА соответственно).

Для любых металлических систем фоновый электролит должен обеспечивать пассивацию металлов, благодаря которой на вольтамперной кривой проявляются максимумы тока. На механизм пассивации влияет природа фонового электролита. Снижение скорости анодной реакции и образование максимума на вольтамперной кривой растворения чистого металла может быть связано: а) с пересыщением приэлектродного слоя и образованием солевой пленки на поверхности рабочего электрода; б) образованием оксидной и гидроксидной пленки; в) образованием как солевых, так и оксидных пленок.

В первом случае скорость диффузии меньше скорости электродной реакции, поэтому в единицу времени катионов образуется больше, чем отводится в глубь раствора. В приэлектродном слое нарастает концентрация ионов, а когда раствор достигает необходимого пересыщения, появляется возможность кристаллизации соли. Так, на вольтамперных кривых растворения кадмия, цинка, меди и других металлов на фоне 1 М  $\text{NaClO}_4$  образуются четкие анодные максимумы тока, обусловленные солевой пассивацией поверхности электрода [86].

Второй механизм пассивации часто осложняется электрохимическими реакциями, связанными с образованием нескольких оксидов или гидроксидов данного металла, растворением непрочных гидроксидных пленок, в результате чего вольтамперная кривая может иметь несколько характерных участков или максимумов тока. Если образуется прочная оксидная пленка, то пассивация анода наступает быстро, а величина анодного максимума будет незначительна. Например, анодное растворение олова в 0,45 М  $\text{NaOH}$  происходит в две стадии. Судя по потенциалам растворения, пассивация электрода наступает вследствие постепенного образования оксидных и гидроксидных пленок на его поверхности, а олово проявляет степень окисления (II) и (IV). Величина первого максимума плохо воспроизводима [105]. Это, естественно, будет сказываться на анодном поведении сплавов.

Максимумы парциальных токов растворения компонентов или фаз, проявляющиеся на вольтамперных кривых сплава, связаны с выравниванием электрохимической неоднородности поверхности рабочего электрода. При этом следует учитывать, что растворение может происходить не только с поверхности, но и из глубинных слоев слитка сплава. Тогда снижение скорости анодного процесса обусловлено не только «истощением» поверхности электрода растворяющейся фазой, но и большими трудностями и энергетическими затратами, необходимыми для растворения кристаллов, «запрятанных» в матрицу второго компонента или какой-либо металлической фазы, т.е. в образовании максимума на поляризационной кривой кроме фазового состава большую роль играет кристаллическая структура слитка (матричный эффект).

Если же растворение сплава идет только с поверхности электрода, а процесс образования максимума парциального тока фазы сплава определяется ростом оксидных пленок на поверхностных включениях этой фазы и размерами этих включений (второй механизм пассивации), то вклад структурных особенностей в суммарную электрохимическую характеристику сплава будет столь ничтожен, по сравнению с влиянием кинетики образования оксидных слоев, что по характеру диаграммы состав–ток нельзя будет сделать корректных выводов о связи анодных свойств сплава с особенностями кристаллической структуры образца. Это вывод наглядно подтверждает диаграмма эвтектических сплавов олово–свинец (рис. 5.17 в), полученная на основе электрохимических измерений в растворе 0,45 М NaOH [105]. Хотя морфология диаграммы состав–ток четко указывает на фазовый состав сплава, зависимость парциальных токов от состава  $i_{\text{ф}_i} = f(C_{\text{ф}_i})$  не имеет s-образного вида, характерного для эвтектических систем такого типа (см. разд. 3.2.2.1), т. е. структурные особенности сплава не проявляются на диаграмме.

В то же время, если пассивация чистых металлов обусловлена выпадением солевой пленки (первый механизм пассивации), процесс образования максимума парциального тока при растворении сплава определяется полностью его фазовым составом и кристаллической микроструктурой слитка. Таким образом, солевая пассивация компонентов сплава и достаточная глубина растворения металла в сплаве являются необходимыми условиями при изучении влияния структуры на анодные свойства металлической системы.

Как крайний случай, возможна смешанная оксидно-солевая пассивация электрода (третий механизм пассивации) при условии, что в процессе травления затрагиваются глубинные слои слитка сплава.

Для построения диаграмм состав–ток металлической системы целесообразно использовать электролиты, в которых один из компонентов пассивен. Так, для металлической системы Cu–Ni при поляризации меди в 1 М NaClO<sub>4</sub> и сульфатных электролитах на вольтамперных кривых образуются четкие анодные максимумы, в то же время никель в данных растворах не растворяется (табл. П.3). Проведенные исследования анодного растворения сплавов системы Cu–Ni в широком диапазоне составов показали [99], что на вольтамперных кривых растворения сплавов, содержащих не более 40% масс. Ni, образуется один четкий максимум тока; сплавы с более высоким содержанием никеля пассивны. Следовательно, построить целиком диаграмму состав–ток системы сплавов непрерывного ряда твердых растворов на фоне, в котором один из компонентов пассивен, не удалось (рис. 4.2 б). Аналогичный результат получен при исследовании электрохимического поведения сплавов Bi–Pb в растворе 1 М NaSCN (рис. 4.2 в). Электро-растворение висмута на фоне 1 М роданида натрия происходит с образованием на вольтамперной кривой четкого максимума анодного тока

(340 мкА). Свинец в данном растворе пассивен. На вольтамперных кривых растворения сплавов, содержащих не более 65 % масс. Pb, наблюдается один четкий максимум тока, величина которого закономерно меняется с составом. Вольтамперные характеристики процесса растворения этих сплавов и чистого висмута похожи. По данным рентгенофазового анализа в этой области составов существует эвтектическая смесь твердого раствора свинца в висмуте (максимальное содержание свинца не более 1–1,5 % масс.) и  $\beta$ -фазы. Растворение чистой  $\beta$ -фазы и сплавов, еще более богатых свинцом, в растворе 1 М NaSCN не наблюдается. Исследования показали также [99], что такие электролиты можно использовать при исследовании эвтектических сплавов, где взаимное влияние компонентов меньше, чем в твердых растворах или промежуточных фазах. Так, удалось построить зависимость парциального тока растворения фазы висмута в растворе 1 М NaSCN из эвтектических сплавов системы висмут–свинец (рис. 4.2 в). Для сплавов эвтектической системы In–Cd построена зависимость величины парциального тока растворения кадмия от состава на фоне 10 %-го раствора KJ, в котором индий не растворяется (рис. 3.16 а, кривая 1'). Указанные зависимости могут быть использованы с аналитической целью [99, 106, 115, 116].

Выполнение указанных выше условий создает хорошие предпосылки для корректного описания влияния фазового состава и кристаллической структуры, обусловленных взаимодействием компонентов, на анодные свойства сплава и аналитический сигнал определяемой фазы. Этот вывод подтвержден результатами работ [99, 106, 109], где изучено влияние природы и концентрации электролита на зависимость парциальных токов растворения фаз от состава сплавов (рис. 4.4). Показано,

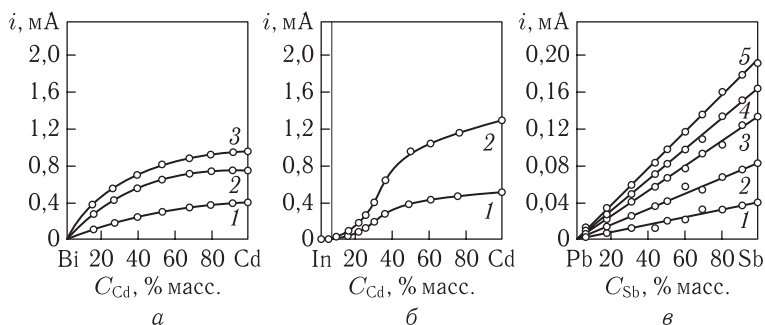


Рис. 4.4. Влияние природы и концентрации электролита на характер диаграмм состав–ток двухкомпонентных металлических систем: а —  $i_{Cd}$  в растворах 0,5 М (1), 8 М (2) и 1 М NaClO<sub>4</sub> (3); б —  $i_{Cd}$  в растворах 10% KI (1) и 1 М NaClO<sub>4</sub> (2); в —  $i_{Pb}$  в растворах 1,5 М HCl (1), 4 М NH<sub>4</sub>Cl (2), 4 М NH<sub>4</sub>Cl + 0,5 М SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (3), 4 М KI + 0,5 М SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (4), 4 М KI (5)



что природа фонового электролита и его концентрация, при условии что соблюдены указанные выше требования, слабо влияют на характер изменения парциального тока растворения металлической фазы с составом сплава, а характер диаграмм состав–ток определяется, главным образом фазовым составом, природой металлов и сплавов.

## 4.2. Порошковые и композиционные материалы

Анализ порошковых и композиционных материалов методом ЛЭА основан на соответствующей обработке анодных и катодных вольтамперных кривых, получаемых при поляризации небольшого участка, выделенного прижимной ячейкой на поверхности таблеточного электрода (ТЭ), составленного из материала самой композиции или исследуемой фазы с инертным наполнителем (см. разд. 3.3). Для электрохимического анализа металлических фаз используют анодную поляризацию электрода, для неметаллических веществ (оксиды, сульфиды и т. д.) — катодную поляризацию [5, 80–82, 114, 127, 173, 179–182]. Потенциалы растворения твердой фазы, введенной в объем ТЭ, дают представление о природе поляризующегося вещества, а максимальный ток может быть использован в качестве аналитического сигнала для определения содержания этого вещества в анализируемом объекте. Определение осуществляют с помощью градуировочных графиков  $i_{\Phi_i} = f(C_{\Phi_i})$  или прямым расчетом. В табл. 4.1 представлены аналитические выражения для градуировочных характеристик и расчетные уравнения, используемые при анализе порошковых и композиционных материалов.

Для успешного проведения электрохимического анализа порошковых и композиционных материалов необходимо обеспечить стабильные условия электродной реакции на поверхности прессованной порошковой композиции. Установлено [81], что при анализе металлических порошков нельзя использовать в качестве градуировочных графиков зависимости  $i_{\Phi_i} = f(C_{\Phi_i})$ , полученные для ТЭ, которые составлены из инертной матрицы (например, азобензол–графит) и исследуемой фазы. Такой анализ возможен только в случае, если физико-механические свойства изолирующей матрицы близки к аналогичным свойствам матрицы порошкового материала, из которой происходит электrorастворение анализируемой фазы. Выполнить такое условие на практике чрезвычайно сложно, поэтому анализ металлических порошковых композиций следует производить с помощью эталонных ТЭ, составленных из материала самой композиции. В качестве градуировочных графиков для определения содержания металлов в смеси их порошков используют диаграммы состав–ток (рис. 3.32). При этом необходимо учитывать, что для получения более воспроизводимых результатов, градуировочные графики  $i_{Me} = f(C_{Me})$  следует строить без учета кривых спада тока электроотрицательного компонента (рис. 3.32 а–в, кривые 1, 2). Так

как использование градуировочного графика существенно повышает трудоемкость анализа, более целесообразно [182] измерять концентрации металла по одной вольтамперной кривой с помощью уравнения табл. 4.1. Для этого необходимо знать параметры распределения  $a$  и  $b$ , а также максимальный анодный ток чистого металла, которые постоянны для данной порошковой композиции и выбранных условий поляризации рабочего электрода (табл. 3.34). Предложенный способ обладает достаточной надежностью ( $S = 0,5\text{--}1,5\%$ ) и может найти применение для экспрессного анализа фазового состава металлических порошков в металлургическом производстве.

Возможен вариант использования градуировочных графиков  $i_{\Phi_i} = f(C_{\Phi_i})$ , построенных на основе ТЭ с инертным наполнителем, заключающийся в создании таких условий, когда электрохимический процесс идет только на поверхности кристаллов анализируемой фазы или используется каталитический процесс на ее поверхности [179, 180]. Этот вариант был реализован для композиционных покрытий никель — дисульфид молибдена.

При анализе композиционных материалов могут встретиться такие комбинации металлической и неметаллической фаз, когда очень сложно, а часто практически невозможно, подобрать условия, которые бы обеспечивали соответствующий электрохимический сигнал всех фаз, присутствующих в композиции. Например, нам не удалось получить аналитический сигнал второй фазы (бора, оксида алюминия и кремния) в композиционных материалах алюминий—бор, никель — оксид алюминия, никель — фосфор — оксид алюминия, кадмий — оксид кремния. Фазовый состав таких материалов приходится определять по току металлической составляющей, т. е. косвенным путем [181] (табл. 4.1).

На основе предложенных выше решений разработан комплекс методик локального электрохимического анализа металлических и неметаллических порошковых материалов, композиционных электрохимических покрытий. Составы фоновых электролитов и условия ЛЭА представлены в табл. П.4 Приложения.

## Глава 5

# КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПОКРЫТИЙ И ПЛЕНОК

Качество покрытий и пленок определяется множеством параметров [67–69]. Основные из них — фазовый состав и толщина; равномерность распределения покрытия по поверхности основы; наличие в покрытии различного вида примесей и дефектов; защитные и декоративные свойства.

### 5.1. Металлические покрытия

**5.1.1. Контроль толщины однослойных покрытий.** Согласно представлениям, развитым выше (разд. 3.1), возможно использование всех трех режимов поляризации рабочего электрода в прижимной ячейке при реализации того или иного электрохимического способа измерения толщины покрытий. В табл. 5.1 и 5.2 представлены соотношения, определяющие основные метрологические характеристики локального электрохимического анализа в условиях линейно растущего напряжения, при постоянном токе и напряжении. Не прибегая к эксперименту, можно оценить возможности заданного режима поляризации, его оптимальные параметры, обеспечивающие надежный и быстрый контроль толщины покрытий. Так, например, на рис. 5.1 показано, как изменяется зависимость  $i = f(h)$  от величины площади электрода ( $S$ ), скорости развертки напряжения ( $v$ ) и сопротивления электрохимической цепи ( $R_0$ ) — основных параметров, определяющих характер градуировочного графика и чувствительность метода ЛЭА (табл. 5.1). Аналогичные расчеты можно сделать и для других режимов поляризации ( $i = \text{const}$ ,  $E = \text{const}$ ).

Уравнения, представленные в табл. 5.2, позволяют также провести классификацию составляющих погрешности электрохимических методов определения толщины покрытий. Среди них доминирующими являются погрешности, обусловленные изменением плотности ( $\gamma$ ) и площади ( $S$ ) растворяемого участка покрытия, а также сопротивление электролита ( $R_0$ ). Остальные параметры, входящие в расчетные уравнения ( $v$ ,  $i$ ,  $E$ ) определяют приборные погрешности метода, обусловленные точностью поддержания заданного режима поляриза-

Таблица 5.1

Градуировочные характеристики для определения толщины металлических покрытий в методе ЛЭА

Режим	Градуировочная характеристика	Коэффициент чувствительности	АС
ЛВА $E = E_n + vt$	$i = \left( \frac{2nF\gamma S v}{AR_0} \right)^{1/2} h^{1/2}$	$\left( \frac{2nF\gamma S v}{AR_0} \frac{1}{h} \right)^{1/2}$	$i$
	$t = \left( \frac{2nF\gamma SR_0}{Av} \right)^{1/2} h^{1/2}$	$\left( \frac{2nF\gamma SR_0}{Av} \frac{1}{h} \right)^{1/2}$	$t$
	$Q = \frac{nF\gamma S}{A} h$	$\frac{nF\gamma S}{A}$	$Q$
ЛХП $i = \text{const}$	$\tau = \frac{nF\gamma S}{Ai} h$	$\frac{nF\gamma S}{Ai}$	$\tau$
	$Q = \frac{nF\gamma S}{A} h$	$\frac{nF\gamma S}{A}$	$Q$
ЛХА $E = \text{const}$	$t = \frac{nF\gamma SR_0}{A\Delta E} h$	$\frac{nF\gamma SR_0}{A\Delta E}$	$t$
	$Q = \frac{nF\gamma S}{A} h$	$\frac{nF\gamma S}{A}$	$Q$

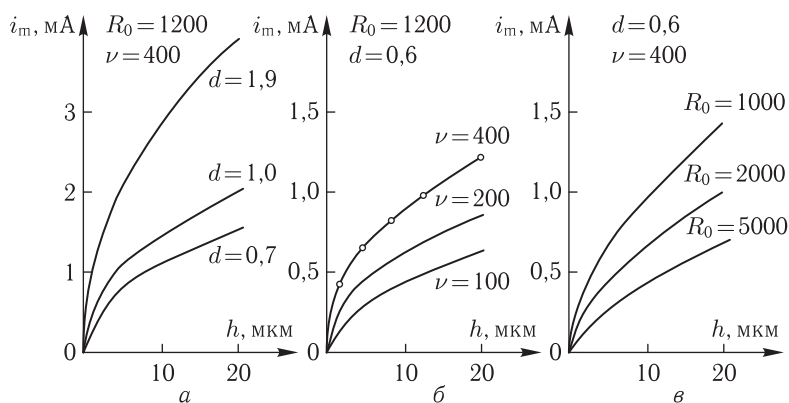


Рис. 5.1. Влияние диаметра электрода (а), скорости развертки напряжения (б) и сопротивления электрохимической цепи (в) на кривые зависимости максимального тока растворения металла от толщины медного покрытия в 1 М NaClO<sub>4</sub>; о — экспериментальные данные

ции. Существенное влияние на метрологические характеристики ЛЭА оказывают побочные электрохимические процессы, протекающие на электроде (в частности, процесс растворения материала подложки).

Таблица 5.2

Уравнения, определяющие метрологические характеристики ЛЭА при контроле толщины металлических покрытий

Режим	Расчетная формула для определения толщины	Производительность метода ( $h/t$ )	Верхняя граница определяемых толщин ( $h_m$ )
ЛВА $E = E_n + vt$	$h = \frac{AR_O}{2nF\gamma S v} i^2$ $h = \frac{Av}{2nF\gamma SR_O} t^2$ $h = \frac{A}{nF\gamma S} Q$	$\frac{Av}{2nF\gamma SR_O} t$	$\frac{A}{2\gamma} \left( \frac{nFSR_O}{v} \right)^{1/3} \times$ $\times \left( \frac{D}{\pi} \right)^{2/3} (4C_n)^{4/3}$
ЛХП $i = \text{const}$	$h = \frac{Ai}{nF\gamma S} \tau$ $h = \frac{A}{nF\gamma S} Q$	$\frac{Ai}{nF\gamma S}$	$\frac{A}{\gamma} \frac{4D}{\pi} \frac{nFS C_n^2}{i}$
ЛХА $E = \text{const}$	$h = \frac{A\Delta E}{nF\gamma SR_O} t$ $h = \frac{A}{nF\gamma S} Q$	$\frac{A\Delta E}{nF\gamma SR_O}$	$\frac{A}{\gamma} \frac{4D}{\pi} \frac{nFSR_O C_n^2}{\Delta E}$

Важной метрологической характеристикой метода ЛЭА при контроле покрытий является диапазон определяемых толщин (нижняя и верхняя граница). Последняя зависит от характера градуировочного графика  $i = f(h)$ ,  $t = f(h)$ ,  $Q = f(h)$  и предельных значений параметров анодного процесса ( $i_m$ ,  $t_m$ ,  $Q_m$ ) для чистых металлов (табл. 3.4). При растворении металла в контактном отверстии резиновой насадки прижимной ячейки накапливаются продукты электрохимической реакции и вызывают выпадение пассивирующей солевой пленки на аноде. Такой эффект наблюдается, например, при анодном растворении меди на пластмассовой основе в растворах комплексообразователей (винная кислота, тиомочевина, «Трилон-Б» и другие) вследствие образования малорастворимых соединений или продуктов взаимодействия этих соединений с медью [183]. Возникает проблема контроля толстослойных металлических покрытий. Так, материалом для изготовления наружных слоев многослойных печатных плат служит фольгированный медью диэлектрик, на который при металлизации сквозных отверстий дополнительно наносится медное гальваническое покрытие. Общая толщина меди может достигать 100 мкм. В связи с этим было проведено исследование анодного поведения медного гальванопокрытия в электролитах, образующих с ионами меди хорошо растворимые соединения [183]. Установлено, что наиболее подходящим электролитом для определе-

ния толщины медного гальванопокрытия является раствор перхлората натрия. В результате электрохимической реакции образуется легкорастворимое соединение  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ . Как показали исследования, в растворе перхлората натрия связь между максимальным током растворения ( $i$ ) и толщиной покрытия ( $h$ ) описывается выведенной ранее (разд. 3.1.2) кривой второго порядка, которая в случае толстослойных покрытий может быть трансформирована в простую линейную зависимость (рис. 5.2). Очевидно, что представленные на рис. 5.2 зависимости

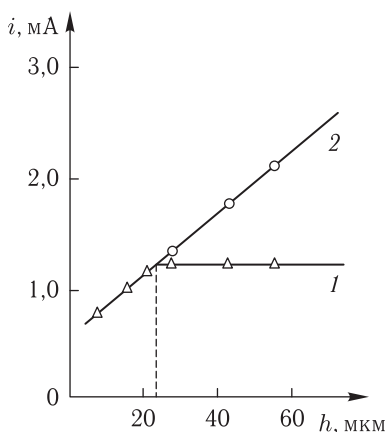


Рис. 5.2. Зависимость максимального тока анодного растворения от толщины медного покрытия на диэлектрике в условиях перемешиваемого (1) и неперемешиваемого (2) раствора 1 М  $\text{NaClO}_4$

можно использовать в качестве градуировочных графиков при определении толщины медных покрытий на поверхности печатных плат.

Учитывая максимальный анодный ток чистого металла (меди), по графику  $i = f(h)$  можно рассчитать максимальную определяемую толщину ( $h_m$ ) медного гальванопокрытия. Она составляет 20–30 мкм и зависит от геометрии канала эластичной насадки прижимной ячейки. Аналогичные результаты можно получить прямым расчетом, используя соответствующее уравнение табл. 5.2. Таким образом, в выбранных условиях ЛЭА можно установить толщину медного покрытия не более 30 мкм. При толщинах медного гальванопокрытия более 20–30 мкм величина максимального тока растворения покрытий не зависит от толщины (рис. 5.2, кривая 1). Причиной этого является наличие жестких диффузионных условий в канале прижимной ячейки. Электрохимическое растворение меди в растворе перхлората протекает по простому механизму:  $\text{Cu} - 2e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ . По мере протекания реакции в приэлектродном слое раствора происходит накопление ионов растворяющегося металла, взаимодействующих с анионами фонового электролита. С те-

чением времени концентрация в приэлектродном слое ( $C_s$ ) приближается к предельной ( $C_n$ ), начинается выпадение солевой пленки  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ . Характер анодного максимума вольтамперной кривой (рис. 5.3, кри-

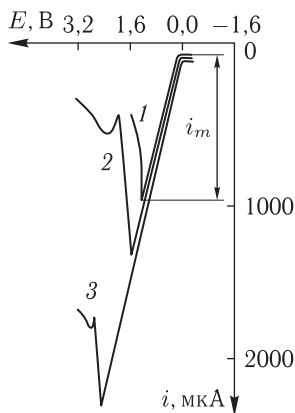


Рис. 5.3. Вольтамперные кривые анодного растворения меди и медных покрытий в 1 М  $\text{NaClO}_4$ : 1 — медное покрытие  $h_{\text{Cu}} = 12,8$  мкм (без перемешивания раствора); 2 — медь (без перемешивания раствора); 3 — медное покрытие  $h_{\text{Cu}} = 58$  мкм (с отсосом электролита)

вая 2) указывает на тот факт, что выпадение солевой пленки происходит с образованием пассивирующего слоя по всей рабочей поверхности электрода. Следовательно, момент образования максимума на вольтамперной кривой растворения металла соответствует моменту, когда  $C_s = C_n$ . Зная параметры анодного процесса ( $g(t)$ ,  $i$ ,  $t$ ,  $Q$ ), можно по известным выражениям (разд. 3.1.1) рассчитать концентрацию ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  в приэлектродном слое. На рис. 5.4 представлены кривые распределения концентрации ионов меди в приэлектродном слое 1 М  $\text{NaClO}_4$ , полученные с помощью уравнения (3.11). Используя зависимо-

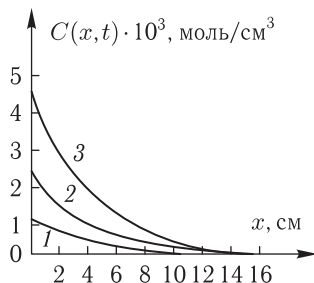


Рис. 5.4. Распределение концентрации ионов меди в приэлектродном слое для 1 М  $\text{NaClO}_4$ ;  $t$  (с): 1 — 60; 2 — 120; 3 — 180

сти  $C = f(x, t)$ , можно выбрать оптимальные условия перемешивания раствора во избежание концентрационных ограничений в ячейке и для обеспечения возможно более широкого диапазона измеряемых толщин. Эффективным оказалось использование специально сконструированной ячейки, в которой вывод продуктов электролиза из приэлектродного слоя осуществляется посредством перемешивания или протоком электролита (см. разд. 2.1). Ход поляризационной кривой при этом не нарушается (рис. 5.3, кривая 3). Градуировочный график  $i = f(h)$  является продолжением зависимости  $i = f(h)$  в обычных условиях анализа (рис. 5.2, кривая 2). Используя данный способ снятия концентрационных ограничений, можно определить практически любую толщину медного и других типов металлических покрытий.

Установлено [85], что в гальваностатическом режиме поляризации рабочего электрода, при различных значениях тока и напряжения развертки потенциостата, количество металла, перешедшего в раствор в результате электролиза, зависит лишь от тока поляризации (табл. 3.4, рис. 5.5).

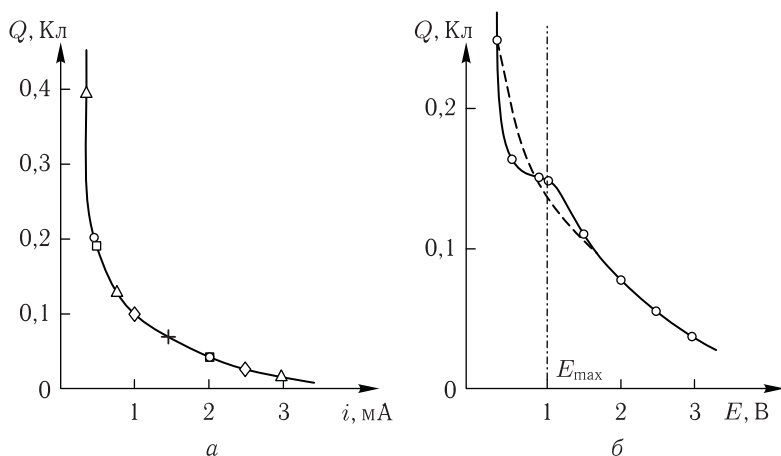


Рис. 5.5. Зависимость  $Q = f(i)$  (а) и  $Q = f(E)$  (б) для кадмия в случае 1 М  $\text{NaClO}_4$ ; для а  $E$  (В):  $\Delta$  — 3,0;  $\square$  — 2,0;  $\diamond$  — 1,0;  $+$  — 0,5;  $\circ$  — 0,2

Так, теоретический расчет показывает, что при  $i = 2$  мА максимальная определяемая толщина серебряного покрытия составляет 67,8 мкм. Экспериментально получено 68,5 мкм. При этом чем меньше ток поляризации, тем большая толщина гальванического осадка может быть измерена (табл. 5.2). Для кадмиевого покрытия, при токе 0,3 мА пассивация электрода не наблюдается в течение 20 мин, что соответствует глубине травления металла более 70 мкм. В то же время увеличение тока до значений, превышающих максимальный ток на потенциоди-



намической кривой растворения монолитного металла, сопровождается быстрой пассивацией электрода благодаря ограниченной скорости диффузионного отвода продуктов электролиза в объем раствора. В результате этого резко уменьшается максимальная измеряемая толщина гальванопокрытий (для кадмия [85] при  $i = 1$  мА  $h_m = 18,4$  мкм, а при  $i = 2$  мА  $h_m = 8,5$  мкм). Этот эффект сказывается при кулонометрическом определении толщины гальванических покрытий. При  $i = 2$  мА пассивация покрытия наступает раньше, чем его перфорация, поэтому получаются заниженные значения толщины покрытия, несмотря на хорошую сходимости результатов измерений. Чтобы избежать действия этого негативного фактора, приходится использовать перемешивание фоновой электролита.

В потенциостатическом режиме [85] с увеличением внешнего поляризующего напряжения уменьшается площадь под кривой растворения металла (табл. 3.4, рис. 5.5 б). Расчеты показали, что при  $E = +0,2$  В для кадмиевого покрытия максимальная определяемая толщина ( $h_m$ ) превышает 45 мкм, а при  $E = +3,0$  В  $h_m = 7,43$  мкм. Это различие связано с тем, что во втором случае металл растворяется в области потенциалов, при которых поверхность электрода быстро пассивируется вследствие выпадения солевой пленки  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ . В то же время при малых значениях поляризующего напряжения без существенного снижения скорости анализа можно измерить значительно более толстые гальванические покрытия. Очевидно, вследствие малой скорости электродной реакции продукты электролиза успевают диффундировать в объем раствора и солевая пленка образуется медленнее. Следовательно, в данном случае можно обойтись без перемешивания электролита. Указанные факторы необходимо учитывать при выборе величины поляризующего напряжения. Нельзя, например, для анализа покрытия с определенной толщиной  $h$  задавать напряжение больше, чем то, для которого  $h_m = h$ . В противном случае пассивация электрода наступает раньше момента полного растворения покрытия с поверхности основы. Но учитывая заданные пределы, следует использовать возможно большее внешнее напряжение, что заметно увеличивает скорость определения.

В потенциодинамическом режиме [84] зависимость аналитического сигнала ( $i$ , мкА) от определяемого параметра ( $h$ , мкм) описывается кривой второго порядка (табл. 5.1). Это усложняет использование закономерностей процессов растворения покрытий с целью определения их толщины и для конструирования приборов целевого назначения. Как правило, составляющей частью таких устройств является самописец, а не прямопоказывающий прибор. Кроме того, существенное влияние на результаты измерений оказывает омическое падение напряжения в растворе электролита (табл. 5.2). Установлено [29], что при регистрации в течение определенных промежутков времени градуировочных

кривых зависимости максимумов токов растворения покрытия от его толщины, эти кривые смещаются друг относительно друга (рис. 5.6 а).

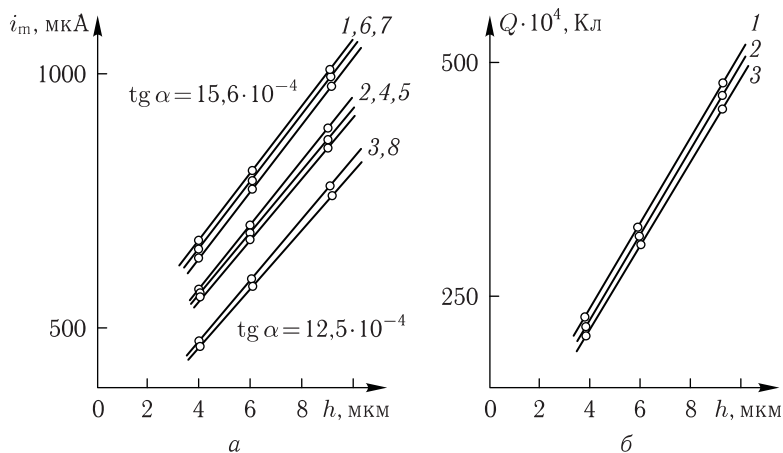


Рис. 5.6. Градуировочные графики  $i_m = f(h)$  для определения толщины серебряного гальванопокрытия в 2 М  $\text{NH}_4\text{F}$ , построенные на 1-й (1), 2-й (2–4), 3-й (5, 6), 14-й (7) и 15-й (8) день работы датчика: время регистрации кривых по часам: 1 – 15; 2 – 10; 3 – 12; 4 – 15; 5–10; 6 – 12; 7 – 15; 8 – 10 (а) и градуировочные графики  $Q = f(h)$  при различном сопротивлении электрохимической системы:  $R_d$ , кОм: 1 – 0,0; 2 – 1; 3 – 8 (б)

Исследования показали, что положение кривых  $i = f(h)$  коррелирует с тангенсом угла наклона ( $\text{tg } \alpha$ ), рассчитанным как производная анодного тока по напряжению  $di/dE$  на участке вольтамперной кривой при значительной поляризации электрода. Чем больше значение  $\text{tg } \alpha$ , тем выше лежат градуировочные кривые  $i = f(h)$ . Очевидно, что колебания тангенса угла наклона вольтамперных кривых связаны с изменением омического падения напряжения в прижимной ячейке (см. разделы 3.1.1 и 3.1.2), которое может быть вызвано накоплением продуктов электролиза в канале резиновой насадки ячейки и контактным выделением солей и металлов на самой насадке. Следовательно, использование одного и того же градуировочного графика в течение длительного времени вносит определенную систематическую погрешность в результаты определения толщины металлического покрытия. Так, в случае серебра использование первоначально полученной зависимости  $i = f(h)$  при определении толщины характеризуется стандартным отклонением  $S \approx 0,05\text{--}0,10$  мкм [184], с течением времени результаты измерений дают  $S = 0,2\text{--}1,0$  мкм. В большинстве случаев такая воспроизводимость вполне удовлетворяет требованиям производства, но иногда, особенно при контроле покрытий из драгоценных металлов,

требуется повышение воспроизводимости определений. С целью получения более общей зависимости положения градуировочных графиков и  $\lg \alpha$  от омической составляющей системы, последовательно с ячейкой включалось дополнительное сопротивление ( $R_d$ ). Естественно, что увеличение общего сопротивления электрохимической цепи уменьшало угол наклона вольтамперных кривых и анодные токи растворения (рис. 5.7), что одновременно снижало чувствительность электрохими-

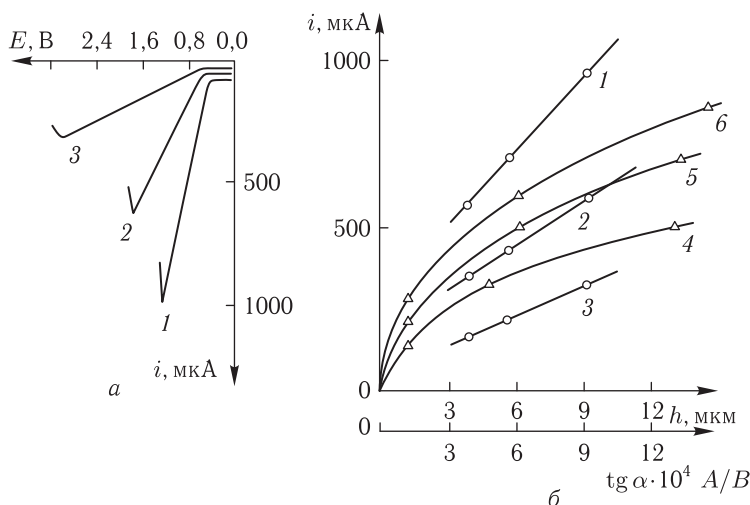


Рис. 5.7. Влияние сопротивления электрохимической системы на характер вольтамперных кривых (а) и положение градуировочных графиков (б) в случае электро растворения серебряных покрытий в 2 М  $\text{NH}_4\text{F}$ ;  $R_d$ , кОм: 1, 6 — 0,0; 2, 5 — 1; 3, 4 — 8

ческого определения толщины покрытия (рис. 5.7 б).

Для устранения этих нежелательных эффектов необходимо каким-то способом стабилизировать величину омического падения напряжения в канале резиновой насадки ячейки или учесть ее. Добиться желаемого эффекта, можно, в основном, тремя путями.

1. Тщательно отмывать ячейку после каждого измерения от накопившихся продуктов электролиза и контактно выделенных металлов, что сложно и длительно. Более рационально в этом случае производить перемешивание или проток электролита.

2. Использовать трехэлектродную схему измерений. Однако определение толщины серебряного покрытия с помощью потенциостата показало, что значение стандартного отклонения  $S$  не уменьшается, а изменяется в тех же пределах, что и при двухэлектродной схеме измерений. Это связано с особенностями конструкции электрохимической ячейки (см. разд. 2.1).

3. Использовать в качестве градуировочных графиков зависимости  $Q = f(h)$ .

Ячейка выделяет на поверхности контролируемого покрытия определенный участок, поэтому независимо от сопротивления ячейки (табл. 5.1) количество электричества  $Q$ , необходимое для растворения покрытия определенной толщины, должно быть постоянным (рис. 5.6 б). Если сопоставить зависимости  $i = f(h)$  и  $Q = f(h)$ , полученные при различных сопротивлениях электрохимической цепи, станет очевидным, что при значительном изменении сопротивления ячейки использование градуировочных графиков  $i = f(h)$  приводит к существенной погрешности в определении толщины покрытия (рис. 5.7 б), в то время как зависимости  $Q = f(h)$  хорошо совпадают (рис. 5.6 б). Таким образом, в любом случае предпочтителен кулонометрический вариант электрохимического способа определения толщины металлических покрытий. Основная проблема при этом заключается в выборе оптимального состава раствора фоновой электролиты.

Материал основы, на который наносится металлическое покрытие, может быть самым разнообразным — сталь, цветные металлы и сплавы, пластмасса и другие диэлектрические материалы. В связи с этим трудно определить какой-либо универсальный фоновый электролит, обеспечивающий надежный электрохимический контроль толщины всех встречающихся на практике вариантов данного типа покрытия. В каждом конкретном случае приходится решать сложную задачу, чтобы обеспечить выполнение определенных условий электрохимических измерений. Основное внимание при этом уделяется электрохимическим характеристикам (потенциалы растворения, величина максимальных токов растворения, переходное время процесса и т. д.) материала покрытия и основы. Очевидно, наиболее простой вариант возникает, когда материал основы электрохимически инертен или весьма стоек в коррозионном отношении (различные типы диэлектриков, титан и его сплавы). В этом случае для контроля толщины покрытий можно использовать электролиты, образующие с ионами металла хорошо растворимые соли. На рис. 5.8 представлены зависимости  $Q/S_3 = f(h)$  для различных медных покрытий, осажденных на керамику (кривая 1) и сплав ВТ-9 (кривая 2).

Как видно, использование предложенного электролита (1 М  $\text{NaClO}_4$ ) обеспечивает прямо пропорциональную зависимость отношения  $Q/S_3$  (Кл/мм<sup>2</sup>) от толщины исследуемого гальванического осадка ( $h$ , мкм), где  $S_3$  — площадь рабочего электрода. Расчет толщины покрытий производят по формуле Фарадея (3.26) [89].

Более сложный вариант возникает, когда материал основы менее стоек в условиях анодной поляризации, чем материал защитного покрытия. На рис. 5.9 и 5.10 представлены потенциодинамические кривые анодного растворения металлического олова и стали в молярных

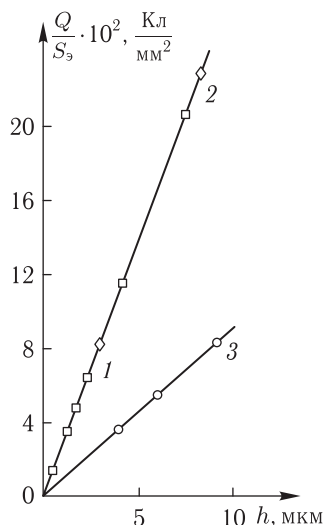


Рис. 5.8. Зависимость  $Q/S_s = f(h)$  для медных и серебряных покрытий в растворе 1 М  $\text{NaClO}_4$  и 2 М  $\text{NH}_4\text{F}$  соответственно: 1 — медь на керамике; 2 — медь на сплаве ВТ9; 3 — серебро на латуни

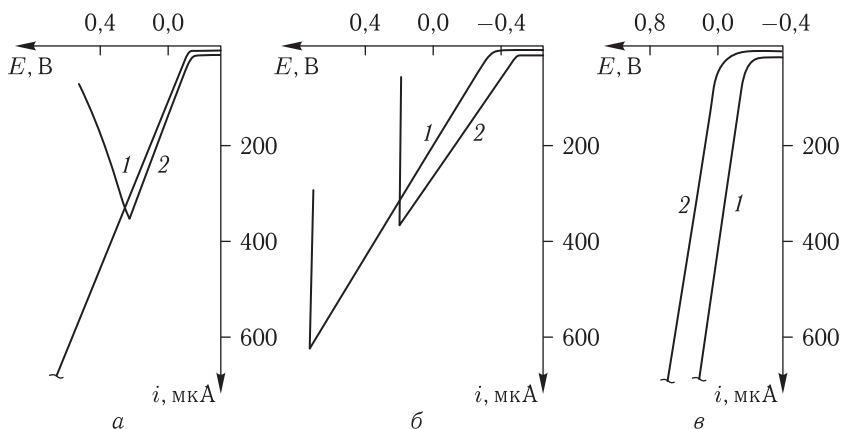


Рис. 5.9. Вольтамперные кривые анодного растворения олова (1) и стали (2) в молярных растворах  $\text{KCl}$  (а),  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (б) и  $\text{NaClO}_4$  (в)

растворах  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaClO}_4$ , а также градуировочные графики  $i = f(h)$  для определения толщины оловянных покрытий. В 1 М  $\text{K}_2\text{SO}_4$  растворение материала подложки происходит при более отрицательных напряжениях, чем растворение металлического олова. Зависимость  $i = f(h)$  имеет наименьший наклон к оси абсцисс вследствие наложения процессов растворения олова и стали (рис. 5.10, кривая 1).

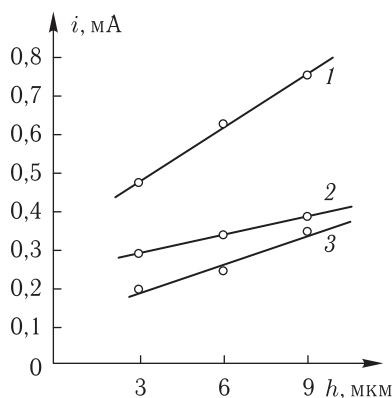


Рис. 5.10. Градуировочные графики для определения толщины оловянного покрытия; 1 М растворы: 1 —  $\text{NaClO}_4$ ; 2 —  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; 3 —  $\text{KCl}$

Особенно заметно сказывается этот эффект в случае тонких гальванических осадков. Следовательно, применение данного электролита снижает чувствительность и повышает предел обнаружения электрохимических измерений, делает их менее надежными. По мере смещения потенциалов растворения основы в положительную область (1 М  $\text{KCl}$  и 1 М  $\text{NaClO}_4$ ) наклон градуировочных графиков  $i = f(h)$  увеличивается, следовательно возрастает и чувствительность электрохимических измерений (рис. 5.10, кривая 2 и 3). Однако и в этом случае, когда растворение подложки происходит при более положительных напряжениях, чем растворение металла покрытия (1 М  $\text{NaClO}_4$ ), но с образованием на вольтамперной кривой глубокого анодного максимума, не удастся полностью устранить влияние основы — градуировочный график  $i = f(h)$  для 1 М  $\text{NaClO}_4$  лежит значительно выше графиков  $i = f(h)$  для 1 М  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и 1 М  $\text{KCl}$ , где материал основы пассивируется значительно раньше материала покрытия. Следовательно, разность потенциалов растворения основы и покрытия определяет чувствительность и предел обнаружения электрохимического метода, а различие в предельных токах растворения определяет смещение градуировочного графика  $i = f(h)$  относительно оси ординат. Чем больше разница в потенциалах и токах растворения, тем более надежна и более чувствительна данная электрохимическая методика определения толщины покрытий. Таким образом, в случае активной подложки на процесс растворения металла покрытия накладывается процесс растворения металла основы [5]. В результате градуировочные кривые  $i = f(h)$ ,  $t = f(h)$  и  $Q = f(h)$  исходят не из начала координат. Например, зависимости  $i = f(h)$  отсекают на оси ординат отрезок, равный величине тока растворения основного металла (рис. 5.11). Этот эффект исключает использование расчетных формул табл. 5.2. Толщи-

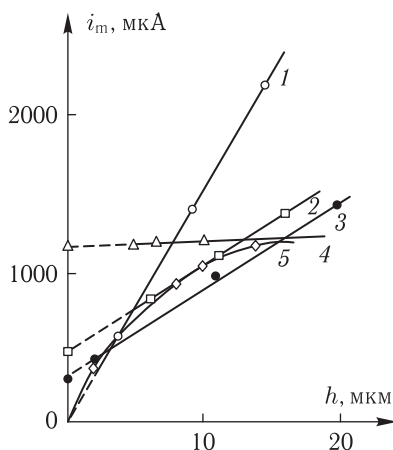


Рис. 5.11. Градуировочные графики  $i_m = f(h)$  для определения толщины металлических покрытий: 1 — хром по стали (1 М  $\text{NaClO}_3$ ); 2 — хром по стали (1 М  $\text{NaClO}_4$ ); 3 — никель по латуни (1 М  $\text{NaClO}_4$  + 1 М  $\text{KCl}$ ); 4 — медь по латуни (1 М  $\text{NaClO}_4$ ); 5 — медь по ВТ9 (1 М  $\text{NaClO}_4$ )

ну покрытий определяют с помощью градуировочных графиков, для построения которых снимают вольтамперные кривые ряда стандартных образцов гальванических покрытий с известной толщиной. Однако использование градуировочных графиков существенно повышает трудоемкость измерений, поэтому более эффективно применение электролитов, которые обеспечивают высокую скорость растворения металла покрытия и одновременно пассивируют материал основы. Так, надежные результаты измерения толщины серебряных покрытий на медной и латунной основах можно получить, используя в качестве электролита раствор 2 М  $\text{NH}_4\text{F}$  [29, 89, 184]. Фторид серебра обладает достаточной растворимостью (172 г на 100 г растворителя при 20 °С), что позволяет без перемешивания раствора измерить толщину серебряного слоя до 100 мкм. В то же время медь и ее сплавы при анодной поляризации быстро переходят в пассивное состояние, что обеспечивает 100 %-й выход по току. В результате зависимость  $Q/S_s = f(h)$  исходит из начала координат (рис. 5.8) и становится возможным использование расчетных формул табл. 5.2 для кулонометрического определения толщины серебряного покрытия.

Разработаны методики определения толщины однослойных покрытий медью [5, 89, 183, 185], серебром [5, 29, 89, 184, 186–189], золотом [5, 184, 190–197], цинком [5, 198], кадмием [5, 85], оловом [5, 85], хромом [5, 85, 187, 199], марганцем [5, 85, 200, 201], рением [5, 85], никелем [5, 85, 202, 203], алюминием [204] (см. Приложение, табл. П.5 и П.6).

**5.1.2. Контроль толщины многослойных покрытий.** Надежное определение толщины каждого слоя в многослойном покрытии — одна из основных задач электрохимического фазового анализа многослойных структур. С этой целью используют гальваностатический ( $i = \text{const}$ ), потенциостатический ( $E = \text{const}$ ) и потенциодинамический ( $E = E_n + vt$ ) режимы поляризации рабочего электрода [5]. Особенности электрохимического поведения многослойных структур в условиях ЛЭА рассмотрены ранее (см. разд. 3.1.3). Ниже приводятся конкретные примеры электрохимического контроля толщины фазовых слоев многослойных покрытий.

Слои Mn/Ni, Ni/Cr, Mn/Ni/Cr [5, 91, 92, 200, 201]. Металлические слои в данных покрытиях расположены в порядке уменьшения их электроотрицательности от поверхности к подложке. Следовательно, имеется возможность послойного электрохимического контроля толщины указанных покрытий по одной поляризационной кривой. Основная проблема заключается в подборе соответствующего фонового электролита, обеспечивающего возможно большую разность потенциалов растворения близлежащих слоев и возможно большую глубину травления каждого металлического слоя. Вольтамперометрическим методом установлено, что таким электролитом может быть фильтрат смеси 1 М KCl и 1 М NaClO<sub>4</sub>. Анодная поляризация двухслойных и трехслойных покрытий в этом электролите сопровождается проявлением на потенциодинамической кривой двух или трех четких анодных максимумов тока, значительно отличающихся по потенциалам (рис. 5.12). Разность потенциалов растворения марганца и никеля, а также никеля и хрома составляет 1,3 и 0,9 В соответственно. Этого вполне достаточно для получения хорошо выраженных анодных максимумов всех трех слоев многослойного покрытия, а также для исключения влияния более электроотрицательного слоя металла на процесс анодного растворения более электроположительного слоя. Разработана методика определения толщины каждого слоя в многослойных покрытиях Mn/Ni, Ni/Cr и Mn/Ni/Cr по стали. В качестве аналитического сигнала используется величина максимального анодного тока (рис. 5.12). Определение проводят с помощью градуировочного графика  $i = f(h)$  (рис. 5.13) [201]. Градуировочные графики строят на основе образцов сравнения однослойных покрытий марганца по никелю, никеля по хрому и хрома по стали, т.е. исходя из последовательности расположения слоев в многослойном покрытии. Это обстоятельство существенно усложняет процесс определения, поэтому более удобно использовать кулонометрический вариант [5, 91, 92]. Аналитическим сигналом в этом случае является количество электричества  $Q$ , определяемое как площадь под вольтамперной кривой растворения с учетом базисной кривой более электроотрицательного слоя металла. Толщина рассчитывают по формуле Фарадея (табл. 5.2).



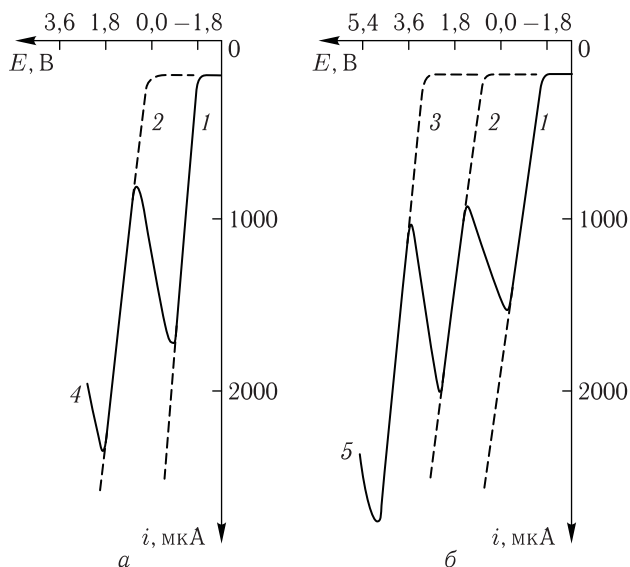


Рис. 5.12. Вольтамперные кривые анодного растворения в растворе 1 М  $\text{NaClO}_4$  + 1 М  $\text{KCl}$ ; для а: 1 — Мп; 2 — Ni; 4 — Мп/Ni ( $h_{\text{Мп}} = 13$  мкм,  $h_{\text{Ni}} = 7$  мкм); для б: 1 — Мп; 2 — Ni; 3 — Cr; 4 — Мп/Ni/Cr ( $h_{\text{Мп}} = 13$  мкм,  $h_{\text{Ni}} = 7$  мкм,  $h_{\text{Cr}} = 3$  мкм)

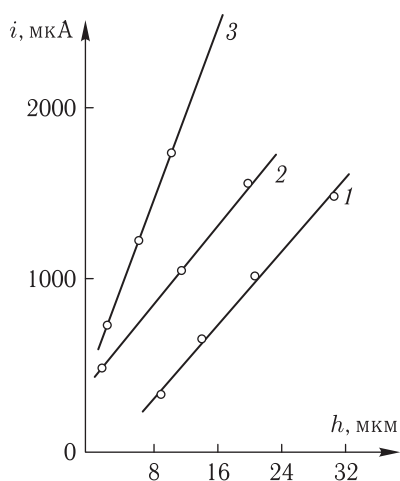


Рис. 5.13. Градуировочные графики для определения толщины многослойных покрытий: 1 — Мп; 2 — Ni; 3 — Cr

*Слои* Mn/Cu, Cu/Ni, Mn/Cu/Ni [5, 91, 92, 200, 201]. Вольтамперометрическим методом изучен процесс анодного растворения Mn, Cu и Ni в молярных растворах  $\text{NaClO}_4$ , KCl,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Установлено, что лучшим фоновым электролитом для послойного контроля толщины указанных многослойных покрытий является раствор 1 М  $\text{NaClO}_4$ . Определение ведут с помощью градуировочных графиков  $i = f(h)$  или используют кулонометрический вариант ЛВА. Вследствие быстрой пассивации никеля на фоне 1 М перхлората натрия максимально определяемая толщина никелевого слоя в многослойном покрытии составляет 4–5 мкм.

*Слои* Cr/Ni, Cr/Cu/Ni, Cr/Cu/Ni/Cu [5, 6, 198]. С позиций электрохимического анализа указанные многослойные покрытия относятся к «неудобным», так как наиболее электроположительный слой металла расположен сверху. Приходится поочередно стравливать слои покрытия в соответствующих фоновых электролитах. Для этого сначала снимают вольтамперную кривую верхнего слоя покрытия, затем по достижении максимума на вольтамперной кривой отключают питание. В течение минуты проток электролита выводит продукты электролиза из зоны электрохимической реакции. Устанавливают исходное значение потенциала для никелевого слоя и снимают новую вольтамперную кривую. По значению максимального тока с помощью градуировочного графика  $i = f(h)$  или по количеству электричества рассчитывают толщину каждого слоя многослойного покрытия. Возможно сочетание стационарного и проточного режимов поляризации рабочего электрода. Если продукты электроокисления нижележащего слоя покрытия не растворимы в фоновом электролите, который используют для травления верхнего слоя, то следует заменить электролит в ячейке. Для этого после отключения питания через ячейку в течение 30 с пропускают дистиллированную воду, а затем в течение минуты — раствор нового электролита. Таким образом, послойный контроль толщины многослойных покрытий сводится к известной методике определения толщины однослойных металлических покрытий.

*Слои* Cd/Sn–Pb [198]. Данное покрытие получают путем электрохимического осаждения кадмия на тонкий (1–20 мкм) слой термического сплава олово–свинец, напавленного на стальную подложку. Исследован процесс анодного растворения кадмиевых и оловянно-свинцовых покрытий в растворе 1 М  $\text{NaClO}_4$ . Установлено, что кадмий и сплав Sn–Pb существенно отличаются по потенциалам растворения ( $\Delta E = 0,27$  В), причем кадмий растворяется при более отрицательных потенциалах. Следовательно, имеется возможность послойного контроля толщины данного покрытия исходя из одной поляризационной кривой в одном фоновом электролите. Режим поляризации  $E = E_n + vt$

или  $i = \text{const}$ . Целесообразно использовать кулонометрический вариант электрохимического анализа.

Составы фоновых электролитов для послойного травления многослойных покрытий приведены в табл. П.5 и П.6 Приложения. Используя указанные электролиты, можно с достаточной степенью надежности проконтролировать толщину каждого слоя в многослойном покрытии при любом их сочетании.

**5.1.3. Особенности электрохимических измерений на криволинейных поверхностях.** Промышленные образцы изделий с нанесенными покрытиями могут иметь сложную конфигурацию и рельеф поверхности. Измерение толщины и состава таких покрытий методом ЛЭА, в котором используется специальная прижимная ячейка, сопровождается деформацией эластичного наконечника ячейки [22, 205, 206]. Контактная площадь рабочего электрода в этом случае увеличивается и, как следствие этого, увеличивается величина анодных токов растворения металла. В связи с этим при измерениях на криволинейных поверхностях необходимо вводить поправочный коэффициент к площади. Установлено [205, 206], что площадь рабочего электрода на криволинейной поверхности зависит от радиуса ( $r$ ) контактного отверстия ячейки и радиуса кривизны ( $R$ ) исследуемой поверхности.

Для цилиндрической поверхности поправочный коэффициент ( $K$ ) можно рассчитать по уравнению [205]

$$K = \frac{S_{\text{цл}}}{S_{\text{пл}}} = \frac{1}{2} A \frac{\pi n^0}{180^\circ}, \quad (5.1)$$

где  $S_{\text{цл}}$  — площадь электрода на цилиндрической поверхности;  $S_{\text{пл}}$  — площадь электрода на плоской поверхности;  $A$  — отношение радиуса кривизны поверхности ( $R$ ) к радиусу контактного отверстия ячейки ( $r$ );  $n^0$  — угол, образованный радиусами поверхности с диаметром контактного отверстия:

$$\cos n^0 = 1 - \frac{2}{A^2}. \quad (5.2)$$

Для сферической поверхности

$$K = \frac{S_{\text{сф}}}{S_{\text{пл}}} = 2A^2 - 2A\sqrt{A^2 - 1}. \quad (5.3)$$

В табл. 5.3 и 5.4 представлены теоретически рассчитанные поправочные коэффициенты ( $K$ ) к площади рабочего электрода при измерениях на цилиндрической и сферической поверхностях. Из результатов, представленных в таблицах, видно, что чем больше отношение  $A(R/r)$ , тем больше поправочный коэффициент  $K$  приближается к единице.

Используя данные табл. 5.3 и 5.4, а также градуировочные характеристики метода ЛЭА, зная соотношение радиусов ( $R/r$ ), можно рассчитать максимальное отклонение аналитического сигнала ( $i$ ,  $t$ ,  $Q$ ) на криволинейной поверхности от АС на плоскости. Так, при определении толщины медного покрытия в отверстиях печатных плат (цилиндрическая поверхность) установлено [183], что при соотношении радиусов ( $R/r$ ), равным двум, максимальное отклонение тока на цилиндрической поверхности от тока на плоскости составляет

- для толщины 1,7 мкм: 9,2 мкА или +0,1 мкм (5,9 % отн.);
- для толщины 9,6 мкм: 25,2 мкА или +0,45 мкм (4,7 % отн.).

Таблица 5.3

Поправочные коэффициенты к площади рабочего электрода при измерениях на цилиндрической поверхности

Отношение $A (R/r)$	Угол $n^0$	Поправочный коэффициент $K$
1	2	3
1,0	180°00'	1,570
1,2	111°57'	1,170
1,4	91°10'	1,110
1,6	77°21'	1,080
2,0	60°00'	1,045
3,0	38°56'	1,020
4,0	28°57'	1,012

Таблица 5.4

Поправочные коэффициенты к площади рабочего электрода при измерениях на сферической поверхности

$A$	1,0	1,1	1,2	1,5	2,0	5,0
$K$	2,00	1,41	1,29	1,15	1,07	1,01

В реальных условиях радиус контактного отверстия ячейки можно выбрать значительно меньшим радиуса кривизны исследуемой поверхности, что делает ошибку измерений незначимой по сравнению с погрешностью самого метода. Установлено [22, 205, 206], что поправку на увеличение площади электрода при измерении на цилиндрической поверхности целесообразно вводить при  $R/r > 2$ . Для сферической поверхности достаточно соблюдать условие:  $A(R/r) > 4$ , чтобы не учитывать кривизну исследуемой поверхности.

## 5.2. Покрытия сплавами и композиционными материалами

Помимо факторов, рассмотренных в предыдущих разделах для однородных металлических слоев, существенное влияние на процесс растворения композиционных покрытий и покрытий-сплавов оказывает их фазовый состав. Это могут быть гомогенные системы, состоящие из какой-либо одной металлической фазы (твердые растворы, химические соединения, промежуточные фазы) или гетерогенные системы, состоящие, как минимум, из двух фаз. Для всех указанных покрытий можно определить два механизма электродных процессов — равномерное растворение фазового слоя, когда в раствор переходят одновременно все компоненты покрытия, и селективное растворение, когда в раствор переходят поочередно компоненты электроотрицательной и электроположительной фаз покрытия или одна из сосуществующих фаз не участвует в электродной реакции.

Равномерное растворение покрытий характерно для гомогенных сплавов (твердых растворов, промежуточных фаз с широкой областью гомогенности, действительных химических соединений); селективное растворение — для гетерогенных (многофазных) сплавов и композиционных покрытий, в состав которых входят неметаллические включения (карбиды, оксиды, сульфиды и тому подобное) [5]. Следует также отметить, что как гомогенные, так и гетерогенные системы сплавов могут показывать аномальные анодные свойства (см. гл. 7). Рассмотрим особенности электрохимического определения толщины и состава таких фазовых слоев на конкретных примерах.

*Сплавы* Sn-Co, Sn-Bi [7, 8, 15, 17]. Гальванические сплавы олово-кобальт и олово-висмут, содержащие до 1,5 % масс. легирующего компонента, относятся к ограниченным твердым растворам, кристаллическая решетка которых построена на базе кристаллической решетки основного компонента олова [207]. Следовательно, по электрохимическим свойствам данные сплавы должны мало отличаться от чистого металла. Предложен кулонометрический вариант определения толщины указанных покрытий. Режим поляризации  $E = E_n + vt$ ,  $i = \text{const}$ ,  $E = \text{const}$ , фоновый электролит — 1 М раствор перхлората натрия. Так как в области ограниченных твердых растворов на поляризационной кривой анодного растворения покрытия не проявляется максимум второго легирующего компонента (Co и Bi), для определения состава сплавов предложен гибридный способ локального электрохимического анализа ЛЭА + ИВ [17]. На рис. 5.14 в качестве примера представлена гибридная поляризационная кривая гальванического покрытия Sn-Bi, полученная в растворе 1 М HCl. Очевидно, что используя площадь под поляризационной кривой в первой стадии способа ЛЭА + ИВ,

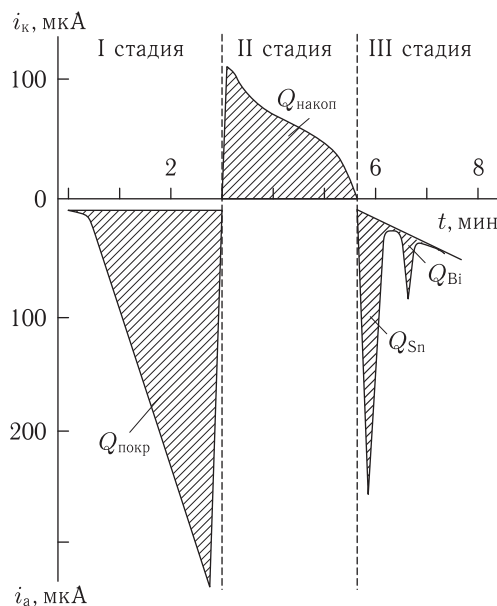


Рис. 5.14. Гибридная вольтамперограмма покрытия сплавов (10% масс.) толщиной 2,22 мкм, нанесенного на медную подложку; электролит — 1 М раствор HCl;  $E_n = -1,0$  В;  $E_s = -1,0$ ;  $t_s = 3$  мин;  $v = 6$  мВ/с

можно определить толщину фазового слоя, а по соотношению анодных максимумов олова и висмута в третьей стадии ЛЭА + ИВ — состав гальванического покрытия.

**Сплавы** Re–Cr, Re–Ni [5, 198]. Гальванические сплавы Re–Cr (0,5% масс. Cr) и Re–Ni (20,0% масс. Ni) также относятся к гомогенным. Изучен процесс электродекристаллизации покрытий, осажденных на медную и никелевую основы, в растворах перхлората натрия, сульфата и хлорида калия. На потенциодинамических поляризационных кривых покрытий отмечен один максимум анодного тока, соответствующий по потенциалам растворения чистому рению, причем на процесс растворения покрытий существенное влияние оказывает материал подложки. Градуировочные зависимости  $i = f(h)$  исходят не из начала координат (рис. 5.15). Предложен локальный вольтамперометрический (ЛВА) метод определения толщины покрытий (до 20 мкм) на всех изученных фонах для рения и сплава рений–хром, и на фоне перхлората натрия для сплава рений–никель.

**Сплавы** Au–Ni, Au–Co, Au–Ag, Au–Cu [5, 184, 190–198, 208, 209]. Данные сплавы относятся к гомогенным, так как компоненты сплава при взаимодействии образуют кристаллическую решетку твердого раствора при любом соотношении концентрации компонентов. Следо-

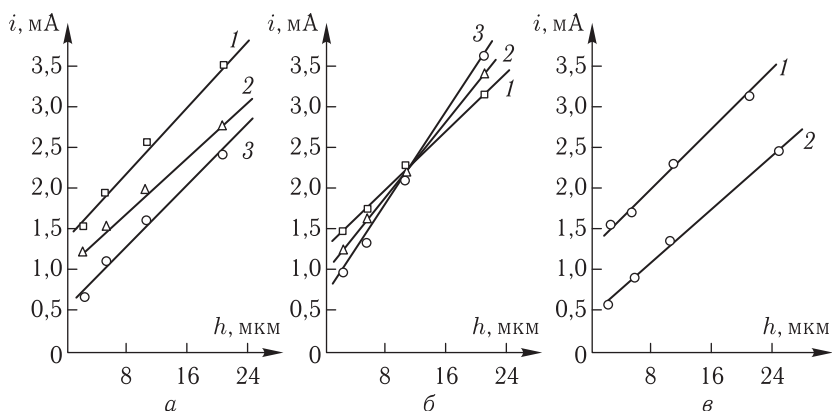


Рис. 5.15. Градуировочные графики  $i_m = f(h)$  для определения толщины ренийевых (а), рений-хромовых (б) и рений-никелевых (в) покрытий: 1 — 1 М  $\text{NaClO}_4$ ; 2 — 1 М  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; 3 — 1 М  $\text{KCl}$

вательно, при анодном растворении покрытий должен реализоваться первый тип электродного процесса — равномерное растворение фазового слоя. Проблема контроля покрытий на основе золота заключается в том, что золото является одним из наиболее электроположительных и коррозионностойких металлов. Анодное растворение золота в электролитах, не образующих с ним комплексных соединений, может сопровождаться разрядом ионов фонового электролита и быстрой пассивацией анода. Перспективными оказались электролиты, содержащие ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$  (см. табл. П.5 и П.6 Приложения).

**Сплавы**  $\text{Cu-Zn}$ ,  $\text{Cu-Sn}$ ,  $\text{Cu-Ni}$  [5–8, 210–217]. Гальванические сплавы медь–цинк, медь–олово и медь–никель имеют сложный фазовый состав, зависящий от соотношения компонентов в металлической системе [207]. Так, например, медь и цинк при совместном электроосаждении могут образовывать ограниченные твердые растворы на основе меди ( $\alpha$ -латуни), промежуточные фазы  $\beta$  и  $\epsilon$  с широкой областью гомогенности; медь и олово образуют интерметаллические соединения электронного типа  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  ( $\epsilon$ ) и  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ( $\eta$ ). Все указанные кристаллические структуры представляют собой однородные (гомогенные) системы. Для определения толщины фазовых слоев, состоящих из  $\alpha$ - и  $\beta$ -латуней, может быть использован метод ЛВА и ЛХП [5–8, 210]; для соединений  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  ( $\epsilon$ ) и  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ( $\eta$ ) в многослойных термодиффузионных покрытиях предложена методика кулонометрических измерений [5–8, 211–217] (см. разд. 6.1).

Использование кулонометрического варианта при определении толщины слоев интерметаллических соединений подразумевает знание всех величин, которые входят в расчетное уравнение табл. 5.2. При

этом может возникнуть затруднение в определении плотности гальванического осадка ввиду отсутствия справочных данных. С достаточной степенью надежности плотность,  $\text{г/см}^3$ , интерметаллических соединений может быть рассчитана исходя из значений параметров кристаллических решеток соединений, полученных с помощью рентгеноструктурного анализа [78, 79] по формуле

$$\gamma = \frac{1,65 Z M}{V}, \quad (5.4)$$

где  $Z$  — количество атомов, приходящихся на элементарную ячейку;  $M$  — молярная масса, г;  $V$  — объем элементарной ячейки,  $\text{\AA}^3$ . Так, например, для соединения  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , имеющего ромбическую кристаллическую решетку:  $V = a \cdot b \cdot c = 4,34 \cdot 5,56 \cdot 38,18 = 921,30$ , где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  — параметры решетки;  $Z = 16$  [75]. Для соединения  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , имеющего гексагональную решетку:  $V = a^2 c \sqrt{3} / 2 = 9436,98$ ;  $Z = 48$ . Плотность ИМС, рассчитанная по (5.4), равна 8,90 и 8,20  $\text{г/см}^3$  для  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  и  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  соответственно. Аналогичным образом могут быть определены плотности других металлических фаз.

*Сплавы Cd–Sn* [5, 71, 102, 107]. Гальванические сплавы кадмий–олово относятся к гетерогенным системам эвтектического типа [207]. Следовательно, при анодном растворении покрытий должен реализоваться второй тип электродного процесса — селективное растворение фазового слоя. На рис. 5.16 приведены вольтамперные кривые растворения кадмия (кривая 1), олова (кривая 2), термического сплава Cd–Sn, содержащего 29,77% масс. Sn (кривая 3), гальванопокрытий по латуни толщиной  $\sim 9$  мкм: кадмия (кривая 4), олова (кривая 5) и гальванического сплава Cd–Sn содержащего 33,70% масс. Sn (кривая 6), полученные в растворе 1 М  $\text{NaClO}_4$ . Из рисунка видно, что растворение кадмия во всех случаях начинается при  $-0,40$  В и протекает с возрастанием анодного тока до максимального значения, после чего скорость растворения резко уменьшается и ток в цепи падает. Наибольшую величину имеет анодный максимум на вольтамперной кривой ионизации чистого кадмия — 960 мкА (рис. 5.16, кривая 1). Как было отмечено ранее [101], причиной образования максимума является образование солевой пленки  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ . Растворение кадмия из гальванопокрытия характеризуется максимумом в 740 мкА (рис. 5.16, кривая 4). Уменьшение скорости электродного процесса и образование максимума на вольтамперной кривой в этом случае обусловлено тем, что с поверхности основного сплава (латуни) полностью электро растворяется участок покрытия, выделенный прижимной ячейкой.

Растворение кадмия в гальванопокрытии Cd–Sn (содержание олова — 33,70% масс.) заканчивается, когда из сплава растворится в основном кадмий на поверхности, ограниченной прижимной ячейкой (рис. 5.16, кривая 6). И, наконец, растворение кадмия из матрицы



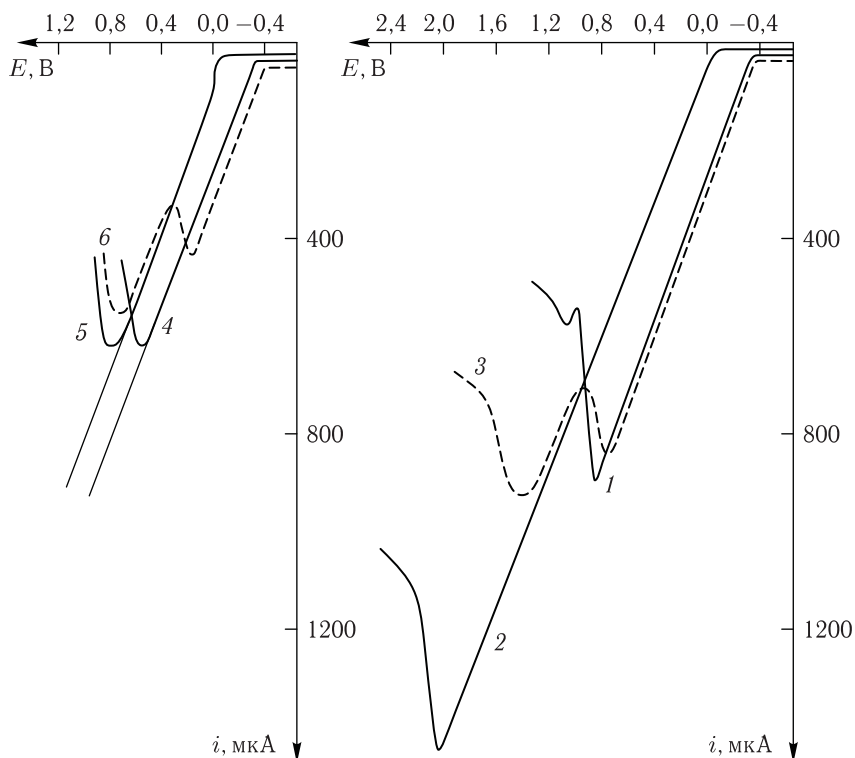


Рис. 5.16. Вольтамперные кривые анодного растворения в 1 М  $\text{NaClO}_4$ : 1 — Cd металлический; 2 — Sn металлическое; 3 — термический сплав Cd–Sn (29,77 % масс. Sn); 4 — Cd гальванопокрытие; 5 — Sn гальванопокрытие; 6 — гальванический сплав Cd–Sn (33,70 % масс. Sn)

термического сплава Cd–Sn определяется как процессом «истощения» поверхности сплава кадмием, так и тем, что растворение его кристаллов из глубины пятна травления связано с большими трудностями и требует больших энергетических затрат. Растворение олова на всех поляризационных кривых рис. 5.16 начинается при 0,0 В. Наибольший анодный максимум имеет кривая чистого олова — 1680 мкА. Пассивация электрода в данном случае вызвана образованием как солевой, так и оксидной пленок [101]. Растворение олова гальванопокрытия (рис. 5.16, кривая 5), так же как кадмия, определяется количеством металла, заключенного между контактном отверстием прижимной ячейки и поверхностью основы. Таким образом, величина максимального тока растворения покрытия, в отличие от чистого металла, зависит не от скорости возникновения пассивирующих слоев, а от толщины гальванического осадка. Растворение олова в гальваническом сплаве Cd–Sn

(рис. 5.15, кривая 6) заканчивается в момент обнажения поверхности латунной основы, а в термическом сплаве Cd–Sn (рис. 5.16, кривая 3) растворение олова, в основном, связано с разрушением тех кристаллов олова, которые остались на участке растворившегося ранее кадмия.

Сходство вольтамперных кривых электрорастворения гальванического и термического сплавов позволяет предположить одну и ту же природу этих сплавов [107]. Эту аналогию можно также проследить на кривых зависимости величин токов электрорастворения кадмия, олова и суммарного тока электрорастворения сплава от состава, представленных на рис. 5.17 *a* для сплавов гальванических ( $h = 9$  мкм) и термических. При малых содержаниях олова в сплаве парциальные токи его растворения совпадают для гальванических и термических сплавов. При больших концентрациях ( $\text{Sn} > 30\%$  масс.) токи растворения олова из гальванических сплавов значительно меньше токов его растворения из матрицы термического сплава, так как толщина покрытия в данном случае меньше возможной глубины электрорастворения олова и кадмия без достижения максимального значения тока. По-видимому, чем больше толщина покрытия, тем в большем диапазоне составов будут наблюдаться участки близких по величине токов растворения кадмия и олова, а если бы на этом фоне не происходило полное растворение покрытия, то, видимо, кривые 1–3 и 1'–3' рис. 5.17 *a* должны были бы совпадать.

Для подтверждения этого предположения было проведено исследование в растворе насыщенного перхлората натрия, где пассивация гальванического покрытия наступает раньше, чем достигается полное его растворение. В предложенных условиях величина анодных максимумов металлического кадмия (рис. 5.18, кривая 1) и кадмия гальванопокрытия (рис. 5.18, кривая 4) одинаковы. Однако растворение гальванопокрытия-олова на этом фоне, как и в предыдущем случае (рис. 5.18, кривая 5), происходит с обнажением поверхности латунной основы — ток на вольтамперной кривой гальванопокрытия меньше, чем на кривой чистого олова (рис. 5.18, кривая 2). По этой причине зависимости парциальных токов растворения компонентов сплава от состава в случае насыщенного раствора  $\text{NaClO}_4$  совпадают лишь при содержании кадмия в сплаве  $> 80\%$  масс. В пределах  $\sim 45\text{--}80\%$  масс. кадмия наблюдается частичное обнажение поверхности основного металла — суммарный ток растворения гальванического сплава меньше суммарного тока растворения термического сплава, но не достиг еще величины тока растворения гальванопокрытия, соответствующего полному обнажению латунной основы. При содержании кадмия в сплаве  $< 45\%$  масс. происходит полное растворение пленки гальванического осадка с поверхности основы — суммарный анодный ток равен 740 мкА (рис. 5.17 *б*, кривая 3'), как в случае 1 М  $\text{NaClO}_4$ . Аналогия в анодном растворении термических и гальванических сплавов кадмий–олово,

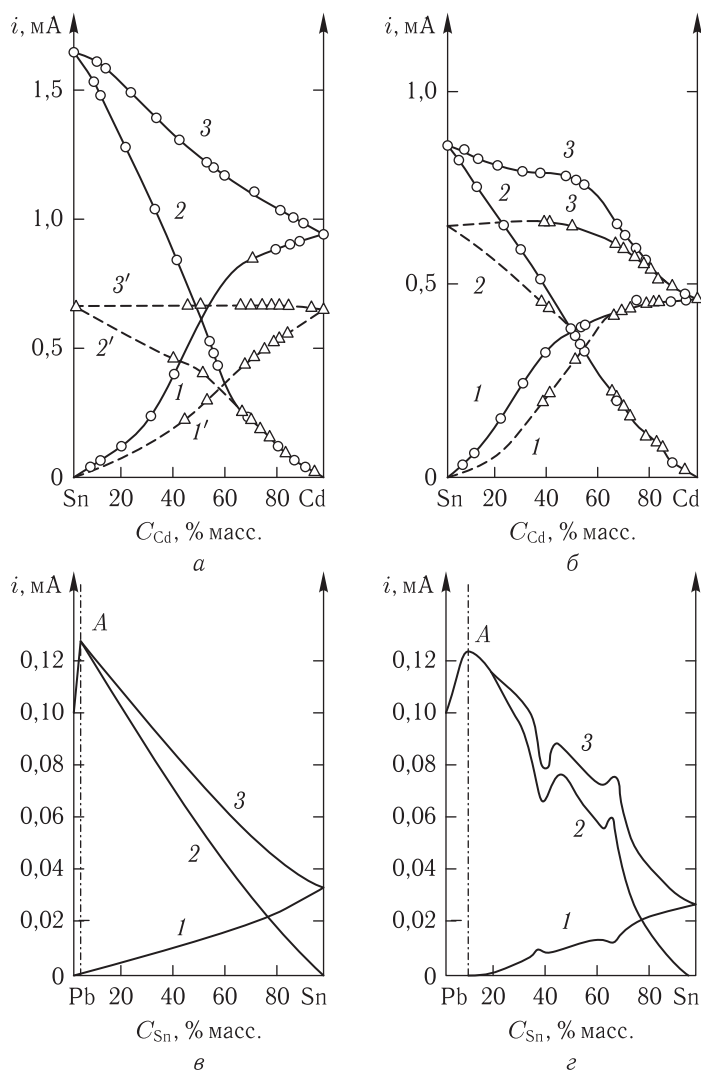


Рис. 5.17. Диаграммы состав–ток гальванических сплавов Cd–Sn в 1 М  $NaClO_4$  (а) и насыщенном растворе  $NaClO_4$  (б), термических и гальванических (в, г) сплавов Sn–Pb в 0,45 М  $NaOH$ ; для а и б: 1, 1' –  $i_{Cd}$ ; 2, 2' –  $i_{Sn}$ ; 3, 3' –  $i_{Cd} + i_{Sn}$ ; для в и г: 1 –  $i_{Sn}$ ; 2 –  $i_{Pb}$ ; 3 –  $i_{Sn} + i_{Pb}$

а также диаграммы состав–ток позволяют сделать вывод об одинаковой природе этих сплавов.

Как показали исследования [71], растворение гальванопокрытия сплавом Cd–Sn на фоне 1 М  $NaClO_4$  сопровождается полной перфورا-

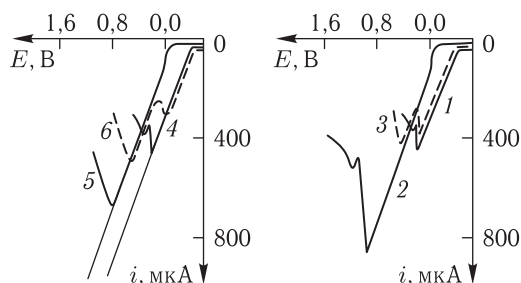


Рис. 5.18. Вольтамперные кривые анодного растворения в насыщенном растворе  $\text{NaClO}_4$ : 1 — Cd металлический; 2 — Sn металлическое; 3 — термический сплав Cd-Sn (29,77% масс. Sn); 4 — гальванопокрытие Cd; 5 — гальванопокрытие Sn; 6 — гальванический сплав Cd-Sn (33,70% масс. Sn)

цией и появлением на вольтамперной кривой двух четких максимумов кадмия и олова, причем суммарный ток растворения сплава для покрытия одной толщины не меняется с составом. Это обстоятельство может быть использовано для электрохимического определения толщины гальванических покрытий. На рис. 5.19 а представлены вольтампер-

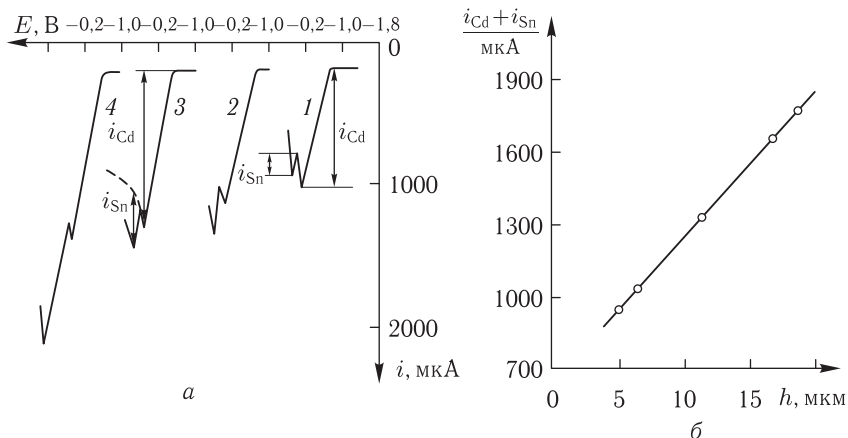


Рис. 5.19. Вольтамперные кривые (а) и градуировочный график (б) для гальванопокрытий сплавами кадмий-олово в 1 М  $\text{NaClO}_4$ ;  $h$ , мкм: 1 — 1,4; 2 — 6,0; 3 — 10,4; 4 — 16,4;  $C_{\text{Sn}}$ , %: 1 — 20,9; 2 — 27,1; 3 — 34,2; 4 — 46,7

ные кривые анодного растворения гальванических покрытий сплавами кадмий-олово различной толщины и состава. Как видно из рис. 5.19 б, суммарный ток растворения сплава, рассчитанный без учета кривой спада тока электроотрицательного компонента, меняется с толщиной покрытия по зависимости, описанной ранее для гальванических покрытий металлами. Используя данную зависимость в качестве граду-

ировочного графика, можно с достаточной степенью надежности определить толщину покрытия кадмий–олово [71]. Очевидно, что данную методику можно распространить и на другие гетерогенные системы сплавов.

Определение состава гальванических сплавов Cd–Sn производят используя в качестве градуировочных графиков диаграмму состав–ток (рис. 5.17 *а* и *б*). Но в отличие от термических сплавов здесь следует различать два случая. Если растворение сплава–покрытия происходит с полным обнажением поверхности основного металла, то для определения его состава необходимо иметь соответствующий набор образцов сравнения с различной толщиной покрытия, так как диаграммы состав–ток для покрытий различной толщины отличаются друг от друга. Основное требование, которое предъявляется к эталонам в этом случае, является равномерность нанесения гальванического осадка на поверхность образца. В действительности наблюдается значительный разброс покрытия по толщине, что существенно сказывается на воспроизводимости результатов вольтамперометрического метода, так как определение состава производится по градуировочным графикам  $i_{\phi} = f(C_{\phi})$ . Выше для сплавов Cd–Sn было показано, что растворение гальванопокрытий одинаковой толщины в растворе 1 М NaClO<sub>4</sub> сопровождается полной перфорацией покрытия и появлением на анодной поляризационной кривой двух четких максимумов компонентов сплава, причем суммарный ток растворения сплава практически не меняется с составом. Следовательно, по одной вольтамперной кривой возможно определение не только толщины, но и состава сплава одновременно [71]. В этом случае при обработке поляризационных кривых гальванопокрытий–сплавов необходимо учитывать два источника систематической погрешности: правильность расчета токов ионизации и образование промежуточного слоя соединений. Как известно, сам процесс электроосаждения сплава, а также длительное хранение изделий с нанесенным покрытием может сопровождаться взаимодействием компонентов сплава с материалом основы (см. разд. 6.1). В результате на границе раздела сплав–основа образуется слой промежуточных соединений выделенных металлов с подложкой [70]. В зависимости от того, какое промежуточное соединение образуется в результате взаимодействия металлов, потенциалы растворения образовавшихся при взаимодействии фаз могут быть положительнее потенциалов растворения металлов покрытия или занимать какое-то промежуточное положение между ними. В первом случае образовавшийся слой соединений не будет искажать ход вольтамперной кривой покрытия, как это наблюдается при взаимодействии олова с медью. Если промежуточный слой растворяется при потенциалах, лежащих между потенциалами растворения более электроотрицательного металла покрытия и основы, это должно сказаться на ходе вольтамперной кривой, что и происходит

при электрорастворении продукта взаимодействия кадмия с медью подложки.

На рис. 5.19 *a* представлены поляризационные кривые анодного растворения свежееосажденных гальванических покрытий сплавами Cd–Sn различной толщины и состава. Расчет величины парциальных токов электроотрицательного компонента (Cd) не представляет особой сложности (рис. 5.19 *a*, кривые 1 и 3). Величину тока электроположительного компонента (Sn) можно определить двумя способами — без учета тока растворения второго металла сплава (рис. 5.19 *a*, кривая 1) и с учетом кривой спада тока (рис. 5.19 *a*, кривая 3). В первом случае вносится систематическая погрешность в определение величины парциального тока электроположительного компонента, однако использование градуировочного графика при определении содержания металла в сплаве устраняет данную систематическую погрешность, что было отмечено ранее при определении состава термических сплавов. Для гальванических сплавов использование градуировочных графиков при определении состава связано со значительными трудностями в изготовлении образцов сравнения. Расчет состава сплава можно также произвести из одной вольтамперной кривой по следующей формуле (для сплавов Cd–Sn):

$$\text{Sn} = \frac{i_{\text{Sn}}}{i_{\text{Sn}} + i_{\text{Cd}}} \cdot 100 \%, \quad (5.5)$$

если известны точные значения парциальных токов олова  $i_{\text{Sn}}$  и кадмия  $i_{\text{Cd}}$ .

Компоненты гальванического сплава кадмий–олово растворяются при разных потенциалах, поэтому при измерении анодного максимума олова первым способом (рис. 5.19 *a*, кривая 1) найденная величина парциального тока второго компонента будет меньше, чем истинная, так как в момент образования второго максимума на вольтамперной кривой ток растворения первого компонента несколько уменьшается (рис. 5.19 *a*, кривая 3). Для того чтобы оценить действительную величину погрешности определения аналитического сигнала, изготовлены графитовые электроды в виде таблеток, содержащие исследуемый металл. На рис. 5.20 представлены поляризационные кривые, полученные для таблеток с различным содержанием металла кадмия (кривые 1–4) и поляризационная кривая сплава кадмий–олово (кривая 5). Действительно, в случае растворения кадмия из инертной матрицы ТЭ после образования максимума анодный ток уменьшается, в то время как на вольтамперной кривой растворения сплава Cd–Sn наблюдается рост анодного тока за счет растворения электроположительного компонента олова. В момент образования второго максимума на анодной поляризационной кривой сплава парциальный ток первого компонента уменьшился на величину  $\Delta i_{\text{Sn}} = i_{\text{Sn}} - i'_{\text{Sn}}$  (рис. 5.20). Этим значением

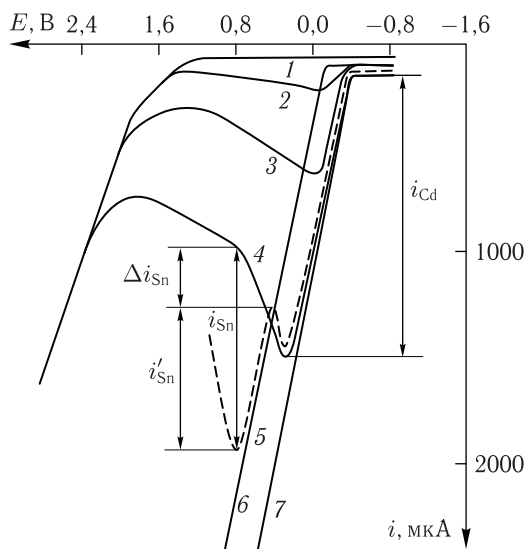


Рис. 5.20. Вольтамперные кривые анодного растворения для таблеточных электродов, содержащих различные количества кадмия (1–4) и сплава Cd–Sn (5) в 1 М NaClO<sub>4</sub>; C<sub>Cd</sub>, %: 1 – 0,0; 2 – 6,7; 3 – 37,6; 4 – 66,2; 5 – 65,8; 6 – чистое олово; 7 – чистый кадмий

оценивается погрешность определения величины парциального тока растворения электроположительного компонента сплава. Идентичные кривые спада тока можно получить, останавливая развертку напряжения в момент образования максимума электроотрицательного компонента сплава (рис. 5.19 а, кривая 3). Результаты определения состава сплавов Cd–Sn, полученные с учетом кривых спада тока и без учета тока растворения электроотрицательного компонента, показывают, что во втором случае получают заниженные результаты по олову и завышенные по кадмию [71].

На рис. 5.21 представлены вольтамперные кривые анодного растворения гальванических сплавов Cd–Sn, нанесенных на медную основу, полученные после их хранения в течение четырех месяцев в обычных условиях. В отличие от поляризационных кривых свежесоздаваемых покрытий (рис. 5.19 а) вольтамперные кривые гальванических осадков, которые хранились длительное время, имеют три максимума или точку перегиба (А) на кривой растворения олова (рис. 5.21). Для более надежного определения третьего максимума и точки перегиба были сняты дифференциальные вольтамперные кривые (рис. 5.21, кривая 1'–3'), которые показали, что на процесс растворения олова накладывается электрохимический процесс растворения промежуточной фазы, образованной кадмием покрытия и медью основы. Влияние этого элек-

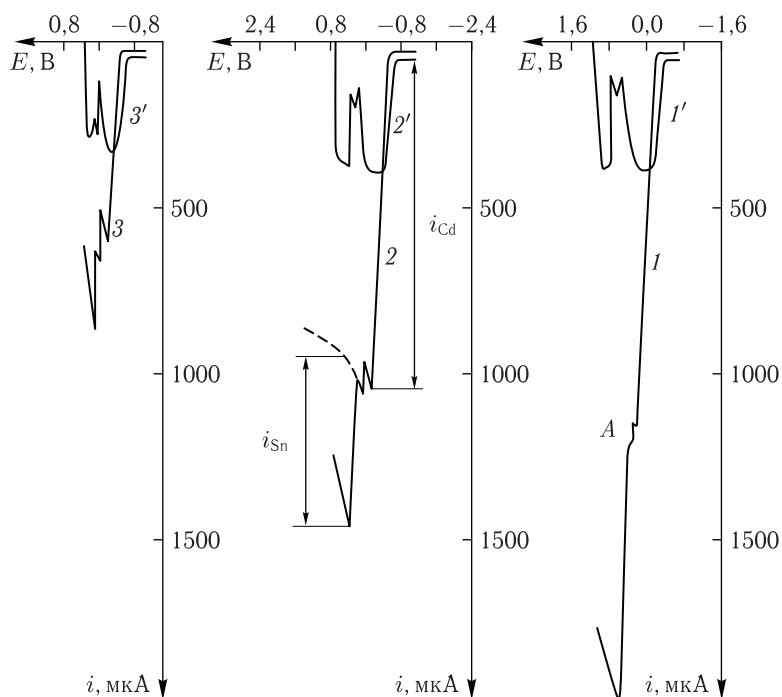


Рис. 5.21. Интегральные (1–3) и дифференциальные (1'–3') вольтамперные кривые анодного растворения гальванических сплавов Cd–Sn в 1 М NaClO<sub>4</sub>; C<sub>Sn</sub>, %: 1, 1' – 46,7; 2, 2' – 34,2; 3, 3' – 33,8

тродного процесса на ход вольтамперной кривой тем значительнее, чем тоньше слой покрытия (рис. 5.21, кривые 1'–3'). Если провести расчет состава сплава с учетом тока промежуточной фазы (рис. 5.21, кривая 3), то результаты электрохимического определения хорошо сходятся с данными химического анализа.

Если растворение сплава-покрытия происходит без обнажения поверхности основы, то для определения его состава можно использовать образцы сравнения покрытий с какой-либо определенной толщиной или стандартные образцы термических сплавов, если гальванические и термические сплавы имеют идентичный фазовый состав и кристаллическую структуру. В противном случае необходимо произвести оплавление гальванического осадка и его соответствующую обработку [218].

**Сплавы Sn–Pb** [5, 105, 107, 211, 212, 218–221]. Гальванические сплавы олово–свинец (ПОС) также как сплавы кадмий–олово относятся к гетерогенным металлическим системам эвтектического типа [207]. Однако на вольтамперной кривой покрытия-сплава в растворе 1 М NaClO<sub>4</sub> имеется один анодный максимум (рис. 5.22 а, кривая 3), что



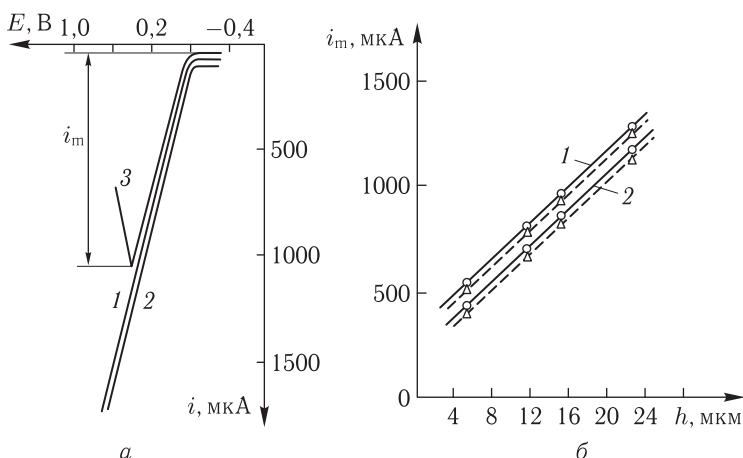


Рис. 5.22. Вольтамперные кривые (а) и градуировочные графики (б) для гальванопокрытий олово-свинец (ПОС) в 1 М  $\text{NaClO}_4$ ; для а: 1 — Pb; 2 — Sn; 3 — ПОС-60 ( $h = 6 \mu\text{м}$ ); для б: 1 — ПОС-60 (40) матовое; 2 — ПОС-60 (40) блестящее

обусловлено близкими потенциалами растворения олова и свинца (0,14 и 0,13 В соответственно) на фоне перхлората. Величина анодного максимума закономерно изменяется с толщиной аналогично монослойным металлическим покрытиям (рис. 5.22 б, кривая 1 и 2). Используя эту зависимость в качестве градуировочного графика, можно определить толщину покрытия исследуемого образца [218]. Изучено влияние состава покрытия олово-свинец и условий осаждения на результаты определения толщины покрытий. Показано, что при растворении матовых (без блескообразующих добавок) покрытий график зависимости  $i = f(h)$  лежит выше, чем для блестящих (с органическими добавками). В то же время графики  $i = f(h)$  для ПОС-40 и ПОС-60 (число — содержание олова в покрытии в % масс.), матовых и блестящих соответственно, одинаковы. Следовательно, для определения толщины гальванических сплавов ПОС-40 и ПОС-60 отдельно матовых и блестящих можно пользоваться одним графиком, независимо от состава сплава.

Следует отметить, что равномерное растворение фазового слоя обеспечивает возможность кулонометрического определения толщины покрытий олово-свинец [5, 211, 212]. Анализ проводят аналогично монометаллическим покрытиям, используя для расчетов формулу Фарадея (табл. 5.2) и учитывая изменение плотности гальванического осадка:

$$\gamma_{\text{Sn-Pb}} = \frac{\gamma_{\text{Sn}} \gamma_{\text{Pb}}}{\gamma_{\text{Sn}} C_{\text{Pb}} + \gamma_{\text{Pb}} C_{\text{Sn}}} \cdot 100, \quad (5.6)$$

где  $\gamma_{\text{Sn-Pb}}$  — плотность гальванического сплава;  $\gamma_{\text{Sn}}$ ,  $\gamma_{\text{Pb}}$  — плотность компонентов или фаз покрытия;  $C_{\text{Sn}}$ ,  $C_{\text{Pb}}$  — содержание компонентов

или фаз в гетерогенном сплаве. В качестве фонового электролита используют 1 М  $\text{NaClO}_4$  или 2 М  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ . Режимы поляризации:  $E = E_n + vt$  и  $i = \text{const}$  (см. табл. П.5 и П.6 Приложения).

Для определения состава гальванических сплавов олово–свинец необходимо создать такие условия поляризации поверхности, при которых бы происходило раздельное растворение компонентов сплава [105, 218] или проявлялась одна фаза, например олова [221]. На рис. 5.17 *в, г* представлены диаграммы состав–ток для термических и гальванических сплавов олово–свинец, полученные в растворе 0,45 М  $\text{NaOH}$ . Очевидно, что диаграммы состав–ток термических и гальванических сплавов олово–свинец существенно отличаются друг от друга. На кривых зависимости парциальных токов фаз гальванического сплава от состава обнаружены характерные всплески, которые отсутствуют в случае термических сплавов. Следовательно, реальная структура и фазовый состав электролитических сплавов олово–свинец не соответствует равновесному состоянию системы. В то же время метод рентгенофазового анализа дает достаточно противоречивые сведения о фазовом составе электролитических сплавов системы олово–свинец [207, 222]. По данным Д. И. Лайнера [207] электрохимически осажденные сплавы свинца и олова находятся в полном соответствии с диаграммой состояния литых сплавов. Е. Рауб и В. Блюм установили [222], что электролитически осажденные из борфтористоводородного электролита свинец и олово образуют твердый раствор олова в свинце с пределом насыщения олова около 8% масс. В противоположность Е. Раубу и В. Блюму, по данным Н. П. Федотьева, П. М. Вячеслава и Р. В. Петровой, гальванические сплавы свинца в области, прилегающей к свинцу, не образуют твердых растворов. Наоборот, можно предположить, что в области сплавов, богатой оловом, имеются твердые растворы [207].

Следует отметить сходный характер диаграмм состав–ток гальванических сплавов олово–свинец (рис. 5.17 *г*) и термических сплавов висмут–свинец (рис. 7.14, гл. 7). Возможно, что при электролитическом получении сплавов олово–свинец, как в случае литых сплавов висмут–свинец, образуется промежуточная фаза переменного состава (бертоллид) на основе свинца ( $\epsilon$ -фаза), пересыщенные растворы на основе свинца ( $\alpha$ ) и олова ( $\beta$ ), т. е. структура и фазовый состав гальванических сплавов соответствует метастабильному состоянию системы. Именно поэтому существует практика оплавления ПОС-60 на поверхности печатных плат. Фазовый анализ и границы фазовых областей гальванических сплавов олово–свинец, по результатам электрохимических исследований [5, 223], приведены на рис. 5.23.

Таким образом, с помощью метода ЛЭА удалось объяснить существующие противоречивые данные по рентгенофазовому анализу гальванических сплавов олово–свинец. Построенные фазовые поля для метастабильной гальванической системы сплавов (рис. 5.23) согласу-

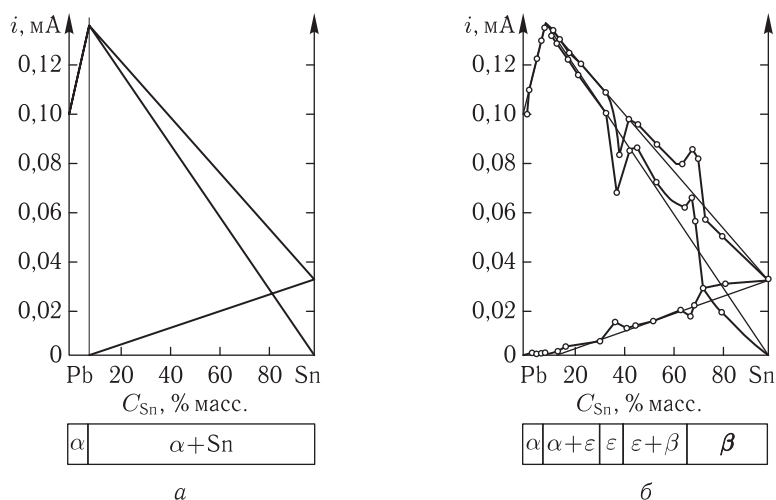


Рис. 5.23. Диаграммы состав–ток электролитических сплавов олово–свинец в 0,45 М NaOH: *a* — схема прогноза по данным работы [223]; *б* — реальная диаграмма и фазовые поля гальванической системы сплавов, определенные из диаграммы состав–ток

ются с утверждениями авторов об образовании пересыщенных твердых растворов на основе свинца и олова [207, 222] и дополнительно указывают на наличие промежуточной  $\epsilon$ -фазы в сплаве. К такому же выводу пришли авторы работы [224], которые на основе результатов исследования потенциалов нулевого заряда сплавов олово–свинец сделали предположение о наличии на поверхности изученных образцов сплавов промежуточного соединения.

Следовательно, при элементном анализе гальванических сплавов олово–свинец использование градуировочных графиков  $i_{\phi} = f(C_{\phi})$ , которые построены по образцам сравнения термических сплавов, возможно только после оплавления покрытия [218]. Причем, использование раствора 5 М NaOH обеспечивает увеличение аналитических сигналов олова и свинца по сравнению с раствором 0,45 М NaOH [218]. Однако использование нелинейных градуировочных графиков существенно осложняет автоматизацию процесса измерения. С целью разработки структурных схем электрохимических фазовых анализаторов (см. гл. 2), были изучены электролиты, обеспечивающие линейность градуировочной характеристики в интересующем диапазоне концентраций определяемого компонента [105, 221]. В частности, для гальванических сплавов олово–свинец таким электролитом является раствор 1 М хлорида натрия, для которого градуировочная характери-

стика выглядит следующим образом:

$$I_{\text{Sn-Pb}} = 0,01(I_{\text{Sn}}^{\text{max}} - I_{\text{Pb}}^{\text{max}})C_{\text{Sn}} + I_{\text{Pb}}^{\text{max}} \quad (5.7)$$

где  $I_{\text{Sn-Pb}}$  — ток растворения сплава;  $I_{\text{Sn}}^{\text{max}}$  и  $I_{\text{Pb}}^{\text{max}}$  — токи растворения чистых олова и свинца;  $C_{\text{Sn}}$  — содержание олова в сплаве.

Установленная зависимость (5.7) сохраняется в определенном диапазоне концентраций компонентов сплава (0,00–72,00 % масс. Sn). При содержании олова более 70 % масс. прямолинейный характер зависимости нарушается, процесс ионизации сплава становится нестабильным, так как сказывается эффект комплексообразования [105]. Применение аналоговых и цифровых преобразователей при этом позволяет существенно снизить число контрольных операций (в частности, отпадает необходимость в построении градуировочного графика) и, как следствие этого, уменьшить число случайных ошибок, связанных с нестабильностью градуировочной характеристики. Так, определение состава гальванических сплавов олово–свинец в растворе 1 М NaCl с помощью электрохимического фазового анализатора ЭФА-3 [60] происходит в три этапа:

- снимается поляризационная кривая чистого свинца и вводится компенсация на ток его растворения ( $I_{\text{Pb}}^{\text{max}}$ ), в результате градуировочная характеристика преобразуется в прямо пропорциональную;

- снимается поляризационная кривая образца сравнения гальванического покрытия олово–свинец и производится калибровка прибора; преобразованный аналитический сигнал ( $I_{\text{Sn}}^{\text{max}} - I_{\text{Pb}}^{\text{max}}$ ) прямо пропорционален концентрации олова в образце сравнения;

- снимается поляризационная кривая исследуемого образца покрытия, при этом регистрирующее устройство выдает значение содержания олова в покрытии.

Еще более эффективным оказалось использование в качестве фоновго электролита раствора 1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в которых свинец находится в пассивном состоянии, а электрохимический процесс определяется исключительно ионизацией олова из матрицы сплава [221] (рис. 5.24).

Отсутствие эффекта комплексообразования позволило стабилизировать градуировочный график в широком диапазоне содержаний компонентов. Парциальный ток растворения олова ( $i_{\text{Sn}}$ ) прямо пропорционален его концентрации. Следовательно, отпадает надобность в еще одной контрольной операции (введение компенсации на ток растворения свинца).

КЭП Ni–MoS<sub>2</sub> [5, 179–181]. Введение неметаллической фазы в покрытие усложняет процесс определения его толщины. Легко показать, что для композиции А–В, в которой фаза В электрохимически инертна при анодной поляризации (например, КЭП никель — дисульфид

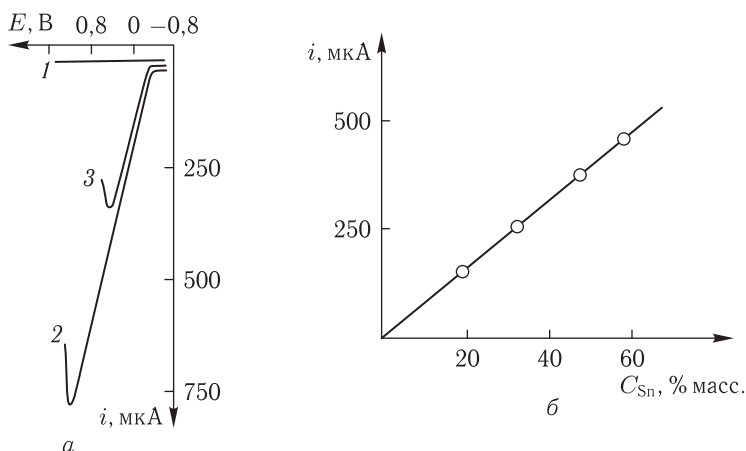


Рис. 5.24. Вольтамперные кривые (а) и градуировочный график (б) для определения состава сплавов олово-свинец в 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : 1 — Pb; 2 — Sn; 3 — Sn-Pb

молибдена), количество электричества  $Q_{\text{КЭП}}$ , затраченное на растворение такого слоя композиционного покрытия, является функцией двух переменных — толщины и концентрации второй фазы в покрытии (уравнение (3.71), табл. 4.1).

Для того, чтобы успешно осуществить электрохимический контроль толщины КЭП, очевидно, необходимо знать концентрацию второй фазы в покрытии. Такая возможность была реализована для КЭП  $\text{Ni-MoS}_2$ . С целью подбора оптимальных условий поляризации были изучены электрохимические свойства как металлической (никель), так и неметаллической (дисульфид молибдена) составляющей в различных растворах электролитов. Из большого числа фоновых электролитов наиболее подходящими оказались растворы: для никеля — 1 М  $\text{NaCl}$ , для дисульфида молибдена — 1 М  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  [179]. В качестве аналитических сигналов возможно использование парциального тока анодного растворения никеля и каталитического тока восстановления ионов водорода на дисульфиде молибдена, заключенных в инертную матрицу ТЭ или КЭП (рис. 5.25).

На каталитический характер катодных волн указывает их расположение относительно оси напряжений (рис. 5.25, кривые 4–6). Обычно каталитические волны водорода — это волны, которые получаются в результате смещения к менее отрицательным потенциалам необратимых и сильно катодных волн восстановления ионов водорода в присутствии катализатора [225], что и наблюдается в нашем конкретном случае. Роль катализатора выполняют включения дисульфида молибдена в инертной матрице таблеточного электрода или композиционного

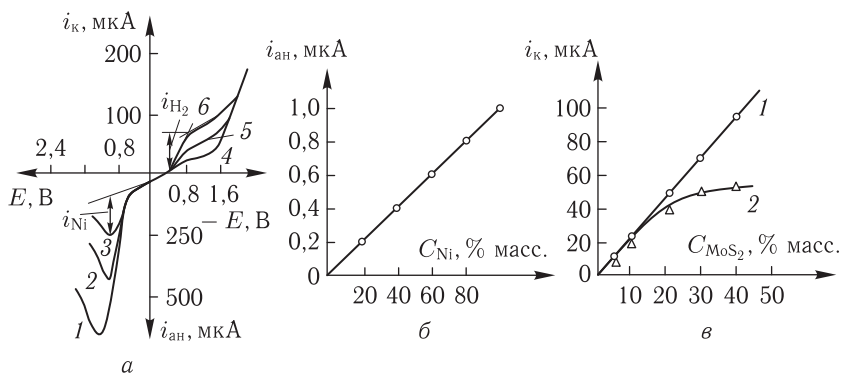


Рис. 5.25. Анодные и катодные вольтамперные кривые ТЭ с различным содержанием Ni и MoS<sub>2</sub> (а) и градуировочные графики для определения никеля (б) и дисульфида молибдена (в) в КЭП Ni–MoS<sub>2</sub> в растворах 1 М NaCl и 1 М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> соответственно. Концентрация, % масс. Ni для а: 1 – 60; 2 – 40; 3 – 20; концентрация, % масс. MoS<sub>2</sub> для а: 4 – 5; 5 – 20; 6 – 30; массовое соотношение АБ и Г: б – 3 : 2; в – 3 : 2 (1) и 2 : 3 (2)

покрытия. Однако подобный эффект может быть обусловлен и явлениями адсорбционного характера.

Критерием при определении природы предельного тока может служить зависимость его величины от концентрации. Для диффузионных и большинства кинетических предельных токов зависимость  $i_d = f(C)$  прямо пропорциональна в широком интервале концентраций; для адсорбционных ( $i_{\text{адс}}$ ) и каталитических ( $i_{\text{кат}}$ ) предельных токов зависимость  $i_{\text{адс}} = f(C)$  и  $i_{\text{кат}} = f(C)$  прямо пропорциональна в узком интервале концентраций. Начиная с некоторого предела  $i_{\text{адс}}$  не зависит от концентрации, а  $i_{\text{кат}}$  малочувствителен к ее изменению. Характер градуировочных кривых рис. 5.25 в указывает на каталитическую природу предельного тока на вольтамперной кривой, полученной при катодной поляризации дисульфида молибдена в растворе 1 М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Вследствии того, что электрохимические реакции при определении состава КЭП Ni–MoS<sub>2</sub> протекают на поверхности кристаллов определяемых фаз, оказалось возможным использование градуировочных графиков  $i_{\text{ф}} = f(C_{\text{ф}})$ , построенных по ТЭ с инертным наполнителем (азобензол–графит).

Большое влияние на зависимость  $i_{\text{ф}} = f(C_{\text{ф}})$  оказывает соотношение азобензола и графита в инертном наполнителе: лучше всего удовлетворяет условиям электрохимического фазового анализа смесь азобензол–графит (3:2). Увеличение содержания азобензола повышает омическое сопротивление ТЭ и ухудшает прессируемость композиции, а уменьшение содержания азобензола делает невозможным анализ КЭП с большим содержанием неметаллической фазы. Начиная с опре-

деленного содержания  $\text{MoS}_2$ , каталитический ток водорода становится малочувствительным к изменению содержания фазы в исследуемом образце, что весьма характерно для многих каталитических процессов (рис. 5.25). Для определения концентрации никеля и дисульфида молибдена в КЭП снимают поочередно анодную и катодную поляризационные кривые исследуемого образца в растворе 1 М  $\text{NaCl}$  и 1 М  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  соответственно. Определяют значения предельных токов и по градуировочным графикам находят содержание фаз в покрытии. Покрытие в процессе определения практически не разрушается, так как электрохимическая реакция протекает в очень тонком поверхностном слое. Кроме того, имеется возможность контролировать распределение фаз, что имеет большое значение для оценки физико-химических и механических свойств таких КЭП, которые получают одновременным электроосаждением и натиранием второй фазы ( $\text{MoS}_2$ ) с упрочнением поверхности образца [65].

При определении толщины КЭП  $\text{Ni-MoS}_2$  сначала по каталитическому току водорода определяют концентрацию дисульфида молибдена в композиционном покрытии. Затем композиционное покрытие анодно поляризуется в электролите, обеспечивающем полное растворение никеля с выделенного участка поверхности покрытия (4 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + 1 М  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Замеряют количество электричества, пошедшее на растворение слоя КЭП, и с учетом концентрации второй фазы рассчитывают толщину покрытия по уравнению

$$h = \frac{AQ}{nFS} \left( \frac{1}{\gamma_A} + \frac{C_B}{C_A} \frac{1}{\gamma_B} \right). \quad (5.8)$$

Данную методику можно применить и к другим композиционным покрытиям при условии, что имеется возможность надежного определения концентрации второй фазы в покрытии.

КЭП  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Ni-P})\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cd-SiO}_2$  [5, 181]. Данные покрытия содержат электрохимически инертную вторую фазу ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  до 8–10 % масс.), поэтому определение толщины таких покрытий методом ЛЭА, с использованием уравнения (5.8), возможно только в том случае, если содержание второй фазы покрытия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ ) найдено другим методом анализа (например, химическим).

В то же время имеется возможность определения содержания второй фазы ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ ) в покрытии косвенным путем, по току металлической составляющей, по уравнению

$$\frac{C_B}{100 - C_B} = \frac{nFS\gamma_B h}{AQ} - \frac{\gamma_B}{\gamma_A}. \quad (5.9)$$

Чтобы упростить расчеты и повысить надежность измерений, целесообразно использовать метод сравнения. В этом случае состав композиционных покрытий определяют следующим образом. Первоначально

исследуется эталонный образец гальванического покрытия с известной толщиной ( $h_A$ ) и состоящий из чистой металлической фазы А. При анодной поляризации такого образца в прижимной ячейке регистрируется вольтамперная кривая с характерным анодным максимумом. По данной кривой, известным способом, рассчитывают количество электричества ( $Q_A$ ), расходуемое на растворение выделенного участка поверхности покрытия. Аналогично проводят анодную поляризацию исследуемого образца КЭП (А–В) и рассчитывают количество электричества ( $Q_{\text{КЭП}}$ ), расходуемое на растворение композиционного покрытия ( $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Ni-P})\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cd-SiO}_2$ ). Затем осуществляют профилографирование пятна травления на поверхности КЭП на профилографо-профилометре и определяют толщину травленного слоя ( $h_{\text{КЭП}}$ ). Содержания второй фазы в покрытии рассчитывают по формуле

$$\frac{C_B}{100 - C_B} = \frac{\gamma_B}{\gamma_A} \left( \frac{Q_A}{Q_{\text{КЭП}}} \frac{h_{\text{КЭП}}}{h_A} - 1 \right). \quad (5.10)$$

Таким образом, кулонометрический вариант ЛВА может быть использован для определения содержания электрохимически инактивной фазы в композиционном покрытии. Условия ЛЭА гальванических покрытий сплавами и композиционными материалами представлены в табл. П.4–П.6 Приложения.

### 5.3. Пленки и наноматериалы

Тонкопленочные металлические и неметаллические структуры, а также наноматериалы нашли широкое применение в микроэлектронике [226, 227]. Это различные способы металлизации полупроводников и инертных подложек; нанесение оксидных и сульфидных пленок, нанослоев различных материалов.

Изучен процесс анодного растворения тонкопленочных структур [7, 14, 17, 228, 229] (табл. 5.5). Очевидно, что расчетные уравнения процесса растворения тонкослойных и толстослойных структур (табл. 5.5 и 5.2) существенно отличаются друг от друга только в случае потенциодинамического режима, так как растворение тонкопленочных структур протекает при малых плотностях тока и омической составляющей в уравнении поляризационной кривой можно пренебречь.

Предложены [62, 228–232] методики кулонометрического контроля металлизации индивидуальными металлами (Al, Au, Pd, Ag, Cu, Cr, Ni) и хромо-силицидными сплавами ( $\text{CrSiO}_2 + 20\%$  стекла,  $\text{Cr}(54\%) + \text{Fe}(2\%) + \text{Si}(44\%)$ ), нанесенными на инертные и полупроводниковые подложки (стекло, ситалл, кремний), а также двухслойной металлизации (Ag/Cr, Ag/Pt, Cu/сплав  $\text{Cr}(54\%) + \text{Fe}(2\%) + \text{Si}(44\%)$ ). Разработана технология последовательного электрохимического редукционного анализа (SERA) оксидных, сульфидных и солевых слоев



Таблица 5.5

Уравнения, связывающие основные параметры процесса растворения тонкопленочных структур

Режим	Уравнение поляризационной кривой	Уравнение, связывающее основные параметры тонкопленочных структур	АС
ЛВА	$i = i_0 \exp \left[ \frac{\beta n F}{RT} (vt - iR_0) \right]$	$h = \frac{A}{nF\gamma S v} \frac{RT}{\beta n F} i_m$	$i_m$
		$h = \frac{Ai_0}{nF\gamma S v} \frac{RT}{\beta n F} \times \exp \left( \frac{\beta n F}{RT} vt_m \right)$	$t_m$
		$h = \frac{A}{nF\gamma S} Q_m$	$Q_m$
ЛХП	$E = E_p + \frac{RT}{\beta n F} \ln \frac{i}{i_0} + iR_0$	$h = \frac{Ai}{nF\gamma S} \tau_m$	$\tau_m$
		$h = \frac{A}{nF\gamma S} Q_m$	$Q_m$
ЛХА	$i_{t \rightarrow 0} = i_0 \exp \left[ \frac{\beta n F}{RT} (\Delta E - i_{t \rightarrow 0} R_0) \right]$	$h = \frac{A \Delta E}{nF\gamma S R_0} t_m$	$t_m$
		$h = \frac{A}{nF\gamma S} Q_m$	$Q_m$

на поверхности меди, серебра, олова и его сплавов [62, 230–232]. В частности, для серебряных покрытий на поверхности печатных плат установлено наличие пленок  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{AgCl}$  и  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .

Гибридным способом (ЛЭА + ИВ) изучены особенности процесса вакуумного напыления сплавов, с целью получения тонкопленочных структур с заданными свойствами. Установлено, что фазовый и элементный состав пленки может существенно отличаться от состава исходного материала. В качестве примера на рис. 5.26 представлена поляризационная кривая трехкомпонентного эвтектического сплава  $\text{Cd-Sn-Bi}$ , напыленного в вакууме на инертную подложку. На первой стадии электрохимического процесса происходит локальное растворение пленки сплава с образованием на вольтамперограмме трех четких анодных максимумов кадмия, олова и висмута. Другими словами, фазовый состав пленки соответствует исходному материалу, но соотношение фаз существенно отличается (табл. 5.6).

Очевидно, что в данном случае можно было бы ограничиться и одной стадией процесса, т. е. определять состав пленки методом ЛЭА. Однако вследствие достаточно сильного матричного эффекта наблюдается искажение АС компонентов. Так, при больших содержаниях кадмия

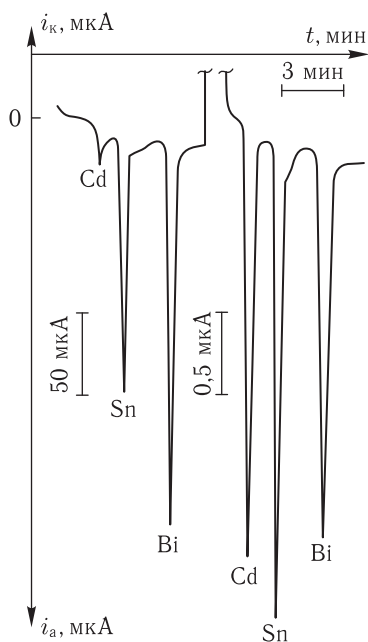


Рис. 5.26. Гибридная вольтамперограмма покрытия сплавом Sn-Cd-Bi напыленного в вакууме на стеклянную подложку; электролит — 4% NaCl + HCl (pH 1,46);  $E_n = -1,0$  В;  $E_s = -1,0$  В;  $t_s = 1$  мин;  $v = 6$  мВ/с

Таблица 5.6

Результаты определения состава тонкопленочных структур Cd-Sn-Bi. Электролит — 4% NaCl + HCl (pH = 1,46);  $n = 5$ ,  $P = 0,95$

Состав исходного материала $\bar{x}$ , % масс.			Состав пленки $\bar{x} \pm \delta$ , % масс.		
Cd	Sn	Bi	Cd	Sn	Bi
5,46	5,54	87,20	$5,8 \pm 0,5$	$37,8 \pm 0,4$	$56,3 \pm 0,8$
25,40	19,63	54,37	$76,1 \pm 1,0$	$12,4 \pm 1,1$	$11,5 \pm 0,4$
30,50	33,10	35,10	$85,8 \pm 1,1$	$5,0 \pm 0,3$	$9,2 \pm 0,5$
40,70	33,30	25,10	$57,7 \pm 0,9$	$15,7 \pm 0,7$	$26,6 \pm 0,5$
78,50	11,21	8,44	$83,2 \pm 1,2$	$3,0 \pm 0,3$	$13,8 \pm 0,6$

в матрице напыленной структуры его пик перекрывает максимум олова и расшифровка вольтамперограмм становится затруднительной. В то же время пики Cd, Sn и Bi на третьей стадии гибридного способа (ЛЭА + ИВ) хорошо разрешимы.

6 В. В. Слепушкин, Ю. В. Рублинецкая

Основная проблема ЛЭА наноструктур состоит в том, будет ли удовлетворять чувствительность установки регистрации аналитического сигнала ( $Q_m$ ,  $i_m$ ,  $t_m$ ) или электрохимический ответ наноструктур на поляризацию будет на уровне остаточного тока и электрохимического шума.

Для всех режимов поляризации установлены уравнения, связывающие толщину нанослоев ( $< 100$  нм) с электрохимическими характеристиками процесса их растворения ( $Q$ ,  $i_m$  и  $t_m$ ) в условиях локального электрохимического анализа (табл. 5.7).

Таблица 5.7

Градуировочные характеристики локального электрохимического анализа наноматериалов

ЛЭА	Режим поляризации	Уравнение градуировочной характеристики	АС
ЛВА	$E = E_n + vt$	$i_m = \frac{\beta n F}{RT} \frac{n F \gamma}{A} S v h$	$i_m$
		$t_m = \frac{RT}{\beta n F} \frac{1}{v} \ln \frac{\beta n^2 F^2 \gamma S v h}{RT A i_0}$	$t_m$
		$Q_m = \frac{n F \gamma}{A} S h$	$Q_m$
ЛХП	$i = \text{const}$	$t_m = \frac{n F \gamma}{A} \frac{1}{i} S h$	$t_m$
		$Q_m = \frac{n F \gamma}{A} S h$	$Q_m$
ЛХА	$E = \text{const}$	$t_m = \frac{n F \gamma}{A} \frac{1}{\Delta E} R_0 S h$	$t_m$
		$Q_m = \frac{n F \gamma}{A} S h$	$Q_m$

Мы рассмотрели данную проблему на примере наноструктур серебра:  $A = 107,9$  г/моль;  $\gamma = 10,5$  г/см<sup>3</sup>;  $n = 1$ ;  $\beta = 0,5$ ;  $T = 298$  °K;  $S = 0,0067$  см<sup>3</sup>.

В режиме линейно растущего напряжения и скорости развертки  $V = 0,0067$  В/с расчеты аналитического сигнала (АС, см. табл. 5.7) для толщины нанослоя серебра 100 нм дали следующие результаты:  $i_m = 24$  мкА;  $t_m = 15,3$  с;  $Q_m = 1,84 \cdot 10^{-4}$  Кл.

В режиме постоянного тока при  $i = 1$  мА при вычислениях аналитического сигнала для  $h = 100$  нм имеем:  $t_m = 0,184$  с,  $Q_m = 1,84 \cdot 10^{-4}$  Кл. Для потенциостатического режима при  $E = +1,0$  В и  $h = 100$  нм дают следующие величины аналитического сигнала:

$t_m = 0,184$  с,  $Q_m = 1,84 \cdot 10^{-4}$  Кл. При сравнении полученных результатов очевидно, что оптимальным способом поляризации поверхности наноструктур является режим линейно растущего напряжения, т.е. локальная вольтамперометрия (ЛВА), а как аналитический сигнал необходимо использовать максимальный ток растворения нанослоев ( $i_m$ ). Этот факт становится еще более существенным при контроле нанослоев толщиной  $< 10$  нм. Для таких структур время растворения в режиме ЛХП и ЛХА составляет сотые доли секунды, в то время как в способе ЛВА максимальный ток растворения дает единицы мкА. Кроме того, есть возможность увеличить размер аналитического сигнала: при увеличении диаметра контактного отверстия вдвое аналитический сигнал ( $i_m$ ) увеличивается в четыре раза.

Таким образом, установлено, что при контроле толщины нанослоев методом ЛЭА, оптимальный режим поляризации поверхности — режим линейно растущего напряжения ( $E = E_n + vt$ ) и аналитический сигнал — величина максимального тока растворения структуры ( $i_m$ ).

## 5.4. Оценка защитных свойств покрытий

Защитные свойства покрытий определяются не только их толщиной и наличием различного рода дефектов. Большое значение имеет равномерность распределения покрытия по поверхности основы, которая, в свою очередь, зависит от рассеивающей способности (РС) электролита [64, 69]. Известен способ оценки РС электролитов, основанный на определении параметров, характеризующих первичное  $a_n$  и вторичное  $b_n$  распределение тока или металла на катодах в щелевой ячейке Молера [233]. Однако предложенный критерий оценки РС электролитов объективен только при постоянной длине катода, т.е. зависит от геометрических параметров электролизера. Кроме того, известен способ оценки РС электролитов, включающий нанесение гальванического осадка на поверхность образца в электролитической ячейке с угловыми катодами [234]. Для определения характера распределения металла на катодах последние разрезают и определяют толщину покрытия по привесу или с помощью шлифа. Рассеивающую способность определяют по формуле

$$PC = \frac{h_{\min}}{h_{\max}} \cdot 100 \%, \quad (5.11)$$

где  $h_{\min}$ ,  $h_{\max}$  — минимальная и максимальная толщина гальванического покрытия.

Очевидно, что в данном случае критерий РС не зависит от геометрических параметров электролизера. Однако трудоемкость данного способа очевидна. Кроме того, способ подразумевает для оценки рассеивающей способности электролитов применение ячейки одного типа —

угловой, в то время как на практике электролизеры имеют самую разнообразную конфигурацию и технические решения [64, 69].

В работах [235, 236] предложен способ локального электрохимического анализа для оценки РС электролитов. Из разд. 5.1 следует, что толщина покрытия ( $h_i$ ) прямо пропорциональна количеству электричества ( $Q_i$ ), затраченного на его растворение с участка поверхности, выделенного прижимной ячейкой (табл. 5.2). В предложенном способе методом ЛЭА исследуется распределение металла на поверхности катода, расположенного в электролитической ванне, которая моделирует тот или иной технологический процесс. Для оценки РС электролита катод вынимается из электролизера и его поверхность промывается дистиллированной водой и высушивается фильтровальной бумагой. На поверхность катода устанавливается прижимная ячейка и производится поляризация выделенного участка покрытия в соответствующем фоновом электролите (см. Приложение, табл. П.5 и П.6). Регистрируется поляризационная характеристика, по которой рассчитывают количество электричества ( $Q_i$ ), пошедшее на анодное растворение выделенного участка покрытия. Аналогичным образом снимаются поляризационные характеристики и рассчитываются количества электричества для других точек поверхности катода. Количество измерений ( $n$ ) меняется в пределах от 5 до 10 и определяется необходимой надежностью измерений. Далее из всей совокупности измерений выбирается минимальное ( $Q_{\min}$ ) и максимальное ( $Q_{\max}$ ) значения количества электричества и рассчитывается рассеивающая способность электролита по металлу ( $PC_M$ ):

$$PC_M = \frac{Q_{\min}}{Q_{\max}} \cdot 100 \%. \quad (5.12)$$

В табл. 5.8 приводятся результаты оценки рассеивающей способности стандартных электролитов, используемых для электроосаждения некоторых металлических покрытий.

Таблица 5.8

Рассеивающая способность некоторых стандартных электролитов, определенная методом ЛЭА

Тип покрытия	Ag	Zn	Cd	Sn	Cr	Ni
$PC_M$ при $n = 5$	95,4	90,0	93,0	94,8	76,6	83,0
$PC_M$ при $n = 10$	92,3	87,6	88,2	91,2	72,2	70,0

Если покрытие является сплавом, то кроме указанного выше критерия ( $PC_M$ ), важно знать рассеивающую способность электролита по составу ( $PC_C$ ), которая характеризует изменение состава гальванического осадка по поверхности [236]. Как было показано в разд. 5.2, метод ЛЭА можно с успехом использовать и для определения состава

покрытий. Поэтому оценка рассеивающей способности электролита по составу не представляет особой трудности. Так же, методом ЛЭА, определяют состав покрытия в нескольких точках поверхности (см. Приложение, табл. П.2). Выбирают минимальное ( $C_{\min}$ ) и максимальное ( $C_{\max}$ ) значение поверхностной концентрации из всей совокупности измерений. Рассеивающую способность электролита по составу рассчитывают по уравнению (5.13):

$$PC_C = \frac{C_{\min}}{C_{\max}} \cdot 100\%. \quad (5.13)$$

Предложенный способ [235, 236], в отличие от известных, позволяет более точно и более надежно производить оценку РС электролитов, поскольку используется более надежный способ (ЛЭА) исследования распределения металла на катоде, причем результаты измерений более объективны, а оценивать РС можно в электролизере любого типа.

Большое влияние на качество покрытий и их защитные свойства оказывает наличие в нем различного вида дефектов (неспложности, макро- и микропоры, посторонние примеси, внутренние напряжения) [237]. Широкое применение для оценки указанных дефектов находят электрохимические методы [5, 236–255], среди которых наибольшее распространение получили методы, основанные на снятии поляризационных кривых покрытия и основы. В этом случае в качестве критерия защитных свойств покрытия может быть использована степень защиты ( $Z$ ), определяемая из соотношения [247]

$$Z = \frac{I_{\text{осн}} - i_{\text{осн}}}{I_{\text{осн}}} \cdot 100\%, \quad (5.14)$$

где  $I_{\text{осн}}$  — предельный ток растворения основы;  $i_{\text{осн}}$  — парциальный ток растворения основы, защищенной покрытием.

Одновременно можно оценить пористость покрытия ( $P$ ) [236]:

$$P = \frac{i_{\text{осн}}}{I_{\text{осн}}} \cdot 100\%. \quad (5.15)$$

Для расчета  $Z$  и  $P$  достаточно снять поляризационные кривые чистой основы и основы, защищенной покрытием. В качестве примера рассмотрим серебряное и золотое покрытия, осажденные на латунную и медную подложки соответственно. На рис. 5.27 представлены потенциодинамические вольтамперные кривые анодного растворения чистой подложки (кривая 1) и подложки, защищенной покрытием (кривая 2), полученные в растворах хлорида натрия и фторида аммония.

Из рис. 5.27 видно, что поляризационная кривая основы имеет максимум и участки, характеризующие активное растворение металла и его пассивацию. На поляризационной кривой основы, защищенной покрытием, также наблюдается анодный максимум тока, обусловлен-

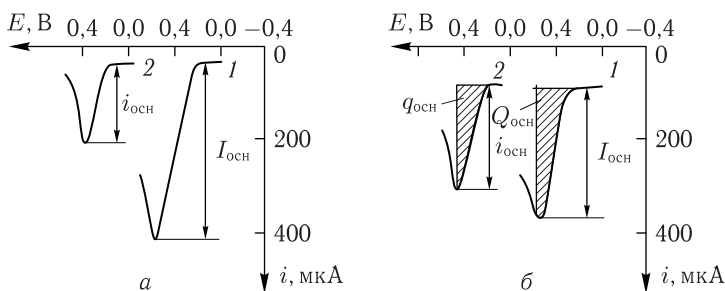


Рис. 5.27. Вольтамперные кривые анодного растворения покрытий в 1 М NaCl (а) и 1 М  $\text{NH}_4\text{F}$  (б); а: 1 — латунь; 2 — покрытие серебро/латунь ( $h_{\text{Ag}} = 0,13$  мкм); б: 1 — медь; 2 — покрытие золото/медь ( $h_{\text{Au}} = 0,07$  мкм)

ный растворением основного металла через поры покрытия. Измерив максимумы растворения латуни и меди на обеих вольтамперных кривых, легко рассчитать степень защиты основного металла ( $Z$ ) и пористость покрытия ( $P$ ) по формулам (5.14) и (5.15). Так как в предложенном способе защитные свойства покрытия определяются по анодному поведению основного металла, выводы о защитных свойствах, полученные в конкретной коррозионной среде, могут быть применены для прогнозирования защитных свойств покрытия в других агрессивных средах. В табл. 5.9 приводятся результаты исследования качества серебряного гальванопокрытия, осажденного на латунную основу.

Таблица 5.9  
Защитные свойства серебряного покрытия по латуни

Критерий, %	Электролит	Толщина покрытия ( $h_{\text{Ag}}$ ), мкм					
		0,13	0,26	0,45	0,58	0,71	0,84
$Z$	1 М NaCl	79,1	90,2	95,8	97,2	97,9	98,6
$P$	1 М NaCl	20,9	9,8	4,2	2,8	2,1	1,4

Очевидно, что с увеличением толщины гальванического осадка сквозная пористость серебряного покрытия асимптотически уменьшается. Исследуя зависимость степени защиты ( $Z$ , %) от толщины покрытия ( $h$ , мкм), можно определить оптимальную величину защитного слоя металла, обеспечивающего заданную эффективность.

Недостатком рассмотренного выше способа определения качества покрытий по измерению степени защиты и пористости является отсутствие надежной корреляции между результатами измерения пористости и важнейшими эксплуатационными показателями, например износостойкостью и защитными свойствами покрытий, зависящих кроме пористости от адгезии, толщины, напряженного состояния, химического

и фазового состава. Для общей характеристики качества покрытий необходимо использовать обобщенный критерий [5, 236, 253–255]:

$$K = \frac{\int_0^t I_{\text{осн}}(t) dt - \int_0^t i_{\text{осн}}(t) dt}{\int_0^t I_{\text{осн}}(t) dt} \cdot 100 = \frac{Q_{\text{осн}} - g_{\text{осн}}}{Q_{\text{осн}}} \cdot 100, \% \quad (5.16)$$

где  $I_{\text{осн}}(t)$  и  $i_{\text{осн}}(t)$  — текущее значение тока поляризации образца без покрытия и с покрытием соответственно;  $Q_{\text{осн}}$  и  $g_{\text{осн}}$  — количество электричества под вольтамперной кривой растворения основы и покрытия, рассчитанные в определенном интервале потенциалов поляризации.

В предложенном варианте проводится сравнение токов поляризации при множестве значений потенциалов поляризации. Возможность определения при этом обобщенного критерия качества ( $K$ ) следует из того, что ток поляризации в различных областях потенциалов связан с различными характеристиками покрытия. Например, при наличии несплошностей и сквозных пор ток поляризации появляется практически сразу в области потенциала начала растворения основы (рис. 5.27). Дальнейший характер растворения зависит от адгезии покрытия с подложкой (при плохой адгезии электролит проникает под покрытие, резко увеличивает ток растворения) и от локальных флуктуаций состава покрытия и внутренних напряжений (в этих участках растворение протекает при потенциалах, больших потенциала начала растворения материала подложки). Соответственно, область потенциалов поляризации можно разделить на зоны, в которых последовательно выявляются сквозные поры, степень адгезии, флуктуации по составу, уровень внутренних напряжений и так далее. Эти выводы подтверждают расчеты пористости золотого покрытия, произведенные по двум представленным выше формулам (5.15) и (5.16). Характер поляризационных кривых покрытия и основы (рис. 5.27 б) указывает на то, что в покрытии имеют место дефекты в виде сквозных пор (потенциалы растворения меди в обоих случаях совпадают). Участок поляризационной кривой покрытия, характеризующий наличие пористости в покрытии, определяется областью потенциалов от начала растворения основы до образования максимума на вольтамперной кривой. Следовательно, результаты расчетов пористости покрытия двумя способами, по току (уравнение (5.8)) и по количеству электричества ( $Q$ )

$$P = \frac{g_{\text{осн}}}{Q_{\text{осн}}} \cdot 100, \% \quad (5.17)$$



должны совпасть, что и наблюдается в действительности. Пористость равна соответственно 77,1 и 76,6 %.

Зная пористость покрытия, можно ввести поправку на результаты кулонометрического определения толщины гальванического осадка [236]:

$$h = \frac{AQ_{\text{пок}}}{nF\gamma S \left(1 - \frac{g_{\text{осн}}}{Q_{\text{осн}}}\right)}. \quad (5.18)$$

Так, например, вычисленная по уравнению (3.26), без учета сквозной пористости, толщина серебряного покрытия составила 1,54 мкм [236]. В то время как толщина покрытия, вычисленная по уравнению (5.18), равна 1,85 мкм. Таким образом, реальная толщина покрытия на 16,7 % больше, что вносит дополнительную ошибку  $\pm 5\%$ . Заниженное значение толщины покрытия ведет в результате к дополнительному расходу серебра.

Предложенная методика ЛЭА может быть использована и для оценки качества внутренних слоев многослойных покрытий и пленок. Рассмотрим определение показателя качества покрытий с внутренним слоем на примере покрытия оловом на латуни (ЛС 59), прошедшего технологическую обработку при 170 °С в течение 10 часов [236]. В результате термообработки за счет реактивной диффузии олова покрытия и меди основы (см. гл. 7) образовался внутренний слой, состоящий из интерметаллида  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Сравнивая поляризационные кривые (хронопотенциограммы) растворения исследуемого покрытия, образцов чистой латуни, олова и интерметаллида (рис. 5.28, кривые 1–4), установили

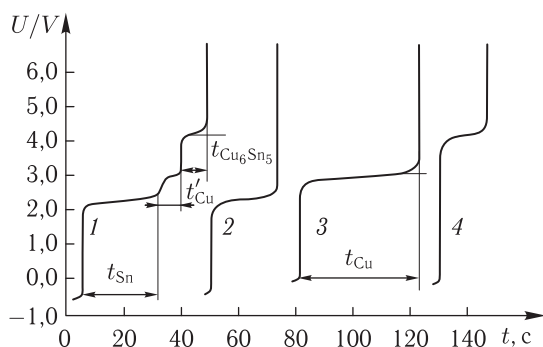


Рис. 5.28. Хронопотенциограммы анодного растворения оловянного покрытия на меди (1), олова (2), меди (3) и интерметаллического слоя  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  (4) в 2 М  $\text{NH}_4\text{BF}_4$

наличие дополнительного скачка потенциала на хронопотенциограмме растворения покрытия (рис. 5.28, кривая 1), который расположен между скачками потенциала, отвечающими растворению покрытия (слоя

олова) и интерметаллида, а по величине соответствующего потенциалу растворения латуни (рис. 5.28, кривая 1).

По хронопотенциограммам растворения покрытия и чистой основы без покрытия (рис. 5.28, кривые 1 и 3) находят количество электричества, которое пошло на растворение каждого слоя покрытия, основы через поры интерметаллида и основы без покрытия, как произведение силы заданного тока поляризации на протяженность (переходное время) скачка потенциала. Затем рассчитывают пористость внутреннего слоя интерметаллида и толщину каждого слоя покрытия. Установлено, что толщина промежуточного слоя  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , рассчитанная без учета сквозной пористости, равна 1,75 мкм, а с учетом пористости 2,13 мкм. Известно, что при остаточной толщине покрытия оловом менее 9 мкм и толщине интерметаллида  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  более 2 мкм покрытие оловом начинает терять паяемость. В результате заниженное значение толщины интерметаллида, полученное без учета пористости, не указывает на критическое состояние исследуемого образца. Таким образом, применение способа ЛЭА позволяет за счет совмещения контрольных операций измерения толщины и пористости слоев покрытия сократить время измерения, увеличить точность измерения толщины слоев и более надежно оценить эксплуатационные характеристики покрытия.

Более детально условия электрохимических исследований качества покрытий методом ЛЭА рассмотрим на примере ионно-плазменных нитридтитановых покрытий, напыленных на сталь P18 и твердосплавные неперетачиваемые пластины T14 K8 [253–255]. Качество таких покрытий определяется совокупностью дефектов: различными видами несплошностей (микротрещины, макро- и микропоры), неоднородностью фазового состава, наличием неметаллических включений, а также особенностями микрорельефа поверхности покрытия. Выявление указанных дефектов с помощью известных в металловедении методов (микроскопического, рентгеноструктурного, экзоэмиссионного и тому подобных) связано с определенными трудностями и не дает однозначного ответа на вопрос, какой из дефектов и каким образом будет сказываться на процессе разрушения покрытия, работающего в жестких эксплуатационных условиях и агрессивной среде. Оценку защитных свойств и качества ионноплазменных покрытий производили с помощью критерия  $K$  по уравнению (5.16).

С целью выбора оптимальных условий электрохимической диагностики покрытий было исследовано большое число растворов электролитов. Если рассматривать поверхность основного материала с азотированным слоем как искусственно запассивированную, то для оценки процесса анодной поляризации могут быть использованы известные закономерности и параметры, характеризующие депассивирующее действие ионов электролита на металлы и сплавы [256–259]. В соответствии с данным предположением выбрано два ряда электролитов,

содержащих галоидные  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$  и кислородосодержащие  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  анионы. В качестве параметров для оценки электрохимической активности электролита выбраны:  $Q_a$  и  $g_a$  — площадь под вольтамперной кривой основы и покрытия ( $\text{A} \cdot \text{с}$ ) в интервале напряжений, когда материал подложки находится в активном состоянии;  $Q$  и  $g$  — площадь под вольтамперной кривой основы и покрытия во всем интервале напряжений ( $\text{A} \cdot \text{с}$ );  $\eta$  — перенапряжение анодного процесса, равное разности потенциала начала растворения основы через дефекты покрытия ( $E_n$ , В) и потенциала растворения основы без покрытия ( $E_o$ , В). Одновременно проводилось микроскопическое исследование пятен травления на поверхности образца.

На рис. 5.29 и 5.30 представлены типичные вольтамперные кривые ионноплазменных покрытий и материала основы в молярных растворах  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaF}$  (покрытие неудовлетворительного качества,  $\text{TiN/P18}$ ) и растворах  $\text{KCl}$  и  $\text{KBr}$  (покрытие с хорошими защитными свойствами,  $\text{TiN/T14K8}$ ).

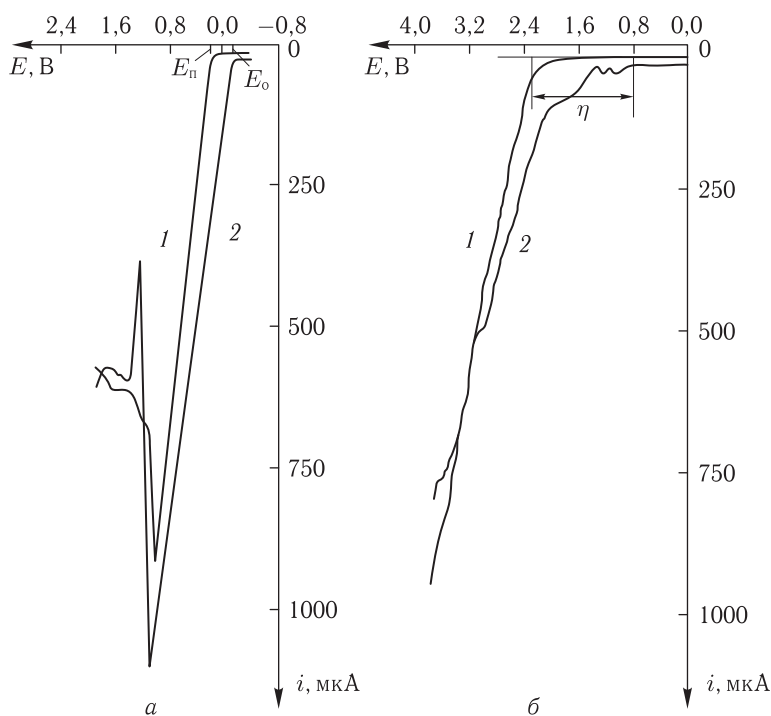


Рис. 5.29. Вольтамперные кривые анодного растворения в 1 М  $\text{NaCl}$  (а) и 1 М  $\text{NaF}$  (б): 1 —  $\text{TiN/P18}$ ; 2 —  $\text{P18}$

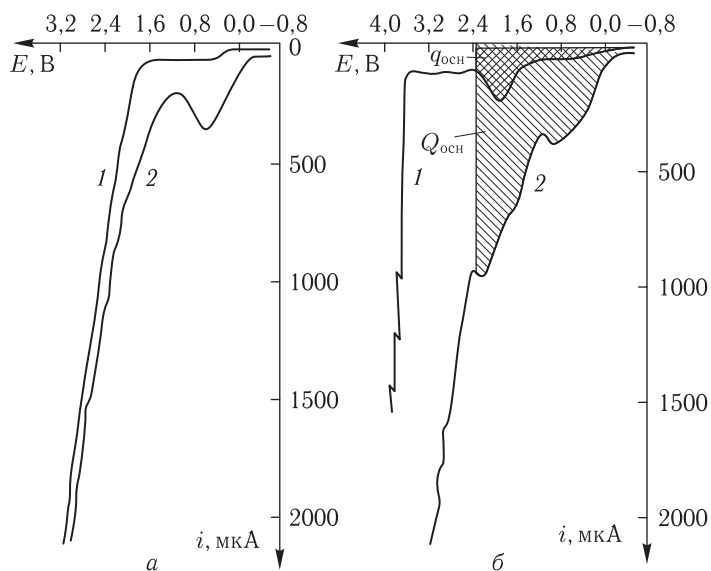


Рис. 5.30. Вольтамперные кривые анодного растворения в 1 М КСl (а) и 1 М КВг (б): 1 — TiN/T14 К8; 2 — Т14 К8

Потенциалы начала растворения чистой основы и основы, защищенной покрытием, в 1 М NaCl равны  $-0,12$  В и  $0,24$  В соответственно (рис. 5.29 а, кривые 1, 2). На вольтамперной кривой основы проявляется один глубокий максимум ( $1092$  мкА), что свидетельствует об одновременном растворении фаз стали Р18. После образования анодного максимума наблюдается резкий спад тока, обусловленный выпадением пассивирующей пленки на поверхности электрода. Микрорельеф пятна травления основы тонкий. Растворение основы с азотированным слоем происходит с некоторым перенапряжением ( $\eta = 360$  мВ). На вольтамперной кривой проявляется достаточно глубокий максимум тока ( $944$  мкА), что указывает на слабые защитные свойства TiN. Микрорельеф пятна травления грубый. Видны язвы травления в виде полусфер. В ряде случаев наблюдается неполное разрушение пленки TiN, что сопровождается соответствующим уменьшением парциального тока основы. По-видимому, задержка процесса растворения основы через азотированный слой обусловлена временем, необходимым для вытеснения анионами электролита азота и кислорода из объема пор в слое покрытия. Контакт раствора с материалом подложки обеспечивает в дальнейшем рост анодного тока в электрохимической цепи. Микроскопические исследования пятен травления, проводимые через определенные промежутки времени поляризации электрода, показали,

что дефект развивается в виде питтинга, постепенно увеличиваясь в размерах.

Если в покрытии достаточное количество макро- и микропор, то их развитие в процессе электрохимического травления приводит к ослаблению межкусталлитных связей в слое нитридинанового покрытия, что при наличии внутренних напряжений в пленке TiN может привести к полному ее механическому разрушению. Этот эффект подтверждают результаты микроскопических исследований. После снятия прижимной ячейки, в капле раствора над пятном травления можно наблюдать взвесь мелких частичек TiN. На поляризационных кривых того же образца (TiN/P18) в 1 М NaF практически отсутствует участок активного растворения (рис. 5.29 б, кривые 1, 2). Это лишний раз подтверждает тот факт, что ион  $F^-$  обладает наименьшей адсорбционной способностью и депассивирующим действием в известном ряду анионов [256].

Рост тока при больших значениях поляризующего напряжения обусловлен разрядом ионов электролита. Травление основы происходит только с поверхности, микрорельеф пятна травления тонкий. Активирующее действие электролита на азотированный слой также определяется разрядом анионов раствора. При этом проявились наиболее сильные дефекты, которые равномерно распределены в матрице TiN. Сравнение морфологии нетравленной и травленной поверхности TiN показывает наличие структурных составляющих, аналогичных по очертаниям протравленным участкам в покрытии. Очевидно, фазовые включения, неоднородности фазового состава межкусталлитных зон и зон, примыкающих к включениям примесей, являются также наиболее слабыми местами в покрытии, причем часто само включение не травится, а протравливается неоднородная зона, его окружающая. Дефекты имеют очертания, характерные для фазовых включений. Аналогичный эффект отмечен другими авторами для процесса питтингования сталей [259].

Исследуя анодные процессы для покрытий нитрида титана хорошего качества (TiN/T14K8) в молярных растворах KCl, KBr, KI и KF учитывали, что прочность адсорбционной связи уменьшается в ряду  $Cl^- > Br^- > I^- > F^-$  [256]. Поляризационные кривые основы в указанных электролитах, кроме 1 М KF, содержат два характерных участка. Участок активного растворения и транспассивный участок, обусловленный разрядом ионов электролита на электроде (рис. 5.30 а и б, кривые 1, 2). При этом для растворов KBr и KCl участок активного растворения более продолжителен и состоит из нескольких стадий, что определяется большой адсорбционной способностью ионов  $Cl^-$  и  $Br^-$  и многофазностью материала подложки. Транспассивная область характеризуется разрядом ионов электролита на электроде. Вольтамперные кривые азотированного слоя также содержат два участка,

соответствующие активному и транспассивному состоянию поверхности. Интересно отметить, что вид поляризационных кривых основы и покрытия в активной области весьма сходен. На вольтамперных кривых покрытия проявляются все стадии растворения основы, но меньшие по величине сигнала. По мере развития дефекта, в процессе анодной поляризации, каждая последующая стадия проявляется более четко, что особенно характерно для раствора 1 М КВг (рис. 5.30 б, кривые 1, 2).

Исследование ряда молярных растворов  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{NaClO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  показало, что общей характерной их особенностью является слабое действие на процесс питтингования азотированного слоя. Практически для всех электролитов поверхность пятна травления не имеет видимых изменений, кроме цветов побежалости, которые связаны с образованием тончайшей оксидной пленки на поверхности TiN. Лишь в растворах перхлоратов и нитратов при больших значениях потенциала поляризации, когда на электроде происходит разряд ионов электролита, обнаружены небольшие язвы травления, которые концентрируются в местах характерного микропрофиля поверхности. Это связано со значительными напряжениями в указанных местах. В результате напряженные участки могут быть активными центрами формирования скрытых пор, а также фазовых включений и других неоднородностей [258], что, в свою очередь, должно увеличивать скорость анодного процесса [259]. Однако разряд ионов электролита на рабочем электроде существенно искажает информацию о качестве азотированного слоя.

Таким образом, при определении критерия  $K$ , всегда будет предпочтителен тот электролит, который обеспечивает активное растворение металла основы и депассивацию поверхности покрытия в области потенциалов до момента начала разряда ионов самого электролита (рис. 5.29 и 5.30). Результаты сравнительной оценки электрохимической активности электролитов, содержащих галоидные ионы, приведены в табл. 5.10. Из представленных результатов становится очевидным тот факт, что наибольшей электрохимической активностью в данном ряду электролитов обладает 1 М КВг. Ему соответствует наименьшая величина перенапряжения ( $\eta$ ) анодного процесса (0,173 В), что свидетельствует о значительной адсорбционной способности ионов  $\text{Вг}^-$  и, следовательно, их большом депассивирующем действии на нитридтитановое покрытие; значительная величина интегральной характеристики ( $Q_a$  и  $g_a$ ), а также наименьшее значение обобщенного критерия качества ( $K$ , %). В то же время раствор 1 М KF вообще не раскрывает ни одного дефекта в покрытии ( $K = 100\%$ ). Все это дает основание утверждать, что раствор КВг является наиболее подходящим электролитом для электрохимической диагностики нитридтитановых покрытий. Обладая значительной адсорбционной способностью, ионы  $\text{Вг}^-$

Таблица 5.10

Параметры процесса анодного растворения материала Ti4K8 и покрытий TiN/Ti4K8 в растворах электролитов

Электролит	Потенциал начала растворения, В		$\eta$ , В	$Q_a$ , Кл	$g_a$ , Кл	$K$ , %
	$E_o$	$E_n$				
1 М KBr	0,00	0,173	0,173	0,0349	0,0029	91,69
1 М KJ	-0,04	0,240	0,280	0,0558	0,0043	92,29
1 М KCl	-0,04	0,160	0,200	0,0225	0,0012	94,67
1 М KF	-0,12	1,067	1,187	0,0111	0,0000	100,00

активируют поверхность азотированного слоя, концентрируясь в местах сосредоточения его дефектов. В процессе анодной поляризации дефект развивается как питтинг, что обеспечивает регистрацию соответствующих токов растворения, достаточных для надежного расчета интегральных характеристик ( $Q_a$  и  $g_a$ , табл. 5.10).

Тот факт, что причиной разрушения покрытия является питтинг, подтверждается исследованием зависимости потенциала питтингообразования ( $E_n$ ) от концентрации фонового электролита [260]. График построенный в координатах  $E_n - \lg C$ , представляет собой прямую линию в широком диапазоне концентраций. Такой же закономерности подчиняется и перенапряжение ( $\eta$ ) анодного процесса (рис. 5.31).

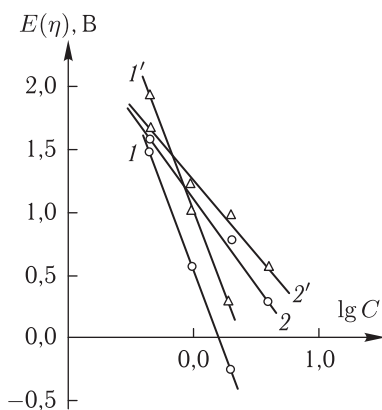


Рис. 5.31. Зависимость потенциала питтингообразования ( $I$ ,  $I'$ ) и перенапряжения ( $2$ ,  $2'$ ) анодного процесса от концентрации электролита:  $1$ ,  $2$  — TiN/P18 в растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;  $I'$ ,  $2'$  — TiN/P18 в растворе KBr

Питтинг возникает, в первую очередь, в местах скопления макро- и микропор, особенного микрорельефа поверхности покрытия, в местах посторонних фазовых включений в азотированном слое. Однако при соблюдении достаточно жестких технологических условий нанесения азотированного слоя можно свести к нулю влияние указанных факторов на процесс питтингования нитридтитановых покрытий при анодной поляризации. Вместе с тем и высококачественные азотированные слои при их поляризации в растворах, содержащих ионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$ , показывают склонность к образованию питтинга. С целью выявления причин образования питтинга на высококачественных ионноплазменных нитридтитановых покрытиях было проведено исследование электрохимических свойств синтетического порошкообразного TiN, заключенного в инертную матрицу АБ (азобензол–графит) таблеточного электрода (ТЭ) [255]. Из характера поляризационных кривых (рис. 5.32) видно,

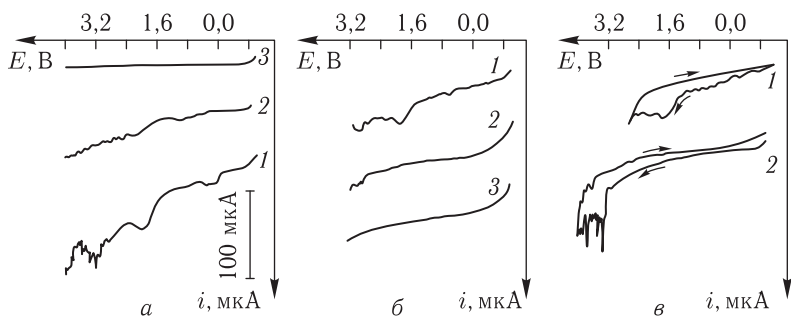


Рис. 5.32. Вольтамперограммы таблеточных электродов в 1 М KBr; а: 1 — TiN–АБ (3 : 2); 2 — TiN–АБ (1 : 1); 3 — TiN–АБ (2 : 3); б: 1–3 — циклы снятия вольтамперограмм; в: 1, 2 — циклы снятия вольтамперограмм

что синтетический TiN обладает заметной электрохимической активностью в широкой области напряжений (от 0,0 до 4,0 В). На вольтамперограммах наблюдаются мультипики различной величины и всплески тока при напряжениях более положительных, чем +2,5 В. Снятие поляризационных кривых ТЭ в несколько циклов (три цикла) не снимая прижимной ячейки с выделенного участка поверхности, а также циклические вольтамперограммы (рис. 5.32) убеждают нас в том, что в результате анодных электрохимических реакций происходит истощение поверхности электрода, связанное с растворением активных фаз TiN, так как полностью TiN с поверхности электрода не исчезает. Сравнивая циклические кривые композиций TiN–АБ и TiN–АБ–Fe, можно также сделать вывод о том, что растворение фаз TiN происходит, в отличие от Fe (катодный ток на циклической кривой), с образованием не простых ионов титана, а более сложных соединений.

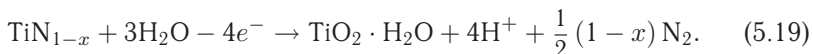


Учитывая сказанное выше, можно предположить, что электрохимические сигналы синтетического TiN обусловлены его нестехиометрией или наличием примесей нестехиометрического состава  $\text{TiN}_{1-x}$  в стехиометрическом TiN. Как показывает анализ физических свойств TiN [261], последние в сильной степени зависят от дефектности структуры нитрида титана. Идеальная стехиометрия обычно не наблюдается. Для TiN более характерны отклонения от стехиометрии. Фаза TiN существует в широкой области составов, при этом в неметаллической подрешетке возможны значительные концентрации вакансий (до 50 % мол.), в то время как в металлической подрешетке вакансий гораздо меньше. В некоторых случаях даже при стехиометрическом составе в обеих подрешетках могут существовать заметные концентрации вакансий (несколько атомных центров). Кристаллическую структуру TiN можно рассматривать как геометрическое расположение внедренных атомов и вакансий в сравнительно простой решетке металлических атомов. Для стехиометрического TiN это решетка  $B_1$  (типа NaCl). При этом отсутствуют заметные локализованные взаимодействия азот–азот. Увеличение концентрации Ti в нитриде существенно изменяет его кристаллическую структуру. Так фаза  $\epsilon$  ( $\text{Ti}_2\text{N}$ ) имеет необычную тетрагональную структуру, которая отличается от структуры  $B_1$ . Анализ фазового состава нитридов титана [261] показывает также, что азот хорошо растворяется в  $\alpha$ - и  $\beta$ -Ti. Отмечено упорядочение атомов азота в  $\alpha$ -Ti при  $\sim 20$  мол.% N.

Все указанные отклонения от стехиометрии, обуславливающие дефектность структуры нитридов титана, определяют химическую активность и термодинамические свойства соединений азота и титана. С изменением дефектности и структуры нитридов титана значительно меняется характер связи между атомами. Для TiN характерна сложная комбинация ковалентной и металлической связей. Выбор типа связи определяется относительным положением уровней  $p$ -волновых функций неметалла. Когда зона, образующаяся преимущественно из  $p$ -состояний, располагается ниже уровня Ферми по шкале энергий, возникает сильная связь металл–неметалл (неметаллические свойства TiN). Если уровни  $p$ -состояний неметалла энергетически расположены выше уровня Ферми и, следовательно, не заняты, возникает сильная связь металл–металл (металлические свойства TiN). Образование сильных связей металл–металл определяет существенные отклонения от стехиометрии, т. е. нитриды нестехиометрического состава можно рассматривать как сплавы, подобные переходным металлам, из которых они образованы [261].

Опираясь на данный вывод, можно с достаточным основанием утверждать, что появление мультипиков на анодных вольтамперограммах синтетического TiN обусловлено его нестехиометрией, а также растворением твердых растворов азота в Ti и  $\epsilon$ -фазы в интервале на-

пряжений от 0,0 до +2,0 В (рис. 5.32). Между тем, стехиометрический TiN может и обладать заметной коррозионной стойкостью. Вследствие преобладания металлических связей, нестехиометрические соединения проявляют электрохимическую активность. В этом случае можно записать следующее уравнение электрохимического процесса [255]:



Согласно представленному уравнению, электрохимический процесс растворения покрытия должен вызвать повышение кислотности раствора в приэлектродном слое. Действительно, измерения pH приэлектродного слоя раствора показали, что по окончании процесса поляризации (до  $\sim +3,0$  В) pH приэлектродного слоя раствора равнялся 1–2, что подтверждает приведенный выше механизм электрохимической реакции. Кроме того, с данной позиции легко объяснить появление пузырьков газа на поверхности азотированного слоя, наблюдаемых в микроскоп при одновременной поляризации образца. Анодное растворение нестехиометрического TiN, согласно уравнению (5.19), сопровождается выделением газообразного азота ( $\text{N}_2$ ), пузырьки которого показывают местонахождение дефекта (нестехиометрия).

Суммируя представленное выше, можно сделать следующие выводы. Электрохимическая поляризация азотированных слоев в прижимной ячейке способствует раскрытию и развитию дефектов, имеющих в покрытии, и делает эффект этого развития более заметным для классических методов исследования. Сочетая анодную поляризацию образца в различных электролитах и микроскопию поверхности, можно сделать достаточно корректный вывод о том, как и в каком направлении будет протекать процесс разрушения покрытия. Это факт подтверждает хорошая корреляция износостойкости режущего инструмента с покрытием нитридом титана и обобщенного электрохимического критерия  $K$ , характеризующего качество покрытия [253] (табл. 5.11).

По результатам измерения обобщенного параметра качества группа твердосплавных пластин (50 штук) классифицирована на 5 групп качества, серия отрезных резцов (20 штук) классифицирована на 4 группы качества (табл. 5.11). Очевидно, что наилучшее качество покрытия характеризуется значением  $K$ , равным единице (или 100 % защите), наихудшее (отсутствие покрытия) — нулем.

Ограничением метода является электрохимическая активность материала покрытия в области напряжений растворения основы. Для снижения ограничений используют соответствующий фоновый электролит, обеспечивающий пассивацию материала покрытия в области потенциалов активного растворения подложки. Поляризацию образцов ведут в диапазоне потенциалов от потенциала начала растворения подложки до потенциала, на 10–40 % меньше потенциала растворения

Таблица 5.11

Результаты электрохимической оценки качества нитридтитановых покрытий на режущем инструменте

Номер образца	Критерий качества, К	Стойкость в эксплуатационных условиях, число резов
Твердосплавные пластины Т14К8		
1	0,99	415
2	0,94	390
3	0,86	310
4	0,77	290
5	0,75	290
Резцы Р18		
1	0,59	67
2	0,46	39
3	0,24	31
4	0,11	11

покрытия, или разряда ионов фонового электролита, в соответствии с поставленной целью измерений (отработка технологических режимов, рассортировка образцов покрытий, контрольно-сдаточные измерения). Интервал поляризации и чувствительность по току подбирают экспериментальным путем.

## Глава 6

# КОНТРОЛЬ ДИФфуЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУРАХ

Атомная и реактивная диффузия металлов сопровождается процессом сплавообразования в металлической системе. Появление в исследуемой матрице новых фаз (твердых растворов, интерметаллических соединений, эвтектических и перитектических структур) приводит к изменению характера поляризационных кривых и диаграмм состав–ток металлической системы. Это, в свою очередь, позволяет не только проследить за процессом взаимодействия компонентов, но и построить фазовые поля металлических систем, находящихся в равновесном или метастабильном состоянии. Особые преимущества локального электрохимического анализа проявляются при исследовании диффузионных процессов в порошковых металлических композициях, многослойных структурах гальванических покрытий и полупроводниковых структурах [5–8].

### 6.1. Исследование структуры и фазового состава сплавов

Известно, что структура и фазовый состав сплавов, границы фазовых областей зависят от режима термической обработки (закалка, отжиг) и деформации [74–76]. Это обусловлено процессами диффузии компонентов в металлической системе. Рассмотрим возможности метода ЛЭА в этой области [5, 13, 127, 128].

Метод ЛЭА сплавов основан на анодной поляризации небольшого участка поверхности слитка сплава в прижимной ячейке, заполненной фоновым электролитом [5]. Регистрируемые при этом вольтамперные кривые состоят из характерных анодных максимумов тока растворения фаз из матрицы сплава (рис. 6.1). Если это однофазная система, например ограниченный твердый раствор или промежуточная фаза с широкой областью гомогенности, то на вольтамперной кривой проявляется один максимум тока (рис. 6.1, кривые 3, 4, 7, 8). Если имеет место многофазная гетерогенная система сплавов, то на вольтамперной

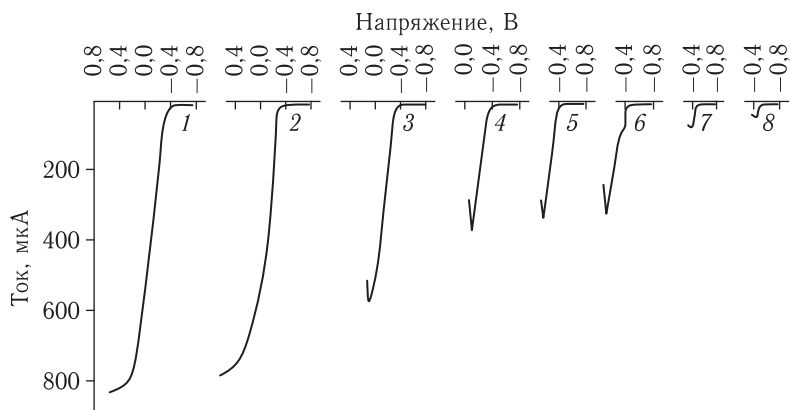


Рис. 6.1. Вольтамперные кривые анодного растворения индия (1), свинца (2) и сплавов индий–свинец, содержащих 18,00; 21,50; 35,00; 42,00; 46,00 и 80,00% масс. свинца (кривые 3–8 соответственно) в насыщенном растворе KCl

кривой проявляется несколько максимумов анодного тока, по числу соответствующих фаз (рис. 6.1, кривые 5, 6).

К фоновому электролиту предъявляется ряд требований — он должен обеспечивать максимально возможную разность потенциалов начала растворения чистых металлов, входящих в состав данной металлической системы; четкие максимумы тока растворения компонентов и их солевую пассивацию; электролит не должен вступать в химическое взаимодействие со сплавом и его компонентами. На основании полученных поляризационных кривых сплавов с различным соотношением компонентов строят диаграммы состав–ток (рис. 6.2). Морфология диаграмм состав–ток отображает фазовый состав сплавов и границы фазовых областей, которые, в свою очередь, зависят

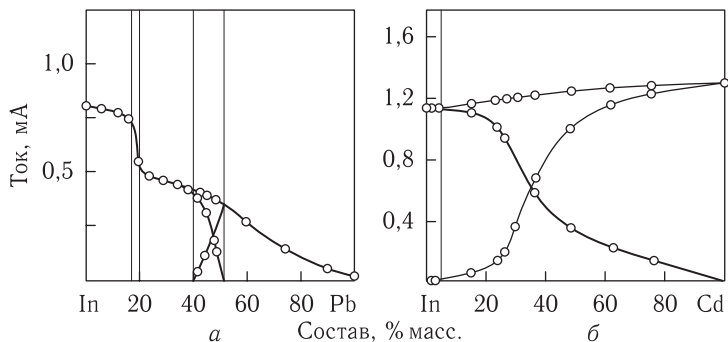


Рис. 6.2. Диаграммы состав–ток систем In–Pb (а) и In–Cd (б)

от режима термической обработки (закалка, отжиг) и деформации. Следовательно, диаграммы состав–ток могут служить хорошим инструментом для исследования этих процессов. Так, например, сплавы эвтектической системы свинец–сурьма склонны к расслоению, поэтому при литье в изложницу получены образцы сплавов, верхний слой которых обогащен сурьмой, а нижний — свинцом. Поляризационные кривые анодного растворения фаз верхнего и нижнего слоев слитков данных сплавов отличаются друг от друга. На вольтамперной кривой растворения фаз верхнего слоя образца, содержащего 56,66 % масс. Sb, проявляется относительно небольшой максимум тока свинца и четкий максимум тока сурьмы (рис. 6.3 *а*). Вместе с тем, электрорастворение

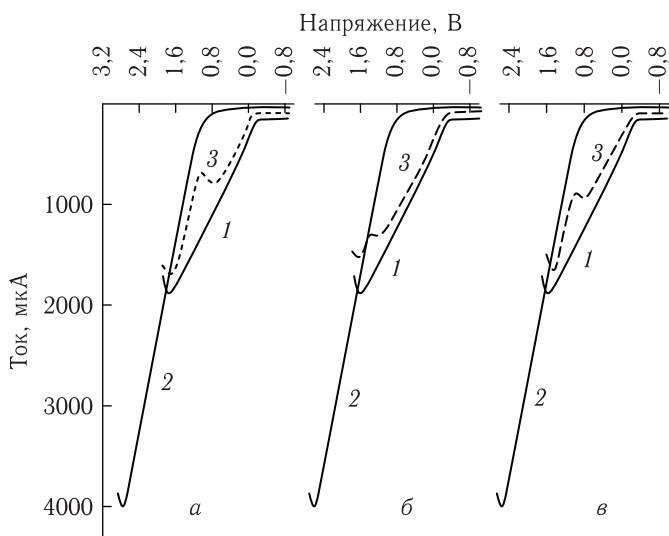


Рис. 6.3. Вольтамперные кривые анодного растворения в 1 М  $\text{NaClO}_4$ ; *а*: 1 — свинец, 2 — сурьма, 3 — верхний слой слитка сплава свинец–сурьма (56,66 % масс. Sb); *б*: 1 — свинец, 2 — сурьма, 3 — нижний слой слитка сплава свинец–сурьма (56,66 % масс. Sb); *в*: 1 — свинец, 2 — сурьма, 3 — сплав свинец–сурьма (56,6 % масс. Sb), соответствующий равновесному состоянию

фаз нижнего слоя слитка данного сплава сопровождается образованием на вольтамперной кривой большого максимума свинца и маленького максимума сурьмы (рис. 6.3 *б*). Таким образом, величина токов растворения фаз не соответствует исходным навескам. В области составов 37,20–72,00 % масс. Sb на диаграмме состав–ток наблюдаются параллельные прямые, отображающие парциальные токи растворения фаз верхнего и нижнего слоев слитка сплава, т.е. диаграмма отражает процесс расслоения системы в жидком состоянии (рис. 6.4 *а*).

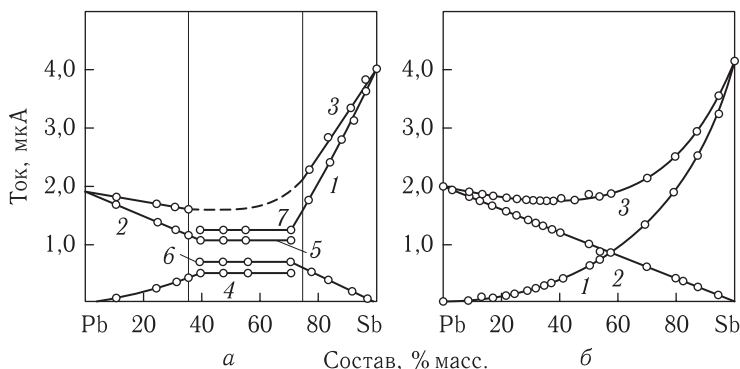


Рис. 6.4. Диаграммы состав–ток для неравновесно (а) и равновесно (б) затвердевающих сплавов системы свинец–сурьма в 1 М NaClO<sub>4</sub>; а: 1, 4, 7 —  $i_{\text{Sb}}$ ; 2, 5, 6 —  $i_{\text{Pb}}$ , 3 —  $i_{\text{Sb}} + i_{\text{Pb}}$ ; б: 1 —  $i_{\text{Sb}}$ , 2 —  $i_{\text{Pb}}$ , 3 —  $i_{\text{Sb}} + i_{\text{Pb}}$

Длительный отжиг не приводит к существенному изменению такого неравновесного состояния фаз. Для получения сплавов, соответствующих равновесному состоянию, образцы переплавляли, тщательно перемешивали их при охлаждении. Вольтамперные кривые, полученные при растворении верхнего и нижнего слоев нового слитка, содержащего 56,66 % масс. Sb совершенно идентичны (рис. 6.3 в), а диаграмма состав–ток соответствует равновесной диаграмме (рис. 6.4 б).

Двухфазные области в литых сплавах индий–свинец охватывают более широкие области концентраций, чем в деформированных и отожженных [76]. На вольтамперных кривых растворения литых сплавов, содержащих 21,5 и 39 % масс. Pb (рис. 6.5, кривые 1, 2) проявляются два максимума тока, соответствующие растворению твердого раствора свинца в индии и  $\alpha'$ -фазы; твердого раствора индия в свинце и  $\alpha'$ -фазы. Максимумы твердых растворов исчезли на поляризационных кривых растворения деформированных и отожженных образцов данного состава (рис. 6.5, кривые 3, 4). Сплавы ведут себя как индивидуальная  $\alpha'$ -фаза, а диаграмма состав–ток соответствует равновесной диаграмме (рис. 6.2 а). Результаты электрохимического анализа согласуются с данными рентгенофазового анализа.

В основе диаграммы состояния сплавов меди с оловом лежат несколько перитектических диаграмм [76]. Ветви отдельных перитектик пересекаются, вследствие чего на диаграмме получают эвтектоидные точки и линии. Фазы, ближайшие по концентрации к чистым компонентам, являются типичными твердыми растворами на базе чистых металлов. Фазы, промежуточные по концентрации, построены на базе интерметаллических соединений электронного типа. Фаза Cu<sub>31</sub>Sn<sub>8</sub>, образующаяся по перитектической реакции, в твердом состоянии с понижением температуры испытывает эвтектоидный распад на

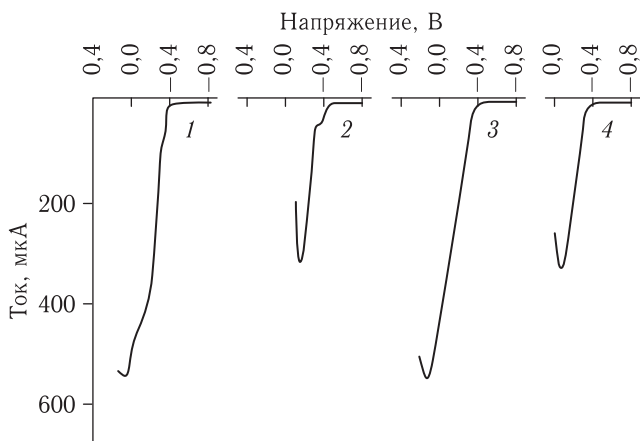


Рис. 6.5. Вольтамперные кривые анодного растворения сплавов индий–свинец в насыщенном растворе KCl: 1 — литой сплав (21,50% масс. Pb); 2 — литой сплав (39,00% масс. Pb); 3 — отожженный сплав (21,50% масс. Pb); 4 — отожженный сплав (39,00% масс. Pb)

$\alpha$ -раствор и интерметаллическую фазу  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Однако вследствие медленности этого процесса литые сплавы обычно состоят из  $\alpha$ -раствора и  $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ , а не из  $\alpha$  и  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Этот факт хорошо иллюстрирует диаграмма состав–ток сплавов системы, закаленных из жидкого состояния (рис. 6.6 а).

Отжиг закаленных сплавов при 350–400 °С изменил фазовый состав. При этом диаграмма состав–ток системы претерпевает соответствующую эволюцию (рис. 6.6 б). Только в сильно деформированных сплавах, после длительного отжига структура сплавов приближается к равновесной (рис. 6.6 в). Таким образом, метод ЛЭА является весьма надежным инструментом для контроля качества термической обработки сплавов.

Электрохимические характеристики сплавов, получаемые методом ЛЭА, чувствительны и к особенностям кристаллической и электронной структуры [5, 13, 127, 128]. Так, академиком А. А. Бочваром отмечено, что в зависимости от темпа кристаллизации можно получить различную кристаллическую структуру эвтектики для одного и того же сплава [74]. В разд. 3.2.2 было показано, что морфология диаграмм состав–ток эвтектических систем сплавов отображает кристаллическую структуру эвтектики, а параметр распределения  $\sigma$ , который рассчитывается по уравнению (3.50), характеризует распределение фаз, составляющих эвтектику (табл. 6.1). Подобное распределение характерно и для эвтектических структур.



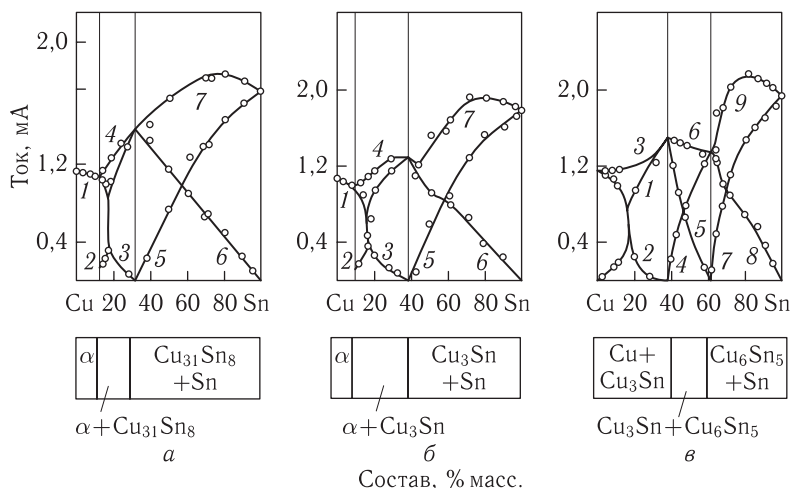


Рис. 6.6. Влияние термической обработки сплавов медь–олово на характер диаграмм состав–ток системы в 1 М NaClO<sub>4</sub>; а – сплавы, закаленные из жидкого состояния: 1 –  $i_\alpha$ , 2 –  $i_{\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8}$ , 3 –  $i_\alpha$ , 4 –  $i_\alpha + i_{\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8}$ , 5 –  $i_{\text{Sn}}$ , 6 –  $i_{\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8}$ , 7 –  $i_{\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8} + i_{\text{Sn}}$ ; б – сплавы, отожженные при 350–400 °С: 1 –  $i_\alpha$ , 2 –  $i_{\text{Cu}_3\text{Sn}}$ , 3 –  $i_\alpha$ , 4 –  $i_\alpha + i_{\text{Cu}_3\text{Sn}}$ , 5 –  $i_{\text{Sn}}$ , 6 –  $i_{\text{Cu}_3\text{Sn}}$ , 7 –  $i_{\text{Sn}} + i_{\text{Cu}_3\text{Sn}}$ ; в – сплавы, соответствующие равновесному состоянию при комнатной температуре: 1 –  $i_{\text{Cu}_3\text{Sn}}$ , 2 –  $i_{\text{Cu}}$ , 3 –  $i_{\text{Cu}} + i_{\text{Cu}_6\text{Sn}_5}$ , 4 –  $i_{\text{Cu}_6\text{Sn}_5}$ , 5 –  $i_{\text{Cu}_3\text{Sn}}$ , 6 –  $i_{\text{Cu}_6\text{Sn}_5} + i_{\text{Cu}_3\text{Sn}}$ , 7 –  $i_{\text{Sn}}$ , 8 –  $i_{\text{Cu}_6\text{Sn}_5}$ ; 9 –  $i_{\text{Cu}_6\text{Sn}_5} + i_{\text{Sn}}$

Таблица 6.1

Результаты определения параметра распределения  $\sigma$  для некоторых эвтектических сплавов методом ЛЭА

Сплав	Фазы, составляющие эвтектику	Параметр распределения $\sigma$ , %	
		Уравнение (3.50)	Уравнение (3.58)
1	2	3	4
Zn–Cd	Zn, Cd	$\sigma_{\text{Zn}} = 7,00$	$\sigma_{\text{Zn}} = 8,00$
Cu–Ag	Cu, Ag	$\sigma_{\text{Cu}} = 12,00$	$\sigma_{\text{Cu}} = 14,80$
Cd–Pb	Cd, Pb	—	$\sigma_{\text{Cd}} = 29,50$
Cd–Sn	Cd, Sn	—	$\sigma_{\text{Cd}} = 26,74$
Cd–In	Cd, $\alpha$	$\sigma_{\text{Cd}} = 8,35$	—
Zn–Sn	Zn, $\alpha$	$\sigma_{\text{Zn}} = 3,20$	—
Sn–Cu	$\epsilon$ , Cu (эвтектоид)	$\sigma_\epsilon = 11,20$	—

Ранее [5] методом локального электрохимического анализа (ЛЭА) было установлено, что морфология диаграммы состав–ток для сплавов медь–никель практически идентична морфологии диаграммы состав–работа выхода электрона, т. е. отражает не только фазовый состав, но и изменение электронной структуры сплавов с изменением их состава, а суммарный ток растворения сплава связан с работой выхода электрона уравнением (3.35). Используя выявленные закономерности можно попытаться решить обратную задачу — исследовать электронную структуру гомогенного сплава. Из соотношения (3.35) можно вывести расчетное уравнение для работы выхода электрона в сплаве:

$$\Phi_{\text{спл}} = I_{\text{спл}} \frac{\Phi_{\text{Ni}}^0 N_{\text{Ni}} + \Phi_{\text{Cu}}^0 N_{\text{Cu}}}{I_{\text{Ni}}^{\text{max}} N_{\text{Ni}} + I_{\text{Cu}}^{\text{max}} N_{\text{Cu}}}. \quad (6.1)$$

Однако уравнение (6.1) справедливо в ограниченном диапазоне составов от 0 до 30–40 ат.% Ni (табл. 6.2). В области составов от 50–60 до 100 ат. % Ni зависимость  $I_{\text{спл}} = f(C_{\text{Ni}})$  подчиняется уравнению (3.37).

Таблица 6.2

Результаты расчета работы выхода электрона в сплавах медь–никель

Содержание Ni в сплаве, % масс.	Работа выхода электрона, эВ		
	По данным работы [160]	По уравне- нию (6.1)	По уравне- нию (6.2)
1	2	3	4
9,3	4,34	4,31	4,35
18,7	4,39	4,33	4,39
28,4	4,44	4,42	4,42
38,2	4,51	4,52	4,51
48,1	4,63	—	4,61
58,1	4,74	—	4,74
68,4	4,89	—	4,88
78,7	4,97	—	4,96
89,3	5,03	—	5,03

В работах [161, 262] сплавы системы Cu–Ni также разделены на две группы. В первой группе сплавов сплавление компонентов приводит к образованию неограниченных твердых растворов со статистическим распределением атомов в кристаллической решетке [161]. В них не наблюдается локализованных магнитных моментов, а носители тока могут рассматриваться как свободные [262]. Добавление никеля к меди

уменьшает число носителей тока в  $s$ -полосе меди за счет перехода части их в  $d$ -полосу никеля. Зная число электронов меди и числа  $s$ - и  $d$ -электронов никеля, авторы работы [262] подсчитали, что для того, чтобы уровень Ферми достиг границы  $d$ -полосы, в медь надо добавить 47–68 ат.% Ni. Поэтому при больших содержаниях никеля в сплаве процесс анодного растворения определяется селективным растворением никеля из матрицы сплава, а медь в этом процессе не участвует, так как все электроны из  $s$ -полосы меди ушли в  $d$ -полосу никеля. Тогда, с учетом аналогии диаграмм состав–ток и состав–работа выхода электрона, можно предложить следующее соотношение:

$$\Phi_{\text{спл}} = \frac{\Phi_{\text{Ni}}^0 - \Phi_{\text{Cu}}^0}{1 + \frac{C_{\text{Cu}}}{C_{\text{Ni}}}} + \Phi_{\text{Cu}}^0, \quad (6.2)$$

где  $K$  — коэффициент распределения носителей тока. В свою очередь,  $K = f(C_{\text{Ni}})$ :

$$K = aC_{\text{Ni}} + b, \quad (6.3)$$

где  $a$  и  $b$  — постоянные. Установлено, что в диапазоне составов от 0 до 70 % масс. Ni  $K = -0,0338 C_{\text{Ni}} + 3,15$ ; а в диапазоне составов от ~70 до 100 % масс. Ni  $K = 0,781$ , т. е. является величиной постоянной.

Результаты расчетов, представленные в табл. 6.2, показывают, что расчетные и экспериментальные данные практически совпадают.

## 6.2. Исследование взаимной диффузии металлов в порошковых композициях

Рассмотрим в качестве примера порошковые композиции на основе серебра, свинца, меди и цинка. Указанные композиции, а также их сплавы нашли широкое применение для изготовления электрических контактов в приборостроении и радиоэлектронике. Часто порошковые композиции и сплавы серебра наносятся в виде тонкого слоя на поверхность изделий для придания им специальных механических и физико-химических свойств. Кроме того, в процессе изготовления композиционный материал может подвергаться различным видам воздействия: прессование и спекание металлических порошков; механическое упрочнение и термообработка покрытий. В результате за счет изменения природы связи между отдельными частицами композиции, а также между композицией и защищаемым материалом меняется кристаллическая структура и фазовый состав композиции. Проследить указанные явления, происходящие в композиции на различных этапах ее изготовления, позволяют современные методы механических и физико-химических испытаний образцов, в частности метод ЛЭА [114].

Указанные выше металлические системы являются удачным объектом для исследования эффекта диффузионного взаимодействия компо-

нентов и его влияния на аналитический сигнал определяемой фазы. Композиции Ag-Pb, Ag-Cu и Ag-Zn, получаемые прессованием исходных порошков, представляют собой металлические системы, в которых эффект диффузионного взаимодействия проявляется слабо [81]. Термическая обработка порошковых композиций приводит к процессу сплавообразования, аналогично процессу литья термических сплавов, причем в ряду Ag-Pb, Ag-Cu, Ag-Zn эффект взаимодействия компонентов усиливается.

Анодная поляризация порошковых композиций Ag-Pb (рис. 6.7 а, кривая 3), Ag-Cu (рис. 6.7 б, кривая 3) и Ag-Zn (рис. 6.8, кривая 3)

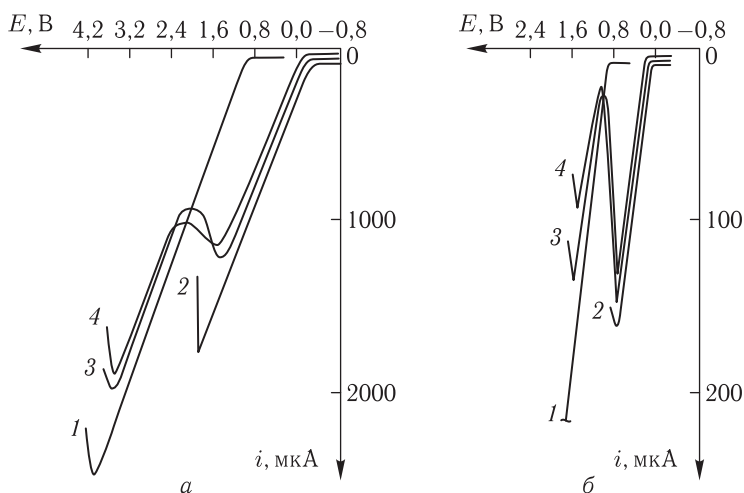


Рис. 6.7. Вольтамперные кривые анодного растворения порошковых композиций (ПК) и термических сплавов (ТС) серебро-свинец в 1 М  $\text{NaClO}_4$  (а) и серебро-медь в 2 М  $\text{NH}_4\text{F}$  (б); а: 1 — Ag; 2 — Pb; 3 — ПК Ag-Pb (40 % Pb); 4 — ТС Ag-Pb (42 % Pb); б: 1 — Ag; 2 — Cu; 3 — ПК Ag-Cu (60 % Cu); 4 — ТС Ag-Cu (60 % Cu)

приводит к появлению на вольтамперных кривых двух максимумов анодного тока, отвечающих растворению компонентов. Зависимость парциальных токов растворения металла от его содержания подчиняется выведенной ранее закономерности (см. разд. 4.2, уравнение (3.65)).

Согласно диаграммам состояния [75, 76], термические сплавы Ag-Pb и Ag-Cu относятся к эвтектическим металлическим системам. Отличие состоит в том, что Ag и Pb образуют аномальную эвтектическую структуру, в которой межкристаллитные связи ослаблены, а Ag и Cu образуют тонкую эвтектическую структуру нормального строения [164]. Эта особенность кристаллической структуры сплавов хорошо прослеживается на вольтамперных кривых и диаграммах состав-

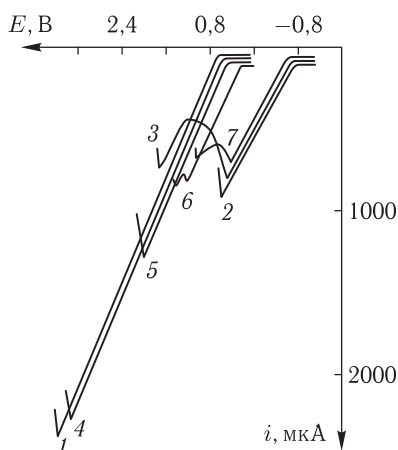


Рис. 6.8. Вольтамперные кривые анодного растворения порошковых композиций (ПК) и термических сплавов (ТС) серебро-цинк в 1 М NaClO<sub>4</sub>: 1 — Ag; 2 — Zn; 3 — ПК Ag-Zn (80% Zn); 4 — ТС Ag-Zn (10% Zn); 5 — ТС Ag-Zn (26,4% Zn); 6 — ТС Ag-Zn (62,2% Zn); 7 — ТС Ag-Zn (82,5% Zn)

ток, представленных на рис. 6.7 и рис. 6.9 соответственно. Сравнивая морфологию диаграмм состав-ток порошковых композиций и термических сплавов Ag-Pb (рис. 6.9 а, з), можно сделать вывод, что указанные системы имеют весьма близкие электрохимические свойства. Зависимости  $i_{Me} = f(C_{Me})$  подчиняются одной закономерности и хорошо описываются уравнением (3.65) с близкими значениями параметров распределения фаз  $a$  и  $b$ .

Диаграммы состав-ток термических сплавов Ag-Cu и порошковых композиций на основе серебра и меди несколько отличаются друг от друга (рис. 6.9 б, д). Обращает на себя внимание тот факт, что зависимость парциального тока анодного растворения меди от состава (рис. 6.9 д, кривая 1) имеет s-образный вид, характерный для сплавов с нормальной эвтектикой. Только при больших содержаниях меди в сплаве зависимость  $i_{Cu} = f(C_{Cu})$  для термических сплавов Ag-Cu приближается к аналогичной зависимости для порошковых композиций Ag-Cu (рис. 6.9 б, кривая 1). Очевидно, при растворении электроотрицательного компонента (Cu) происходит разрыхление поверхности термического сплава (см. разд. 3.2) и его поверхностная структура, а следовательно, и электрохимические свойства приближаются к свойствам порошковой композиции Ag-Cu. В диапазоне концентраций 40–100% масс. Cu зависимость  $i_{Cu} = f(C_{Cu})$  описывается уравнением (3.65). Значения параметров распределения  $a$  и  $b$  для термических сплавов близки по величине к соответствующим параметрам для порошковой композиции Ag-Cu. Этим же эффектом (разрыхление по-

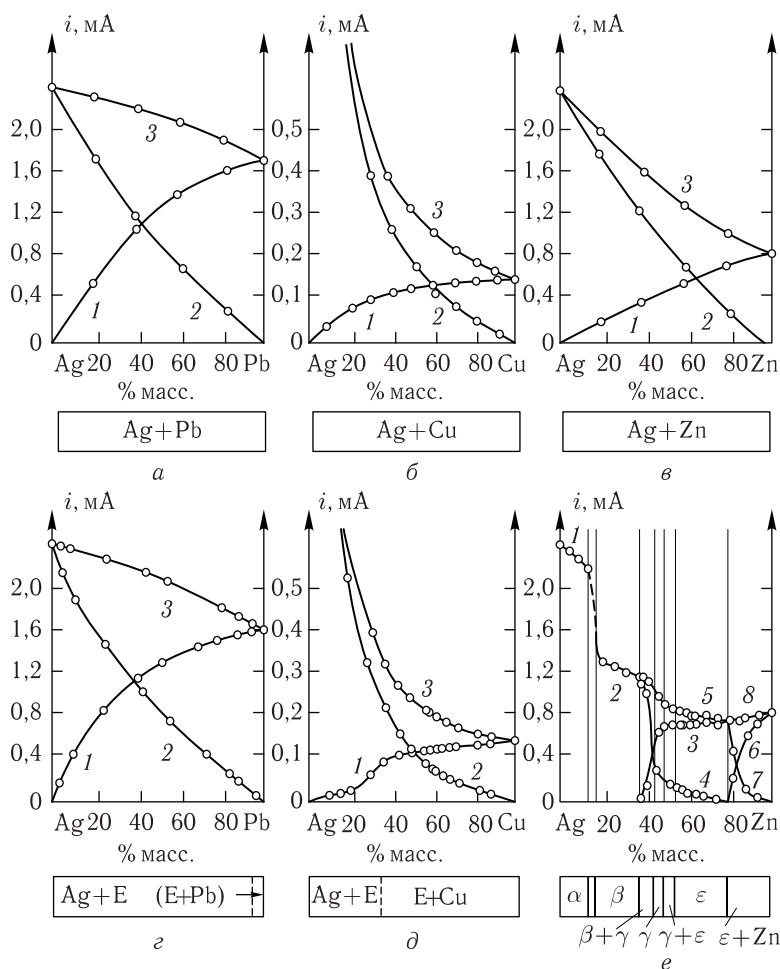


Рис. 6.9. Диаграммы состав–ток прессованных порошковых композиций (а–в) и термических сплавов (г–е) серебро–свинец, серебро–медь и серебро–цинк в растворах 1 М  $\text{NaClO}_4$ , 2 М  $\text{NH}_4\text{F}$  и 1 М  $\text{NaClO}_4$  соответственно; а и г: 1 –  $i_{\text{Pb}}$ ; 2 –  $i_{\text{Ag}}$ ; 3 –  $i_{\text{Pb}} + i_{\text{Ag}}$ ; б и д: 1 –  $i_{\text{Cu}}$ ; 2 –  $i_{\text{Ag}}$ ; 3 –  $i_{\text{Cu}} + i_{\text{Ag}}$ ; в: 1 –  $i_{\text{Zn}}$ ; 2 –  $i_{\text{Ag}}$ ; 3 –  $i_{\text{Zn}} + i_{\text{Ag}}$ ; е: 1 –  $i_{\alpha}$ ; 2 –  $i_{\beta}$ ; 3 – электроотрицательный максимум; 4 – электроположительный максимум; 5 – суммарный ток; 6 –  $i_{\text{Zn}}$ ; 7 –  $i_{\epsilon}$ ; 8 –  $i_{\text{Zn}} + i_{\epsilon}$

верхности) можно объяснить аналогию процесса анодного растворения электроположительного компонента из матрицы термического сплава и таблеточного электрода (рис. 6.9б, д, кривая 2).

Существенно отличны анодные свойства порошковых композиций и термических сплавов для системы Ag–Zn (рис. 6.8 и 6.9в, е). Спе-

вание металлических порошков или сплавление серебра и цинка приводит к сильному диффузионному взаимодействию компонентов металлической системы. Результатом атомной и реактивной диффузии цинка и серебра является образование твердых растворов и нескольких промежуточных фаз ( $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\varepsilon$ ), что приводит к исчезновению на поляризационных кривых максимумов чистых компонентов и появлению дополнительных анодных максимумов (рис. 6.8). Диаграмма состав–ток спеченных порошков Ag и Zn представляет собой совокупность нескольких более простых диаграмм, соответствующих фазовым полям диаграммы состояния системы Ag–Zn. При этом только для фазовой области  $\varepsilon$ -Zn (рис. 6.9е) зависимости  $i_{\phi} = f(C_{\phi})$  подчиняются общей закономерности, определенной ранее для порошковых композиций (разд. 4.2, уравнение (3.65)).

Таким образом, по мере усиления взаимодействия компонентов в ряду Ag–Pb, Ag–Cu, Ag–Zn происходит сужение области составов, для которых выполняется выведенная ранее зависимость (3.65).

### 6.3. Исследование процессов взаимной диффузии металлов в гальванических покрытиях

Взаимодействие покрытия с подложкой, осуществляемое посредством взаимной диффузии металлов, может привести к образованию на границе раздела покрытие–подложка промежуточных слоев твердых растворов, эвтектических структур или интерметаллических соединений (ИМС) на основе металлов, входящих в состав покрытия и подложки [263, 264].

Методика изучения взаимной диффузии в многофазных системах состоит из двух частей: теоретической и экспериментальной. Теоретическая проблема заключается в том, насколько корректно метод Матано–Больцмана [265] описывает процесс в случае образования многих фаз; экспериментальная проблема связана с трудностями опытного определения величин, входящих в уравнения (градиенты концентраций, ширина зон и т. п.). Формальное использование метода Матано–Больцмана для случая взаимной диффузии в многофазной системе не составляет труда. Концентрационная кривая (рис. 6.10) представляет собой некоторую кусочно-непрерывную функцию, интегрируемую и дифференцируемую при всех значениях концентрации внутри фаз [266]. Для более простого решения диффузионной задачи допускается линейное изменение концентрации компонента внутри каждой фазы, образующейся при взаимной диффузии. Такое предположение позволило Хойману [267] получить аналитическое выражение для среднего коэффициента диффузии в некоторой фазе  $\beta$ , возникающей

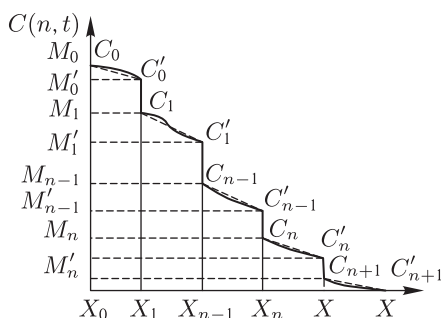


Рис. 6.10. Схема диффузионной зоны [193]

при диффузии между сплавами с исходными концентрациями  $C_1$  и  $C_n$  (рис. 6.10) вида

$$D_\beta = \frac{h_\beta^2}{2t} \frac{1}{C_n - C_n'} \frac{(C_{n+1} - C_n')(C_n - C_{n-1}')}{(C_{n+1} - C_n') + (C_n - C_{n-1}')}, \quad (6.4)$$

где  $D_\beta$  — средний коэффициент диффузии в фазе  $\beta$ ;  $C_n$  и  $C_n'$  — концентрация границ растущей фазы в  $n$ -м диффузионном слое;  $h_\beta$  — толщина фазового слоя;  $t$  — время диффузии.

Метод Хоймана применим, когда ИМС являются результатом сплавления металлов. Г. Н. Дубинин и др. [266] рассматривают образование новых фаз в диффузионной зоне при насыщении поверхностных слоев металла различными элементами. В методе Дубинина также принимается, что концентрации  $C_n$  и  $C_n'$  на границах фаз в соответствии с диаграммой состояния не меняются при росте фаз, коэффициенты диффузии в разных фазах не зависят от концентрации, а границы раздела фаз перемещаются по параболическому закону, установленному Я. И. Френкелем и М. И. Сергеевым [268]:

$$h_\beta = 2\xi \sqrt{D_\beta t}, \quad (6.5)$$

где  $\xi$  — безразмерная константа; при медленном движении границы фаз  $\xi \leq 1$ .

Если концентрационное распределение позволяет определить интегральные диффузионные потоки  $M_n$  и  $M_n'$ , представляющие собой площади соответствующих частей диффузионной зоны (рис. 6.10), коэффициент диффузии в  $n$ -м слое может быть найден по формуле

$$D_n = \frac{X_{n+1}^2 - X_n^2}{4t \ln \left( \frac{M_n}{M_n'} \right)}, \quad (6.6)$$

где  $(X_{n+1} - X_n)$  — ширина фазы.



Задача нахождения коэффициентов диффузии во всех фазах по экспериментальным характеристикам гетерофазной диффузии важна не только в отношении разработки методов определения коэффициентов диффузии и возможности накопления сведений о значении параметров диффузии в различных сплавах. Знание коэффициентов диффузии необходимо для решения задач, связанных с изысканием оптимальных условий для создания диффузионных покрытий или нужного расположения фаз.

Классическими методами экспериментального исследования взаимной диффузии металлов являются методы химического, микроскопического, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, измерения с помощью радиоактивных индикаторов, локальные физические методы исследования поверхности (оже-спектроскопия, зондовый лазерный микроанализ, метод электронного зонда и т. п.) [269]. Электрохимический метод впервые введен в практику А. Глазуновым [270]. В работах [271, 272] предлагается метод исследования диффузионных процессов в тонких пленках, основанный на измерении количества электричества, расходуемого на процесс анодного окисления пленок. При этом используется тот факт, что диффузионный отжиг двух контактных слоев приводит к изменению кинетики анодного процесса и количества электричества, расходуемого в определенные интервалы времени вследствие внедрения в каждый из слоев атомов противоположного вещества. Для определения количества электричества используют график зависимости силы тока от времени  $i = f(t)$  при  $E = \text{const}$ , т. е. хроноамперограмму, а коэффициенты диффузии вычисляют по параболическому закону (уравнение (6.5)). Этот способ, как отмечают авторы, отличается высокой чувствительностью, может использоваться при определении природы малого количества продуктов реакции, образованных на поверхности металла. Аналогичную методику использовали авторы работы [90] при качественной оценке диффузионных слоев в покрытиях оловом по меди. В работе [273] предлагается метод анодного потенциала, в основе которого лежит свойство покомпонентного или одновременного растворения многофазных сплавов. В этом методе в случае слабой зависимости анодного потенциала от плотности тока наблюдается пофазное растворение материала образца по мере возрастания анодных потенциалов составляющих структуры в положительную сторону. Построив график зависимости  $E = f(t)$ , можно идентифицировать состав диффузионной зоны по отношению к числу атомов веществ из взаимодействующих слоев, израсходованных на образование диффузионной зоны. Метод хронопотенциометрии успешно использовался и другими авторами [5–8, 210–212, 270, 272, 275]. Кроме хроноамперометрии и хронопотенциометрии для исследования диффузионных процессов в металлах и сплавах используют локальную вольтамперометрию [5–8, 213–217], циклическую вольтам-

перометрию [276], импедансометрию [277] и другие электрохимические методы [278–281]. В табл. П.7 Приложения представлены условия локального электрохимического анализа диффузионных слоев в многослойных металлических структурах [7].

Более детально рассмотрим исследование процессов взаимной диффузии металлов методом ЛЭА на примере цинковых покрытий по меди [210] и сплавами олова по меди и латуни [5–8, 211–217].

Цинковые покрытия находят применение в технологии изготовления печатных плат. Покрытия подвергают термодиффузионному отжигу с целью получения однофазного слоя латуни на поверхности медной фольги. Реактивная диффузия цинка и меди приводит к образованию в диффузионной зоне целого ряда промежуточных слоев, состоящих из  $\alpha$ -латуней и промежуточных фаз ( $\varepsilon$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$ ). Возникает проблема оперативного контроля процесса термической обработки покрытий, включающего анализ диффузионной зоны и определение толщины диффузионных слоев. Эту проблему с успехом решает метод ЛЭА [210].

На рис. 6.11 *а* и *б* представлены поляризационные кривые цинковых покрытий до и после длительного (до года) хранения. Первый мак-

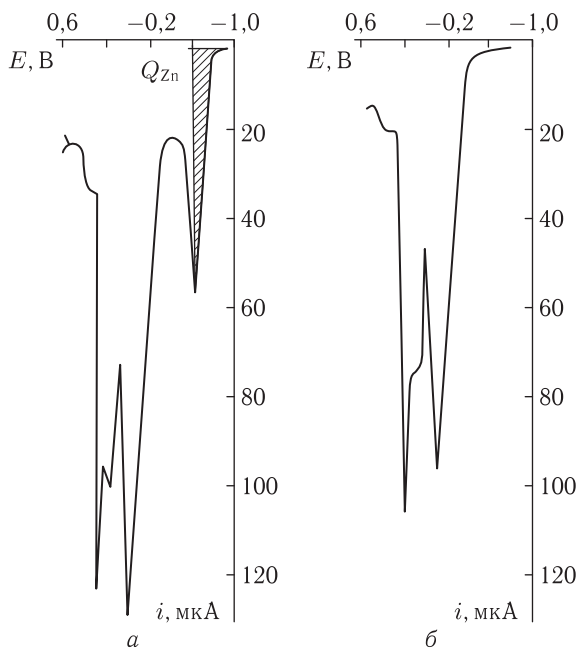


Рис. 6.11. Вольтамперные кривые анодного растворения в NaCl (100 г/л) [210]: *а* — цинковое покрытие до хранения; *б* — цинковое покрытие после 12 месяцев хранения

симум на поляризационной кривой рис. 6.11 а соответствует процессу растворения цинкового слоя, остальные участки — процессу растворения латуней в диффузионном слое. Установлено, что для покрытий с тонким слоем цинка на поляризационных кривых, снятых после двенадцати месяцев хранения, максимум цинка отсутствует, т. е. весь цинк перешел в латунь (рис. 6.11 б). В табл. 6.3 представлены результаты кулонометрического анализа состарившихся цинковых покрытий.

Таблица 6.3

Результаты электрохимического измерения толщины цинкового слоя, мкм [210] (электролит — NaCl, 100 г/л;  $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )

До хранения	После хранения
$\bar{x} \pm \mu$	$\bar{x} \pm \mu$
$0,27 \pm 0,05$	$0,14 \pm 0,03$
$0,69 \pm 0,05$	$0,39 \pm 0,05$
$0,93 \pm 0,05$	$0,56 \pm 0,05$
$1,01 \pm 0,06$	$0,49 \pm 0,05$

Поляризационные кривые цинковых покрытий, подвергнутых термической обработке, также состоят из нескольких участков (рис. 6.12).

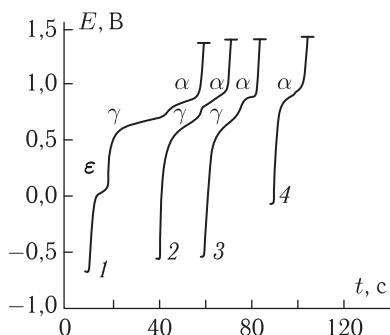


Рис. 6.12. Спектр хронопотенциограмм цинковых покрытий (1–4), электролит — NaCl, 100 г/л;  $I = 0,5$  мА [210]: 1–4 — цинковые покрытия по меди (табл. 6.4)

Установлено, что наиболее протяженной является  $\gamma$ -фаза, которая в четыре раза толще  $\epsilon$ -фазы. В диффузионной зоне практически отсутствует  $\beta$ -латунь. По мере распространения фронта диффузии наблюдается постепенный переход  $\epsilon$ - и  $\gamma$ -фаз в  $\alpha$ -латунь (табл. 6.4).

Оловосодержащие покрытия под пайку нашли широкое применение в радиоэлектронике для получения неразъемных соединений. Легирование олова свинцом или висмутом предотвращает аллотропическое

Таблица 6.4

Результаты фазового анализа диффузионных слоев в цинковых покрытиях [210] (электролит — NaCl, 100 г/л;  $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )

№ образца	Состав диффузионной зоны	Толщина фазового слоя, $\bar{x} \pm \mu$ , мкм		
		$\alpha$	$\gamma$	$\varepsilon$
1	$\alpha, \gamma, \varepsilon$	$0,28 \pm 0,05$	$0,63 \pm 0,05$	$0,16 \pm 0,06$
2	$\alpha, \gamma$	$0,18 \pm 0,03$	$0,32 \pm 0,03$	—
3	$\alpha, \gamma$	$0,25 \pm 0,01$	$0,49 \pm 0,03$	—
4	$\alpha$	$0,27 \pm 0,02$	—	—

превращение олова в непаяемую  $\alpha$ -фазу, однако не устраняет процессов реактивной диффузии между покрытием и медьсодержащей подложкой. Качество таких покрытий контролируют разнообразными физико-химическими методами, в том числе методом ЛЭА [5].

В работах [211, 212] на примере процесса естественного старения покрытий олово–свинец и олово–висмут рассмотрена возможность использования локальной хронопотенциометрии (ЛХП) для оперативного выборочного контроля толщины и состава фазовых слоев в паянных изделиях. Исследования проводили в течение 2,5 лет на образцах покрытий термическим сплавом олово–свинец с 61 % масс. Sn (ПОС-61) и гальваническим сплавом олово–висмут с 2 % масс. Bi (О-Ви) на медных (М1) и латунных (ЛС 59) проволочных (диаметр 1 мм) выводах в процессе их складского хранения при комнатной температуре. Для оценки начальной технологической обработки на рост интерметаллических соединений (ИМС) часть образцов прошла термическую обработку (135, 155, 170 °С в течение 10 ч, 1 и 2 суток). Исследовали также возможность предотвращения образования ИМС с помощью никелевого барьерного слоя, предварительно наносимого на медную или латунную подложки. Поляризационные кривые снимали в гальваностатическом режиме, в электролите  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  (53–210 г/л), который позволял идентифицировать по одной хронопотенциограмме все возможные фазовые слои системы Sn–Cu или Sn–Cu–Zn. Толщину никелевого подслоя определяли при толщинах менее 1,5 мкм в 1 М  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ , а при больших толщинах — в растворе состава 1 моль/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$ +1 моль/л  $\text{NH}_4\text{F}$ . Последний электролит не дает разрешения сигналов растворения соединений олова и меди, но позволяет отличить процесс растворения фазовых слоев покрытия от процесса растворения никеля. Кулонометрический расчет толщины фазовых слоев в покрытии проводили по времени гальваностатического растворения с использованием значений ингредиентов, приведенных в табл. 6.5.

В ходе исследования [211, 212] установлены несколько типов хронопотенциограмм, характерных для покрытий, нанесенных непосредственно на медную и латунную подложки (рис. 6.13) или на никелевый

Таблица 6.5

Значения ингредиентов в уравнении для кулонометрического расчета толщины фазовых слоев в покрытиях сплавами олова по меди (ток гальваностатического растворения  $2 \cdot 10^{-3}$  А, площадь растворения  $0,386 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>)

Состав фазового слоя	$M^* \cdot 10^3$ , кг/моль	$\gamma^{**} \cdot 10^3$ , кг/м <sup>3</sup>	$n^{***}$
О-Би (2% Bi)	120,51 *	7,32 *	2 ****
ПОС-61	155,89 *	8,85 **	2
Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	974,74 *	8,20 ***	22
Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> + 3% Zn	947,46 *	8,17 *	22
Cu <sub>3</sub> Sn	309,32 *	8,90 ***	8
Ni	58,69 **	8,90 **	2
Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub>	650,89 *	8,62 ***	14

Примечание:  $M$  и  $\gamma$  — молярная масса и плотность фазового слоя покрытия;  $n$  — число электронов, участвующих в электродной реакции.

\* Рассчитано по закону аддитивности [5]; \*\* справочное значение; \*\*\* рассчитано по параметрам кристаллической решетки [5]; \*\*\*\* рассчитано по электродной реакции.

барьерный слой (рис. 6.14).

Поляризационные кривые (рис. 6.13) свидетельствуют об одинаковых напряжениях растворения образцов припоя ПОС-61 и О-Би (кривые 1, 2) и их существенном отличии от напряжений растворения чистой меди (кривая 7). Свеженанесенное покрытие ПОС-61 без термообработки растворяется при тех же напряжениях, что и припой (кривая 3). Длительное хранение или термообработка гальванических

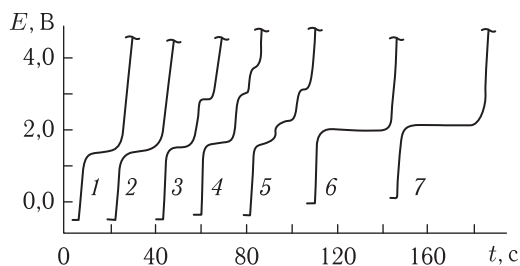


Рис. 6.13. Хронопотенциограммы анодного растворения в 1 М растворе  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ,  $j = 0,52$  А/см<sup>2</sup>: 1 — сплав О-Би (2% масс. Bi); 2 — образец ПОС-61; 3 — покрытие ПОС-61 на меди с одним ИМС ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ); 4 — покрытие ПОС-61 на меди с двумя слоями ИМС ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Cu}_3\text{Sn}$ ); 5 — покрытие ПОС-61 на латуни с ИМС ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + 3\%$  масс. Zn); 6 — латунь подложки ЛС 59; 7 — медь М1

покрытий ПОС-61 и О-Ви, нанесение ПОС-61 погружением в расплавленный припой при 280 °С приводят к дополнительным скачкам напряжения на кривой, отвечающим растворению одного (кривая 3) или двух (кривая 4) растущих ИМС. Число скачков напряжения на поляризационных кривых растворения образцов с никелевым подслоем (рис. 6.14) точно соответствует числу и расположению фазовых

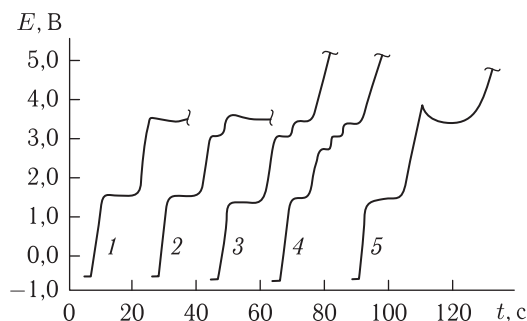


Рис. 6.14. Хронопотенциграммы анодного растворения покрытий О-Ви (2 % масс. Vi) и ПОС-61, нанесенных на медную подложку с никелевым барьерным слоем: 1 — без образования ИМС; 2, 3 — при образовании ИМС  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  в образцах с толстым ( $> 2$  мкм) и тонким ( $< 1,5$  мкм) никелевым подслоем соответственно; 4 — при образовании двух ИМС ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Ni}_3\text{Sn}_4$ ); 1–4 — растворение в 1 М растворе  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ; 5 — растворение в 1 М  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{F}$

слоев в покрытии. Особого объяснения требуют три скачка напряжения на хронопотенциграмме растворения термообработанных (или после хранения) покрытий ПОС-61 и О-Ви на латуни (как у системы  $\text{Sn}-\text{Cu}_6\text{Sn}_5-\text{Cu}_3\text{Sn}-\text{Cu}$ ), хотя для них возможно образование только одного ИМС  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + 3\% \text{ масс. Zn}$  [273] (рис. 6.13, кривая 5). По результатам сравнения напряжений растворения покрытий на латуни со стандартными образцами припоя ПОС-61, ИМС  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  и латуни ЛС 59 первый скачок напряжения может быть отнесен к процессу растворения непрореагировавшего слоя покрытия, второй — растворению латуни, третий — растворению  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + 3\% \text{ масс. Zn}$ . Такое растворение матрицы случается в практике ЛЭА многослойных покрытий при их сильной пористости или дефектности [247]. В отношении ПОС на латуни это не противоречит данным работ [282, 283], свидетельствующих об особенной пористости паяных соединений, выполненных легкоплавкими припоями на латунях (Л 62; Л 59 и др.), за счет локальной микро- и макронесмачиваемости латуней оловосодержащим припоем. Об этом же говорят исследования [211] пятна травления в моменты образования на поляризационных кривых характерных изломов. С помощью металлографического микроскопа с увеличением  $\times 210$  можно отчетливо видеть, что реактивная диффузия металлов

покрытия и подложки происходит не по всей контактной поверхности, вследствие чего ИМС не сплошной, а образуется в виде отдельных конгломератов, заполняющих извилистые каверны матрицы. Поэтому растворение покрытия в прижимной ячейке приводит к одновременному обнажению участков не вступившей во взаимодействие латуни и участков образовавшегося ИМС. Сначала растворяется цинк, как более электроотрицательный по сравнению с ИМС; после завершения обесцинкивания латуни растворяется ИМС  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + 3\% \text{ масс. Zn}$ . Первый процесс характеризуется второй ступенькой на хронопотенциограмме, второй — третьей ступенькой.

На рис. 6.15 приведены результаты распределительного анализа фазовых слоев покрытий ПОС-61 и О-Ви на меди и латуни в про-

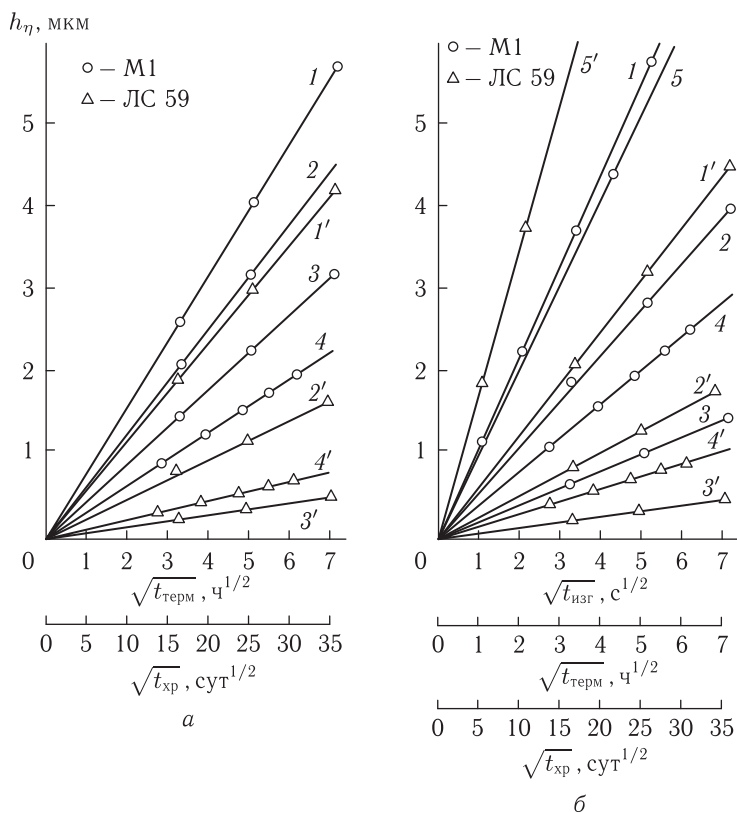


Рис. 6.15. Результаты распределительного анализа слоя  $\eta$ -фазы ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  или  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + 3\% \text{ масс. Zn}$ ) в покрытиях О-Ви (а) и ПОС-61 (б) на меди и латуни от времени изготовления, термообработки и хранения. Температура, °C: 1, 1' — 170; 2, 2' — 155; 3, 3' — 135; 4, 4' — 25; 5, 5' — 280

цессе их 2,5-летнего естественного старения. Исследования образцов с никелевым подслоем свидетельствуют о полном прекращении реактивной диффузии между оловом покрытия и медью матрицы при толщине никеля более 2 мкм. Прирост ИМС  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , а также ИМС  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ , образующегося в результате диффузионного взаимодействия олова с никелем подслоя, за 2,5 года хранения образцов составил не более 1,5 мкм.

На примере оловосодержащих гальванических покрытий, осажденных на медную подложку, методом локальной вольтамперометрии (ЛВА) изучены три наиболее распространенных случая взаимной диффузии металлов: диффузия на границе раздела металл–металл (Sn по меди); диффузия из твердого раствора (Sn–Co по меди); диффузия из эвтектической структуры (Sn–Pb по меди) [5, 213–217]. Показано, что во всех трех случаях в процессе реактивной диффузии олова и меди на границе раздела основной металл/покрытие образуется двойной неоднородный слой ИМС —  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  и  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , который отчетливо виден на микрофотографии [215]. Чтобы установить фазовый состав данных ИМС, необходимо построить диаграмму состав–ток для образцов сравнения сплавов медь–олово (см. разд. 6.1, рис. 6.6). Сравнивая вольтамперные кривые образцов сравнения с кривой растворения покрытия (рис. 6.16) определяют фазовый состав диффузионной зоны

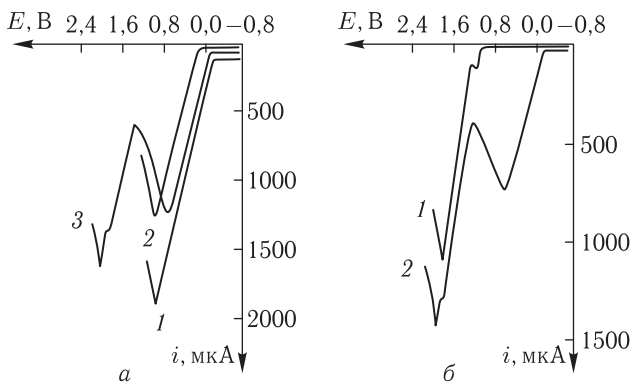


Рис. 6.16. Вольтамперные кривые анодного растворения в 1 М  $\text{NaClO}_4$ ; а: 1 — Sn; 2 — Cu; 3 — Sn/Cu; б: 1 — Sn/Cu (72 ч при 200 °С,  $h = 5$  мкм); 2 — Sn/Cu (72 ч при 200 °С,  $h = 20$  мкм)

[213–215]. Данные электрохимического исследования подтверждены рентгенофазовым анализом продуктов взаимодействия олова и меди. Следует отметить, что микроскопические и рентгенофазовые исследования возможны лишь при значительном развитии процесса реактивной диффузии в объеме покрытия и основы, в то время как электрохимический метод дал возможность установить факт образования слоя



ИМС уже на стадии электролитического получения оловосодержащих гальванических покрытий по меди.

Термическая обработка покрытий показала, что в диффузионной зоне сначала образуется слой ИМС, состоящий из разрозненных кристаллов  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  и их конгломератов. С течением времени появляется второй, более плотный и однородный слой ИМС ( $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ). Далее промежуточный слой соединений растет как двойной неоднородный слой. При исследовании кинетики указанных процессов и при практическом использовании полученных закономерностей необходимо учитывать тот факт, что гальваническое покрытие обладает определенной толщиной. По мере распространения фронта диффузии в объем покрытия будет уменьшаться его толщина и изменяться состав, что должно привести к торможению процесса диффузии или к изменению его природы. Иллюстрацией этому могут служить опыты по диффузионному отжигу тонкослойных гальванических покрытий. Так, для температуры  $200^\circ\text{C}$  оказалось достаточно трех суток, чтобы олово покрытия полностью перешло в ИМС для гальванических осадков с толщиной 5 мкм и в основном прореагировало для покрытий с  $h = 20$  мкм (рис. 6.16 б). Сопоставлением вольтамперных кривых образцов сравнения сплавов медь–олово и отожженных покрытий было определено, что образующееся первоначально соединение  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  переходит почти полностью в  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  для 5 мкм олова, а для 20 мкм только начинается процесс образования  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , определяемый на поляризационных кривых по перегибу на максимуме ИМС (рис. 6.16 б, кривая 2). Приняв концентрации  $C_n$  и  $C'_n$  на границах раздела фаз и коэффициенты диффузии  $D_n$  в различных фазах постоянными и учитывая, что границы раздела фаз перемещаются по параболическому закону, для первых двух вариантов покрытий (Sn по меди и Sn–Co по меди) расчет коэффициентов диффузии можно производить по формуле Хоймана (уравнение (6.4)). Для третьего варианта реактивной диффузии (Sn–Pb по меди), когда рост интерметаллических соединений осуществляется в одном направлении, в расчетах можно использовать модель диффузионного насыщения (уравнение (6.6)). Использование уравнений (6.4) и (6.6) для расчета коэффициентов диффузии подразумевает знание концентраций диффундирующего компонента на границах промежуточных фаз и ширину последних. Значения концентраций могут быть взяты из диаграмм состояния двойной металлической системы в соответствии с известной температурой отжига образцов гальванических покрытий (табл. 6.6).

Для определения ширины ( $h_n$ ) образующихся промежуточных фаз использовали электрохимический метод, подробно рассмотренный в разделах 5.1 и 5.2.

В качестве энергетического параметра, характеризующего процесс реактивной диффузии, используют энергию активации [264, 269] или теплоту разрыхления [284]. Последнюю рассчитывают, исходя из экс-

Таблица 6.6

Области гомогенности (% ат. олова) интерметаллических соединений  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  ( $\varepsilon$ ) и  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ( $\eta$ ) [75, 76]

Фаза	70 °C	130 °C	170 °C
$\varepsilon$	24,37–25,02	24,37–25,03	24,37–25,05
$\eta$	44,90–45,50	44,85–45,50	44,80–45,50

периментальных зависимостей  $\ln(h_n^2/t) = f(1/T, ^\circ\text{K})$  при условии, что  $h_n^2/t \approx D_n \approx Ae^{-Q/RT}$ . Из уравнения (6.5) следует, что такое условие соблюдается, если коэффициент  $\xi = 1$ , поэтому указанный способ расчета  $Q$  может дать лишь общую оценку энергетического фактора. Для выявления количественных соотношений между коэффициентом диффузии в различных фазах целесообразно рассчитывать энергию активации из соотношения

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right). \quad (6.7)$$

Исследуемые покрытия сплавами олова наиболее широко применяют в электронной технике, поэтому для приближения условий эксперимента к производственным, а также для ускорения процесса диффузии применяли термическую обработку гальванических покрытий в трех температурных режимах: 70, 130 и 170 °C. Первые два представляют границы температур работающего электронного оборудования на печатных платах; 170 °C — немного ниже точки плавления эвтектики и температурного перехода  $\eta$ - $\eta'$ -фаз интерметаллического соединения  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Установлено, что для всех трех типов гальванических покрытий (Sn, Sn-Co и Sn-Pb по меди) диффузионная зона состоит из двух слоев ИМС:  $\eta$ -фазы и  $\varepsilon$ -фазы, примыкающей к медной подложке. Фаз на основе кобальта, свинца и меди не обнаружено.

С течением времени диффузионного процесса наблюдается увеличение толщины слоя ИМС (рис. 6.17). Очевидно, что между толщиной каждого фазового слоя ( $h_n$ ) покрытия и временем температурной обработки ( $t$ ) имеет место параболическая зависимость, теоретически обоснованная Френкелем и Сергеевым для случая реактивной диффузии металлов [268]. Одновременно, по мере распространения фронта диффузии к поверхности гальванического осадка уменьшается толщина слоя покрытия (Sn, Sn-Co и Sn-Pb) в образовавшемся многослойном термодиффузионном покрытии Sn(Sn-Co, Sn-Pb)/ $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ /Cu<sub>3</sub>Sn/Cu. Представленные на рис. 6.18 кинетические зависимости характеризуют постепенное уменьшение толщины  $h$  гальванического осадка пропорционально  $\sqrt{t}$ , т. е. кинетика этого процесса также подчиняется параболическому закону, а логарифмическая функция  $\ln(h^2/t) = f(1/T, ^\circ\text{K})$

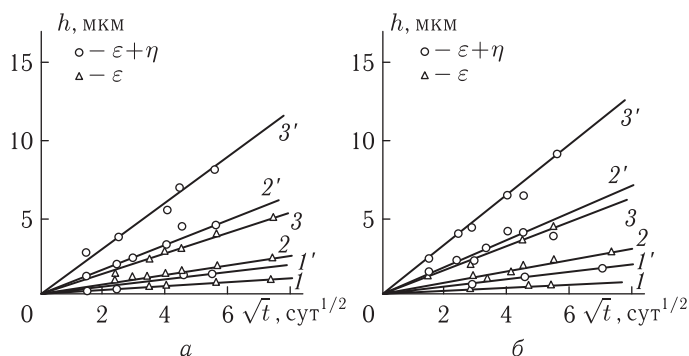


Рис. 6.17. Кинетические зависимости для интерметаллических слоев  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  ( $\varepsilon$ ) и  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Cu}_3\text{Sn}$  ( $\eta + \varepsilon$ ) в покрытиях сплавами ПОС-40 (а) и ПОС-60 (б) по меди;  $T$ , °C: 1, 1'—70; 2, 2'—130; 3, 3'—170

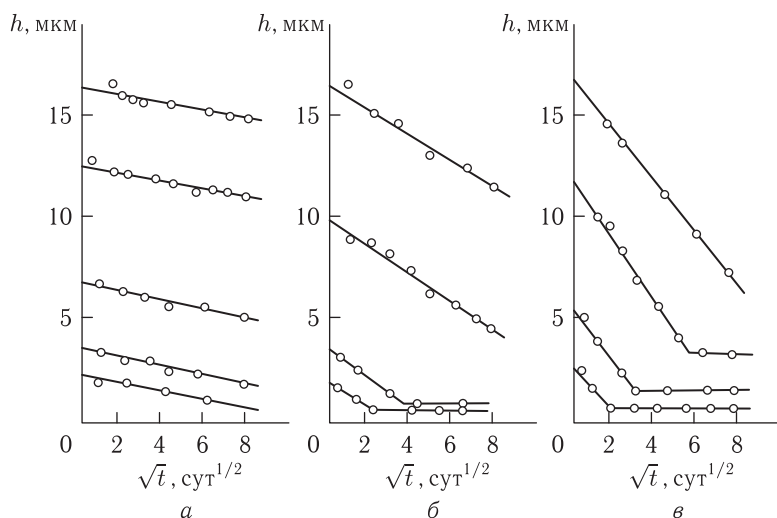


Рис. 6.18. Кинетические зависимости для слоя гальванического покрытия сплава ПОС-60 по меди;  $T$ , °C: а — 70; б — 130; в — 170

коррелирует с аналогичной функцией для суммарного интерметаллического слоя (рис. 6.19).

Кроме эффекта «исчезновения» первоначального слоя покрытия для гальванических сплавов олово–свинец наблюдается соответствующее изменение состава припоя ПОС (табл. 6.7 и 6.8). На кривых  $h = f(\sqrt{t})$  для таких покрытий и больших температур наблюдается излом, свидетельствующий о том, что диффузия олова со стороны покрытия ограничена, хотя олово еще не полностью перешло в интерметаллид,

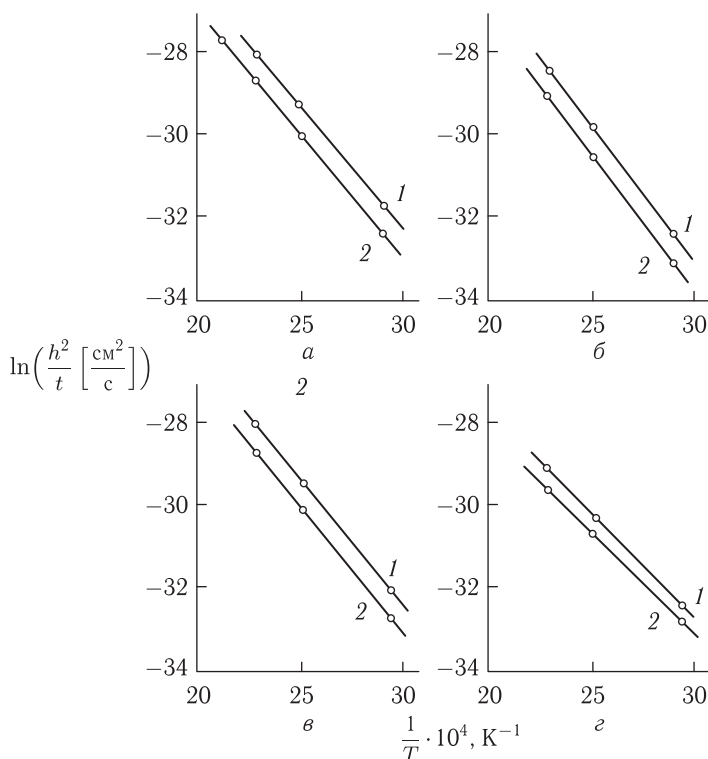


Рис. 6.19. Температурная зависимость скорости роста суммарной толщины ИМС (1) и уменьшения толщины первоначального слоя покрытия (2); а — Sn/Cu; б — Sn-Co/Cu; в — ПОС-60/Cu; г — ПОС-40/Cu

о чем свидетельствуют результаты электрохимического исследования поверхностного состава покрытий (табл. 6.7 и 6.8).

По-видимому, это обусловлено разрушением первоначальной кристаллической структуры эвтектического сплава. Образующаяся за счет ухода атомов олова рыхлая и высокодисперсная структура на основе свинца существенно препятствует диффузии оставшихся атомов олова. Этот вывод подтверждается результатами измерения толщины покрытий. После разрушения первоначальной кристаллической структуры (точка излома на кривых рис. 6.18) электрохимический метод дает несколько заниженные значения толщины гальванического осадка, по сравнению с теми, которые следовало ожидать исходя из первоначальной толщины покрытия и массового содержания в нем свинца, ибо высокодисперсный шлам, находящийся на поверхности разрушенного сплава, при поляризации в прижимной электролитической ячейке, вследствие слабого контакта с электродом, не весь участвует в элек-

Таблица 6.7

Изменение поверхностного состава (% масс. Sn) сплава ПОС-60 в процессе отжига ( $h = 12$  мкм)

Время $t$ , сут	Температура, °C		
	70	130	170
0,0	60	60	60
2,0	60	60	60
4,0	60	60	58
6,0	60	58	48
7,5	60	51	38
9,0	57	46	—
10,3	—	—	24
15,5	—	—	18
16,6	51	38	—
20,0	50	35	16

трохимической реакции. Этот эффект особенно ощутим для тонких гальванических осадков. Дальнейший отжиг образцов не меняет характера зависимости  $h = f(\sqrt{t})$ , диффузионный процесс продолжается, но имеет другую природу. Происходит дальнейший рост интерметаллического слоя  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , более богатого медью, за счет диффузионного взаимодействия меди подложки и интерметаллического слоя  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Через определенный промежуток времени фаза  $\eta$  может полностью перейти в фазу  $\varepsilon$ , что подтверждается результатами электрохимического и рентгенофазового анализов отожженных образцов.

Используя результаты опыта и известные аналитические выражения для расчета параметров реактивной диффузии, авторы работы [216] определили коэффициенты диффузии олова в интерметаллических фазах  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  и  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , а также теплоту разрыхления и энергию активации (см. табл. П.8 Приложения). Суммируя сказанное, можно сделать следующие выводы. Кристаллическая природа гальванического осадка (монометалл, твердый раствор, эвтектика) не оказывает существенного влияния на кинетику роста слоев ИМС в покрытии. Между тем, соотношение фазовых слоев в покрытии зависит от температурного режима обработки и коррелирует с природой гальванического осадка, из которого осуществляется диффузионный процесс (табл. П.8 Приложения). Так, для всех изученных типов покрытий при температуре 70 °C в диффузионной зоне быстрее растет фаза  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ; дальнейшее повышение температуры выравнивает соотношение слоев  $h_\eta/h_\varepsilon$ ,

Таблица 6.8

Изменение поверхностного состава сплава ПОС-40 в процессе отжига

Время отжига $t$ , сут	Содержание олова, % масс.											
	$h = 1,5$ мкм			$h = 2,5$ мкм			$h = 5,3$ мкм			$h = 13,5$ мкм		
	70 °C	130 °C	170 °C	70 °C	130 °C	170 °C	70 °C	130 °C	170 °C	70 °C	130 °C	170 °C
	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
0,0	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
1,0	40	30	12	40	40	12	40	40	35	—	—	—
2,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40	40	40
4,0	36	25	8	40	38	6	40	38	31	40	40	40
6,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40	40	30
7,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40	40	22
9,0	23	15	7	33	23	4	35	30	12	—	—	—
10,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40	36	20
15,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	38	25	16
16,0	19	11	4	30	18	3	31	25	9	—	—	—
20,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35	20	13

и, наконец, при повышенной температуре ( $170^{\circ}\text{C}$ ) для покрытий оловом и сплавом олово–кобальт в диффузионной зоне быстрее растет фаза, более богатая медью ( $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ). Для сплавов олово–свинец этот эффект менее заметен (табл. П.8 Приложения).

В практическом плане логарифмические зависимости рис. 6.19 и данные табл. П.8 позволяют дать достаточно надежную оценку долговечности работы покрытий на печатных платах или других видах изделий; определить оптимальную толщину покрытия, обеспечивающего в данных условиях эксплуатации длительное сохранение его функциональных свойств. Например, образование трудно смачиваемых ИМС  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  и  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  в гальванических припоях резко ухудшает паяемость плат, делает невозможным качественное их оплавление, а в ряде случаев приводит к выходу из строя готовых электрических схем и приборов [285, 286].

Для подавления или полного устранения такого вредного явления, как реактивная диффузия металлов, на границе раздела покрытие/подложка наносят барьерные слои. В частности, в оловосодержащих покрытиях, осажденных на медную подложку, для предотвращения взаимной диффузии олова и меди, которое сопровождается образованием хрупких и плохо смачивающихся интерметаллических соединений  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  и  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , авторы некоторых работ рекомендуют наносить барьерный слой из чистого никеля [273, 285, 287, 288].

Исследованы [217] барьерные слои никеля толщиной от 0,5 до 8 мкм в покрытиях сплавами олово–свинец и олово–кобальт по меди. Электрохимический и рентгенофазовый анализ показывает, что термический отжиг таких многослойных покрытий приводит к образованию интерметаллических соединений на основе олова, никеля и меди ( $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ), количество которых в промежуточном реакционном слое существенно зависит от толщины барьерного слоя, гальванического осадка и режима температурной обработки. Кулонометрические измерения толщины интерметаллических слоев показывают, что рост интерметаллического соединения  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  подчиняется параболическому закону (рис. 6.20). Однако при толщинах барьерного слоя менее 4 мкм скорость роста резко уменьшается, так как наряду с образованием  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  идет процесс роста интерметаллида  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  (рис. 6.21). Причем для достаточно толстого барьерного слоя (2 мкм) и более низких температур наблюдается индукционный период, обусловленный процессом образования дефектов в никелевом барьерном слое (рис. 6.21, кривые 1 и 2). Указанные выше диффузионные процессы сопровождаются изменением толщины гальванического осадка и его фазового состава (рис. 6.21 и табл. П.9 Приложения).

Таким образом, барьерный слой никеля толщиной до 2 мкм практически не препятствует взаимодействию меди и олова, так как диффузия осуществляется через поры в тонком слое никеля; кроме того, атомная

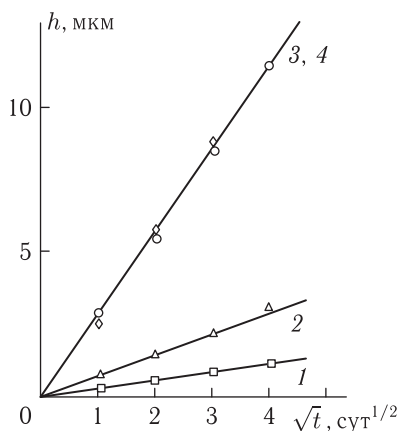


Рис. 6.20. Кинетические зависимости для интерметаллического слоя  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  при  $170^\circ\text{C}$  в покрытиях сплавом ПОС-60 по меди ( $h = 12$  мкм) с подслоем никеля;  $h_{\text{Ni}}$ , мкм: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 4; 4 – 8

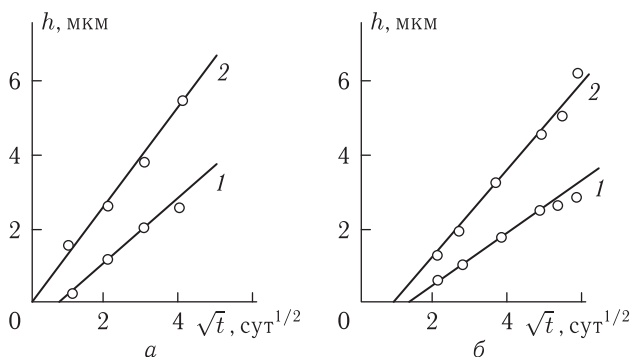


Рис. 6.21. Кинетические зависимости для интерметаллического слоя  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  в покрытиях сплавами олово-свинец (а) и олово-кобальт по меди; а: 1 –  $170^\circ\text{C}$ ,  $h_{\text{Ni}} = 2$  мкм,  $h_{\text{ПОС}} = 12$  мкм; 2 –  $170^\circ\text{C}$ ,  $h_{\text{Ni}} = 1$  мкм,  $h_{\text{ПОС}} = 12$  мкм; б: 1 –  $130^\circ\text{C}$ ,  $h_{\text{Ni}} = 2$  мкм,  $h_{\text{Sn-Co}} = 20$  мкм; 2 –  $170^\circ\text{C}$ ,  $h_{\text{Ni}} = 2$  мкм,  $h_{\text{Sn-Co}} = 20$  мкм

диффузия самого никеля в меди и в большей степени реактивная диффузия никеля и олова покрытия разрушают с течением времени барьерный слой. Для подслоя никеля в 2 мкм образование промежуточного слоя на основе олова и меди обнаружено лишь для образцов, отожженных при повышенных температурах ( $130$  и  $170^\circ\text{C}$ ). Причем, процесс этот идет через стадию образования интерметаллида на основе никеля и олова. Для покрытий с никелевым слоем более 2 мкм не отмечено образование интерметаллических соединений на основе олова и меди, т.е. взаимная диффузия металлов покрытия и основы



полностью подавлена. Однако использование барьерного слоя никеля с толщиной более 2 мкм нецелесообразно, так как при повышенных температурах (170 °С) наблюдается резкий рост интерметаллида на основе олова и никеля ( $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ ), что снижает эффективность применения барьерного слоя. Очевидно, что для предотвращения этого также нежелательного эффекта следует использовать в качестве барьерного слоя не чистый никель, а его сплавы, например,  $\text{Ni} + 2\text{--}3\%$  масс. Р или  $\text{Ni} + 1\%$  масс. В, как это предлагают авторы работ [273, 285, 287, 288].

#### **6.4. Контроль эпитаксиальных слоев в полупроводниковых структурах**

В настоящее время для изготовления целого ряда полупроводниковых приборов и интегральных схем требуются эпитаксиальные структуры (ЭС) со строго нормированным послойным распределением легирующей примеси по толщине эпитаксиальной пленки (ЭП) и резким концентрационным переходом от значения в основной части ЭП до значения в подложке, что выдвигает жесткие требования как к технологии изготовления ЭС, так и к методам контроля концентрационных профилей (КП) в них.

Для выявления КП применяют электрозондовые дифференциальные методы проводимости или емкости [226], основанные на измерении данных параметров с помощью системы металлических зондов в процессе многократного удаления элементарных слоев структуры или на косом шлифе [289]. Локализация контролируемого участка со значительным сокращением времени и трудоемкости измерений может быть достигнута за счет применения электрохимических методов [7, 8, 229, 290–295], в которых роль проникающего в ЭП локального зонда играет ограниченная прижимной электролитической ячейкой поверхность контакта электролит–полупроводник, а информацию о распределении легирующей примеси (или носителей основного заряда) получают по регистрируемой величине электрохимического сигнала (стационарного электродного потенциала, емкости объемного заряда, фототока в условиях интенсивного освещения и др.). Продвижение зонда по толщине ЭП осуществляется в этих методах за счет применения травителя химического действия или использования электрохимического травления при постоянном потенциале. Первый способ продвижения зонда часто требует замены травителя на другой раствор, в котором проводятся электрохимические измерения. Второй способ не обеспечивает достаточной для практических целей скорости растворения кремниевых ЭС со слоями  $n$ -типа проводимости (основной тип структур твердотельной электроники), поскольку для  $n$ -кремния существует при потенциостатическом растворении предельная плотность тока ( $\sim 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>

[295]). Кроме того, для ЭС  $n-n^+$ - и  $n-p^+$ -типа проводимости разность в значениях среднего удельного сопротивления высокоомной ЭП и низкоомной подложки может составлять от нескольких тысяч до сотен раз, что значительно превышает возможное различие в их электрохимических параметрах [296]. Поэтому при разработке оперативного метода контроля КП представляется целесообразным сочетать возможность сравнительно простой связи электрического напряжения на зондовой системе со средним удельным сопротивлением и концентрацией легирующей примеси, свойственной методу дифференциальной проводимости и возможно быстрого, непрерывного, контролируемого сканирования по толщине слоя, свойственного локальному электрохимическому методу [7, 8, 229, 295].

Рассмотрим в качестве примера возможности метода ЛЭА для оценки КП кремниевых ЭС  $n-n^+$ - и  $n-p^+$ -типа проводимости [295]. В качестве образцов сравнения полупроводниковых структур исследовали ЭС  $n-n^+$ - и  $n-p^+$ -типа проводимости с кремниевыми слоями, легированными фосфором, толщиной от 1 до 100 мкм и средним удельным сопротивлением от 0,3 до 10 Ом · см, выращенные в хлоридном процессе при 1250 °С на кремниевых подложках, легированных фосфором, сурьмой или мышьяком, бором до среднего удельного сопротивления 0,0001–0,01 Ом · см и толщиной от 250 до 400 мкм. Толщину ЭП образцов сравнения ЭС аттестовали методами шар-шлифа и ИК-спектроскопии, а КП — вольт-фарадным  $C-V$ -методом на косом шлифе.

Электрохимические исследования проводили с помощью установки, состоящей из потенциостата, двухкоординатного самописца и прижимной ячейки, обеспечивающей принудительную подачу электролита в зону электрохимической реакции со скоростью  $\sim 50$  мл/мин. Для определения КП прижимную ячейку устанавливали на поверхность ЭП и, за счет пружины прижимного устройства, плотно прижимали подложкой к графитовой пластине. Контактным отверстием прижимной ячейки при этом выделяется участок анализируемой поверхности ЭП диаметром 2 мм. Такое расположение ЭС между ячейкой и графитовой пластиной позволяло при контроле КП реализовать вариант ЛЭА, близкий к электрозондовому методу измерения дифференциальной проводимости со встречными зондами [226]. Регистрируемым параметром является изменение во времени ( $t$ ) напряжения ( $E$ ) на выходе гальваностата, поддерживающего заданную плотность тока ( $j$ ) растворения испытуемой структуры в ячейке. С помощью образцов сравнения ЭС <sup>1)</sup>  $n-n^+$ - и  $n-p^+$ -типа с различными значениями толщины ( $h_{\text{ЭП}}$ ) и сред-

---

<sup>1)</sup> В соответствии с принятой маркировкой ЭС материал ее ЭП и подложки характеризуют дробью, число перед которой соответствует диаметру ЭС, мм; в числителе дроби стоят слева направо: толщина ЭП, мкм; 3-буквенная аббревиатура материала ЭП (например, КЭФ — кремний электронного типа

него удельного сопротивления ( $\rho_{\text{ЭП}}$ ), были оптимизированы условия анодного растворения с послойным удалением материала и минимальным боковым растравливанием: электролит — водный раствор 57 г/л  $\text{NH}_4\text{HF}_2 + 80$  г/л  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ;  $j = 0,096 - 0,1590$  А/см<sup>2</sup>.

Эксперименты с образцами сравнения ЭС  $n$ - $n^+$ -,  $n$ - $p^+$ -типа показали, что в выбранных условиях регистрограммы ( $E$ - $t$ ) анодного растворения сильнолегированной ЭП до слаболегированной подложки имеют вид падающей кривой напряжения, стабилизирующегося на некотором постоянном значении ( $E_{\text{К}}$ ), определяемом заданным значением плотности тока  $j$ , толщиной и средним удельным сопротивлением подложки ( $\rho_{\text{подл}}$ ). Регистрограмма  $E$ - $t$  растворения ЭС  $n$ - $n^+$ -типа (рис. 6.22)

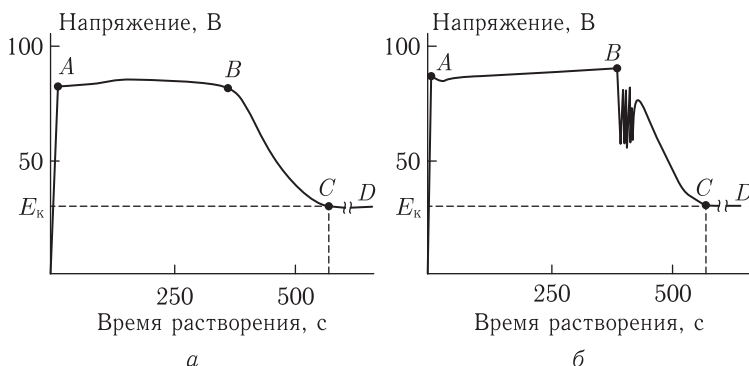


Рис. 6.22. Регистрограммы  $E$ - $t$  растворения ( $j = 0,127$  А/см<sup>2</sup>) эпитаксиальных структур  $n$ - $n^+$ -типа (а) и  $n$ - $p^+$ -типа (б): а —  $40 \frac{17\text{КЭФ}1,0}{250\text{КЭС}0,01}$ ; б —  $40 \frac{17\text{КЭФ}1,2}{250\text{КДБ}0,01}$

имеет довольно сложный вид и состоит из нескольких участков, которые можно интерпретировать следующим образом. Первый участок ОА отвечает росту напряжения электрохимической цепи с подачей поляризующего тока на образец, участок АВ — растворению части ЭП с основным количеством легирующей примеси, введенной в ЭП в процессе эпитаксии, участок ВС — переходному слою с концентрационным переходом от значения в пленке до значения в подложке, участок СД — началу растворения подложки с одинаковым послойным распределением примеси. Корректность такого объяснения подтверждается полным совпадением характера регистрограммы и измеренного  $C$ - $V$ -методом распределения  $\rho$  в структуре со сложным профилем (рис. 6.23).

проводимости, легированный фосфором) и среднее удельное сопротивление ЭП. Аналогично знаменатель дроби характеризует подложку ЭС.

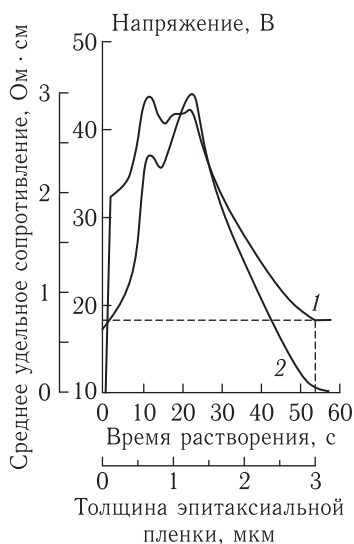


Рис. 6.23. Регистрограмма  $E-t$  растворения ( $j = 0,191 \text{ А/см}^2$ ) эпитаксиальных структур  $n-n^+$ -типа 40  $\frac{\text{ЗКЭФ0,66}}{250\text{КЭС0,01}}$  (1) и профиль распределения в ней среднего удельного сопротивления (2)

Регистрограммы ЭС  $n-p^+$ -типа (рис. 6.22 б) отличаются участком  $BC$ , скачок напряжения на котором отмечает положение  $n-p$ -перехода. Растворение начальной части участка  $BC$ , отвечающей переходному слою со смешанным типом проводимости, обозначается на регистрограмме падением напряжения, сопровождающимся быстрыми, пульсирующими изменениями напряжения. После растворения слоя ЭС с  $n-p$ -переходом напряжение плавно спадает и стабилизируется на некоторое время на значении  $E_k$ , соответствующем началу растворения подложки (СД-участок).

Определение толщины ЭП проводили из установленного факта пропорциональности толщины ЭП времени спада напряжения на регистрограмме  $E-t$  до конечного значения  $E_k$  (рис. 6.24). Вывод о соответствии напряжения  $E_k$  моменту окончания растворения ЭП был подтвержден результатами измерения глубины перфорации (глубина пятна травления) с помощью профилографа-профилометра.

Время растворения ЭП заданной толщины зависит от плотности поляризующего тока. Для нахождения этой зависимости оценивали время растворения ЭП различной толщины при различной плотности тока в диапазоне от  $0,064$  до  $0,191 \text{ А/см}^2$ , обеспечивающем стабильное растворение структуры в выбранном электролите и четкий вид регистрограммы  $E-t$ , удобный для графической обработки. При выходе за пределы указанного диапазона происходит пассивация кремния при

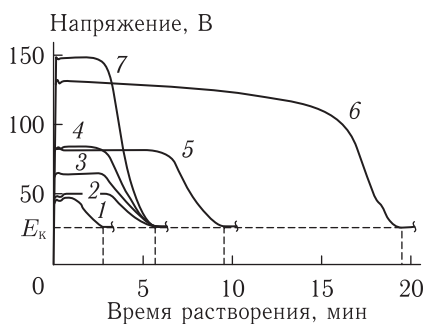


Рис. 6.24. Регистрограмма  $E-t$  растворения ( $j = 0,127 \text{ А/см}^2$ ) эпитаксиальных структур  $n-n^+$ -типа с различной толщиной (1, 3, 5, 6) или средним удельным сопротивлением (2, 3, 4, 7) эпитаксиальных пленок: 1 —  $40 \frac{5\text{КЭФ}1,0}{250\text{КЭС}0,01}$ ; 2 —  $40 \frac{10\text{КЭФ}0,5}{250\text{КЭС}0,01}$ ; 3 —  $40 \frac{10\text{КЭФ}1,0}{250\text{КЭС}0,01}$ ; 4 —  $40 \frac{10\text{КЭФ}2,0}{250\text{КЭС}0,01}$ ; 5 —  $40 \frac{17\text{КЭФ}1,0}{250\text{КЭС}0,01}$ ; 6 —  $40 \frac{35,25\text{КЭФ}1,2}{250\text{КЭС}0,01}$ ; 7 —  $40 \frac{10\text{КЭФ}10}{250\text{КЭС}0,01}$

уменьшении плотности тока или дестабилизация процесса растворения с ее увеличением. На регистрограмме эти процессы выражаются в первом случае в уменьшении перепада напряжений, отвечающих растворению переходного слоя, до полного исчезновения. Во втором случае растворение сопровождается быстрыми скачкообразными изменениями напряжения, вследствие чего получаются «размазанные» кривые регистрограммы. Причины этих явлений не исследовали, но об усилении влияния процесса окисления на процесс растворения структуры при  $j < 0,0955 \text{ А/см}^2$  можно судить по увеличению толщины оксидной пленки, видной даже невооруженным глазом. При  $j > 0,191 \text{ А/см}^2$  в качестве причины можно предположить характерное для анодного растворения кремния  $n$ -типа при больших плотностях тока явление каналаобразования, вследствие которого в растворе одновременно участвуют слои с различным средним удельным сопротивлением. Влиянием указанных процессов может быть объяснена степенная зависимость  $t = f(h_{\text{ЭП}})$ , полученная для структур с толщиной ЭП 10 мкм. Линейный характер этой зависимости в билогарифмических координатах  $\lg t = f(\lg h_{\text{ЭП}})$  позволил представить ее в виде  $t = 30,85 \times j^{-1,16}$  и определить скорость растворения ЭП, отвечающую каждому значению плотности тока:  $v = h_{\text{ЭП}}/t = 10 \cdot 10^{-4}/30,85 \cdot j^{-1,16} = 3,24 \times 10^{-5} \cdot j^{-1,16} \text{ см/с}$ . Полученные градуировочные графики  $h_{\text{ЭП}} = f(j, t)$  (рис. 6.25) и формулу для расчета скорости растворения использовали для определения толщины ЭП кремниевых структур  $n-n^+$ -,  $n-p^+$ -типа. Аналитическим сигналом служит время растворения ( $t$ ).

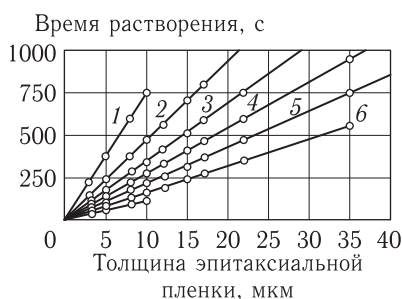


Рис. 6.25. Градуировочные графики зависимости времени растворения от толщины эпитаксиальной пленки кремниевых структур  $n-n^+$ - и  $n-p^+$ -типа при плотности тока,  $A/cm^2$ : 1 — 0,064; 2 — 0,096; 3 — 0,127; 4 — 0,159; 5 — 0,191; 6 — 0,225; 7 — 0,318

На рис. 6.24 представлены регистрограммы  $E-t$  растворения в одинаковых условиях ЭС  $n-n^+$ -типа, отличающиеся только  $\rho_{\text{эп}}$  (0,5; 1,2; 10,0 Ом · см), из которых видно, что с ростом  $\rho_{\text{эп}}$  наблюдается увеличение разности  $(E - E_{\text{к}})$  между текущими значениями напряжения  $E$  и конечным  $E_{\text{к}}$ . Зависимость  $E - E_{\text{к}} = f(\rho_{\text{эп}})$  имеет важное практическое значение, так как с ее помощью значения разности  $E - E_{\text{к}}$  можно пересчитать в значения концентрации легирующей примеси  $N$ , благодаря существующей для полупроводников функциональной связи между концентрацией легирующей примеси (концентрация носителей основного заряда)  $N$ , средним удельным сопротивлением  $\rho$ , подвижностью носителей основного заряда  $\mu$  и зарядом электрода  $g$ , задаваемой формулой

$$N = \frac{1}{g\mu\rho}. \quad (6.8)$$

Аналитическое выражение для зависимости  $\rho_{\text{эп}} = f(E - E_{\text{к}}, h_{\text{эп}}, j)$  определяли в эксперименте, направленном на исследование математической зависимости между тремя факторами ( $\rho_{\text{эп}}, h_{\text{эп}}, j$ ) и функцией отклика  $E - E_{\text{к}} = f(\rho_{\text{эп}}, h_{\text{эп}}, j)$ . Для этого с помощью образцов сравнения ЭС установили вид трех функций  $E - E_{\text{к}} = f(h_{\text{эп}})$ ,  $E - E_{\text{к}} = f(\rho_{\text{эп}})$ ,  $E - E_{\text{к}} = f(j)$  при варьировании одного из ее аргументов и постоянстве двух других, принимая за  $E$  напряжение в точке А регистрограммы. Результаты исследований данных зависимостей, а также найденные аппроксимацией на ЭВМ, аналитические выражения для них, приведены в табл. 6.9–6.11.

Следуя общему характеру связи напряжения, удельного сопротивления и плотности тока в выражении закона Ома, эмпирические коэффициенты в зависимостях (табл. 6.9–6.11) были интерпретированы как произведение двух задаваемых постоянными параметров в соответствующих степенях на постоянный коэффициент пропорциональности  $K$ ,

откуда подстановкой постоянных значений  $\rho_{\text{эп}}$ ,  $h_{\text{эп}}$ ,  $j$  (табл. 6.9–6.11) было найдено среднее значение  $K$ :

$$37,27 = K_1 \cdot 0,001^{0,736} \cdot 0,127^{0,290},$$

откуда  $K_1 = 10939,28$ ;

$$67,82 = K_2 \cdot 0,001^{0,736} \cdot 1^{0,601},$$

Таблица 6.9

Результаты исследования зависимости  $E - E_{\text{к}} = f(\rho_{\text{эп}})$

Задаваемый параметр	$j$ , $h_{\text{эп}}$	$j = 0,127 \text{ А/см}^2$ ; $h_{\text{эп}} = 0,001 \text{ см}$						
Варьируемый параметр	$\rho_{\text{эп}}$ , Ом · см	0,3	0,5	1,0	2,0	2,2	4,0	10,0
Измеряемый параметр	$E - E_{\text{к}}$ , В	18,10	24,59	37,27	56,49	56,82	85,62	149,06
Аналитический вид зависимости и коэффициент корреляции		$E - E_{\text{к}} = 37,27 \rho_{\text{п}}^{0,601}$ ; $r = 0,9999$						

Таблица 6.10

Результаты исследования зависимости  $E - E_{\text{к}} = f(h_{\text{эп}})$

Задаваемый параметр	$j$ , $\rho_{\text{эп}}$	$j = 0,127 \text{ А/см}^2$ ; $\rho_{\text{эп}} = 1,0 \text{ Ом} \cdot \text{см}$						
Варьируемый параметр	$h_{\text{эп}}$ , мкм	1,1	1,6	3,0	5,0	10,0	17,0	35,25
Измеряемый параметр	$E - E_{\text{к}}$ , В	7,61	9,97	15,67	22,64	37,29	54,65	102,39
Аналитический вид зависимости и коэффициент корреляции		$E - E_{\text{к}} = 6127,36 h_{\text{п}}^{0,736}$ ; $r = 0,9994$						

Таблица 6.11

Результаты исследования зависимости  $E - E_{\text{к}} = f(j)$

Задаваемый параметр	$h_{\text{эп}}$ , $\rho_{\text{эп}}$	$h_{\text{эп}} = 0,001 \text{ см}$ ; $\rho_{\text{эп}} = 1,0 \text{ Ом} \cdot \text{см}$						
Варьируемый параметр	$j$ , А/см <sup>2</sup>	0,032	0,064	0,096	0,127	0,159	0,191	
Измеряемый параметр	$E - E_{\text{к}}$ , В	24,95	30,57	34,31	37,30	39,79	41,96	
Аналитический вид зависимости и коэффициент корреляции		$E - E_{\text{к}} = 67,82 j^{0,290}$ ; $r = 0,9999$						

откуда  $K_2 = 10949,57$ ;

$$6127,36 = K_3 \cdot 0,127^{0,290} \cdot 1^{0,601},$$

откуда  $K_3 = 11139,18$ ;

$$K = K_1 + K_2 + \frac{K_3}{3} = 11008,99.$$

Тогда аналитическое выражение для функции  $E - E_K = f(\rho_{\text{эп}}, h_{\text{эп}}, j)$  принимает окончательный вид

$$E - E_K = 11008,99 \rho_{\text{п}}^{0,60} h_{\text{п}}^{0,74} j^{0,29}. \quad (6.9)$$

С учетом того, что эпитаксиальный слой составляет с подложкой единый монокристалл и на границе с ней  $h_{\text{эп}} = 0$ ;  $\rho_{\text{эп}} = \rho_{\text{подл}}$ , можно получить расчетную формулу для среднего удельного сопротивления ЭП:

$$\rho_{\text{эп}} = \left( \frac{E - E_K}{11008,99 j^{0,29} h_{\text{п}}^{0,74}} \right)^{1,66} + \rho_{\text{подл}}. \quad (6.10)$$

Уравнение (6.10) позволяет привести каждое разностное значение  $E - E_K$  к определенному значению  $\rho_{\text{эп}}$  на соответствующей глубине растворения, тем самым выявить полностью профиль распределения удельного сопротивления по толщине ЭП кремниевых ЭС  $n-n^+$ -типа, и частично (до переходного слоя) в ЭС  $n-p^+$ -типа. Значение  $\rho_{\text{подл}}$  также может быть измерено методом ЛЭА, однако, как правило, этот параметр контролируется перед эпитаксией и заранее известен. Использование формулы (6.10) при вычислении профиля  $\rho_{\text{эп}}$  не представляет собой сложности. Для этого значения напряжения регистрограммы  $E-t$  в текущий и конечный моменты растворения и соответствующую толщину ЭП, найденную по градуировочному графику (рис. 6.23) или по скорости растворения, последовательно подставляют в формулу (6.10). Расчет профиля  $\rho_{\text{эп}}$  по регистрограмме  $E-t$  можно автоматизировать, подключив к установке вычислительное устройство. Полученные ЛЭА и  $C-V$ -методом профили распределения  $\rho_{\text{эп}}$  для одной из структур изображены на рис. 6.26.

Уравнение (6.10) не учитывает существование функциональной зависимости  $\mu = f(N)$ , не позволяет проводить непосредственный пересчет профиля распределения  $\rho_{\text{эп}} = f(h_{\text{эп}})$  в концентрационный профиль  $N = f(h_{\text{эп}})$ , поэтому оценку КП проводили, используя произведение  $N\mu$ , по формуле, полученной объединением выражений (6.8) и (6.10):

$$N\mu = \frac{1}{g} \left[ \left( \frac{E - E_K}{11008,99 j^{0,29} h_{\text{п}}^{0,74}} \right)^{1,66} + \rho_{\text{подл}} \right]^{-1}. \quad (6.11)$$

В электрозондовых методах, основанных на измерении электросопротивления, КП  $N = f(h_{\text{эп}})$  находят переводом найденных значений



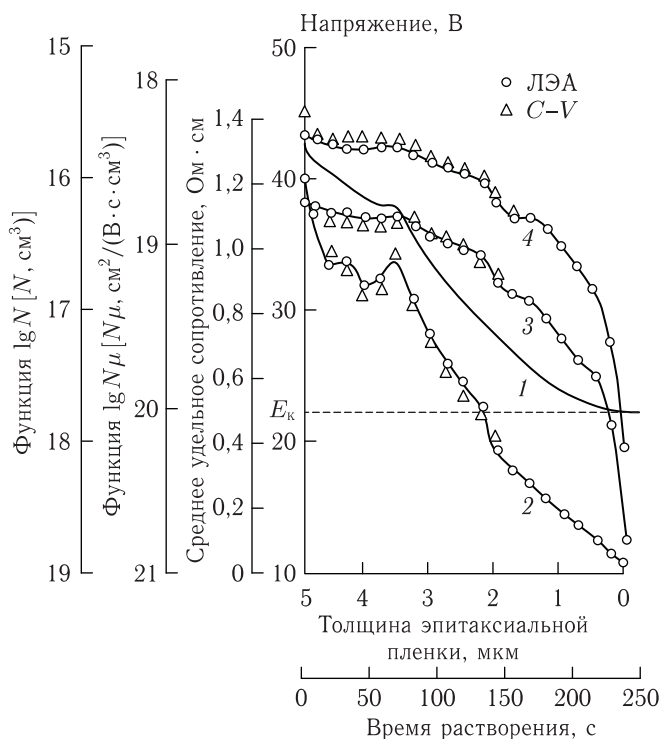


Рис. 6.26. Регистрограмма  $E$ - $t$  растворения ( $j = 0,127 \text{ А/см}^2$ ) эпитаксиальных структур  $n$ - $n^+$ -типа  $40 \frac{5\text{КЭФ1,15}}{250\text{КЭС0,01}}$  и отвечающие ей профили распределения по толщине эпитаксиальной пленки среднего удельного сопротивления (2), произведения  $N\mu$  (3) и концентрации носителей основного заряда (4)

$\rho_{\text{эп}} = f(h_{\text{эп}})$  в значения  $N$ , используя градуировочные графики зависимостей  $N = f(\rho)$ , установленные Ирвином для ряда полупроводников. В нашем случае, для создания возможности автоматизированного расчета КП по результатам ЛЭА с использованием формулы (6.11), градуировочный график  $\mu = f(N)$ , был преобразован перемножением соответствующих значений  $N$  и  $\mu$  в график зависимости  $N = f(N\mu)$ , который затем аппроксимировали на ЭВМ по методу наименьших квадратов функцией вида

$$N = \exp \left( 2,3 [A (\lg N \cdot \mu)^2 + B \lg N \cdot \mu + C] \right), \quad (6.12)$$

где  $A$ ,  $B$ ,  $C$  — константы, численно равные  $2,9732 \cdot 10^{-2}$ ;  $-1,3272 \times 10^{-2}$ ;  $5,4719$  соответственно. Коэффициент корреляции значений  $N$  и  $N\mu$  данной формулы равен 0,9997. Таким образом, формула (6.12) позволяет пересчитать профиль  $N\mu = f(h_{\text{эп}})$  в КП  $N = f(h_{\text{эп}})$ .

Из сопоставления результатов оценок профилей ЛЭА и  $C$ - $V$ -методом (рис. 6.26) следует, что оба метода дают близкие значения измеряемых параметров, но метод ЛЭА позволяет определить их в одной контрольной операции, в отличие от многостадийного  $C$ - $V$ -метода. Достоинство ЛЭА заключается также в том, что получаемые с его помощью регистрограммы  $E$ - $t$  практически полностью эквивалентны профилю распределения  $\rho_{\text{эп}} = f(h_{\text{эп}})$ , поэтому их можно самостоятельно использовать для экспрессных оценок таких профилей. Как показали исследования с различными структурами  $n$ - $n^+$ - и  $n$ - $p^+$ -типа, ЛЭА может быть использован как для определения концентраций легирующей примеси в диапазоне  $10^{13}$ – $10^{21}$  см $^{-3}$ , так и для определения толщины ЭП (0,2–90 мкм) с погрешностью результатов измерений при  $h_{\text{эп}} \leq 50$  мкм и  $\rho_{\text{эп}} \leq 2$  Ом · см, не превышающей  $\pm 5$ –8%; с увеличением  $h_{\text{эп}}$  и  $\rho_{\text{эп}}$  погрешность измерений растет, что связано с составом электролита и ограничениями потенциостата.

## Глава 7

# ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНЫХ И КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Коррозия металлов и сплавов наносит значительный ущерб металлическим конструкциям. Обычно, процесс коррозии протекает по электрохимическому механизму, поэтому исследованиям анодного поведения металлов и сплавов в различных агрессивных средах принадлежит первостепенная роль при оценке их коррозионной устойчивости. Изучение механизма коррозионного разрушения сплава подразумевает не только прямые коррозионные исследования по потере массы образца. Необходимы сведения об изменении поверхностного состава сплава в процессе коррозии, а также данные о том, в каком соотношении компоненты сплава переходят в раствор. Обычно для этих целей используют различные физические и физико-химические методы [5, 256, 257, 297–304].

Рутинным и весьма трудоемким способом исследования процесса коррозии является измерение скорости коррозии по потере массы исследуемого образца [297, 304]. Этот метод является наиболее распространенным, так как непосредственно показывает, какое количество металла разрушено. Однако для выяснения механизма коррозионного процесса метод требует дополнительной информации о составе поверхности и коррозионной среды, которая может быть получена с помощью других физических и физико-химических методов.

Большинство современных экспериментальных методов анализа поверхности основано на измерении физических величин — рентгено-электронная спектроскопия, ядерный микроанализ, оже-спектроскопия, метод ESCA [297–302]. Дифракция рентгеновских лучей используется для установления механизма селективного растворения и фазовых переходов в сплавах. Однако метод обладает недостаточной разрешающей способностью. При малых скоростях растворения сплавов возможно использование радиометрических методов для одновременного определения скоростей перехода нескольких компонентов сплава в раствор. Благодаря методу оже-электронной спектроскопии появилась возможность проведения анализа элементного состава в очень тонких поверхностных слоях (от 0,5 до 1,5 нм). Еще большими возможностями

обладают методы фотоэлектронной микроскопии ESCA, позволяющие определить содержание компонентов на поверхности как в окисленном, так и в металлическом состояниях. Вышеперечисленные традиционные методы, используемые для исследования коррозионных процессов на металлах и сплавах, обладая достаточной надежностью, весьма трудоемки и требуют применения сложной специальной аппаратуры.

Указанных недостатков лишены электрохимические методы исследования, отличающиеся простотой и экспрессностью исполнения. Одним из важных электрохимических методов исследования является измерение электродных стационарных потенциалов [297]. Измерение стационарного потенциала сплава в процессе коррозии позволяет оценить характер катодных реакций на корродирующей поверхности и установить возможность протекания коррозионных процессов, обусловленных кислородной или водородной деполяризацией. Немалый интерес представляют первоначальные изменения потенциала, так как они характеризуют процесс формирования защитных пленок на поверхности металла или сплава. Так, стационарные потенциалы сплавов, образующих непрерывный ряд твердых растворов, изменяются по плавным кривым, соединяющим точки, соответствующие стационарным потенциалам чистых компонентов [305]. Твердые растворы, состоящие из компонентов, которые заметно отличаются друг от друга по своим электрохимическим свойствам, склонны к селективному растворению электроотрицательного компонента из матрицы сплава [306].

При измерении стационарных потенциалов гетерогенных эвтектических сплавов установлено, что их величина близка к стационарному потенциалу более электроотрицательного компонента. На поверхности таких сплавов протекают окислительно-восстановительные процессы, обусловленные переходом более электроотрицательного компонента в раствор [162, 163, 307].

Механизм коррозионного разрушения интерметаллических соединений и промежуточных фаз зависит от кристаллической структуры, характера взаимодействия компонентов. При образовании интерметаллической фазы уменьшаются химические потенциалы компонентов, поэтому происходит торможение процесса растворения фазы и уменьшение стационарного потенциала [308].

Хотя данные о стационарных потенциалах корродирующей поверхности и несут в себе ценную информацию, их явно недостаточно для корректного описания механизма коррозионного процесса. Необходимы дополнительные исследования с помощью поляризационных кривых. Последние можно использовать также для получения информации о составе оксидных слоев на поверхности металла и их защитной способности, для количественной оценки скорости коррозии. Они дают ценную информацию о коррозионном процессе. Особое место в ряду

методов исследования процессов коррозии занимает локальный электрохимический анализ.

Методология использования метода ЛЭА в коррозионной практике основана на прогнозировании анодных и коррозионных свойств сплавов и экспериментальном изучении указанных свойств [21].

Исходя из результатов исследования анодных и коррозионных свойств металлических систем сплавов, можно предположить, что одним из основных факторов, который определяет анодное и коррозионное поведение сплава, является его фазовый состав и природа образующихся фаз [5, 132, 152, 301, 309]. В свою очередь, фазовый состав металлической системы наглядно иллюстрирует диаграмма состояния. Следовательно, должна существовать определенная связь между видом диаграммы состояния, диаграммой состав–ток и коррозионной диаграммой состав–скорость коррозии. Это обстоятельство позволило нам разработать схему прогноза анодного и коррозионного поведения металлических систем сплавов.

### **7.1. Прогноз и подтверждение прогноза анодных свойств сплавов**

Основой для прогноза служат известные морфологические ряды диаграмм состояния [310–314]. Представленные на рис. 7.1–7.3 морфологические ряды охватывают практически все известные типы диаграмм состояния и дают наглядное представление о путях их эволюции в зависимости от характера взаимодействия компонентов в двойной металлической системе при получении сплава. Для каждого морфологического ряда диаграмм состояния построены соответствующие морфологические ряды диаграмм состав–ток, характеризующие эволюцию анодных свойств двухкомпонентных сплавов в зависимости от их фазового состава [96].

Для систем с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком состоянии монотектического типа при затвердевании расплава образуется два слоя, состоящих из чистых металлов. Поэтому на диаграмме состав–ток имеют место параллельные прямые, отображающие парциальные токи растворения фаз верхнего и нижнего слоев слитка сплава.

Для непрерывных рядов твердых растворов характерно непрерывное и монотонное изменение их электрохимических свойств (максимальных токов, потенциалов растворения) сплавов с составом, а каждый сплав в этом ряду может рассматриваться как индивидуальная фаза.

Разрыв растворимости в системе, сопровождающийся образованием эвтектических и перитектических структур, промежуточных фаз и хи-

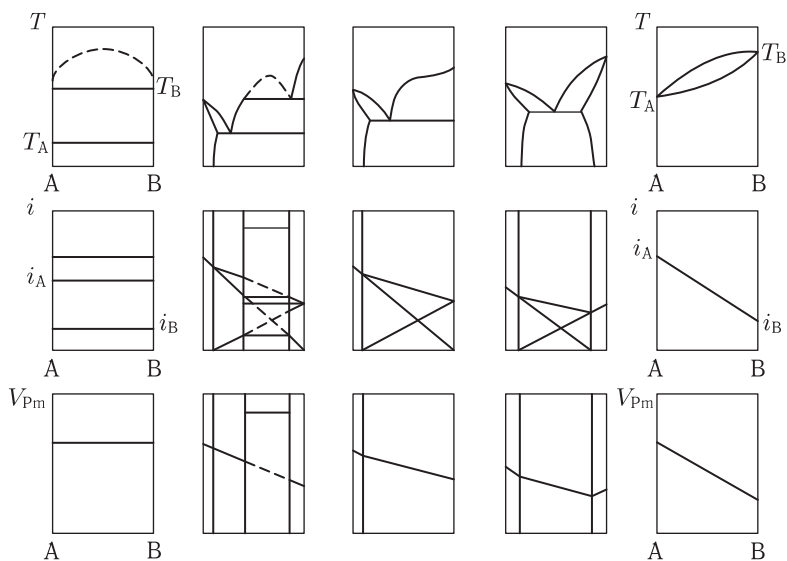


Рис. 7.1. Морфологический ряд диаграмм состояния, диаграмм состав—ток и состав—скорость коррозии от систем сплавов с взаимной нерастворимостью компонентов до неограниченных твердых растворов

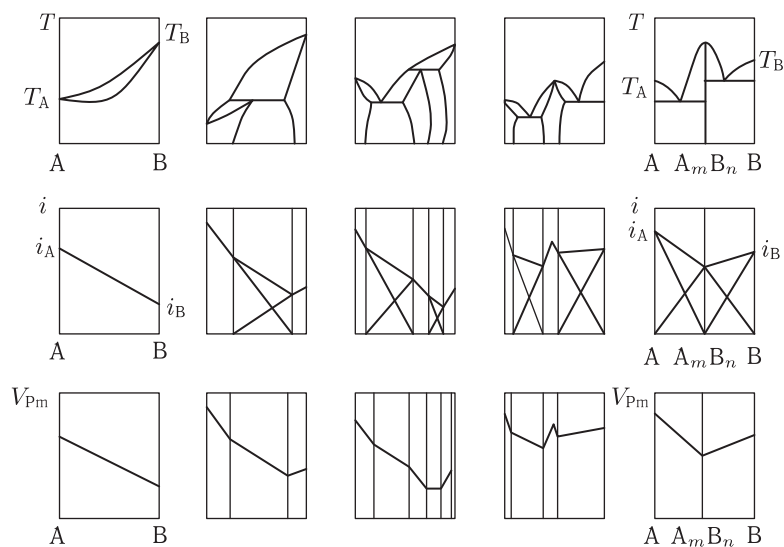


Рис. 7.2. Морфологический ряд диаграмм состояния, диаграмм состав—ток и состав—скорость коррозии от систем сплавов с неограниченной растворимостью компонентов до систем с образованием сингулярных соединений

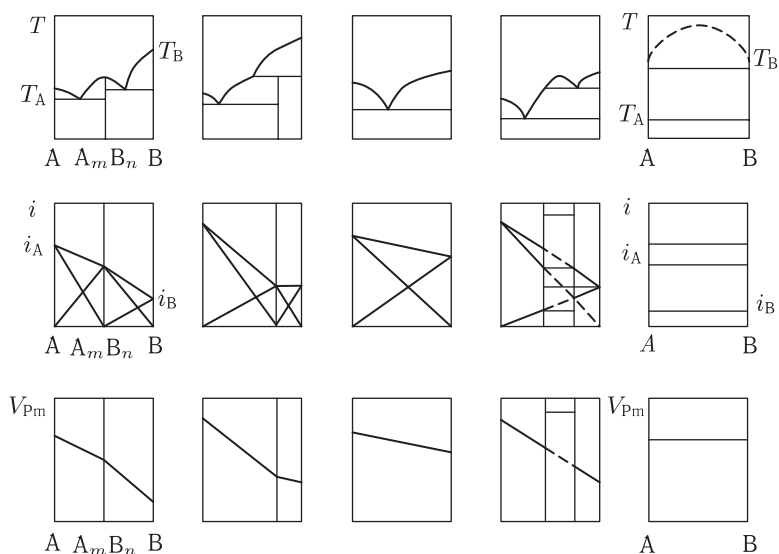


Рис. 7.3. Морфологический ряд диаграмм состояния, диаграмм состав–ток и состав–скорость коррозии от систем сплавов с сингулярным соединением до систем с полной взаимной нерастворимостью компонентов

мических соединений, приводит к существенному изменению морфологии диаграмм состав–ток.

Для эвтектических и перитектических сплавов диаграммы состав–ток представляют собой совокупность пересекающихся кривых парциальных токов анодного растворения компонентов сплава или токов растворения ограниченных твердых растворов на основе компонентов, а также кривой суммарного анодного тока сплава. Причем, в области существования ограниченных твердых растворов сплав ведет себя как индивидуальная фаза, аналогично неограниченным твердым растворам.

Если в металлической системе сплавов образуется одна или несколько промежуточных фаз, химических соединений, то всегда, в принципе, возможно рассмотрение такой системы как комбинации из более простых систем, в которых происходят процессы образования или распада твердых растворов, эвтектические или перитектические реакции, реакции образования устойчивых и неустойчивых химических соединений. Диаграммы состав–ток таких систем могут быть представлены совокупностью более простых диаграмм, в пределах которых парциальные токи фаз, находящихся в стабильном или метастабильном равновесии друг с другом, изменяются по закономерностям, присущим гетерогенным сплавам, или наблюдается монотонное изменение максимальных токов анодного растворения сплава, характерное для твердых растворов.

Схема прогноза [21, 96] анодных свойств сплавов подтверждена исследованиями конкретных металлических систем [5, 97–126]. Так, на рис. 7.4 представлены диаграммы состояния (*a, г, ж*), схемы прогноза

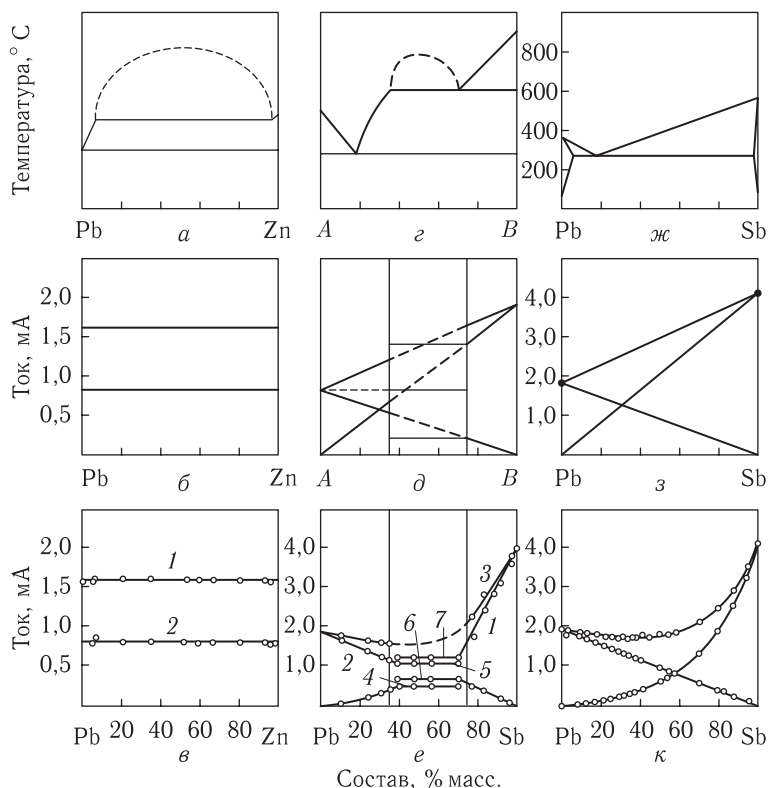


Рис. 7.4. Диаграмма состояния (*a, г, ж*), схема прогноза (*б, д, з*) и диаграммы состав–ток системы Zn–Pb (*в*), системы Pb–Sb для неравновесно (*е*) и равновесно (*к*) затвердевших сплавов в 1 М NaClO<sub>4</sub>; *в*: 1 –  $i_{\text{Pb}}$ , 2 –  $i_{\text{Zn}}$ ; *е*: 1, 4, 7 –  $i_{\text{Sb}}$ , 2, 5, 6 –  $i_{\text{Pb}}$ , 3 –  $i_{\text{Sb}} + i_{\text{Pb}}$ ; *к*: 1 –  $i_{\text{Sb}}$ , 2 –  $i_{\text{Pb}}$ , 3 –  $i_{\text{Sb}} + i_{\text{Pb}}$  [99]

(*б, д, з*) и реальные диаграммы состав–ток системы Zn–Pb (*в*), системы Pb–Sb для неравновесно (*е*) и равновесно (*к*) затвердевших сплавов.

Диаграмма состояния сплавов цинк–свинец показывает, что эти два металла с трудом сплавляются друг с другом и вплоть до высоких температур образуют два жидких слоя (рис. 7.4 *a*). Следовательно, на диаграмме состав–ток системы должны иметь место две параллельные прямые, отображающие парциальные токи растворения фаз верхнего и нижнего слоев слитка затвердевшего сплава, которые состоят практически из чистых металлов цинка и свинца (рис. 7.4 *б*), что и наблюдает-



ся в действительности (рис. 7.4 в) [99, 128]. Сплавы системы свинец–сурьма также склонны к ликвации, поэтому при литье в изложницу расплавленных металлов могут быть получены образцы, верхний слой которых обогащен сурьмой, а нижний свинцом.

Таким образом, имеет место ограниченная растворимость в жидком состоянии, аналогичная монотектическим диаграммам состояния (рис. 7.4 г). В связи с этим серия образцов системы свинец–сурьма, полученная в неравновесных условиях, содержала сплавы 37,20–72,00 % масс. Sb с неравномерным распределением фаз. Остальные сплавы соответствовали равновесному состоянию. Как следствие, в указанной области составов, на диаграмме состав–ток наблюдаются параллельные прямые, отображающие парциальные токи растворения фаз верхнего и нижнего слоев слитков, т.е. диаграмма показывает расслоение компонентов, а эвтектические сплавы ведут себя как сплавы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях (рис. 7.4 д, е) [99].

Серебро и золото (рис. 7.5 а), медь и никель (рис. 7.6 а) образуют непрерывный ряд твердых растворов. Схема прогноза анодных свойств

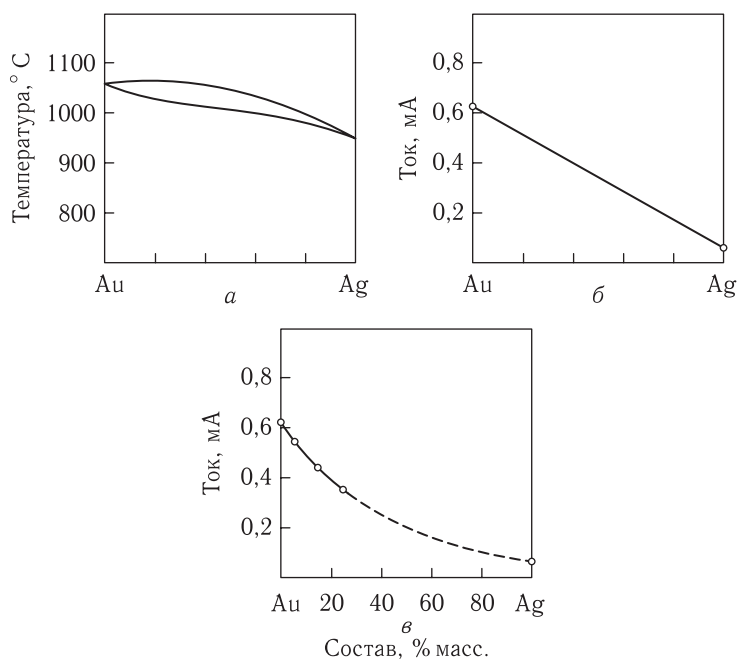


Рис. 7.5. Диаграмма состояния (а), схема прогноза (б) и диаграмма состав–ток системы золото–серебро в подкисленном растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (в) [99]

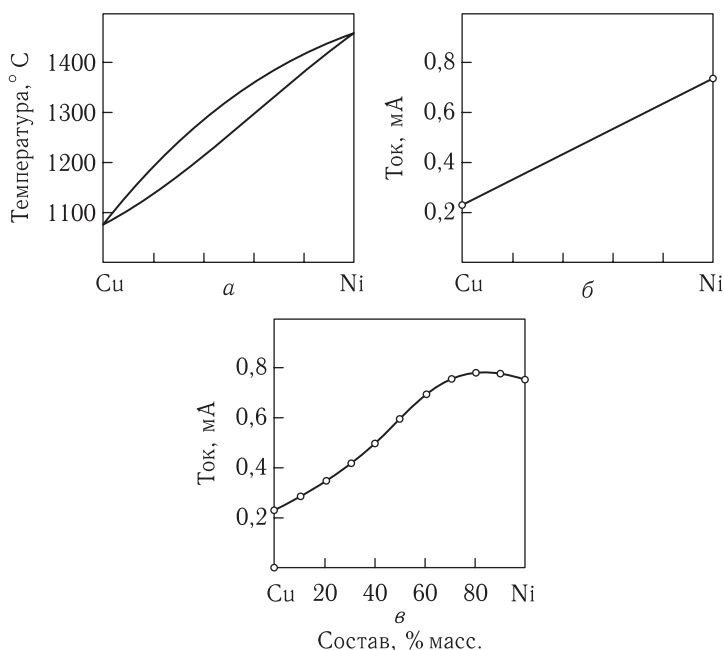


Рис. 7.6. Диаграмма состояния (а), схема прогноза (б) и диаграмма состав–ток системы медь–никель в 3 М КСl (в) [99]

сплавов на основе диаграммы состояния системы представлена на рис. 7.5 б и рис. 7.6 б [99].

На поляризационных кривых процесса анодного растворения сплавов проявляется один максимум тока, соответствующий равномерному растворению компонентов из матрицы сплава, т.е. сплавы ведут себя как индивидуальные фазы. Величина максимальных токов растворения сплавов непрерывно и монотонно изменяется с составом (рис. 7.5 в и рис. 7.6 в).

Наблюдается соответствие между экспериментальной и прогнозируемой зависимостями предельных токов растворения от состава сплавов.

Согласно диаграммам состояния, сплавы кадмий–цинк и свинец–сурьма относятся к простым эвтектическим системам с незначительной областью твердых растворов на основе чистых компонентов, которые распадаются при комнатной температуре (рис. 7.7 а и рис. 7.8 а).

Следовательно, диаграмма состав–ток таких систем должна представлять собой совокупность пересекающихся кривых парциальных токов анодного растворения компонентов сплава (рис. 7.7 б и рис. 7.8 б) [99], что и наблюдается в действительности (рис. 7.7 в и рис. 7.8 в) [109, 112]. Происходит селективное растворение компонентов из матрицы

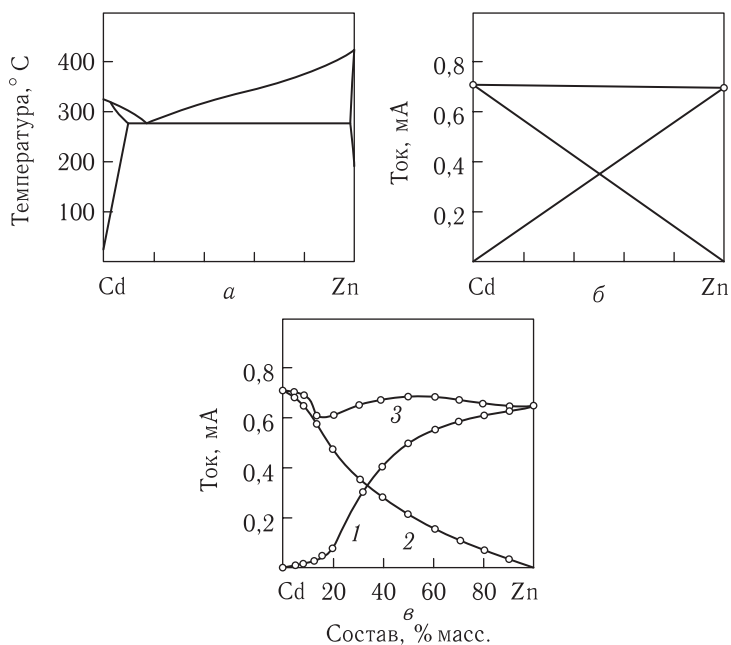


Рис. 7.7. Диаграмма состояния (а), схема прогноза (б) и диаграмма состав–ток системы кадмий–цинк в 1 М  $\text{NaClO}_4$  (в): 1 — цинк ( $i_{Zn}$ ), 2 — кадмий ( $i_{Cd}$ ), 3 — сплав ( $i_{Zn} + i_{Cd}$ ) [99]

сплава с образованием на поляризационной кривой двух анодных максимумов тока.

Появление взаимной растворимости компонентов при комнатной температуре усложняет диаграмму состояния эвтектической системы, а следовательно и диаграмму состав–ток. Диаграмму состояния системы эвтектического типа с ограниченными твердыми растворами на основе компонентов и соответствующую ей диаграмму состав–ток можно рассматривать как совокупность двух или трех фазовых полей.

Например, диаграмма состояния системы индий–кадмий представляет собой сочетание двух фазовых полей, соответствующих твердому раствору кадмия в индии ( $\alpha$ ), максимальная концентрация которого при комнатной температуре равна 5 % масс. кадмия, и его эвтектической смеси с кадмием (рис. 7.9 а).

Следовательно, диаграмму состав–ток можно получить сочетанием двух простейших типов диаграмм: плавной непрерывной кривой, соответствующей твердым растворам кадмия в индии, и совокупности пересекающихся кривых парциальных токов анодного растворения ограниченного твердого раствора индия, содержащего 5 % масс. кадмия, и кадмия в двухфазной области (рис. 7.9 б) [99]. Диаграмма состав–ток

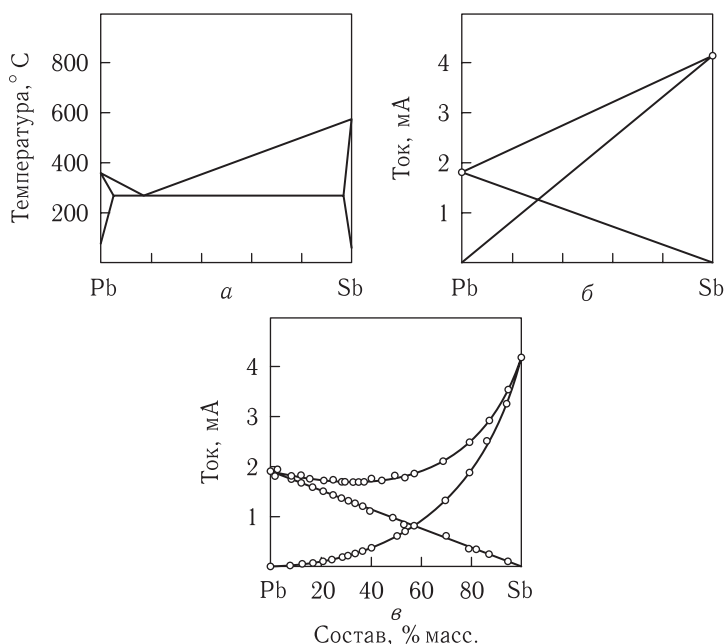


Рис. 7.8. Диаграмма состояния (а), схема прогноза (б) и диаграмма состав–ток системы свинец–сурьма в 1 М  $\text{NaClO}_4$  (в): 1 — сурьма ( $i_{Sb}$ ), 2 — свинец ( $i_{Pb}$ ), 3 — сплав ( $i_{Sb} + i_{Pb}$ ) [99]

системы в 1 М растворе перхлората натрия, построенная по данным работы [106], соответствует прогнозу (рис. 7.9 в).

Диаграмму состояния системы индий–сурьма можно рассматривать как сочетание двух более простых эвтектических диаграмм на основе  $\text{In}$  и  $\text{InSb}$ ,  $\text{InSb}$  и  $\text{Sb}$  (рис. 7.10 а).

Следовательно, диаграмму состав–ток системы можно представить как совокупность двух таких же простых диаграмм, в пределах которых парциальные токи растворения фаз сплава изменяются аналогично тому, как в эвтектических сплавах (рис. 7.10 б) [99]. Реальная диаграмма состав–ток системы индий–сурьма подтверждает этот вывод (рис. 7.10 в) [110].

В основе диаграммы состояния системы индий–свинец лежат две перитектические диаграммы (рис. 7.11 а).

Фазы на основе индия ( $\text{In}$ ) и свинца ( $\text{Pb}$ ), ближайшие по концентрации к чистым компонентам, являются типичными твердыми растворами на базе чистых металлов. Промежуточная  $\alpha'$ -фаза, обладающая широкой областью гомогенности, имеет гранецентрированную тетрагональную структуру фазы на основе индия.

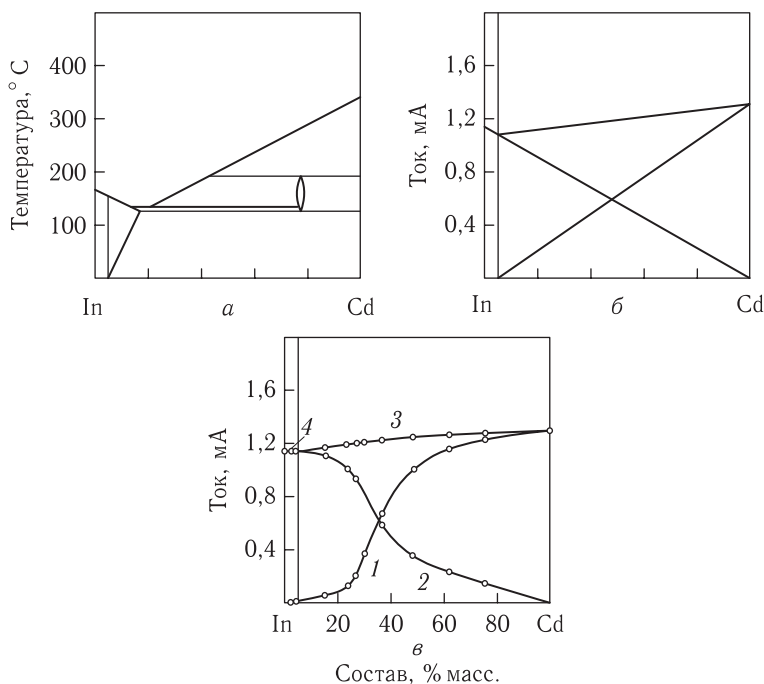


Рис. 7.9. Диаграмма состояния (*a*), схема прогноза (*б*) и диаграмма состав–ток системы индий–кадмий в 1 М NaClO<sub>4</sub> (*в*): 1 – кадмий ( $i_{Cd}$ ), 2 – твердый раствор кадмия в индии ( $i_{\alpha}$ ), 3 – сплав ( $i_{Cd} + i_{\alpha}$ ), 4 – твердый раствор кадмия в индии ( $i_{\alpha}$ ) [99]

В соответствии с диаграммой состояния диаграмма состав–ток системы индий–свинец должна представлять собой совокупность трех фазовых полей твердых растворов на основе индия, свинца и  $\alpha'$ -фазы, в пределах которых наблюдается непрерывное, монотонное изменение токов растворения сплавов, и двух фазовых полей, в пределах которых парциальные токи растворения фаз, находящихся в равновесии, изменяются по закономерностям, аналогичным гетерогенным сплавам (рис. 7.11 *б*) [99].

Диаграмма состав–ток системы индий–свинец в насыщенном растворе хлорида калия, построенная на основе вольтамперных кривых сплавов индий–свинец различного состава [111], соответствует прогнозу (рис. 7.11 *в*). Аналогичные результаты были получены и для других систем сплавов [5].

Хорошее соответствие морфологии диаграмм состояния диаграммам состав–ток указывает на принципиальную возможность прогноза анодных свойств многокомпонентных сплавов, при условии что известна диаграмма состояния последних. В подтверждение этого вывода на

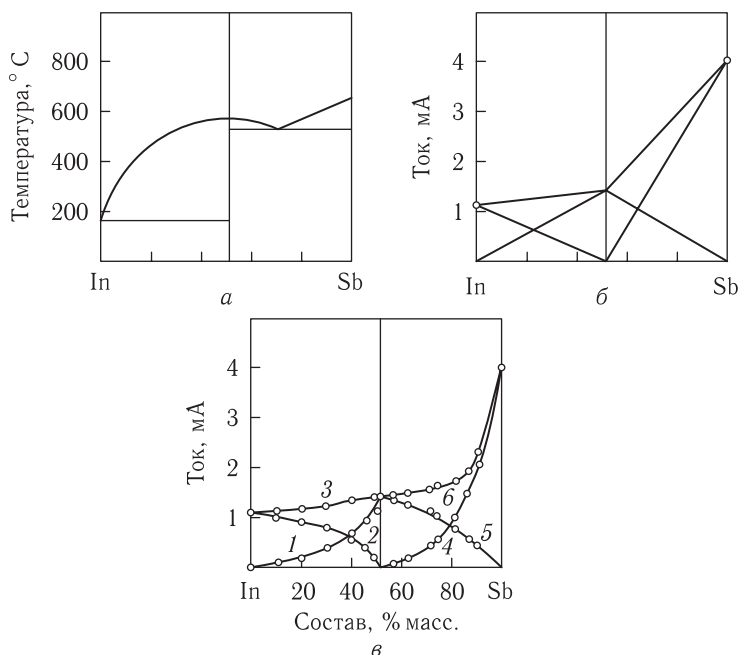


Рис. 7.10. Диаграмма состояния (*a*), схема прогноза (*б*) и диаграмма состав-ток системы индий-сурьма в 1 М  $\text{NaClO}_4$  (*в*): 1, 5 — ИМС,  $\text{InSb}$  ( $i_{\text{InSb}}$ ), 2 — индий ( $i_{\text{In}}$ ), 3 — сплав ( $i_{\text{InSb}} + i_{\text{In}}$ ), 4 — сурьма ( $i_{\text{Sb}}$ ), 6 — сплав ( $i_{\text{Sb}} + i_{\text{InSb}}$ ) [99]

диаграммах рис. 7.12 представлена схема прогноза и реальная диаграмма состав-ток трехкомпонентных сплавов кадмий-олово-висмут.

Общие закономерности анодного поведения двухкомпонентных металлических систем сплавов в зависимости от их фазового состава, рассмотренные выше, характеризуются определенными морфологическими рядами диаграмм состояния и диаграмм состав-ток. При исследовании морфологии диаграмм состав-ток металлических систем сплавов свинец-висмут, сурьма-висмут, индий-олово и серебро-цинк выявлены отклонения от общих закономерностей анодного поведения двухкомпонентных металлических систем, выражающиеся в селективном растворении твердых растворов и бертоллидных фаз [114–116]. Избирательное растворение компонента из матрицы гомогенного сплава приводит к обогащению его поверхности электроположительным компонентом, а в ряде случаев может сопровождаться образованием дефектной кристаллической структуры твердого раствора и даже новой промежуточной фазы, обладающей особыми электрохимическими свойствами [136, 139–153]. Указанные особенности анодного поведения твердых растворов и интерметаллических фаз с широкой областью

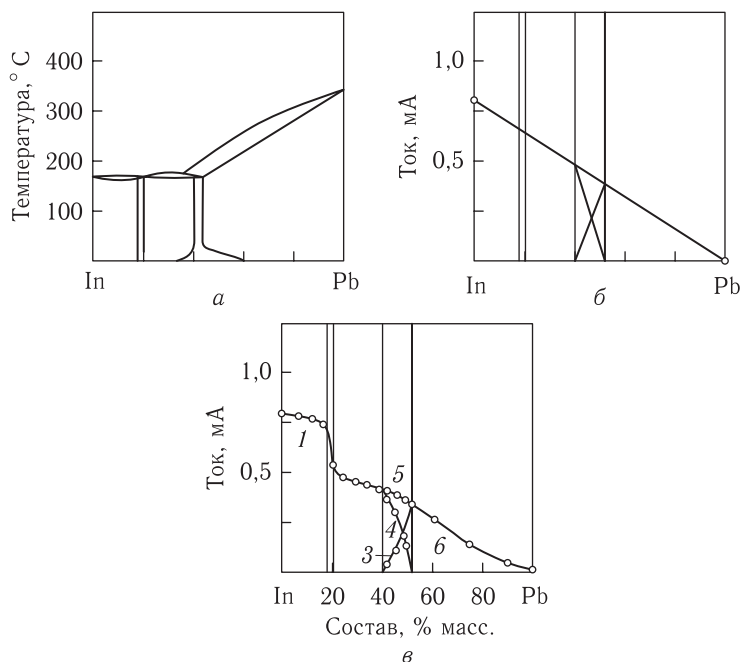


Рис. 7.11. Диаграмма состояния (*a*), схема прогноза (*б*) и диаграмма состав–ток системы индий–свинец в насыщенном растворе KCl (*в*): 1 – твердый раствор свинца в индии ( $i_{(\text{In})}$ ), 2, 4 –  $\alpha'$ -фаза ( $i_{\alpha'}$ ), 3, 6 – твердый раствор индия в свинце ( $i_{(\text{Pb})}$ ), 5 – сплав ( $i_{\alpha'} + i_{(\text{Pb})}$ ) [99]

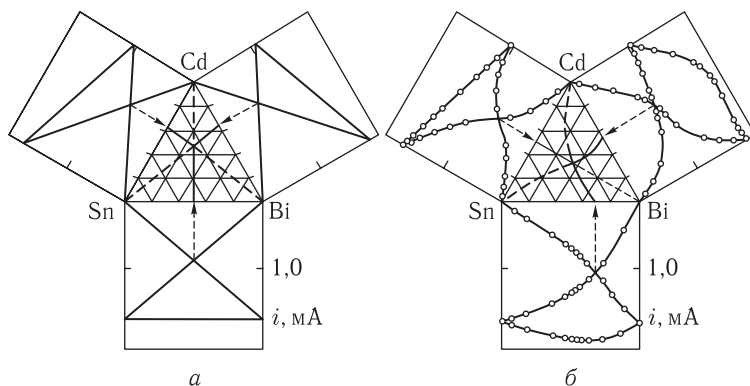


Рис. 7.12. Схема прогноза анодных свойств (*a*) и диаграмма состав–ток (*б*) системы сплавов кадмий–олово–висмут в 1 M NaClO<sub>4</sub>

гомогенности могут проявиться на вольтамперных кривых гомогенных сплавов в виде площадок или анодных максимумов, характеризующих торможение анодного процесса и его переход в другую активную область за счет изменения поверхностной кристаллической структуры сплава.

Висмут и сурьма образуют непрерывный ряд твердых растворов. Максимальные токи твердых растворов должны монотонно и непрерывно изменяться с составом (рис. 7.5 и 7.6), а каждый сплав системы может рассматриваться как индивидуальная фаза. Электрохимическое растворение висмута и сурьмы в 1 М  $\text{NaClO}_4$  сопровождается образованием на вольтамперной кривой четких анодных максимумов анодного тока при различных потенциалах (рис. 7.13, кривые 1, 5).

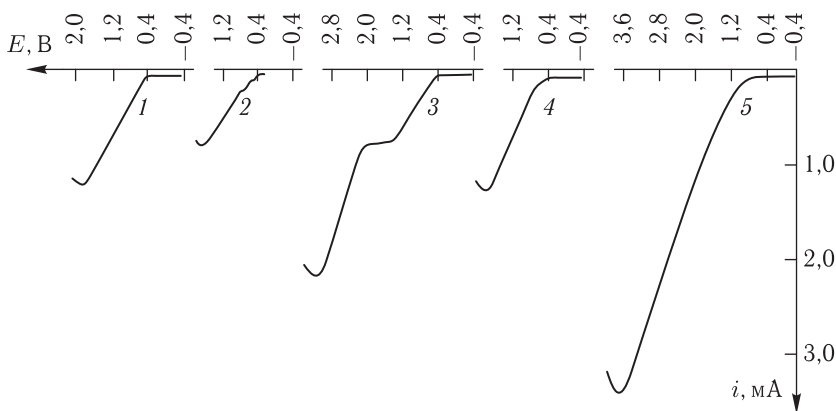


Рис. 7.13. Вольтамперные кривые анодного растворения в 1 М  $\text{NaClO}_4$ : 1 — висмут; 2-4 — сплавы висмут-сурьма, содержащие 19,46; 40,83; 69,11 % масс. сурьмы соответственно; 5 — сурьма

В случае поляризации сплавов Bi-Sb, содержащих менее 20 % масс. Sb, на вольтамперных кривых проявляется один максимум тока, причем на начальном участке поляризационной кривой наблюдаются задержки процесса растворения в виде площадок тока (рис. 7.13, кривая 2). В дальнейшем скорость процесса растворения сплава стабилизируется и определяется исключительно скоростью ионизации висмута, о чем свидетельствует уменьшение тока растворения сплава на диаграмме состав-ток (рис. 7.14 а).

Анодная поляризация сплавов, лежащих в области составов 20–60 % масс. Sb, приводит к образованию двух четких максимумов тока на вольтамперных кривых (рис. 7.13, кривая 3). Сравнение поляризационных кривых растворения висмута, сурьмы и исследуемых сплавов показывает, что первый максимум тока отвечает растворению висмута, второй соответствует растворению сурьмы. В данном случае



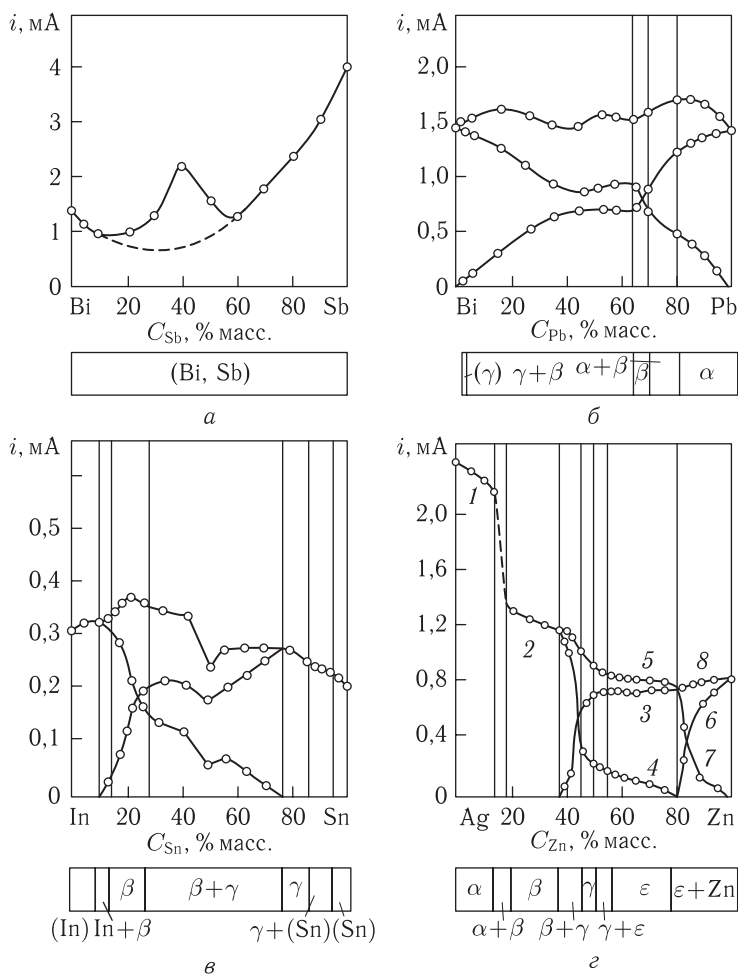


Рис. 7.14. Диаграммы состав–ток системы сплавов висмут–сурьма (а), висмут–свинец (б) в 1 М  $\text{NaClO}_4$ , сплавов индий–олово (в) в 5 М  $\text{NaSCN}$  и сплавов серебра–цинк (г) в 1 М  $\text{NaClO}_4$ ; для г: 1 –  $i_\alpha$ ; 2 –  $i_\beta$ ; 3 – электроотрицательный максимум; 4 – электроположительный максимум; 5 – суммарный ток; 6 –  $i_{\text{Zn}}$ ; 7 –  $i_\epsilon$ ; 8 –  $i_{\text{Zn}} + i_\epsilon$

наблюдается избирательное растворение электроотрицательного компонента из твердого раствора и поверхностное обогащение сурьмой. Затем, по достижении соответствующего потенциала, происходит растворение электроположительного компонента — сурьмы. Таким образом, твердые растворы ведут себя как гетерогенные сплавы. Максимум висмута исчезает на поляризационных кривых растворения

сплавов, содержащих более 60 % масс. Sb (рис. 7.13, кривая 4). Анодное растворение любого сплава, лежащего в указанной области составов, сопровождается одновременной ионизацией компонентов сплава и образованием одного максимума анодного тока на вольтамперной кривой. Величина максимума увеличивается при повышении содержания сурьмы в сплаве, одновременно сдвигаются в положительную область потенциалы растворения твердых растворов, т. е. процесс растворения соответствует прогнозу.

Согласно данным рентгенофазового анализа, диаграмму состояния системы Bi–Pb можно рассматривать как совокупность пяти фазовых полей ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\gamma$  от 0 до 1,5 % масс. Pb;  $\gamma + \beta$  от 1,5 до 65 % масс. Pb;  $\beta$  от 65 до 72 % масс. Pb;  $\beta + \alpha$  от 72 до 84 % масс. Pb;  $\alpha$  от 84 до 100 % масс. Pb. Следовательно, диаграмма состав–ток системы должна представлять собой сочетание трех фазовых полей твердых растворов ( $\gamma$ ,  $\beta$  и  $\alpha$ ), в пределах которых должно наблюдаться непрерывное и монотонное изменение токов анодного растворения сплавов, и двух фазовых полей, в пределах которых должны наблюдаться пересекающиеся кривые парциальных токов фаз, находящихся в равновесии, а также кривая суммарного тока растворения сплава. Поляризационные кривые чистых металлов (Bi и Pb) в 1 М NaClO<sub>4</sub> имеют вид четких анодных максимумов при различных потенциалах (рис. 7.15, кривые 1, 8).

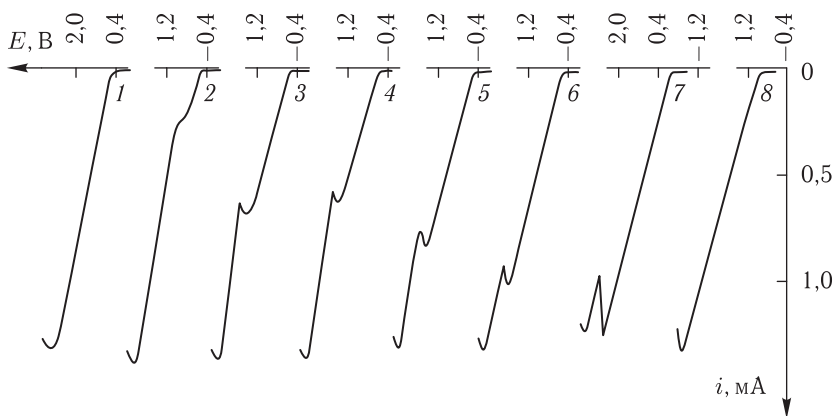


Рис. 7.15. Вольтамперные кривые анодного растворения в 1 М NaClO<sub>4</sub>: 1 — Bi; 2 — сплавы Bi–Pb, содержащие 15,00; 44,79; 52,00; 69,50; 74,50; 89,00 % масс. Pb соответственно; 8 — Pb

На вольтамперных кривых эвтектических сплавов ( $\gamma + \beta$ ) проявляются два максимума (рис. 7.15, кривые 2–5), величина которых неодинаково меняется с изменением концентрации компонентов (рис. 7.14 б). Величина первого максимума тока возрастает, а второго уменьшается

при увеличении содержания свинца в доэвтектических ( $E + \gamma$ ) сплавах. Потенциалы начала растворения этих сплавов и свинца практически равны. В случае поляризации заэвтектических ( $E + \beta$ ) сплавов системы на вольтамперных кривых и диаграмме состав–ток не происходит предполагаемого закономерного увеличения первого максимума тока и уменьшения второго максимума. Величина обоих максимумов в указанной области составов практически не меняется (рис. 7.14 б). Потенциалы начала растворения этих сплавов и свинца также практически равны. На вольтамперных кривых растворения сплавов, принадлежащих области гомогенности  $\beta$ -фазы, также наблюдается образование двух анодных максимумов (рис. 7.15, кривая б). В указанной области составов  $\beta$ -фаза присутствует в сплавах в чистом виде, поэтому характер вольтамперных кривых дает надежную информацию о механизме ее растворения.

Вид вольтамперных кривых показывает, что первый участок поляризационной кривой соответствует преимущественному растворению свинца из  $\beta$ -фазы. Скорость этого процесса определяется содержанием свинца и его объемной диффузией к поверхности сплава. Второй участок соответствует растворению дефектной решетки  $\beta$ -фазы, обогащенной висмутом. Таким образом, первый максимум тока на вольтамперных кривых эвтектических ( $\gamma + \beta$ ) сплавов Bi–Pb соответствует преимущественному растворению свинца (электроотрицательный компонент) из  $\beta$ -фазы. Скорость этого процесса лимитируется объемной диффузией свинца в  $\beta$ -фазе и ее содержанием в сплаве. Растворение свинца приводит к образованию дефектной решетки  $\beta$ -фазы, обогащенной висмутом.

По достижении соответствующего потенциала указанная фаза начинает растворяться, причем, ее растворение практически совпадает с растворением  $\gamma$ -фазы. В связи с этим величина второго максимума анодного тока больше предполагаемой. Особенности микроструктуры эвтектики, из матрицы которой происходит растворение  $\gamma$ -фазы, обуславливает ее сравнительно низкую электрохимическую активность в области заэвтектических ( $E + \beta$ ) сплавов, по сравнению с доэвтектическими ( $E + \gamma$ ), поэтому поведение заэвтектических сплавов определяется, в основном, поведением  $\beta$ -фазы. В результате, величины максимумов тока, отвечающих ионизации свинца, и величины максимумов анодного тока на вольтамперных кривых в области ( $E + \beta$ ), отвечающих растворению дефектной структуры  $\beta$ -фазы, близки к соответствующим значениям для  $\beta$ -фазы, содержащей 65 % масс. Pb (левая граница области гомогенности  $\beta$ -фазы, рис. 7.14 б). Следовательно, из экспериментальных данных очевидно, что  $\beta$ -фаза растворяется селективно. Аналогичным образом происходит ионизация  $\alpha$ -фазы (рис. 7.15, кривая 7).

Таким образом, электрохимическое растворение сплавов, содержащих более 72 % масс. Pb сопровождается образованием на вольтамперных кривых двух максимумов анодного тока, величина которых меняется с составом сплава (рис. 7.14 б); происходит раздельное растворение компонентов (Pb и Bi) исследуемых фаз ( $\alpha$  и  $\beta$ ), а указанные фазы ведут себя как гетерогенные сплавы.

Аналогичные рассуждения можно привести относительно процесса анодного растворения сплавов индий–олово [115, 116], диаграмма состав–ток которых представлена на рис. 7.14 в. Наблюдается соответствие прогнозу в области составов 0,00–11,00 % и 49,13–88,00 % масс. Sn и отклонения, выражающиеся в селективном растворении  $\beta$ -фазы в области составов 11,00–49,13 % масс. Sn или в одновременном растворении твердого раствора (Sn) и  $\gamma$ -фазы в двухфазной области 88,00–95,00 % масс. Sn (рис. 7.14 в).

Диаграмма состояния сплавов Ag–Zn может быть представлена совокупностью нескольких простых перитектических диаграмм [76]. Результатом перитектических реакций, протекающих в металлической системе при термической обработке, является образование нескольких промежуточных фаз ( $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\varepsilon$ ) бертоллидного характера. Кроме того, цинк образует с серебром ограниченный твердый раствор ( $\alpha$ ) на базе кристаллической решетки серебра. Таким образом, диаграмма состав–ток термических сплавов Ag–Zn должна представлять собой совокупность нескольких более простых диаграмм, соответствующих фазовым полям диаграммы состояния, рис. 7.14 г.

Действительно, поляризация сплавов Ag–Zn (0–15 % масс. Zn) в растворе 1 М NaClO<sub>4</sub> приводит к образованию на вольтамперных кривых одного максимума тока, по потенциалам растворения близким к чистому серебру. Величина анодного максимума закономерно уменьшается с увеличением концентрации цинка в сплаве (рис. 7.14 г, кривая 1), а потенциалы растворения постепенно сдвигаются в отрицательную область. В интервале составов 15–20 % масс. Zn наблюдается резкое изменение характера анодного процесса, что связано с изменением фазового состава сплавов. В результате перитектической реакции образуется  $\beta$ -фаза бертоллидного типа, имеющая особенное кристаллическое строение, и следовательно, особенные электрохимические свойства. Величина максимального анодного тока  $\beta$ -фазы существенно меньше токов растворения ограниченных твердых растворов, но также закономерно меняется с составом (рис. 7.14 г, кривая 2). В области составов 33–80 % масс. Zn характер диаграммы состав–ток не соответствует фазовым полям равновесного сплава Ag–Zn (рис. 7.14 г, кривые 3–5). Эта особенность анодного поведения сплавов обусловлена селективным растворением  $\gamma$ - и  $\varepsilon$ -фаз. В результате на поляризационных кривых, в области гомогенности бертоллидной фазы, проявляется не один, а два максимума анодного тока.

В области концентраций 80–100 % масс. Zn диаграмма состав–ток представляет собой совокупность двух пересекающихся кривых парциальных токов растворения  $\epsilon$ -фазы и цинка (рис. 7.14 г, кривые 6, 7), т. е. анодная поляризация сплавов Ag–Zn в этом интервале составов сопровождается проявлением на вольтамперной кривой двух четких максимумов анодного тока фаз, находящихся в равновесии друг с другом, а диаграмма состав–ток соответствует диаграмме состояния.

## 7.2. Прогноз и подтверждение прогноза коррозионных свойств сплавов

Прогнозирование коррозионных свойств сплавов можно осуществить на основе соответствующей диаграммы состав–ток, используя зависимость максимального тока растворения гомогенного сплава или суммарного тока для гетерогенного сплава от состава (рис. 7.1–7.3). Представленные на рис. 7.1–7.3 морфологические ряды диаграмм состав–скорость коррозии позволяют выявить основные закономерности коррозионного поведения сплавов [21]. Так, для непрерывных рядов твердых растворов характерно монотонное изменение скорости коррозии с составом. Для перитектических и эвтектических систем сплавов с ограниченной взаимной растворимостью компонентов друг в друге также должно наблюдаться монотонное изменение скорости коррозии в области составов, соответствующих двухфазной области ( $\alpha + \beta$ ). Монотонность изменения скорости коррозии с составом нарушается на границе фазовых полей ( $\alpha$ ) и ( $\alpha + \gamma$ ) или ( $\gamma + \beta$ ) и ( $\beta$ ).

Если в металлической системе сплавов образуется промежуточная  $\gamma$ -фаза, то в области ее гомогенности скорость коррозии может меняться монотонно. Если эта фаза образована по перитектической реакции; или должен иметь место относительный максимум скорости коррозии.

Если в металлической системе сплавов образуется интерметаллическое соединение  $A_mB_n$ , то в зависимости от соотношения скоростей коррозии чистых компонентов и интерметаллической фазы  $A_mB_n$ , на коррозионной диаграмме будет наблюдаться излом на монотонной кривой скорости коррозии, максимум или минимум коррозионной стойкости, соответствующий по составу интерметаллическому соединению  $A_mB_n$ .

Очевидно, что коррозионную диаграмму сложной металлической системы, так же как и соответствующую ей диаграмму состав–ток, можно рассматривать как совокупность нескольких простых диаграмм, для каждой из которых характерны закономерности в коррозионном поведении эвтектик, твердых растворов, интерметаллических фаз и других металлических структур. Экспериментальные результаты, рассмотренные ниже, могут служить убедительным примером правомочности

предложенной схемы прогноза коррозионных свойств металлических систем сплавов.

Применение метода ЛЭА в исследовании коррозионных свойств сплавов рассмотрено на примере трехкомпонентных эвтектических сплавов кадмий–олово–висмут. Система сплавов на основе кадмия, олова и висмута представляет собой простую механическую смесь кристаллов чистых металлов с эвтектикой [315]. Очевидно, что прежде чем перейти к исследованию трехкомпонентных сплавов, необходимо изучить коррозионные свойства двойных эвтектических систем сплавов кадмий–олово, кадмий–висмут и олово–висмут, составляющих данную более сложную металлическую систему.

*Сплавы кадмий–олово.* Коррозионные свойства сплавов кадмий–олово изучались методом локального электрохимического анализа [316, 317] и его гибридным вариантом ЛЭА + ИВ [18, 318] в растворах 0,5 М НСООН, 0,1 М НСl и 3 % NaCl.

Чтобы сделать более корректные выводы о механизме коррозионного разрушения, гибридным способом ЛЭА + ИВ (см. разд. 1.3) были изучены анодные свойства сплавов кадмий–олово в 1 М растворе NaClO<sub>4</sub> как наиболее отвечающему требованиям ЛЭА (см. разд. 4.1.3) при изучении влияния кристаллической структуры и состава сплавов на их анодные и коррозионные свойства. На рис. 7.16 представлена гибридная поляризационная кривая двухкомпонентного сплава кадмий–

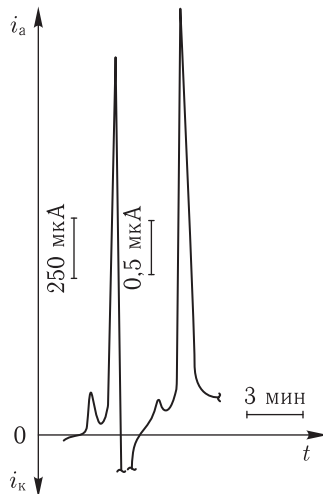


Рис. 7.16. Поляризационная кривая сплава кадмий–олово 21,57Cd78,43Sn в условиях гибридного способа ЛЭА + ИВ в растворе 1 М NaClO<sub>4</sub>: 1-я стадия — ( $E_n + vt$ ),  $E_n = -1,0$  В;  $v = 8$  мВ/с; 2-я стадия — ( $E = \text{const}$ ),  $E_s = -1,0$  В;  $t_s = 30$  с; 3-я стадия — ( $E_n + vt$ ),  $E_n = -1,0$  В;  $v = 8$  мВ/с

олово в растворе 1 М  $\text{NaClO}_4$ . Катодная часть поляризационной кривой (вторая стадия гибридного способа ЛЭА) опущена как не несущая информации. В первой стадии процесса измерения происходит растворение компонентов ( $\text{Cd}$  и  $\text{Sn}$ ) с поверхности сплава. По величине парциальных токов растворения металлов можно определить поверхностный состав, используя методику, описанную в разд. 4.1. Кроме того, поляризационные кривые первой стадии ЛЭА + ИВ использованы для построения диаграмм состав–ток сплавов, подвергшихся коррозии (рис. 7.17 *а, в и д*).

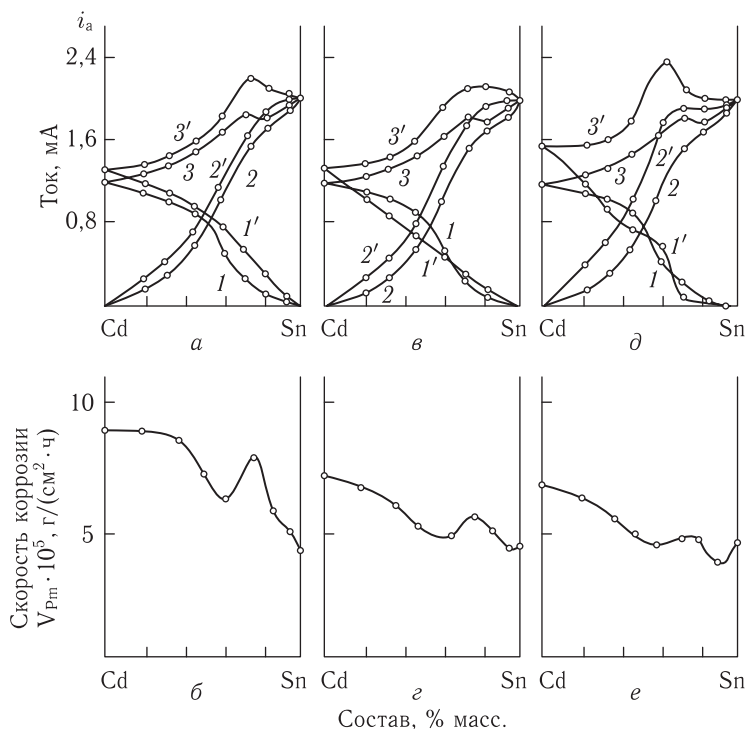


Рис. 7.17. Диаграммы состав–ток (*а, в, д*) и состав–скорость коррозии (*б, г, е*) сплавов кадмий–олово в 1 М  $\text{NaClO}_4$  и 0,1 М  $\text{HCl}$  соответственно: 1 —  $i_{Cd}$ ; 2 —  $i_{Sn}$ ; 3 —  $i_{Cd} + i_{Sn}$  (до коррозии); 1' —  $i_{Cd}$ ; 2' —  $i_{Sn}$ ; 3' —  $i_{Cd} + i_{Sn}$  (после коррозии в 0,1 М  $\text{HCl}$  в течение 3 (*а, б*), 7 (*в, г*) и 15 (*д, е*) суток)

Определение соотношения компонентов сплава, перешедших в раствор, проводят в третьей стадии гибридного способа по величине максимумов токов растворения кадмия и олова из концентрата, накопленного во второй стадии ЛЭА + ИВ на поверхности дополнительного электрода из стеклоуглерода (см. разд. 1.3). Используя полученные

данные о составе сплава и раствора, нами построена диаграмма состав раствора—состав сплава (рис. 7.18) и рассчитаны условные коэффи-

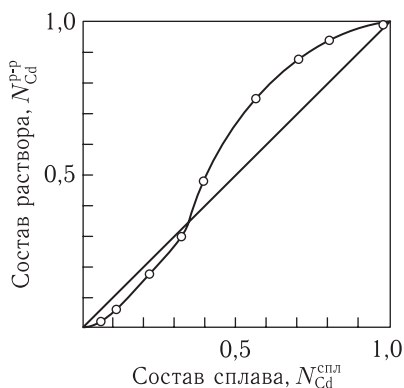


Рис. 7.18. Диаграмма состав раствора—состав сплава для металлической системы кадмий—олово

циенты активности компонентов (табл. 7.1) по уравнению:

$$f_i = \frac{N_i^{p-p}}{N_i^{спл}}, \quad (7.1)$$

где  $N_i^{p-p}$  — молярная доля компонента в растворе (находится из гибридной вольтамперограммы, на третьей стадии поляризации);  $N_i^{спл}$  — молярная доля компонента в сплаве (заведомо известная величина) [18, 21].

Таким образом, гибридный способ, объединяющий локальный электрохимический анализ (ЛЭА) и инверсионную вольтамперометрию (ИВ), позволяет одновременно (в одном измерительном цикле) получить поляризационную кривую процесса анодного растворения сплава и проконтролировать, в каком соотношении компоненты сплава перешли в раствор. Условный коэффициент активности, конечно, не термодинамическая величина, но исходя из определения активности как концентрации, в соответствие с которой вещество вступает в химическое взаимодействие, она весьма наглядно характеризует необратимый процесс анодного растворения сплава. Зная коэффициент активности и содержание металла в сплаве, всегда можно рассчитать его концентрацию в растворе при анодном растворении сплава, что позволяет более корректно описать механизм анодного процесса. Полученные значения условных коэффициентов активности можно использовать и при рассмотрении механизма коррозионного разрушения сплава.

Одновременно проведены прямые коррозионные измерения и измерения стационарных потенциалов образцов сплавов в различных агрессивных средах [316–318].



Таблица 7.1

Коэффициенты активности кадмия и олова при анодном растворении их сплавов в 1,0 М NaClO<sub>4</sub>

% масс. Cd в сплаве	Молярная доля металла, $N_i$				Коэффициент активности, $f_i$	
	в сплаве		в растворе			
	Cd	Sn	Cd	Sn	Cd	Sn
4,0	0,042	0,958	0,011	0,989	0,262	1,032
6,5	0,068	0,932	0,034	0,966	0,500	1,036
11,0	0,115	0,885	0,058	0,942	0,504	1,064
21,5	0,224	0,776	0,166	0,834	0,742	1,075
32,0	0,330	0,670	0,288	0,712	0,873	1,063
40,0	0,400	0,600	0,472	0,528	1,179	0,880
55,5	0,560	0,440	0,746	0,254	1,332	0,577
70,0	0,711	0,289	0,885	0,115	1,245	0,398
80,0	0,808	0,192	0,934	0,066	1,157	0,344
90,0	0,905	0,095	0,980	0,020	1,083	0,210

Коррозия сплавов кадмий–олово в кислой среде представлена на рис. 7.17, 7.19 и 7.20, а также результатами табл. 7.2 и 7.3. На рис. 7.20 *а* и *б* показано изменение парциальных токов растворения олова и кадмия с течением времени. Очевидно, что в целом коррозионный процесс определяется растворением фазы кадмия и, как следствие этого, обогащением поверхности корродирующего сплава оловом (табл. 7.2 и 7.3). Интересно отметить, что для незначительных содержаний кадмия и олова в сплаве их парциальные токи соответственно уменьшаются и увеличиваются пропорционально времени коррозии (рис. 7.20 *а*, кривые 5–7 и рис. 7.20 *б*, кривые 1–3). По-видимому, оказывает свое влияние тот факт, что растворение металла в процессе коррозии происходит из эвтектики, обладающей более тонкой структурой. Появление на поверхности сплава наряду с эвтектикой первичных кристаллов чистого металла для сплавов, заэвтектических по отношению к каждому компоненту, искажает указанную пропорцию (рис. 7.20 *а*, кривые 1–4 и рис. 7.20 *б*, кривые 4–7).

Установлено, что для заэвтектических сплавов (Cd + E) характер коррозионного разрушения в 0,1 М HCl, так же как и в растворе 0,5 М HCOOH, определяется разрыхлением поверхности сплава за счет преимущественного растворения первичных кристаллов кадмия из матрицы сплава. Условные коэффициенты активности кадмия в таких

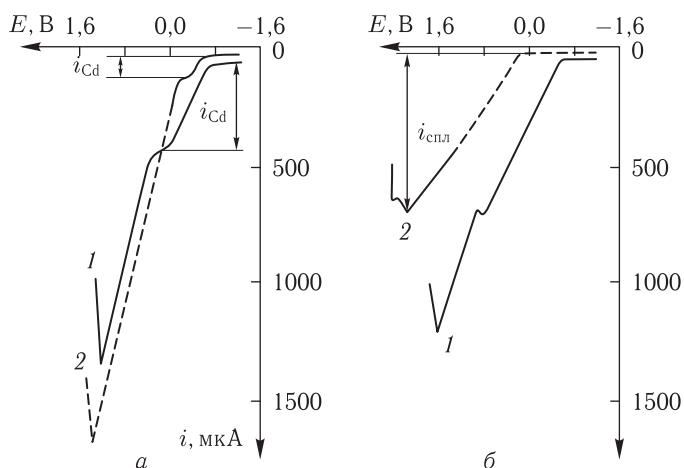


Рис. 7.19. Вольтамперные кривые анодного растворения сплава кадмий-олово в 1 М  $\text{NaClO}_4$ ; а: 1 —  $\text{Cd-Sn}$  (30%  $\text{Cd}$ ); 2 —  $\text{Cd-Sn}$  (30%  $\text{Cd}$ ) после 4 сут в 0,5 Н  $\text{HCOOH}$ ; б: 1 —  $\text{Cd-Sn}$  (70%  $\text{Cd}$ ); 2 —  $\text{Cd-Sn}$  (70%  $\text{Cd}$ ) после 215 сут в 3%-м  $\text{NaCl}$

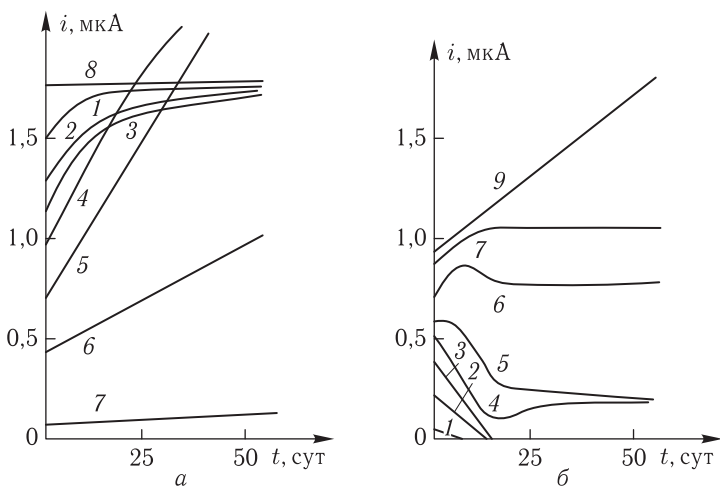


Рис. 7.20. Зависимость парциальных токов растворения олова (а) и кадмия (б) от времени коррозии сплавов кадмий-олово в 0,5 Н  $\text{HCOOH}$ ; % масс.  $\text{Cd}$ : 1 — 5; 2 — 25; 3 — 30; 4 — 37; 5 — 45; 6 — 70; 7 — 90; 8 —  $\text{Sn}$ ; 9 —  $\text{Cd}$

сплавах больше единицы (табл. 7.1), а стационарные потенциалы близки по значениям к стационарному потенциалу чистого кадмия в той же среде. Факт разрыхления поверхности сплава в процессе коррозии подтверждается результатами измерения поверхностного состава (табл. 7.2

Таблица 7.2

Изменение поверхностного состава сплавов кадмий–олово в процессе коррозии в 0,1 М HCl

Поверхностная концентрация, % масс.	Время испытания, сут				
	0,0	3,0	7,0	15,0	30,0
Cd	7,52	5	2	0	0
Sn	92,48	97	98	98	100
Cd	21,57	19	17	9	0
Sn	78,43	88	89	95	95
Cd	31,36	26	23	10	0
Sn	68,64	83	88	93	94
Cd	40,86	33	30	23	25 *
Sn	59,14	63	70	86	100 *
Cd	53,88	43	39	40	40 *
Sn	46,12	49	54	62	79 *
Cd	70,54	65	64	64	64 *
Sn	24,46	34	38	45	53 *

\* Разрыхление поверхности

Таблица 7.3

Поверхностный состав сплавов кадмий–олово при коррозии в 0,5 М HCOOH

Время, сут	Содержание, % масс. Me													
	1		2		3		4		5		6		7	
<i>t</i>	Cd	Sn	Cd	Sn	Cd	Sn	Cd	Sn	Cd	Sn	Cd	Sn	Cd	Sn
0	5	95	25	75	30	70	37	63	45	55	70	30	90	10
5	3	97	15	88	24	86	28	80	42	67	90	43	100	11
10	0	99	7	93	14	91	20	87	33	74	86	46	100	12
15	0	100	0	95	5	94	11	93	23	80	80	50	100	13
25	0	100	0	98	0	96	17	100	22	93	74	58	100	15
50	0	100	0	100	0	98	20	100	20	100	76	73	100	20

и 7.3). Кажущаяся суммарная концентрация компонентов превышает 100%. В принципе, происходит дезинтеграция поверхностной структуры сплава и фазы существуют сами по себе. Особенно это заметно при длительных сроках коррозионных испытаний.

Для доэвтектических сплавов (E + Sn) коэффициенты активности кадмия меньше единицы (табл. 7.1), так как кадмий «запрытан» в тон-

кую структуру эвтектики. Наблюдается постепенное уменьшение поверхностной концентрации кадмия и обогащение поверхности оловом (табл. 7.2 и 7.3). Околоэвтектические и эвтектический (Е) сплавы показывают относительный максимум скорости коррозионного процесса, что обусловлено особенностями кристаллического строения эвтектики, тонкая структура которой препятствует формированию однородной пассивной пленки на поверхности сплава, что хорошо видно из диаграмм состав–ток и состав–скорость коррозии, построенных на основе проведенных электрохимических и прямых коррозионных измерений (рис. 7.17).

Обращает на себя внимание тот факт, что имеет место хорошее соответствие характера изменения суммарного анодного тока растворения и скорости коррозии от состава. Относительный максимум на той и другой кривой соответствует эвтектическому составу.

Электрохимические измерения в растворе NaCl показали, что на поверхности корродирующих сплавов образуются оксидные, гидроксидные и солевые пленки, существенно снижающие скорость коррозии исследуемых образцов [316, 318]. Исключение составляют эвтектический сплав и сплавы, непосредственно к нему примыкающие, где защитные свойства пленки ничтожны. В то же время пассивная пленка на олове обладает меньшими защитными свойствами, поэтому в целом процесс коррозии сплавов кадмий–олово, как и в растворах кислот, определяется поведением кадмиевой фазы, но механизм этого процесса уже иной. Эти выводы подтверждают результаты измерения стационарных потенциалов [316, 318]. Образование пассивной пленки на поверхности сплава приводит, в условиях ЛВА, к смещению потенциалов растворения кадмия в положительную область, т. е. растворение сплава происходит с большим перенапряжением (рис. 7.19). На вольтамперной кривой проявляется один анодный максимум, отвечающий одновременной ионизации кадмия и олова. Так как растворению фаз препятствует пассивная пленка, ход вольтамперных кривых нарушается.

Защитные свойства пассивных пленок на чистых металлах и сплавах можно оценить по методике, предложенной нами для покрытий (см. разд. 5.4), по формуле [5, 318]

$$Z = \frac{I_{\text{спл}} - i_{\text{спл}}}{I_{\text{спл}}} \cdot 100 \%, \quad (7.2)$$

где  $Z$  — степень (эффективность) защиты в %;  $I_{\text{спл}}$  — суммарный ток растворения сплава до коррозии ( $i_{\text{Cd}} + i_{\text{Sn}}$ ) в мкА (рис. 7.19, кривая 1);  $i_{\text{спл}}$  — ток растворения сплава через пассивную пленку в мкА (рис. 7.19, кривая 2).

Расчеты показали (рис. 7.21), что защитные свойства пассивной пленки на кадмии выше, чем у олова. Кроме того, пленка на поверхности кадмия более стабильна, формируется в течение первых суток

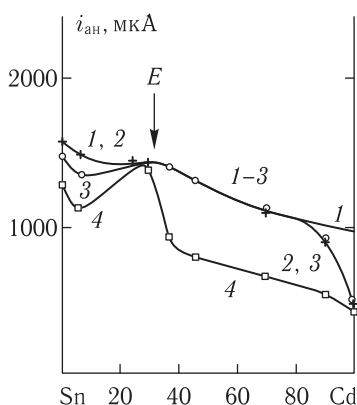


Рис. 7.21. Изменение предельных токов растворения сплавов кадмий–олово во времени при коррозии в 3% NaCl;  $\tau$ , сут: 1 — 0; 2 — 14; 3 — 29; 4 — 215

от начала коррозии, обеспечивая  $\sim 50\%$ -ю эффективность защиты. При этом время пленка на поверхности олова неустойчива, защитные свойства ее невелики ( $Z = 5\text{--}20\%$ ). Зависимости, представленные на рис. 7.21 показывают, что стабильная пассивная пленка на сплавах Cd–Sn (40–90%Cd) возникает при длительном времени коррозии. Защитные свойства этой пленки линейно изменяются с составом сплава, исключение составляют эвтектические сплавы. Очевидно, наличие этой аномалии определяется более тонкой структурой эвтектического сплава, которая препятствует формированию однородной пассивной пленки на поверхности сплава [318].

**Сплавы кадмий–висмут.** Данная металлическая система относится к эвтектическим сплавам с нормальным типом эвтектики [75, 76]. Однако, в отличие от сплавов кадмий–олово, добавка висмута к кадмию повышает межкристаллитную хрупкость сплава, что неизбежно определенным образом сказывается на его коррозионных свойствах.

Как и в предыдущем случае гибридным способом ЛЭА + ИВ изучен анодный процесс растворения сплавов кадмий–висмут в растворе 1 М NaClO<sub>4</sub> [117] (рис. 7.22). Построены диаграммы состав–ток и состав раствора–состав сплава (рис. 7.23 и 3.13) и рассчитаны условные коэффициенты активности компонентов (табл. 7.4). Из данных таблицы следует, что коэффициенты активности кадмия для сплавов, содержащих до 40% масс. Cd, больше единицы. То есть висмут облегчает процесс растворения второго компонента сплава. В сплавах с содержанием кадмия более 40% масс. больше единицы уже коэффициенты активности висмута, в то время как коэффициенты активности кадмия также близки к единице (табл. 7.4). Все это обуславливает достаточно

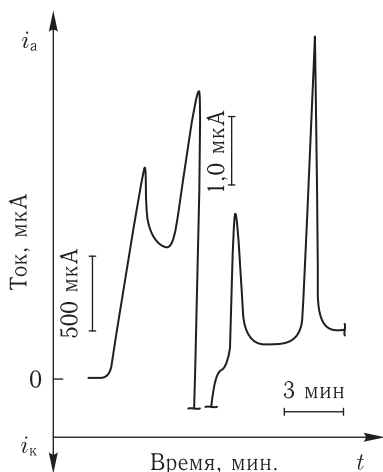


Рис. 7.22. Поляризационная кривая сплава кадмий-висмут 68,0Cd32,0Bi в условиях гибридного способа ЛЭА + ИВ в растворе 1 М NaClO<sub>4</sub>: 1 стадия — ( $E_n + vt$ ),  $E_n = -1,0$  В;  $v = 8$  мВ/с; 2 стадия — ( $E = \text{const}$ ),  $E_s = -1,0$  В;  $t_s = 30$  с; 3 стадия — ( $E_n + vt$ ),  $E_n = -1,0$  В;  $v = 8$  мВ/с

Таблица 7.4

Коэффициенты активности кадмия и висмута при анодном растворении их сплавов в 1,0 М NaClO<sub>4</sub>

% масс. Cd в сплаве	Молярная доля металла, $N_i$				Коэффициент активности, $f_i$	
	в сплаве		в растворе			
	Cd	Bi	Cd	Bi	Cd	Bi
5,0	0,082	0,918	0,143	0,857	1,743	0,934
8,5	0,146	0,854	0,240	0,760	1,647	0,890
14,0	0,231	0,769	0,348	0,652	1,508	0,848
25,5	0,388	0,612	0,474	0,526	1,223	0,859
37,0	0,520	0,480	0,555	0,445	1,067	0,927
48,0	0,633	0,367	0,617	0,383	0,975	1,044
61,0	0,743	0,257	0,703	0,297	0,946	1,156
68,0	0,794	0,206	0,741	0,259	0,934	1,257
80,0	0,881	0,119	0,839	0,161	0,952	1,353
91,0	0,950	0,050	0,924	0,076	0,973	1,520
96,0	0,978	0,022	0,965	0,035	0,987	1,591

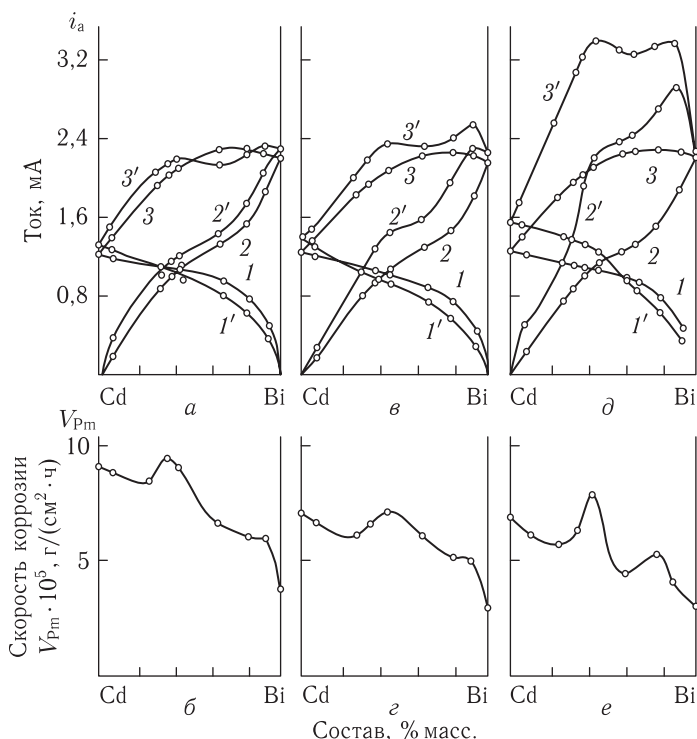


Рис. 7.23. Диаграммы состав–ток (*а, в, д*) и состав–скорость коррозии (*б, г, е*) сплавов кадмий–висмут в 1 М NaClO<sub>4</sub> и 0,1 М HCl соответственно: 1 –  $i_{Cd}$ ; 2 –  $i_{Bi}$ ; 3 –  $i_{Cd} + i_{Bi}$  (до коррозии); 1' –  $i_{Cd}$ ; 2' –  $i_{Bi}$ ; 3' –  $i_{Cd} + i_{Bi}$  (после коррозии в 0,1 М HCl в течение 3 (*а, б*), 7 (*в, г*) и 15 (*д, е*) суток)

высокую суммарную скорость растворения сплава (рис. 7.23 *а, б* и *д*, кривая 3).

Установлено, что коррозия сплавов кадмий–висмут в растворе хлористоводородной кислоты происходит за счет растворения кадмиевой фазы, в результате чего поверхность сплава обогащается висмутом, табл. 7.5. Этот механизм характерен как для доэвтектической, так и для заэвтектической группы сплавов. Коэффициенты активности кадмия во всем диапазоне составов существенно больше или близки к единице (табл. 7.4), т.е., в отличие от сплавов системы кадмий–олово, невозможно разделить сплавы кадмий–висмут по механизму коррозионного разрушения на две группы. Величина стационарного потенциала сплавов в широком диапазоне концентраций компонентов определяется стационарным потенциалом электроотрицательного компонента — кадмия [318]. Очевидно, причину такого поведения сплавов следует искать в особенностях их кристаллического строения.

Таблица 7.5

Изменение поверхностного состава сплавов кадмий–висмут в процессе коррозии в 0,1 М HCl

Поверхностная концентрация, % масс.	Время испытания, сут				
	0,0	3,0	7,0	15,0	30,0
Cd	9,25	8	8	9	10 *
Bi	90,75	96	100	100	100 *
Cd	36,79	37	24	22 *	35 *
Bi	63,21	72	84	92 *	100 *
Cd	58,16	57	43 *	44 *	65 *
Bi	41,84	54	71 *	90 *	100 *
Cd	62,07	60	57	77 *	100 *
Bi	37,93	43	53	78 *	93 *
Cd	68,00	66	62	73 *	100 *
Bi	32,00	37	43	53 *	84 *
Cd	96,04	90	94	100	100
Bi	3,96	5	6	7	7

\* Разрыхление поверхности.

Ранее было отмечено, что добавка висмута к кадмию существенно повышает межкристаллитную хрупкость сплава, что должно облегчить доступ электролита к более глубинным слоям корродирующего образца. Наблюдающееся первоначальное уменьшение поверхностной концентрации кадмия (табл. 7.5) для доэвтектических сплавов связано с растворением кадмия из матрицы эвтектической структуры сплава. Это ослабляет и без того слабые межкристаллитные связи в сплаве и создает условия для диффузии кадмия из более глубинных слоев сплава к его поверхности. С течением времени в условиях коррозии этот эффект усиливается, о чем свидетельствует увеличение поверхностной концентрации кадмия (табл. 7.5). Кажущаяся суммарная концентрация кадмия и висмута несколько превышает 100%. Для заэвтектической группы (E+Cd) сплавов кадмий–висмут помимо рассмотренного эффекта характерно разрыхление поверхности за счет преимущественного растворения первичных кристаллов кадмия. Кажущаяся суммарная концентрация кадмия и висмута существенно больше 100% (табл. 7.5). Факт диффузии кадмия из глубинных слоев корродирующего образца подтверждается и результатами измерения стационарных потенциалов заэвтектических сплавов, которые по своим значениям приближаются к стационарному потенциалу чистого кадмия в той же среде [318].



Межкристаллитная хрупкость и особенность протекания коррозионного процесса определяют относительно большую скорость коррозии сплавов кадмий–висмут в растворе хлороводородной кислоты. Как и в случае сплавов кадмий–олово, морфология диаграмм состав–ток, построенных по результатам электрохимических измерений, хорошо коррелирует с диаграммой состав–скорость коррозии, причем, эффект этот выражен более ярко (рис. 7.23).

Электрохимические исследования коррозии сплавов кадмий–висмут в растворах гидроксида натрия и хлористого натрия показали, что коррозионный процесс сопровождается образованием на поверхности сплава оксидных и солевых пленок, чем объясняется повышенная коррозионная стойкость сплавов в данных агрессивных средах по сравнению с раствором хлористоводородной кислоты. Образовавшиеся пассивные пленки на поверхности чистых металлов и сплавов смещают потенциалы растворения кадмиевой фазы в положительную область и растворение происходит с перенапряжением.

По предложенной методике (уравнение (7.2)), определены защитные свойства оксидных и солевых пленок на чистых металлах и сплавах [318]. Анализ полученных результатов показывает, что защитные свойства пассивных пленок на висмуте в растворе хлористоводородной кислоты выше, чем у кадмия. Защитные пленки остаются стабильными в течение длительного времени испытаний, обеспечивая ~70 % эффективность защиты. Степень защиты меняется линейно с изменением состава сплавов. Исключение составляют околоэвтектические сплавы, защитная пленка на которых не имеет сплошной однородной структуры и эффективность защиты составляет ~5 %. Однако с увеличением времени испытаний эффективность защиты возрастает до ~45 %. Эти данные согласуются с работой Н. Д. Томашова [258], указывающей на устойчивость висмута в хлороводородной кислоте.

Скорость коррозии сплавов кадмий–висмут в растворе NaOH на порядок ниже скорости коррозии в среде HCl. На поверхности кадмия образуется пассивная пленка. Степень защиты пассивных пленок на сплавах растет по мере увеличения содержания кадмия, а стационарный потенциал приближается к стационарному потенциалу чистого кадмия. Коррозия сплавов кадмий–висмут в растворе NaCl также происходит за счет кадмиевой фазы, о чем свидетельствуют значения стационарных потенциалов. Пассивная пленка на поверхности образцов формируется в первое время от начала коррозии и остается стабильной до конца коррозионных испытаний. Степень защиты пассивной пленки рассматриваемых сплавов близка к 60 %.

*Сплавы олово–висмут.* На рис. 7.24 представлена гибридная поляризационная кривая сплава олово–висмут в растворе 1 М NaClO<sub>4</sub> [118]. На основании результатов вольтамперометрического исследования сплавов с различным соотношением компонентов построена диа-

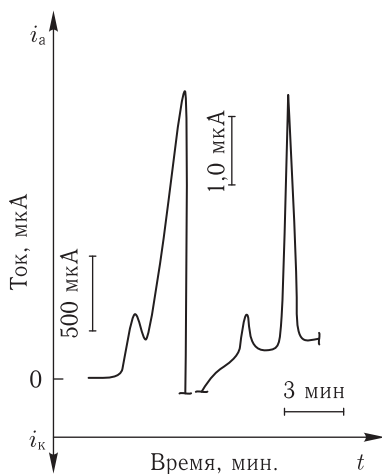


Рис. 7.24. Поларизационная кривая сплава олово-висмут 5,0Sn95,0Bi в условиях гибридного способа ЛЭА + ИВ в растворе 1 М NaClO<sub>4</sub>: 1 стадия — ( $E_n + vt$ ),  $E_n = -1,0$  В;  $v = 8$  мВ/с; 2 стадия — ( $E = \text{const}$ ),  $E_s = -1,0$  В;  $t_s = 30$  с; 3 стадия — ( $E_n + vt$ ),  $E_n = -1,0$  В;  $v = 8$  мВ/с

грамма состав раствора—состав сплава и рассчитаны условные коэффициенты активности компонентов в сплаве (рис. 3.13, табл. 7.6). Установлено, что коэффициенты активности компонентов сплава при

Таблица 7.6

Коэффициенты активности олова и висмута при анодном растворении их сплавов в 1 М NaClO<sub>4</sub>

% масс. Sn в сплаве	Молярная доля металла, $N_i$				Коэффициент активности, $f_i$	
	в сплаве		в растворе			
	Sn	Bi	Sn	Bi	Sn	Bi
5	0,084	0,916	0,199	0,801	2,369	0,874
25	0,369	0,631	0,414	0,586	1,122	0,929
37	0,508	0,492	0,556	0,444	1,094	0,902
40	0,560	0,440	0,599	0,401	1,070	0,911
48	0,655	0,345	0,675	0,325	1,030	0,942
60	0,741	0,259	0,747	0,253	1,008	0,977
80	0,889	0,111	0,886	0,114	0,997	1,027
90	0,953	0,047	0,942	0,058	0,988	1,234

его растворении в 1 М  $\text{NaClO}_4$  близки к единице во всем интервале составов. Исключение составляют сплавы с малым содержанием олова. Здесь коэффициенты активности олова существенно больше единицы, т.е. висмут не препятствует растворению олова с более глубоких слоев поверхности сплава, поэтому содержание олова в растворе больше чем в сплаве. В целом коэффициенты активности компонентов во всем диапазоне составов близки к единице, что обуславливает, как и в случае сплавов кадмий–висмут, высокую суммарную скорость растворения сплава (рис. 7.25 а, в и д, кривая 3).

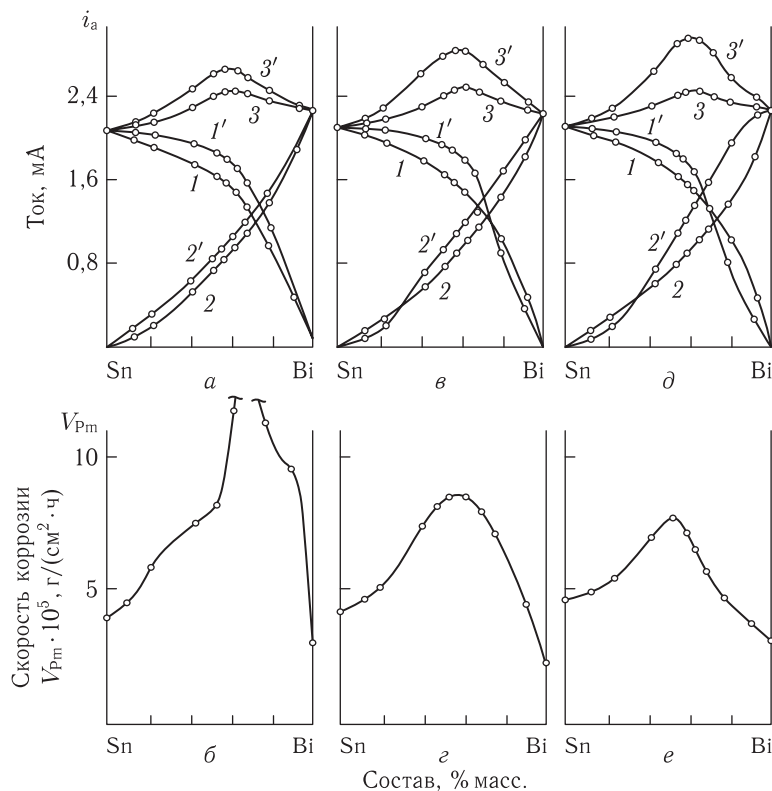


Рис. 7.25. Диаграммы состав–ток (а, в, д) и состав–скорость коррозии (б, г, е) сплавов олово–висмут в 1 М  $\text{NaClO}_4$  и 0,1 М  $\text{HCl}$  соответственно: 1 –  $i_{\text{Sn}}$ ; 2 –  $i_{\text{Bi}}$ ; 3 –  $i_{\text{Sn}} + i_{\text{Bi}}$  (до коррозии); 1' –  $i_{\text{Sn}}$ ; 2' –  $i_{\text{Bi}}$ ; 3' –  $i_{\text{Sn}} + i_{\text{Bi}}$  (после коррозии в 0,1 М  $\text{HCl}$  в течение 3 (а, б), 7 (в, г) и 15 (д, е) суток)

Изучено также коррозионное поведение сплавов олово–висмут в кислой (0,1 М  $\text{HCl}$ ), нейтральной (0,5 М  $\text{NaCl}$ ) и щелочной (0,1 М  $\text{NaOH}$ ) средах.

Для раствора 0,1 М НСl построены зависимости парциальных токов анодного растворения (первая стадия гибридной кривой, рис. 7.24) компонентов системы от времени испытания (рис. 7.26). Характер кривых

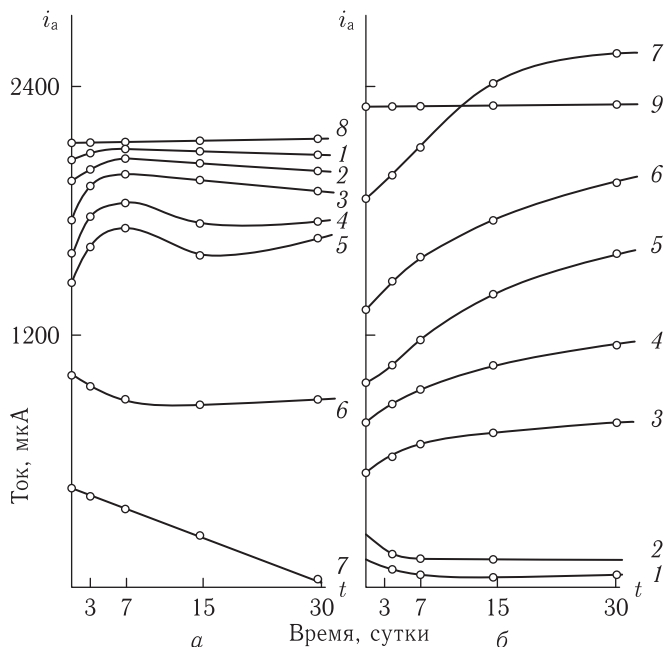


Рис. 7.26. Зависимость парциальных токов анодного растворения олова (а) и висмута (б) от времени коррозии сплавов Sn-Bi в 0,1 М НСl. Содержание Bi в % масс.: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 40; 4 — 52; 5 — 60; 6 — 75; 7 — 90; 8 — Sn; 9 — Bi

$i_{Me} = f(t)$  показывает, что при малых (до 25 %) содержаниях компонентов в сплаве, т.е. для сплавов доэвтектических по отношению к олову и висмуту, их парциальные токи уменьшаются с течением времени коррозионного процесса (рис. 7.26 а, кривые 6, 7 и рис. 7.26 б, кривые 1, 2 соответственно). Одновременно увеличиваются парциальные токи висмута (рис. 7.26 б, кривые 6, 7) и олова (рис. 7.26 а, кривые 1, 2), а также их поверхностная концентрация, табл. 7.7. Однако в отличие от сплавов кадмий-олово [316] линейный характер кривых  $i_{Me} = f(t)$  имеет место не для всех доэвтектических сплавов. Начиная с определенного предела ( $\sim 25\%$ ) линейность нарушается (рис. 7.26 а, кривые 3–5). Очевидно, здесь сказывается эффект повышения межкристаллитной хрупкости сплава при добавлении висмута к олову, но эффект этот проявляется значительно слабее, чем в сплавах кадмий-висмут. Тем не менее, для этой группы сплавов олово-висмут создаются условия для

Таблица 7.7

Изменение поверхностного состава сплавов олово–висмут в процессе коррозии в 0,1 М HCl

Поверхностная концентрация, % масс.	Время испытания, сут				
	0,0	0,75	3	7	15
Sn	90	98	99	94	98
Bi	10	9	6	6	6
Sn	80	86	94	88	86
Bi	20	16	10	10	10
Sn	60	76 *	86 *	80 *	77 *
Bi	40	43 *	48 *	50 *	52 *
Sn	48	64 *	68 *	60 *	73 *
Bi	52	55 *	57 *	63 *	68 *
Sn	40	49	52 *	47 *	52 *
Bi	60	62	68 *	77 *	84 *
Sn	25	24	21	20	20 *
Bi	75	78	82	88	93 *
Sn	10	9	8	5	2
Bi	90	92	95	100	100

\* Разрыхление поверхности.

диффузии олова к поверхности корродирующего образца, что подтверждается результатами вольтамперометрических измерений (табл. 7.7). Для заэвтектических сплавов, кроме рассмотренного эффекта, большое влияние на коррозионный процесс оказывает разрыхление поверхности сплава, происходящее за счет преимущественного растворения первичных кристаллов олова (рис. 7.26 а, кривые 1–3), аналогично рассмотренным ранее заэвтектическим сплавам кадмий–висмут.

Наибольшее разрыхление поверхности образцов замечено у сплавов эвтектического состава (57% масс. Bi) и околоэвтектических, где кажущаяся суммарная концентрация олова и висмута более 100 % (табл. 7.7). Подтверждением диффузии олова из объема сплава к поверхности служат также результаты измерения стационарных потенциалов эвтектических и околоэвтектических сплавов, которые приближаются к стационарному потенциалу чистого олова [318]. С течением времени коррозионного процесса разрыхление поверхности увеличивается. Таким образом, анализ кривых  $i_{\text{Me}} = f(t)$  (рис. 7.26) показал, что коррозия сплавов олово–висмут в растворе хлористоводородной кислоты происходит в основном за счет растворения фазы олова. В результате поверхность сплава обогащается висмутом. Величина стационарного

потенциала сплавов в широком диапазоне содержаний компонентов определяется стационарным потенциалом электроотрицательного компонента — олова. Сделанные выводы подтверждены результатами прямых коррозионных измерений [318]. Наибольшую скорость коррозии сплавы олово–висмут показывают в растворе хлороводородной кислоты. Причем сплавы эвтектического состава показывают наименьшую коррозионную стойкость (рис. 7.25).

Обращает на себя внимание резкое уменьшение скорости коррозии сплавов в растворах гидроксида натрия и хлористого натрия, что можно объяснить образованием на поверхности оксидных и солевых пленок. Пассивные пленки смещают потенциал растворения фазы олова в положительную область, и растворение происходит с перенапряжением. По мере протекания коррозионного процесса стационарные потенциалы сплавов (особенно с большим содержанием олова в образцах) приближаются к стационарному потенциалу чистого компонента [318]. Эффективность защитных свойств оксидных и солевых пленок на сплавах, рассчитанная по уравнению (7.2), представлена данными табл. 7.8

Таблица 7.8  
Степень защиты пассивных пленок на сплавах Sn–Bi после коррозии в растворе 0,1 М NaOH

Содержание Bi в % масс.	Время испытания, сут				
	0,75	3	7	15	30
0	4,63	4,12	5,36	6,28	8,35
10	16,60	5,23	18,20	11,00	12,33
20	16,00	3,51	16,84	17,35	16,75
40	9,51	2,03	19,70	14,36	20,38
52	6,93	10,00	21,08	25,41	24,50
60	10,44	7,39	45,04	22,61	37,80
75	12,94	17,03	33,70	25,83	47,50
90	46,05	46,10	42,30	29,80	40,51
100	8,10	4,20	10,40	8,60	10,70

и 7.9. В растворе гидроксида натрия защитные свойства пленок выше у сплавов с большим содержанием висмута (табл. 7.8). Степень защиты ( $Z$ ) составляет  $\sim 50\%$ . Защитные свойства пленок в растворе хлористого натрия также выше у сплавов с большим содержанием висмута (табл. 7.9).

Как и в предыдущих двух случаях (сплавы кадмий–олово и кадмий–висмут), для сплавов олово–висмут наблюдается четкая корреляция между зависимостями суммарного анодного тока растворения сплава и скорости коррозии от состава. Причем, сплавы эвтектического и околоэвтектического составов имеют наибольшую скорость коррозии,

Таблица 7.9

Степень защиты пассивных пленок на сплавах Sn–Bi после коррозии в растворе 0,5 М NaCl

Содержание Bi в % масс.	Время испытания, сут				
	0,75	3	7	15	30
0	6,36	5,21	6,75	7,38	9,45
10	15,00	17,00	16,00	13,61	16,00
20	19,35	16,00	19,11	18,61	17,91
40	13,61	11,00	27,96	27,83	29,35
52	19,35	7,54	25,32	26,25	28,50
60	24,61	11,78	39,40	55,93	34,10
75	31,52	17,00	46,66	58,22	58,63
90	20,80	38,00	48,44	72,06	65,55
100	6,78	8,34	2,17	9,56	22,80

а максимум на диаграмме состав—скорость коррозии соответствует максимуму суммарного тока на диаграмме состав—ток (рис. 7.25).

*Сплавы кадмий—олово—висмут.* При анодной поляризации сплавов кадмий—олово—висмут в 1 М NaClO<sub>4</sub> на гибридной вольтамперограмме регистрируются три четких максимума токов ионизации кадмия, олова и висмута (1-я стадия гибридного способа) при тех же потенциалах, при которых происходит растворение чистых металлов [119] (рис. 7.27).

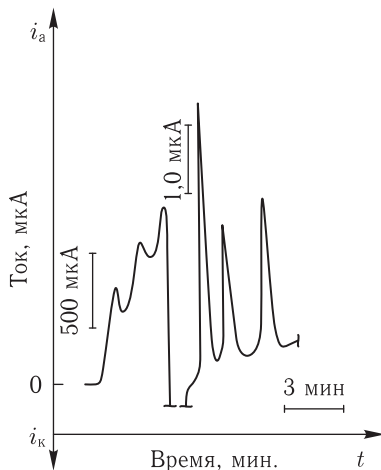


Рис. 7.27. Поляризационная кривая сплава кадмий—олово—висмут 25,40Cd 19,63Sn54,34Bi в условиях гибридного способа ЛЭА + ИВ в растворе 1 М NaClO<sub>4</sub>: 1 стадия — ( $E_n + vt$ ),  $E_n = -1,0$  В;  $v = 8$  мВ/с; 2 стадия — ( $E = \text{const}$ ),  $E_s = -1,0$  В;  $t_s = 1$  мин; 3 стадия — ( $E_n + vt$ ),  $E_n = -1,0$  В;  $v = 8$  мВ/с

Величина этих максимумов, как и в случае двухкомпонентных сплавов, позволяет определить поверхностный состав сплава (табл. 7.10). Ве-

Таблица 7.10

Изменение поверхностного состава сплава кадмий–олово–висмут в процессе коррозии в 0,1 М HCl

Поверхностная концентрация, % масс.	Время испытания, сут				
	0,75	3	7	15	30
Cd	14,68	9,59	0,00	0,00	0,00
Sn	24,47	26,87	33,17	26,23	20,48
Bi	60,84	63,53	66,83	73,74	79,51
Cd	31,49	18,37	11,46	26,56	22,37
Sn	67,36	80,66	85,31	69,61	70,66
Bi	1,15	0,96	3,23	3,82	6,97
Cd	34,12	32,24	21,81	29,61	2,67
Sn	62,09	64,24	71,55	59,74	77,02
Bi	3,79	4,52	6,64	10,65	20,31
Cd	44,04	33,49	39,68	31,37	14,51
Sn	36,93	46,55	40,95	45,81	59,61
Bi	19,00	19,95	19,36	22,82	25,87
Cd	49,87	43,71	39,29	24,19	7,77
Sn	35,11	42,17	42,78	52,44	65,43
Bi	15,02	14,12	17,92	23,37	26,79
Cd	61,79	53,35	49,12	60,00	50,78
Sn	24,45	32,23	32,31	25,59	31,59
Bi	13,77	14,41	18,57	14,40	17,63
Cd	79,48	80,77	71,65	63,55	55,55
Sn	11,05	10,63	15,92	22,71	27,73
Bi	9,45	8,59	12,42	13,73	16,71

личина анодных максимумов кадмия, олова и висмута, проявившихся на гибридной поляризационной кривой в третьей стадии, позволяет оценить соотношение компонентов сплава в растворе и рассчитать их условные коэффициенты активности (табл. 7.11). При малых содержаниях кадмия и олова в сплаве их условные коэффициенты активности существенно меньше единицы. Очевидно, что в этом случае происходит растворение металлов из структуры эвтектики, которая тормозит процесс анодного растворения. Одновременно при малых содержаниях висмута в сплаве его коэффициенты активности существенно больше единицы, так как разрыхление поверхности, которое произошло в результате анодного растворения электроотрицательных компонент



Таблица 7.11

Коэффициенты активности кадмия, олова и висмута при анодном растворении их сплавов в 1,0 М NaClO<sub>4</sub>

Молярная доля компонента, $N_i$						Коэффициенты активности, $f_i$		
в сплаве			в растворе					
Cd	Sn	Bi	Cd	Sn	Bi	Cd	Sn	Bi
0,060	0,919	0,021	0,030	0,903	0,067	0,500	0,982	3,190
0,095	0,091	0,814	0,051	0,082	0,867	0,537	0,901	1,065
0,268	0,687	0,045	0,318	0,635	0,047	1,186	0,924	1,044
0,347	0,252	0,401	0,570	0,246	0,182	1,648	0,976	0,454
0,378	0,388	0,234	0,423	0,347	0,230	1,119	0,894	0,983
0,475	0,368	0,157	0,382	0,499	0,119	0,804	1,356	0,758
0,663	0,231	0,106	0,641	0,196	0,163	0,967	0,848	1,538
0,838	0,113	0,049	0,784	0,079	0,137	0,936	0,699	2,796
0,924	0,048	0,028	0,896	0,030	0,074	0,970	0,625	2,643

(кадмия и олова), облегчает процесс анодного растворения висмута. Для остальных составов основные коэффициенты активности металлов близки к единице. Исключение составляет околоэвтектический сплав (34,7Cd25,2Sn40,1Bi), для которого коэффициент активности висмута значительно меньше единицы [318] (табл. 7.11).

Сравнительный анализ кривых скорости коррозии чистых металлов, двухкомпонентных и трехкомпонентного сплавов приводит к выводу, что добавки электроположительного компонента (Bi) к электроотрицательным компонентам (Cd и Sn) по-разному влияют на их коррозионные свойства. Так, ход кривой скорости коррозии сплава Cd–Bi точно повторяет ход кривой скорости коррозии электроотрицательного компонента Cd, как будто присутствие электроположительного компонента Bi не оказывает влияния на коррозионное поведение сплава. Ход кривой скорости коррозии сплава Sn–Bi хоть и аналогичен ходу кривой скорости коррозии олова, но сплав обладает меньшей коррозионной устойчивостью. Присутствие же висмута в тройном сплаве Cd–Sn–Bi увеличивает его коррозионную устойчивость. Его коррозионные токи меняются незначительно, а потенциалы начала растворения существенно сдвинуты в положительную область [318].

Изменение поверхностного состава тройных сплавов Cd–Sn–Bi в процессе коррозии в растворе HCl представлена зависимостью парциальных токов растворения компонентов от времени коррозионных испытаний (рис. 7.28 а и б, табл. 7.10). Изучение хода кривых (рис. 7.28 а) показывает, что с поверхности термического тройного сплава в процессе коррозии в 0,1 М HCl происходит растворение кадмия. При содержании кадмия до 25 % масс. в образцах сплавов парциальные токи кадмия уменьшаются со временем, до семи суток коррозии (рис. 7.28 а,

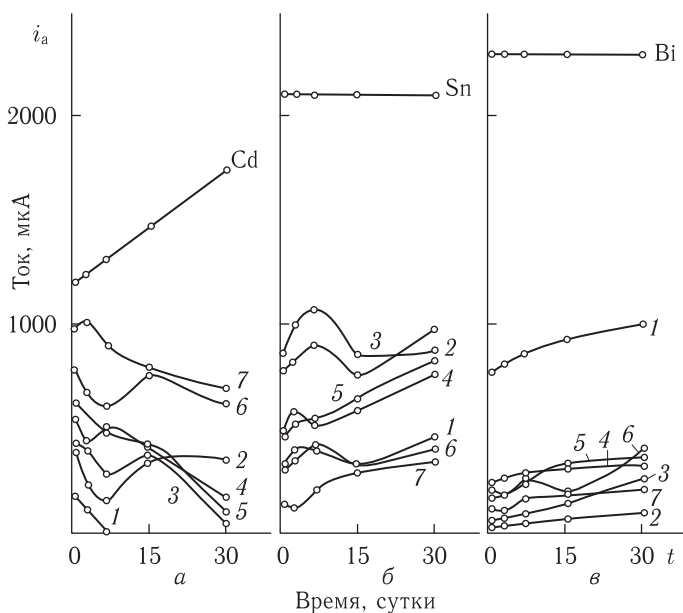


Рис. 7.28. Зависимость парциальных токов растворения кадмия (а), олова (б) и висмута (в) от времени выдержки сплава Cd–Sn–Bi в растворе 0,1 М HCl. Состав сплава в % масс.: 1 — Cd 15,5Sn 25,1Bi 59,4; 2 — Cd 32,6Sn 66,2Bi 1,5; 3 — Cd 34,5Sn 61,3Bi 4,2; 4 — Cd 45,0Sn 35,1Bi 19,9; 5 — Cd 51,0Sn 32,8Bi 16,1; 6 — Cd 62,9Sn 24,2Bi 14,0; 7 — Cd 78,5Sn 11,2Bi 8,4

кривая 1). Одновременно поверхность рассматриваемых образцов обогащается оловом и висмутом (рис. 7.28 б и в, кривая 1, табл. 7.10).

С увеличением времени коррозии свыше семи суток для сплавов с малым содержанием кадмия (до 40 % масс. Cd) происходит изменение механизма коррозионного процесса. Вследствие истощения поверхности сплава кристаллами кадмия в роли анодных участков начинают выступать кристаллы олова, о чем свидетельствует уменьшение его парциальных токов растворения (рис. 7.28, кривые 2–6), уменьшение его поверхностной концентрации (табл. 7.10) и постепенное облагораживание стационарного потенциала сплава. Растворение олова приводит к разрыхлению поверхности корродирующего сплава, и в дальнейшем процесс коррозии вновь определяется преимущественным растворением кристаллов кадмия. Этот же эффект (разрыхление поверхности) обуславливает коррозию сплавов, содержащих большие количества кадмия. Образцы термического сплава Cd–Sn–Bi с содержанием кадмия ~ 80 % масс. характеризуются равномерным растворением кадмия и, соответственно содержанию Sn и Bi, увеличением парциальных токов их растворения (рис. 7.28 а–в, кривая 7). Стационарные потенци-

алы тройного сплава Cd–Sn–Bi остаются постоянными и близкими по значениям потенциалам растворения кадмия.

Как и следовало ожидать, скорость коррозии трехкомпонентного сплава Cd–Sn–Bi в растворах NaOH и NaCl существенно уменьшается, что связано с образованием пассивных пленок на поверхности сплавов. Пассивные пленки смещают потенциалы растворения фаз в условиях ЛЭА в положительную область и их растворение происходит с перенапряжением, а стационарные потенциалы сплавов Cd–Sn–Bi в растворе NaCl соответствуют потенциалу электроотрицательного компонента.

Результаты вольтамперометрических исследований подтверждены также прямыми коррозионными испытаниями [318]. Установлено, что эвтектический и околоэвтектические сплавы Cd–Sn–Bi показывают относительный минимум скорости коррозии [119, 318]. Этот факт находится в согласии с диаграммой состав–ток трехкомпонентного сплава кадмий–олово–висмут (см. раздел 7.1).

### 7.3. Сравнительная оценка коррозионной стойкости сплавов

Морфологические ряды диаграмм состояния, диаграмм состав–ток и состав–скорость коррозии, представленные на рис. 7.1–7.3 охватывают практически все известные типы диаграмм состояния — от систем с полной взаимной нерастворимостью компонентов до неограниченных твердых растворов (рис. 7.1), от систем с неограниченной взаимной растворимостью до систем с образованием сингулярного соединения (рис. 7.2), от систем с сингулярным соединением до систем с полной взаимной нерастворимостью компонентов (рис. 7.3). Из рис. 7.1–7.3 очевидно, что кривые зависимости скорости коррозии ( $V_{\text{рм}}$ ) от состава, согласно предложенной схеме прогноза (разд. 7.1), должны соответствовать кривым зависимости суммарного анодного тока растворения сплава от состава на диаграммах состав–ток. Экспериментальное исследование скорости коррозии двухкомпонентных сплавов кадмий–олово, кадмий–висмут и олово–висмут (разд. 7.2) подтверждает сделанное предположение. Во всех трех случаях на кривых суммарного тока анодного растворения сплавов имеют место относительные максимумы, которые расположены вблизи точек эвтектики (рис. 7.17, 7.23 и 7.25). Для сплавов кадмий–висмут (рис. 7.23) наблюдается еще один дополнительный максимум отвечающий сплавам с большим содержанием висмута. Такие же максимумы наблюдаются на диаграммах состав–скорость коррозии (рис. 7.17, 7.23 и 7.25). Аналогичные результаты получены для других систем сплавов и агрессивных сред (рис. 7.29).

Так, эвтектической точке на диаграмме состав–ток системы Cd–Zn на фоне 1 М NaClO<sub>4</sub> соответствует минимальное значение суммарного

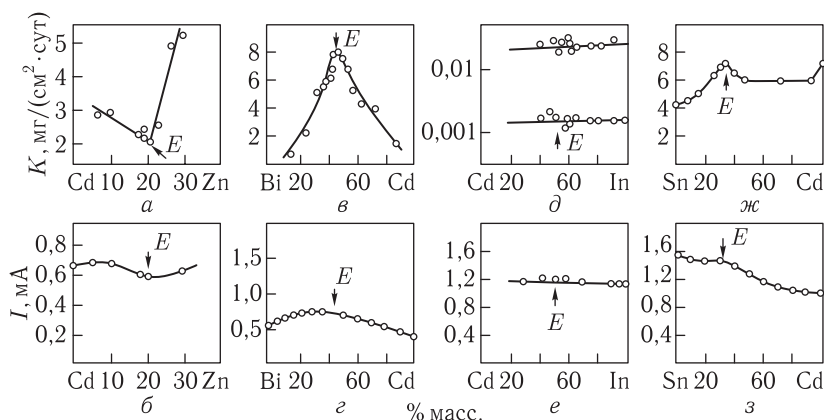


Рис. 7.29. Диаграммы состав—скорость коррозии и состав—ток сплавов Cd–Zn в 20 % CH<sub>3</sub>COOH, Bi–Cd в 2 М HCl, Cd–In в 4 М HCl, Sn–Cd в 1 М KCl

тока анодного растворения сплавов (рис. 7.29 б). Из рис. 7.29 а видно, что повышенной коррозионной стойкостью обладает сплав эвтектического состава системы Cd–Zn. Диаграмма состав—ток системы Cd–In на фоне 1 М NaClO<sub>4</sub> (рис. 7.29 е) показывает, что на зависимости предельного тока растворения сплава от состава эвтектическая точка себя не проявляет. Значения предельных токов растворения сплавов близки между собой, наблюдается их монотонное изменение от значения, соответствующего чистому индию, до значения, отвечающего чистому кадмию. Полученный результат согласуется с коррозионными исследованиями (рис. 7.29 д).

Все три ряда диаграмм, представленных на рис. 7.1–7.3, составляют своеобразный морфологический треугольник [21], т. е., комбинируя двойные диаграммы состав—ток, можно спрогнозировать и коррозионное поведение трехкомпонентной системы сплавов, что и сделано нами на примере эвтектической системы сплавов кадмий—олово—висмут. В соответствии с диаграммой состав—ток сплавов [5, 21] наименьший суммарный анодный ток соответствует сплаву состава 30,50Cd33,10Sn35,10Bi, близкому к эвтектическому составу. Следовательно, околоэвтектические сплавы системы Cd–Sn–Bi должны показывать наименьшее значение скорости коррозии, что и наблюдается в действительности (табл. 7.12).

Это обстоятельство позволило нам разработать экспрессный способ сравнительной оценки коррозионной устойчивости сплавов данной металлической системы [21, 318–320]. Способ основан на снятии анодных поляризационных кривых поверхности сплава в прижимной электролитической ячейке, в соответствующем электролите, и последующем построении зависимости состав—суммарный ток растворения сплава.

Таблица 7.12

Результаты коррозионных испытаний сплавов Cd–Sn–Bi в растворе 0,1 М HCl

Состав сплава в % масс. Me	Время испытаний, сут	Скорость коррозии $V_{\text{pm}} \cdot 10^5 \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$
1	2	3
5,46 Cd 5,54 Sn 87,20 Bi	3	8,98
24,90 Cd 67,25 Sn 7,74 Bi		6,40
25,40 Cd 20,00 Sn 54,60 Bi		5,87
<b>30,50 Cd 33,10 Sn 35,10 Bi</b>		<b>5,54</b>
40,70 Cd 33,30 Sn 25,10 Bi		5,70
59,00 Cd 21,70 Sn 17,60 Bi		6,16
78,50 Cd 11,22 Sn 8,44 Bi		6,70
5,46 Cd 5,54 Sn 87,20 Bi	7	5,91
24,90 Cd 67,25 Sn 7,74 Bi		5,90
25,40 Cd 20,00 Sn 54,60 Bi		4,60
<b>30,50 Cd 33,10 Sn 35,10 Bi</b>		<b>4,30</b>
40,70 Cd 33,30 Sn 25,10 Bi		5,49
59,00 Cd 21,70 Sn 17,60 Bi		4,84
78,50 Cd 11,22 Sn 8,44 Bi		5,70
5,46 Cd 5,54 Sn 87,20 Bi	15	6,15
24,90 Cd 67,25 Sn 7,74 Bi		5,00
25,40 Cd 20,00 Sn 54,60 Bi		4,18
<b>30,50 Cd 33,10 Sn 35,10 Bi</b>		<b>2,16</b>
40,70 Cd 33,30 Sn 25,10 Bi		4,79
59,00 Cd 21,70 Sn 17,60 Bi		4,60
78,50 Cd 11,22 Sn 8,44 Bi		5,00

Сплав, которому соответствует наибольшее значение суммарного анодного тока на поляризационной кривой, имеет наименьшую коррозионную стойкость в данной системе сплавов, как, например, сплав эвтектического состава в системе олово–висмут (рис. 7.25). Сплав, которому соответствует минимум на зависимости суммарного тока от состава, обладает наибольшей коррозионной стойкостью.

В отличие от традиционного метода исследования (по потере массы образца), длительность которого исчисляется сутками, предложенный способ позволяет получить информацию в считанные минуты. Не прибегая к длительным коррозионным испытаниям, по диаграмме состав–ток можно выбрать оптимальный состав сплава, соответствующий его максимальной коррозионной устойчивости.

## 7.4. Контроль поверхностного состава сплавов в процессе коррозии

Многообразие задач, которые могут быть разрешены с помощью электрохимических методов, определяет их широкое применение в коррозионных исследованиях [1, 5, 21, 28, 30, 301]. Это, в первую очередь, ускоренные коррозионные испытания с использованием поляризационных кривых; методы определения защитных свойств металлов и сплавов; исследование механизма растворения металлических фаз. Все эти вопросы непосредственно связаны с получением информации о поверхностном составе образца в процессе коррозии. В работе [321] показана возможность электрохимического определения поверхностной концентрации легирующих добавок в стали, которая подвергается воздействию агрессивной среды. Мерой содержания легирующего компонента служит количество электричества, расходуемого на его растворение с поверхности корродирующего образца стали, выполненного в виде дискового электрода. Кроме ВДЭ в электрохимическом анализе металлов и сплавов может использоваться ВДЭК [154] и УПЭЭ [322]. Однако наиболее перспективным электрохимическим методом анализа поверхностного состава сплава является, на наш взгляд, локальный электрохимический анализ [5]. Можно исследовать сплав в любой точке поверхности корродирующего сплава, практически не нарушая его исходного состояния.

Рассмотрим методику определения поверхностного состава сплавов методом ЛЭА на примере сплавов индий–кадмий [316]. Коррозионным испытаниям были подвергнуты промышленный сплав ПИНК-24 (индий–кадмиевый припой с содержанием кадмия  $24 \pm 1$  % масс.). В качестве коррозионных сред взяты растворы хлористоводородной и муравьиной кислот, едкого натрия и хлористого натрия. Испытания проводились по методике, описанной в работе [297]. В процессе коррозии проводили гравиметрические измерения образцов, определяли стационарный потенциал сплава и его поверхностный состав.

Для определения поверхностной концентрации металлов в сплаве снимали вольтамперные кривые анодного растворения образцов сравнения термических сплавов индий–кадмий с различным содержанием компонентов, измеряли величину парциального тока растворения металла (рис. 7.30 а, кривая 5). В интересующем диапазоне концентраций строили градуировочный график  $i_{\text{Me}} = f(C_{\text{Me}})$  (рис. 7.30 б). Для исследования поверхностного состава сплавов как системы в качестве градуировочного графика использовали диаграмму состав–ток.

При определении поверхностного состава исследуемого образца его извлекали из коррозионной среды, промывали дистиллированной водой, высушивали фильтровальной бумагой, устанавливали на поверх-

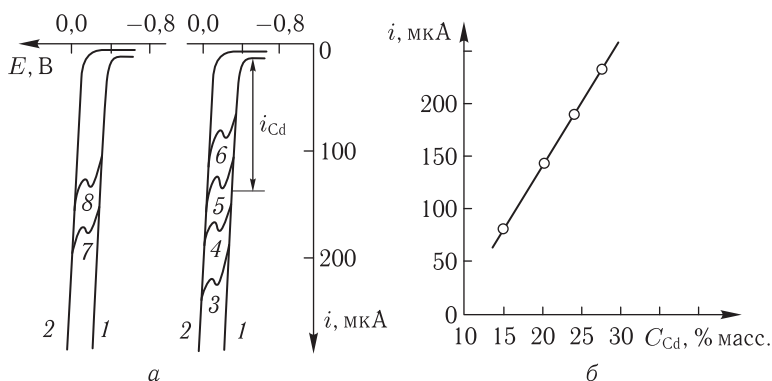


Рис. 7.30. Вольтамперные кривые (а) анодного растворения стандартных (3–6) и испытуемых (7, 8) образцов индий-кадмиевых сплавов в 1 М NaClO<sub>4</sub> и градуировочный график для определения поверхностной концентрации кадмия (б): 1 — Cd; 2 — In; 3 — In–Cd (27,8% Cd); 4 — In–Cd (23,6% Cd); 5 — In–Cd (20,0% Cd); 6 — In–Cd (14,7% Cd); 7 — ПИНК-24; 8 — ПИНК-24 после 3 ч в 0,1 М HCl

ность прижимную ячейку и снимали поляризационную кривую в соответствующем растворе фонового электролита (рис. 7.30 а, кривая 8). По величине парциального тока растворения металла с помощью градуировочного графика определяли поверхностный состав. Результаты эксперимента представлены в табл. 7.13 и 7.14, из которых следует, что

Таблица 7.13  
Коррозионные измерения сплава ПИНК-24

Коррозионная среда	Время испытаний, сут	Скорость коррозии, г/(м <sup>2</sup> · сут)	Проницаемость, мм/год	Состав поверхности, % масс. Cd
1,0 М NaCl	40	0,75	0,036	14,0
0,1 М NaOH	56	—	менее 0,001	16,4
0,1 М HCl	40	5,79	0,280	менее 10,0
0,1 М HCOOH	40	5,92	0,280	менее 10,0

в растворах кислот скорость коррозии велика и коррозионный процесс сопровождается обеднением поверхности сплава кадмием. В растворе хлористого натрия поверхностная концентрация кадмия также уменьшается с течением времени, но процесс этот более медленный и связан с образованием на поверхности сплава оксидной, гидроксидной и солевой пленок, которые могут экранировать включения кадмия

Таблица 7.14

Изменение поверхностного состава сплава ПИНК-24 в процессе коррозии в % масс. Cd

Время от начала опыта, ч	1	3	27	50
1,0 М NaCl	21,4	—	22,5	15,6
0,1 М NaOH	14,7	—	16,1	15,9
0,1 М HCl	23,6	19,8	14,1	менее 10,0
0,1 М HCOOH	24,1	21,3	12,9	менее 10,0

и замедлять коррозию сплава. Об этом свидетельствуют внешний вид образцов после коррозии и наличие соответствующего пика на кривой катодной поляризации (см. разд. 7.5).

Коррозия сплава ПИНК-24 в растворе едкого натрия также сопровождается образованием на его поверхности пассивирующих оксидных и гидроксидных пленок, чем и объясняется повышенная коррозионная стойкость сплава. Образование пленки подтверждается микроскопическими исследованиями и гравиметрическими измерениями, которые показывают увеличение массы образцов. В отличие от раствора хлорида натрия в щелочном растворе пассивная пленка образуется в течение первого часа от начала опыта и в дальнейшем не изменяет свои свойства. Это хорошо иллюстрируют данные, помещенные в табл. 7.13 и 7.14. Имеется также существенный разброс результатов, получаемых при определении поверхностного содержания металлов корродирующего образца.

## 7.5. Исследование пассивных пленок на поверхности металлов и сплавов

Пассивные пленки на поверхности металлов и сплавов могут образоваться в результате анодной поляризации, при коррозии в различных агрессивных средах и в результате длительного складского хранения изделий. Состав пассивных пленок весьма разнообразен — это окидные и гидроксидные слои, солевые и сульфидные отложения на поверхности. При разработке методик ЛЭА пассивных слоев необходимо учитывать предисторию процесса их образования.

Так, если пассивные слои образовались в результате анодной поляризации поверхности металла или сплава, лучшим способом анализа указанных слоев будет разработанный нами гибридный вариант циклической локальной вольтамперометрии и абразивной вольтамперометрии ЦЛВА + АВ (см. разд. 1.3) [19–21]. В качестве примера на рис. 7.31 и 7.32 представлены поляризационные кривые олова, свинца



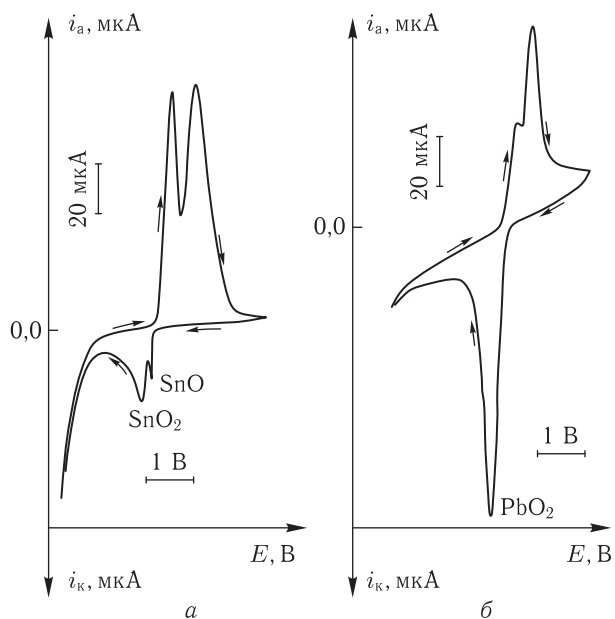


Рис. 7.31. Поляризационные кривые олова (а) и свинца (б) в 0,1 М NaOH

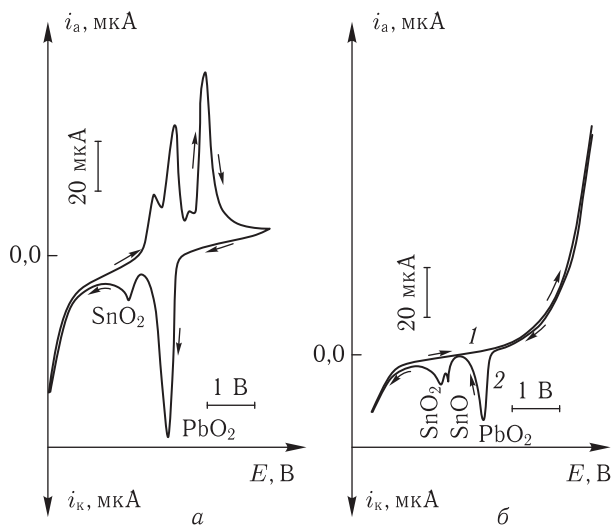
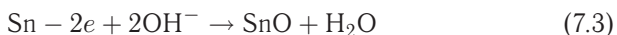


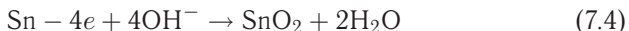
Рис. 7.32. Поляризационные кривые сплава олово–свинец (а), импрегнированного спектрально-чистого графита (1, б) и синтетических оксидов (2, б) олова и свинца в 0,1 М NaOH

(рис. 7.31), сплавов олово–свинец (рис. 7.32 а) и синтетических оксидов олова и свинца на поверхности эмпригнированного спектрально чистого графита (рис. 7.32 б) в растворе 0,1 М NaOH.

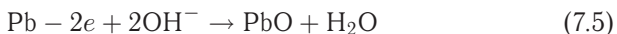
Как следует из циклических вольтамперных кривых (рис. 7.31), растворение олова и свинца в растворе 0,1 М NaOH протекает в две стадии, в соответствии с уравнениями



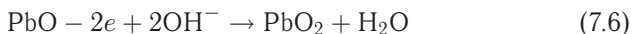
и



для олова,



и



для свинца. Следовательно, механизмы процесса анодного растворения олова и свинца отличаются друг от друга. В случае растворения олова на поверхности металла образуется два оксида, SnO и SnO<sub>2</sub>, которые проявляются в катодной части циклической кривой рис. 7.31 а. При растворении свинца образовавшийся в первой стадии оксид свинца PbO практически полностью переходит в оксид PbO<sub>2</sub>, поэтому в катодной части циклической кривой рис. 7.31 б имеет место один катодный максимум. Аналогично происходит процесс растворения сплавов олово–свинец (рис. 7.32 а). На циклической поляризационной кривой проявляются все анодные и катодные максимумы, которые имели место на поляризационных кривых чистых металлов. Фазовый состав оксидов установлен методом абразивной вольтамперометрии (рис. 7.32 б). Таким образом, пассивные слои на сплавах олово–свинец при их анодной поляризации в растворе NaOH состоят из трех типов оксидов — SnO, SnO<sub>2</sub> и PbO<sub>2</sub>. Этим же способом (ЦЛВА + АВ) исследованы пассивные слои на сплавах цинк–олово, образующиеся при их анодном растворении в 0,1 М NaOH. Установлено, что пассивные пленки состоят из смеси оксидов SnO, SnO<sub>2</sub> и ZnO (рис. 7.33).

Если пассивные слои образовались на поверхности металла или сплава в результате коррозии или в результате особенностей технологического процесса, а также складского хранения, оптимальным способом анализа указанных слоев будет локальная хронопотенциометрия (ЛХП) или гибридный способ (ЛХП + АХП) — см. разд. 1.3 [19, 20, 62, 230–232]. В качестве примера на рис. 7.34 а и б представлены хронопотенциограммы оксидных слоев, образовавшихся на поверхности медной фольги (рис. 7.34 а) и оловосодержащих покрытий (рис. 7.34 б) печатных плат [62, 230–232].

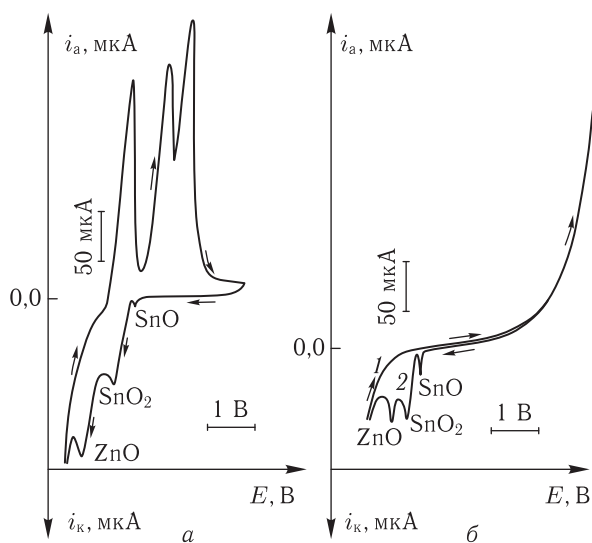


Рис. 7.33. Поляризационные кривые сплава цинк–олово (а), импрегнированного спектрально-чистого графита (1, б) и синтетических оксидов (2, б) цинка и олова

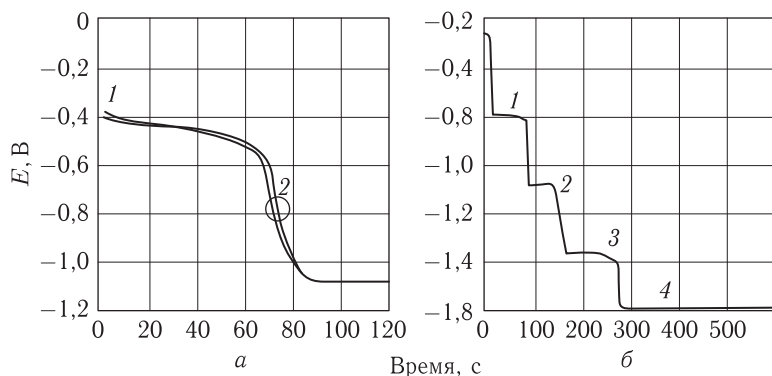


Рис. 7.34. Хронопотенциограммы оксидных слоев, образовавшихся на поверхности медной фольги (а) и оловосодержащих покрытий печатных плат; для а: 1 — восстановление  $\text{CuO}$ ; 2 — конец реакции; для б: 1 — окисленное ИМС; 2 —  $\text{SnO}$ ; 3 —  $\text{SnO}_2$ ; 4 — выделение водорода

Возможен также анализ сульфидных и солевых слоев на поверхности гальванических покрытий медью и серебром [230–232]. В табл. 7.15 представлены потенциалы восстановления некоторых соединений относительно хлорсеребряного электрода сравнения (х. с. э.).

Таблица 7.15

Потенциалы восстановления некоторых соединений, составляющих пассивные слои на поверхности меди и серебра (плотность тока  $j = 30 \text{ мкА/см}^2$ )

Соединение	Потенциал восстановления относительно х. с. э., В	Соединение	Потенциал восстановления относительно х. с. э., В
$\text{Cu}_2\text{O}$	-0,45	$\text{Ag}_2\text{O}$	+0,28
$\text{CuO}$	-0,55	$\text{AgCl}$	+0,12
$\text{Cu}_2\text{S}$	-0,85	$\text{Ag}_2\text{S}$	-0,62
Водород на меди	-1,05	$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	-0,92

## ПРИЛОЖЕНИЕ

В приложении, в виде таблиц, аккумулированы сведения, необходимые для выбора оптимальных условий локального электрохимического анализа различных материалов. Так, в табл. П.1 приводится достаточно широкий выбор приборов для ЛЭА одно- и многослойных покрытий, сплавов, композиционных и порошковых материалов. Приводятся тест-системы для идентификации драгоценных металлов и сплавов, ювелирных изделий.

В табл. П.2 приведены условия определения состава термических и гальванических сплавов методом локальной вольтамперометрии.

В табл. П.3 представлены необходимые данные для выбора состава электролита в условиях ЛЭА.

В табл. П.4 приводятся условия определения состава порошковых и композиционных материалов.

В табл. П.5 приложения приводятся составы электролитов для измерения толщины покрытий кулонометрическим методом.

В табл. П.6 размещены данные по локальной вольтамперометрии и хронопотенциометрии покрытий.

В табл. П.7 представлены условия ЛЭА промежуточных диффузионных слоев в многослойных металлических структурах.

Данные, представленные в табл. П.8 и П.9, могут быть использованы для отработки технологии нанесения покрытий и их складского хранения. Полученные кинетические данные, коэффициенты диффузии, энергия активации интересны и с научной точки зрения.

Таблица П.1  
Приборы для локального электрохимического анализа

Тип прибора	Вид контролируемых покрытий и материалов	Диапазон измерения*		Скорость измерения, мкм/с	Площадь, мм <sup>2</sup>
		толщины, мкм	состава, %		
ПИТ-1, ПИТ-2	Серебряные покрытия на любых немагнитных деталях	0-50 (10)	—	0,06	0,2-0,8
ПИТ-СЦ	Однослойные и многослойные металлические покрытия на любой основе	0-100 (5)	—	0,06	0,2-0,8
ПИТ-СД	Однослойные и многослойные металлические покрытия на любой основе. Сплавы, порошковые и композиционные материалы	0-100 (5)	2-98 (5-7)	0,06	0,2-0,8
КТ-02	Хромовые, никелевые, цинковые, кадмиевые, медные, серебряные покрытия на любых металлах и диэлектриках	0,2-100 (10)	—	0,3	8,0
АМЦ-053	Серебряные, никелевые, цинковые, медные, хромовые, кадмиевые, оловянные покрытия на любых металлах и диэлектриках	0,2-20 (4)	—	0,06-0,15	0,8-1,0
АМЦ-0538	Хромовые, никелевые, цинковые, кадмиевые, медные, серебряные покрытия на любых металлах и диэлектриках	0,35-10 (5) 0,35-50 (2 diap.)	—	0,3-0,5	10
АМЦ-1521	Серебряные, кадмиевые, хромовые, медные, никелевые, цинковые, оловянные, сплавами олово-висмут, олово-свинец, покрытия на любых металлах и диэлектриках	0,15-10 (5) 0,15-25 0,15-50 (3 diap.)	—	0,3-0,7	8,0

Таблица П.1 (продолжение)

Тип прибора	Вид контролируемых покрытий и материалов	Диапазон измерения *		Скорость измерения, мкм/с	Площадь, мм <sup>2</sup>
		толщины, мкм	состава, %		
АМЦ-1522 (модель АМЦ 2.769.020.01)	То же (на мелких изделиях)	0,5-50 (10)	—	0,1	10-60
АМЦ-1522 (модель АМЦ 2.769.020)	Хромовые, никелевые, цинковые, кадмиевые, медные, серебряные покрытия на любых металлах и диэлектриках	0,5-50 (4)	20-70 (9)	0,3-0,5	8,0
АМЦ-07730	Серебряные, кадмиевые, хромовые, медные, никелевые, цинковые, оловянные, сплавами олово-висмут, олово-свинец, покрытия на любых металлах и диэлектриках	0,15-50 (4)	—	0,3-0,7	8,0
ЭФА-3 (КПгИ, Куйбышев)	Покрyтия сплавами олово-свинец на печатных платах	0,2-50 (7)	10-70 (7)	0,06-0,15	0,2-0,8
ЭФА-5 (КПгИ, Куйбышев)	Все виды металлических покрытий, сплавы, порошковые и композиционные материалы	0,2-25 (5) 0,2-50 (2 диап.)	10-70 (7)	0,06-0,3	0,2-0,8
ЭФА-9 (СамГТУ, Самара)	Все виды металлических покрытий, сплавы, порошковые и композиционные материалы	0,2-50 (5)	10-90 (5)	0,06-0,3	0,2-0,8
ЭФА-11 (СамГТУ, Самара)	Все виды металлических покрытий, сплавы, порошковые и композиционные материалы	0,2-50 (5)	10-90 (5)	0,06-0,3	0,2-0,8

Таблица П.1 (продолжение)

Тип прибора	Вид контролируемых покрытий и материалов	Диапазон измерения *		Скорость измерения, мкм/с	Площадь, мм <sup>2</sup>
		толщины, мкм	состава, %		
Couloscope S8; Couloscope CMS (Хельмут Фишер ГмбХ + К <sup>о</sup> , Германия)	Все виды металлических покрытий	0,05–100 (5)	—	0,001–0,9	8,0
Thickness tester (CHUO SEISAKUSHO, LTD, Япония)	Хромовые, никелевые, медные, цинковые, кадмиевые, оловянные, серебряные покрытия на металлической подложке	0–50 (10)	—	0,3–0,5	8–10
BNF (LTD, Великобритания)	Все виды металлических покрытий	0–100 (5)	—	0,3–0,5	8–10
Coulomat-2000 (Косогр, США)	Все виды металлических покрытий	0,2–100 (3)	—	0,3–0,8	8–10
C-120 (Electro- Finish, Франция)	Все виды металлических покрытий	0,2–100 (3)	—	0,3–0,8	8–10
Demet (Y. YZFMTIP Synchro, СССР)	Все виды металлических покрытий	0,2–100 (3)	—	0,3–0,8	8–10



Таблица П.1 (окончание)

Тип прибора	Вид контролируемых покрытий и материалов	Диапазон измерения *		Скорость измерения, мкм/с	Площадь, мм <sup>2</sup>
		толщины, мкм	состава, %		
QC-100 Surface Scan (ECI Technology, США)	Все виды металлических покрытий, сплавы, оксидные и солевые пленки на поверхности печатных плат	0,05–100 (5)	10–90 (5)	0,001–0,9	0,1–1,0
Лимеда ДЕМ (Литва–Чехия)	Все виды металлических покрытий	0,2–100 (3)	—	0,3–0,8	8–10
Galvanotest 3000 (Electro-Physik GmbH, Германия)	Все виды металлических покрытий	0,05–100 (3)	—	0,001–0,9	8,0
ДеМон; Special Detector (Видис; ТЕХНОКОМ АС, Москва)	Драгоценные металлы и сплавы, ювелирные изделия, цветные и черные металлы и сплавы	Тест-контроль (идентификация)			

\* Цифры в скобках — относительная погрешность измерения в %.

Таблица П.2  
Условия определения состава термических и гальванических сплавов методом локальной вольтамперометрии [5–8]

Сплав	Интервал содержаний, % масс.	Измеряемый параметр	Состав электролита	Диапазон поляризации, В (н. в. э.)	Чувствитель- ность по току ( $\alpha \cdot 10^6$ ), А/мм
Cd–Bi	2–98 (Bi)	$i_{Cd}, i_{Bi}$	1 М NaClO <sub>4</sub>	–1,0–+4,0	10
Cd–Sn	2–98 (Sn)	$i_{Cd}, i_{Sn}$	1 М NaClO <sub>4</sub>	–1,0–+4,0	10
Cd–Pb	2–98 (Pb)	$i_{Cd}, i_{Pb}$	1 М NaClO <sub>4</sub>	–1,0–+4,0	10
Cd–Zn	2–98 (Zn)	$i_{Cd}, i_{Zn}$	1 М NaClO <sub>4</sub>	–2,0–+2,0	6
Cd–In	2–95 (In) 2–95 (In)	$i_{Cd}, i_{\alpha}$ $i_{Cd}$	1 М NaClO <sub>4</sub> 10 % KJ	–1,0–+3,0 –1,0–+1,0	6 3
Cd–Sn–Bi	2–98 (Cd, Sn, Bi)	$i_{Cd}, i_{Sn}, i_{Bi}$ (ЛЭА + ИВ)	4 % NaCl + HCl до pH = 1,46	–1,0–+4,0 ( $E_s = -1,0$ )	5 (1)
Sn–Pb	2–98 (Pb) 2–70 (Sn) 2–98 (Sn)	$i_{Pb}$ $I_{cпл}$ $i_{Sn}$	0,45 М NaOH 1 М NaCl 1 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	–1,0–0,0 –1,0–+1,0 –1,0–+2,0	1 3 2
Sn–Bi	2–98 (Bi) 0–2 (Bi)	$i_{Sn}, i_{Bi}$ $i_{Sn}, i_{Bi}$ (ЛЭА + ИВ)	1 М NaClO <sub>4</sub> 1 М HCl	–0,5–+4,0 –0,5–+4,0 ( $E_s = -1,0$ )	10 1
Sn–Cu	0–39,11 (Cu) 39,11–61,63 (Cu) 61,63–100 (Cu)	$i_{Sn}, i_{\eta}$ $i_{\eta}, i_{\epsilon}$ $i_{\epsilon}, i_{Cu}$	1 М NaClO <sub>4</sub> 1 М NaClO <sub>4</sub> 1 М NaClO <sub>4</sub>	–1,0–+4,0 –1,0–+4,0 0,0–+4,0	10 10 10

Таблица П.2 (окончание)

Сплав	Интервал содержаний, % масс.	Измеряемый параметр	Состав электролита	Диапазон поляризации, В (н. в. э.)	Чувствитель- ность по току ( $a \cdot 10^6$ ), А/мм
Sn-In	0-100 (In)	$i_{\text{Sn}}, i_{\text{In}}$ (ЛЭА + ИВ)	1 М NaClO <sub>4</sub>	-0,5-+4,0 ( $E_s = -1,0$ )	10 (1)
Sn-Zn	2-98 (Zn)	$i_{\alpha}, i_{\text{Zn}}$	1 М NaClO <sub>4</sub>	-1,0-+4,0	10
Pb-Sb	2-98 (Pb)	$i_{\text{Pb}}, i_{\text{Sb}}$	1 М NaClO <sub>4</sub>	-0,5-+4,0	10
In-Pb	0-20 (Pb) 21,5-41,24 (Pb) 41,24-52,00 (Pb) 52,00-100 (Pb)	$I_{(\text{In})}$	Нас. KCl	-0,8-+1,0	3
		$I_{\alpha}$	Нас. KCl	-0,8-+1,0	3
		$i_{\alpha}, i_{(\text{Pb})}$	Нас. KCl	-0,8-+1,0	1
		$I_{(\text{Pb})}$	Нас. KCl	-0,8-+1,0	1
In-Sb	0-51,48 (Sb) 51,48-100 (Sb)	$i_{\text{In}}, i_{\text{InSb}}$ $i_{\text{InSb}}, i_{\text{Sb}}$	1 М NaClO <sub>4</sub> 1 М NaClO <sub>4</sub>	-1,0-+4,0 -0,5-+4,0	6 10
		$I_{\text{спл}}$ $i_{\text{Ni}}$	1 М KCl 1 М KCl	-0,4-+2,0 -0,4-+2,0	6 6
Ag-Au	75-100 (Au)	$I_{\text{спл}}$	Нас. NH <sub>4</sub> Cl	+0,4-+3,0	3
Ag-Cu	2-98 (Cu)	$i_{\text{Ag}}$	2 М NH <sub>4</sub> F	0,0-+4,0	10
Ag-Pb	2-98 (Pb)	$i_{\text{Ag}}, i_{\text{Pb}}$	1 М NaClO <sub>4</sub>	-0,5-+4,0	10

Таблица П.3

Некоторые характеристики анодного растворения ряда металлов в условиях ЛВА [99]

Электро- лит	Потенциалы начала растворения, В					Максимальный ток, мкА				
	In	Pb	Sn	Bi	Sb	In	Pb	Sn	Bi	Sb
1 М NaClO <sub>4</sub>	-0,20	-0,12	-0,13	+0,40	+0,95	883	1329	1304	1341	3960
1 М KCl	-0,25	-0,23	-0,25	—	—	726	33	950	—	—
Нас. KCl	-0,32	-0,48	-0,36	-0,12	+0,12	832	22	1325	329	118
0,5 М K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,35	-0,35		—	—	400	30	—	—	—
1 М K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,35	-0,35	-0,28	—	—	400	30	622	—	—
4 М NH <sub>4</sub> Cl	—	-0,68	—	-0,15	+0,70	—	107	—	369	300
4 М KJ	—	-0,68	-0,24	—	0,00	—	160	156	—	600
1 М NaSCN	—	—	-0,20	+0,34	—	—	—	312	318	—
5 М NaSCN	-0,50	—	-0,29	—	—	303	—	100	—	—
0,5 М NaNO <sub>3</sub>	+0,90	-0,21	+0,20	+0,28	+0,60	937	687	674	178	289
3 М NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + + 5 % NH <sub>4</sub> OH	—	—	—	+0,28	+0,92	—	—	—	407	477
1 М CH <sub>3</sub> COONa	0,00	-0,68	—	-0,04	—	213	—	—	103	—
0,5 М KClO <sub>3</sub>	-0,20	-0,20	—	—	—	713	1383	—	—	—
1 М KBr	—	-0,15	-0,28	—	—	—	215	63	—	—
0,9 М NaF	-0,36	-0,28	—	—	—	359	89	—	—	—
1 М KOH	-1,00	—	-0,85	—	—	81	—	13	—	—
Электро- лит	Потенциалы начала растворения, В				Максимальный ток, мкА					
	Cu	Ni	Zn	Cd	Cu	Ni	Zn	Cd		
1 М NaClO <sub>4</sub>	+0,34	—	-0,76	-0,40	947	—	808	786		
1 М KCl	+0,03	+0,33	—	—	85	777	—	—		
3 М KCl	+0,03	+0,33	—	—	241	773	—	—		
1 М K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+0,28	—	—	—	403	—	—	—		
0,5 М NaNO <sub>3</sub>	—	—	—	-0,35	—	—	—	370		

Таблица П.4  
Условия определения состава порошковых и композиционных материалов методом ЛВА [5–8]

Композиция	Интервал содержаний, % масс.	Измеряемый параметр	Электролит	Диапазон поляри- зации, В	Чувстви- тельность ( $a \cdot 10^6$ ), А/мм
Cu–Cr	2–98 (Cr)	$i_{Cu}$ , $i_{Cr}$	1 М NaClO <sub>4</sub>	0,0–+4,0	10
Zn–Cr	2–98 (Cr)	$i_{Zn}$ , $i_{Cr}$	1 М NaClO <sub>4</sub>	–2,0–+4,0	10
Zn–Cu	2–98 (Cu)	$i_{Zn}$ , $i_{Cu}$	1 М NaClO <sub>4</sub>	–2,0–+2,5	6
Ag–Pb	2–98 (Pb)	$i_{Ag}$ , $i_{Pb}$	1 М NaClO <sub>4</sub>	–1,0–+3,0	6
Ag–Cu	2–98 (Cu)	$i_{Ag}$ , $i_{Cu}$	1 М NaClO <sub>4</sub>	0,0–+3,0	6
Ag–Zn	2–98 (Zn)	$i_{Ag}$ , $i_{Zn}$	1 М NaClO <sub>4</sub>	–2,0–+3,0	6
Ag–Cd	2–98 (Cd)	$i_{Ag}$ , $i_{Cd}$	1 М NaClO <sub>4</sub>	–1,0–+3,0	6
Cd–Zn	2–98 (Zn)	$i_{Cd}$ , $i_{Zn}$	1 М NaClO <sub>4</sub>	–2,0–+2,0	6
Cu–Ni	2–98 (Ni)	$i_{Cu}$ , $i_{Ni}$	1 М NaCl	–2,0–+2,0	3
Pb–PbO <sub>2</sub>	2–25 (PbO <sub>2</sub> )	$i_{Pb}$ $i_{PbO_2}$	1 М NaClO <sub>4</sub> 0,45 М NaOH	–0,5–+4,0 –0,4––1,0	6 1
КЭП * (Ni–MoS <sub>2</sub> )	2–40 (MoS <sub>2</sub> )	$i_{Ni}$ $i_{H_2}$ $i_{MoS_2}$	1 М NaCl 1 М (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	–2,0–+2,0 0,0–+2,0	3 0,5
КЭП (Ni–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2–10 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	$Q_{кэп}$	4 М NH <sub>4</sub> Cl + 1 М NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	–0,5–+1,5	6
КЭП (Ni–P–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2–10 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	$Q_{кэп}$	4 М NH <sub>4</sub> Cl + 1 М NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0,0–+2,0	6
КЭП (Cd–SiO <sub>2</sub> )	2–10 (SiO <sub>2</sub> )	$Q_{кэп}$	1 М NaClO <sub>4</sub>	–0,8–+1,0	3

\* КЭП — композиционные электрохимические покрытия.

Таблица П.5  
Составы электролитов для измерения толщины покрытий кулонометрическим методом [5]

Покрытие	Основа	Электролит	Состав электролита, г/л	Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>
Однослойные покрытия				
Al	Цветные металлы, сплавы, полупроводники	$\text{NH}_4\text{NO}_3$ $\text{NH}_4\text{Cl}$ $\text{KOOC}(\text{CHON})\text{COONa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	320–600 40–60 40–100 160–260 мл/л	30–200
Zn	Сталь, цветные металлы, алюминий, пластмасса	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ $\text{NaCl}$	200–250 90–110	210,6 210,6
Cd	То же	KJ	90–110	148,6
Cu	Сталь, алюминий, пластмасса	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	350–400	—
	То же	$\text{NH}_4\text{NO}_3$ $\text{NH}_4\text{Cl}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$	50 20 100 20 мл/л	—
Ni	Сплавы цинка	KJ NaOH	900–1000 7–8	270,5
	Сталь, цветные металлы, алюминий, пластмасса	$\text{NH}_4\text{NO}_3$ $\text{NH}_4\text{SCN}$	350–400 40–50	282,7

Таблица П.5 (продолжение)

Покрытие	Основа	Электролит	Состав электролита, г/л	Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>
Ni	Сталь, цветные металлы, алюминий, пластмасса	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ NaCl $\text{H}_3\text{BO}_3$ HCl	300 50 25 до pH = 3,0	—
	То же	$\text{H}_2\text{SO}_4$ HCl $\text{HOCH}_2\text{COOH}$	125 мл/л 25 мл/л 20 мл/л	—
	Сталь, медь, медные и никелевые сплавы	NaCl KSCN $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	65–70 100–120 200–800	—
Cr	Сталь, никель, цветные металлы, пластмасса	$\text{H}_2\text{SO}_4$	110–130	—
	То же	KF KOH	100–250 1,5–2,0	100–300
	Медь, медные сплавы	HCl	85–100	793,3
Ag	Сталь, никель, цветные металлы, алюминий	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	700–800	—
	То же	KF KOH	100–250 1,5–2,0	25–60

Таблица П.5 (продолжение)

Покрытие	Основа	Электролит	Состав электролита, г/л	Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>
Ag	Медь, медные сплавы	KSCN	190–200	938
	Сталь, цветные металлы, цветные сплавы	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> Cl Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH	50 20 100 20 мл/л	—
Sn	Сталь, медь, медные сплавы	HCl	85–100	118,5
	То же	HF	200 мл/л	—
Sn–Pb	Медь, медные сплавы	HF	200 мл/л	—
	Сталь, медь, медные сплавы	HBF <sub>4</sub>	15–20	—
Au, Au–Co, Au–Ni	Медь, медные сплавы	MgCl <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	200 100	—
	Медь, медные сплавы	NH <sub>4</sub> Cl KCN	100 30	—



Таблица П.5 (окончание)

Покрытие	Основа	Электролит	Состав электролита, г/л	Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>
Многослойные покрытия				
Хром декоративный	Сталь, никель, медь	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	64 мл/л	—
Хром матовый	То же	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100 мл/л	—
Никель пористый	Сталь, хром, медь	NaCl Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O HCl	30 0,2 до pH = 3,0	—
Никель блестящий	Сталь, хром, медь	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	770–860	—
	То же	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> NH <sub>4</sub> Cl CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COOH	200,0 40,0 181,0 10,0 3,3	—
Никель полублестящий	Сталь, хром, медь	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> CSNH <sub>2</sub>	770–860 8%-й раствор в соотношении от 1 : 15 до 5 : 1	—
Никель матовый	Сталь, хром, медь	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> SCN	400 40	—
Медь	Сталь, хром, никель	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> HNO <sub>3</sub>	600 до pH = 1	—

Условия определения толщины покрытий методом ЛЭА [5]

Таблица П.6

Покрытие	Основа	Способ ЛЭА	АС	Состав электролита	Интервал поляризации; поляризующее напряжение, В (н. в. э.)	Чувствительность по току ( $a \cdot 10^6$ ), А/мм, или потенциалу ( $b \cdot 10^2$ ), В/мм
Cu	Сталь, цветные металлы	ЛВА	$I, Q$	1 М NaClO <sub>4</sub>	0,0--+2,5	6
	То же	ЛХП	$Q, \tau$	5 М NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	+2,0	4
	ВТ9, пластмасса	ЛХП	$Q, \tau$	1 М NaClO <sub>4</sub>	+1,0	4
Ag	Медь, латунь	ЛХП	$Q, \tau$	2 М NH <sub>4</sub> F	+2,0	4
Au	Медь, латунь	ЛВА	$I, Q$	6,5 М HCl	+0,5--+2,5	3
Zn	Сталь, цветные металлы	ЛВА	$Q$	1 М NaCl или 1 М KCl или 1 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-2,0-0,0	6
Cd	Сталь, цветные металлы	ЛВА	$Q$	1 М NaClO <sub>4</sub> или 0,6 М KJ	-0,8--+1,0	3
Sn	Сталь, цветные металлы	ЛВА	$Q$	1 М NaClO <sub>4</sub>	-0,5--+3,0	6
	То же	ЛХП	$Q, \tau$	3 М HCl	+1,0	4
Cr	Сталь, цветные металлы	ЛВА	$Q$	1 М NaClO <sub>3</sub> или 1 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+0,5--+4,0	10
	То же	ЛВА	$Q$	1 М KCl	+0,5--+3,0	6
Mn	Сталь, цветные металлы	ЛВА	$I$	1 М NaClO <sub>4</sub>	-2,0--+2,0	6
Re	Медь, никель	ЛВА	$I$	1 М K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0--+2,0	3

Таблица П.6 (продолжение)

Покрытие	Основа	Способ ЛЭА	АС	Состав электролита	Интервал поляризации; поляризующее напряжение, В (н. в.э.)	Чувствительность по току ( $a \cdot 10^6$ ), А/мм, или потенциалу ( $b \cdot 10^2$ ), В/мм
Ni	Сталь, цветные металлы	ЛВА	I	1 М FeCl <sub>3</sub> + 1 М KCl	0,0–+3,0	6
	Пластмасса	ЛХП	Q, τ	5 М NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + 0,6 М NH <sub>4</sub> SCN	+2,0	4
Cu–Sn	Медь, латунь	ЛВА	Q	1 М NaClO <sub>4</sub>	+1,0–+4,0	10
	То же	ЛХП	Q, τ	2 М NH <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>	+2,0	4
Cu–Au	Медь, латунь	ЛВА	I	Насыщенный раствор NH <sub>4</sub> Cl	+0,5–+3,0	3
Cu–Zn	Сталь	ЛХП	Q, τ	1 М NaClO <sub>4</sub>	+1,0	4
	Медь	ЛХП	Q, τ	10% KCl	+1,0	4
Au–Co	Медь, латунь	ЛВА	I	Насыщенный раствор KCl	0,0–+2,5	3
Au–Ni	То же	ЛВА	I	То же	0,0–+2,5	3
Au–Ag	То же	ЛВА	I	HCl ( $\gamma = 1,19 \text{ г/см}^3$ ) + насыщенный раствор NH <sub>4</sub> Cl (1 : 2)	0,4–+3,0	6
Cd–Sn	Медь, сталь	ЛВА	I	1 М NaClO <sub>4</sub>	–0,5–+3,0	10
Cd–Zn	То же	ЛВА	I	То же	–2,0–+2,0	10

Таблица П.6 (окончание)

Покрытие	Основа	Способ ЛЭА	АС	Состав электролита	Интервал поляризации; поляризующее напряжение, В (н. в. э.)	Чувствительность по току ( $a \cdot 10^6$ ), А/мм, или потенциалу ( $b \cdot 10^2$ ), В/мм
Cd-Bi	Медь, сталь	ЛВА	I	То же	-0,5--+3,0	10
	То же	ЛВА	I	То же	-0,5--+3,0	10
Cd-Pb	То же	ЛВА	I	1 М NaClO <sub>4</sub> или 1 М KJ	-0,5--+2,0	6
Sn-Pb	Медь, латунь, сталь	ЛВА	I, Q	1 М NaClO <sub>4</sub>	-0,5--+3,0	6
	Медь, сталь	ЛХП	Q, τ	0,2 М HBF <sub>4</sub>	+1,0	4
Sn-Bi	Медь, латунь, сталь	ЛХП	Q, τ	1 М NaClO <sub>4</sub>	+1,0	4
Sb-Pb	Медь, латунь, сталь	ЛВА	I, Q	То же	-0,5--+3,0	10
Re-Ni	Медь, никель	ЛВА	I	То же	0,0--+2,5	6
Re-Cr	Медь, никель	ЛВА	I	1 М K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0--+2,5	3
Cr/Ni/Cu	Сталь	ЛХП	Q, τ	(Cu) 7,5 М NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + HNO <sub>3</sub> (до pH = 1) (Ni) 5 М NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + 0,6 М NH <sub>4</sub> SCN (Cr) 1,2 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+1,0 +2,0 +2,0	4 4 4
Mn/Ni/Cr	Сталь	ЛВА	I, Q	1 М NaClO <sub>4</sub> + 1 М KCl	-2,0--+3,0	10
Cd/Sn-Pb	Сталь	ЛВА	I, Q	1 М NaClO <sub>4</sub>	-0,5--+3,0	10
КЭП Ni-MoS <sub>2</sub>	Сталь	ЛВА	Q	4 М NH <sub>4</sub> Cl + 1 М NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-0,5--+1,5	6

Таблица П.7

Условия ЛЭА диффузионных слоев в многослойных металлических структурах [7]

Фазовый состав	Состав электролита	Плотность тока $j \cdot 10^3 \text{ (A/cm}^2\text{)}$	Фазовый состав	Состав электролита	Плотность тока $j \cdot 10^3 \text{ (A/cm}^2\text{)}$
Al Al <sub>3</sub> Ni Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> AlNi Ni	1 % NiF <sub>2</sub> + 0,1 % KF·HF	4,00 3,51 2,60 2,05 1,27	Ni NiMo Mo	7,5 % KOH + 1 % лимонной кислоты	0,633 0,593 0,565
			Ni TiNi <sub>3</sub> TiNi Ti <sub>2</sub> Ni Ti	1 % NiF <sub>2</sub> + 0,1 % KF·HF	0,250 0,237 0,210 0,168 0,125
Al Al <sub>7</sub> Cr Cr	5 % K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] + 2 % KOH	7,0 4,2 3,3	Sn Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> Cu <sub>3</sub> Sn Cu	2 M NH <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>	0,500 0,500 0,500 —
Al CuAl <sub>2</sub> CuAl Cu	8 % KOH	0,177 0,115 0,082 0,065	Zn ε(Zn-Cu) γ(Zn-Cu) α(Zn-Cu) Cu	100 г/л NaCl	0,500 0,500 0,500 0,500 —
Cu Ti <sub>2</sub> Cu <sub>7</sub> TiCu Ti <sub>2</sub> Cu Ti	24 % NH <sub>4</sub> F + 0,8 % CuSO <sub>4</sub>	0,63 0,56 0,50 0,36 0,20			

Таблица П.8  
Параметры процесса реактивной диффузии в гальванических сплавах олова, осажденных на медную подложку

Тип покрытия	Т, °С	$\frac{\Delta h_{\text{пок.}}}{\sqrt{t}} \cdot 10^6$	$\frac{h_{\text{имс}}}{\sqrt{t}} \cdot 10^6$	$\frac{h_{\eta}}{\sqrt{t}} \cdot 10^6$	$\frac{h_{\varepsilon}}{\sqrt{t}} \cdot 10^6$	$\frac{h_{\eta}}{h_{\varepsilon}}$	Кoeffициент диффузии, $D \cdot 10^{14}, \text{см}^2/\text{с}$				Дж/моль		
							$\eta$	$\varepsilon$	$\eta$	$\varepsilon$	$\eta$	$\varepsilon$	$\eta$
Sn	70	-0,068	0,097	0,068	0,029	2,25	5,63	0,72	36421	61842	34406	61979	
	130	-0,252	0,345	0,190	0,156	1,21	40,23	20,21					
	170	-0,480	0,622	0,287	0,335	0,86	85,25	91,05					
Sn-Co	70	-0,067	0,089	0,058	0,031	1,80	4,00	0,85	40748	60531	38735	60036	
	130	-0,238	0,326	0,175	0,151	1,26	38,19	17,76					
	170	-0,487	0,637	0,297	0,340	0,84	85,29	96,40					
ПОС-60	70	-0,061	0,083	0,049	0,034	1,43	11,81	5,31	44429	53448	41521	50273	
	130	-0,218	0,292	0,160	0,131	1,22	128,61	70,61					
	170	-0,510	0,564	0,282	0,282	1,00	397,30	283,78					
ПОС-40	70	-0,078	0,092	0,053	0,039	1,38	14,29	7,09	41364	44494	39808	42159	
	130	-0,218	0,263	0,146	0,117	1,25	106,29	59,52					
	170	-0,357	0,501	0,272	0,228	1,19	349,09	199,08					

Таблица П.9

Изменение поверхностного состава сплава ПОС-60 по меди с подслоем никеля

Время $t$ , сут	$h_{\text{ПОС}}$ , мкм	$h_{\text{Ni}}$ , мкм	Содержание олова, % масс.			Время $t$ , сут	$h_{\text{ПОС}}$ , мкм	$h_{\text{Ni}}$ , мкм	Содержание олова, % масс.		
			70 °C	130 °C	170 °C				70 °C	130 °C	170 °C
0	2	0,5	58	60	58	0	12	2	60	60	60
1			58	45	22	1			60	60	60
4			50	37	12	4			60	60	54
9			46	25	4	9			60	59	36
10			44	13	4	10			60	60	23
0	12	1	60	60	60	0	2	4	60	60	60
1			60	60	60	1			60	60	60
4			60	55	52	4			60	60	56
9			60	38	25	9			60	60	16
10			60	30	15	10			60	60	7
0	5	2	60	60	60	0	20	8	60	60	60
1			60	60	60	1			60	60	60
4			61	60	45	4			60	60	60
9			60	56	18	9			60	60	58
10			60	52	12	10			60	60	30

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю. Вращающийся дисковый электрод. — М.: Наука, 1972. — 344 с.
2. Брайнина Х. З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. — М.: Химия, 1972. — 284 с.
3. Брайнина Х. З., Нейман Е. Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. — М.: Химия, 1982. — 312 с.
4. Сонгина О. А. Электрохимические методы анализа материалов. — М.: Металлургия, 1972. С. 51–70.
5. Брайнина Х. З., Нейман Е. Я., Слепушкин В. В. Инверсионные электроаналитические методы. — М.: Химия, 1988. — 239 с.
6. Слепушкин В. В. Электрохимический анализ с прижимными ячейками // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42, № 4. С. 606–616.
7. Слепушкин В. В., Стифатов Б. М., Нейман Е. Я. Локальный электрохимический анализ // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49, № 9. С. 911–919.
8. Слепушкин В. В., Рублинецкая Ю. В., Стифатов Б. М. Локальный электрохимический анализ поверхности // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60, № 2. С. 120–123.
9. Scholz F., Nutschke L., Henrion G. Identification of solid materials with a new electrochemical technique — the abrasive stripping analysis // Fresenius Z. Anal. Chem. 1989. Bd. 334, № 1. S. 56–58.
10. Scholz F., Nutschke L., Henrion G. A new procedure for fast electrochemical analysis of solid materials // Naturwissenschaften. 1989. Bd. 76, № 2. S. 71–72.
11. Ерусалимчик И. Г., Карпов Ю. А., Муравьева И. В., Потанчук Е. А. Исследование возможностей применения электрохимического детектора для идентификации состава цветных, черных металлов и сплавов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72, № 7. С. 8–12.
12. Липкин М. С., Онышко Д. А., Липкина Т. В., Резникова Т. А., Пожидаева С. А., Шишка В. Г. Оптимизация режимов локального электрохимического анализа сплавов системы медь–олово–сурьма // Контроль. Диагностика. 2004. Т. 8, № 6. С. 32–38.
13. Рублинецкая Ю. В., Слепушкин В. В., Суськина Е. Л., Мощенская Е. Ю. Исследование кристаллической структуры и фазового состава сплавов методом локального электрохимического анализа // Журнал функциональных материалов. 2007. Т. 1, № 5. С. 185–187.
14. Слепушкин В. В., Стифатов Б. М., Рублинецкая Ю. В. Перспективы использования локального электрохимического анализа в контроле качества



- наноструктурных функциональных покрытий // Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов: Сб. науч. тр. / ННЦ «ХФТИ» и ИПЦ «Контраст». — Харьков. 2007. Т. 2. С. 43–45.
15. А. С. 1684651. СССР, МКИ G01N 27/48. Способ определения качества покрытий и устройство для его осуществления / В. В. Слепушкин, Б. М. Стифатов, В. И. Рунтов, Е. Н. Черкасов (СССР). - № 4679925/25; заявл. 18.04.89; опубл. 15.10.91. Бюл. № 38. — 4 с.
  16. Слепушкин В. В., Стифатов Б. М., Расцепкина Н. А. Гибридный способ электрохимического анализа сплавов индий–олово // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1994. Т. 37, № 1. С. 32–37.
  17. Слепушкин В. В., Стифатов Б. М. Гибридный способ локального электрохимического анализа покрытий и тонкопленочных структур // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51, № 5. С. 553–556.
  18. Рублинецкая Ю. В., Слепушкин В. В., Муковнина Г. С., Гаркушин И. К. Гибридный способ локального электрохимического анализа в исследовании коррозионных свойств сплавов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42, № 6. С. 149–151.
  19. Слепушкин В. В., Рублинецкая Ю. В., Суськина Е. Л. Локальный электрохимический анализ в исследовании поверхности корродирующих металлов и сплавов // ЭМА-2004: Тез. докл. VI Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа. — Уфа, 2004. С. 167.
  20. Слепушкин В. В., Рублинецкая Ю. В. Исследование и анализ оксидных слоев на металлических поверхностях методом локального электрохимического анализа // Электроаналитика-2005: Тез. докл. Всероссийской научной конференции с международным участием. — Екатеринбург, 2005. С. 125.
  21. Рублинецкая Ю. В. Метод локального электрохимического анализа в исследовании анодных и коррозионных свойств металлов и сплавов // Известия Самарского научного центра РАН. Спец. выпуск «Химия и хим. технология». 2004. С. 40–48.
  22. Капитонов А. А. Разработка и исследование электрохимических методов и средств измерения толщины металлических покрытий: Дис. ... канд. техн. наук. — Ленинград, 1979. — 209 с.
  23. Капитонов А. А. К вопросу о погрешностях измерения толщин пленок металла электрохимическими методами // Измерительные элементы (датчики) информационно-измерительных систем, автоматизированных систем управления технологическими процессами и систем автоматизации: Сб. науч. тр. — Саратов: Изд-во СГУ, 1979. С. 119–123.
  24. Капитонов А. А. Методы исключения дополнительных погрешностей при измерении толщины покрытий электрохимическим способом // Контроль толщины покрытий и его метрологическое обеспечение: Сб. науч. тр. — Рига: Зинатне, 1979. С. 193–194.
  25. Капитонов А. А., Слепушкин В. В. Влияние геометрических параметров прижимной ячейки на результаты определения толщины металлических покрытий // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29, № 2. С. 61–65.

26. Слепушкин В. В., Капитонов А. А., Мармусевич Н. А. Влияние геометрических параметров прижимной ячейки на определение состава сплавов и металлических покрытий // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40, № 5. С. 855–859.
27. А. С. 890223. СССР, МКИ G01N 27/48. Электролитическая ячейка-датчик для измерения толщины металлических покрытий / Т. Б. Заводчикова, Н. Н. Кузьмина, М. Г. Ярцев, Е. Н. Хвацков (СССР). - № 2899551/18; заявл. 07.04.80; опубл. 15.12.81. Бюл. № 46. — 2 с.
28. Томашов Н. Д., Чернова Г. П., Радецкая Г. К., Наседкина Е. А., Осокина М. Т., Ермолина О. Г. Определение склонности к межкристаллитной коррозии стали 14X17 H2 ускоренным электрохимическим методом // Защита металлов. 1992. Т. 28, № 2. С. 223–226.
29. Слепушкин В. В., Кузьмина Н. Н., Ярцев М. Г. Влияние омического падения напряжения в растворе на результаты анодно-полярографического метода // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33, № 4. С. 667–671.
30. Фрейман Л. И., Макаров В. А., Брыксин И. Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. — Л.: Химия, 1972. — 279 с.
31. Графов Б. М., Укше Е. А. Электрохимические цепи переменного тока. — М.: Наука, 1973. — 215 с.
32. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. — М.: Мир, 1980. — 278 с.
33. Салихджанова Р. М.-Ф., Гинзбург Г. И. Полярографы и их эксплуатация в практическом анализе и исследованиях. — М.: Химия, 1988. — 160 с.
34. Jojko Z., Prusek I. Schichtdickenmessung // Galvanotechnik. 1978. Bd. 69, № 8. S. 700–703.
35. Guhring W. H. Messung galvanisch oder chemisch abgeschiedener Schichten // Galvanotechnik. 1979. Bd. 70, № 4. S. 330–338.
36. Paatsch W. Pruffung und Kontrolle galvanotechnisch beschichteter Werkstoffe // Galvanotechnik. 1979. Bd. 70, № 5. S. 412–419.
37. Ott A. Überwachen der Schichtdicken bei Galvanisierungsprozessen // Maschinenmarkt. 1980. Bd. 86, № 9. S. 159–162.
38. Gross I. Thickness Measurements — What Do They Mean? A new Perspective // Plat. and Surface Finish. 1979. V. 66, № 11. P. 22–28.
39. Soak W. Moderne Schichtdickemesgeräte für die Fertigung und qualitäts Kontrolle // Oberflächentechnik. 1973. Bd. 50, № 7. S. 961–964.
40. А. С. 322601. СССР, МКИ G01B 7/06. Устройство для измерения толщины гальванических покрытий / В. Н. Ледаков, В. И. Рунтов, Б. А. Черкасов, Н. Н. Кузьмина, М. Г. Ярцев (СССР). - № 1433640/25; заявл. 30.04.70; опубл. 30.11.71. Бюл. № 36. — 2 с.
41. Хамелин Д. Д., Ганеев А. К., Верещагин В. И. Кулонометрический толщиномер покрытий // Заводская лаборатория. 1976. Т. 42, № 10. С. 87–89.
42. Крамер Б. М., Захаров С. А., Никифоров Л. Г. Опыт применения кулонометрического толщиномера КТ-02 // Повышение качества гальванических и химических покрытий и методы их контроля: Сб. науч. тр. — М.: МДНТП, 1977. С. 109–110.

43. А. С. 794646. СССР, МКИ G07B 7/06. Устройство для кулонометрического измерения толщины металлопокрытий / В. В. Степанов, М. Г. Пестряков, Д. Д. Хамелин, Д. Б. Делекторский, А. К. Ганеев, Ю. Н. Куликов (СССР). — № 2728065; заявл. 21.02.79; опубл. 07.01.81. Бюл. № 1. — 2 с.
44. А. С. 430276. СССР, МКИ G01B 7/06. Устройство для измерения толщины покрытий / Л. М. Могильницкий, Л. Е. Облонский, А. И. Бодневас, Ю. К. Вягис (СССР). — № 1722025/25; заявл. 07.12.71; опубл. 30.05.74. Бюл. № 20. — 2 с.
45. А. С. 577392. СССР, МКИ G01B 7/06. Устройство для измерения толщины покрытий / В. В. Семенов, В. В. Слепушкин, Н. Н. Кузьмина, М. Г. Ярцев (СССР). № 2372477/28; заявл. 14.06.76; опубл. 25.10.77. Бюл. № 39. — 2 с.
46. А. С. 642603. СССР, МКИ G01B 7/06. Устройство для измерения толщины гальванических покрытий / А. А. Капитонов, М. И. Лернер, В. Ф. Рыжов, В. В. Жуков (СССР). № 2440592/18; заявл. 03.01.77; опубл. 15.01.79. Бюл. № 2. — 2 с.
47. А. С. 727980. СССР, МКИ G01B 7/06. Устройство для измерения толщины металлических покрытий / Н. И. Давыдов, А. А. Капитонов, С. Н. Балюкова, Н. И. Чернышов (СССР). № 2672519/18; заявл. 09.10.78; опубл. 15.04.80. Бюл. № 14. — 2 с.
48. А. С. 724918. СССР, МКИ G01B 7/06. Устройство для измерения толщины металлических покрытий / Н. И. Давыдов, А. А. Капитонов, Л. Е. Гудина, Н. И. Чернышов (СССР). № 2672661/18; заявл. 09.10.78; опубл. 30.03.80. Бюл. № 12. — 2 с.
49. А. С. 832318. СССР, МКИ G01B 7/06. Кулонометрический толщиномер покрытий / Н. И. Давыдов, А. А. Капитонов, А. А. Мельников, Н. И. Чернышов (СССР). № 2793594/25; заявл. 09.07.79; опубл. 23.05.81. Бюл. № 19. — 2 с.
50. А. С. 1186936. СССР, МКИ G01B 7/06. Устройство для измерения толщины покрытий / В. В. Слепушкин, А. А. Капитонов, В. И. Рунтов, Г. С. Муковнина (СССР). № 3743320/24; заявл. 08.05.84; опубл. 23.10.85. Бюл. № 39. — 2 с.
51. А. С. 1562678. СССР, МКИ G01B 7/06. Устройство для измерения толщины покрытий / В. С. Великанов, В. В. Цатуров, В. В. Слепушкин, Г. С. Муковнина (СССР). № 4456805/24; заявл. 07.07.88; опубл. 07.05.90. Бюл. № 17. — 2 с.
52. А. С. 1562679. СССР, МКИ G01B 7/06. Устройство для измерения толщины покрытий / В. С. Великанов, В. В. Цатуров, В. В. Слепушкин, Г. С. Муковнина (СССР). № 4460634/24; заявл. 14.07.88; опубл. 07.05.90. Бюл. № 17. — 2 с.
53. Гасан В. П., Давыдов Н. И. Тестер гальванических покрытий АМЦ 07730 // Приборы и системы упр. 1991. № 3. С. 29–30.
54. Бабаджанов Л. С., Каланадзе Г. Г. Кулонометрический восстанавливающий толщиномер покрытий // Измерит. техн. 1991. № 11. С. 30–32.
55. Вягис Ю. К., Бабаджанов Л. С. Кулонометрические толщиномеры и их метрологическое обеспечение // Измерит. техн. 1996. № 3. С. 27–31.

56. Electro-Physik Koln. Messung galvanischer Schichten mit zirkulierenden Electrolytsystem // Galvanotechnik. 1995. Bd. 86, № 7. S. 2181.
57. Electro-Physik Koln. Neues Verfahren in der Sichtdickenmessung // Galvanotechnik. 1996. Bd. 87, № 3. S. 1533.
58. Helmut Fischer GmbH + Co. Anwenderfreundliche Schichtdickenmessung // Galvanotechnik. 1997. Bd. 88, № 3. S. 835.
59. Electro-Physik Koln. Galvanotest // Galvanotechnik. 2001. Bd. 92, № 3. S. 719.
60. Воронова Л. А., Слепушкин В. В. Электрохимический фазовый анализатор ЭФА-3 // Технология судостроения. 1987. № 3. С. 55–57.
61. Слепушкин В. В., Чертыковцев А. И., Панфилов Г. А., Каретникова С. А. Многофункциональный анализатор покрытий ЭФА-9 // Заводская лаборатория. 1994. Т. 60, № 12. С. 13–15.
62. Bratin P., Pavlov M., Chalylt G. Surface Evaluation of the Silver Finishes via SERA // Circuit World. 1998. V. 25, № 1. P. 59–64.
63. Золотов Ю. А., Иванов В. М., Амелин В. Г. Химические тест-системы. — М.: УРСС, 2002. — 302 с.
64. Федотьев Н. П., Алабышев А. Ф., Ротинян А. П., Вячеславов П. М., Животинский П. Б., Гальнбек А. А. Прикладная электрохимия. — Л.: Химия, 1967. — 600 с.
65. Сайфуллин Р. С. Композиционные покрытия и материалы. — М.: Химия, 1977. — 215 с.
66. Валитов А. М.-З., Шилов Г. И. Приборы и методы контроля толщины покрытий. — Л.: Машиностроение, 1970. — 212 с.
67. Мельников П. С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. — М.: Машиностроение, 1979. — 289 с.
68. ГОСТ 9.302–79 (СТ СЭВ 990–78). Покрытия металлические и неметаллические неорганические. — М.: Изд-во стандартов, 1979.
69. Вячеславов П. М., Шмелев Н. М. Контроль электролитов и покрытий. — Л.: Машиностроение, 1985. — 127 с.
70. Слепушкин В. В. Взаимодействие металлов покрытия с подложкой и проблема эталонных образцов // Заводская лаборатория. 1979. Т. 45, № 11. С. 1037–1038.
71. Слепушкин В. В., Кузьмина Н. Н., Ярцев М. Г. Одновременное определение толщины и состава гальванических покрытий сплавами кадмий–олово // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32, № 5. С. 965–970.
72. Панченко Е. В., Скаков Ю. А., Кример Б. И., Арсентьев П. П., Попов К. В., Цвиллинг М. Я. Лаборатория металлографии. — М.: Металлургия, 1965. — 478 с.
73. Кан Р. Физическое металловедение. — М.: Мир, 1967. — 333 с.
74. Бочвар А. А. Металловедение. — М.: Металлургиздат, 1956. — 421 с.
75. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. — М.: Металлургиздат, 1962. — 671 с.
76. Вол А. Е., Каган И. К. Строение и свойства двойных металлических систем. — М.: Физматгиз, 1976. — 725 с.

77. Мухина З. С. и др. Методы анализа металлов и сплавов. — М.: Оборонгиз, 1959. — 528 с.
78. Трунов В. К., Ковба Л. М. Рентгенофазовый анализ. — М.: МГУ, 1978. — 178 с.
79. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. — М.: Физматгиз, 1961. — 687 с.
80. Слепушкин В. В., Никулаева Т. А. Особенности определения состава металлических порошков в условиях вольтамперометрии с прижимной ячейкой // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39, № 2. С. 232–236.
81. Слепушкин В. В., Никулаева Т. А., Рунтов В. И. Влияние изолирующих свойств матрицы на аналитический сигнал определяемой фазы в методе вольтамперометрии с прижимной ячейкой // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27, № 3. С. 310–313.
82. Никулаева Т. А., Слепушкин В. В., Рунтов В. И. Вольтамперометрия металлических порошков с использованием таблеточного электрода // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27, № 5. С. 548–549.
83. Брайнина Х. З., Ашпур В. В. Фазовый электрохимический анализ с угольным пастовым электроактивным электродом // Заводская лаборатория. 1979. Т. 45, № 1. С. 10–20.
84. Слепушкин В. В., Зулин В. В. Определение толщины металлопокрытий методом анодного электрохимического растворения при линейном изменении напряжения // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34, № 7. С. 1247–1251.
85. Слепушкин В. В. Определение толщины металлических покрытий при потенциостатическом и гальваностатическом режимах поляризации // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35, № 6. С. 1210–1215.
86. Слепушкин В. В. Некоторые закономерности анодного растворения металлов в вольтамперометрии с прижимной двухэлектродной ячейкой // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38, № 7. С. 1209–1214.
87. Скорчеллетти В. В. Теоретическая электрохимия. — Л.: Госхимиздат, 1951. — 254 с.
88. Горюновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник химика. — Киев.: Наукова думка, 1974. — 450 с.
89. Слепушкин В. В., Заводчикова Т. Б., Кузьмина Н. Н., Ярцев М. Г. Кулонометрическое определение толщины гальванических покрытий с использованием вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1973. Т. 21, № 5. С. 755–756.
90. Fidos H., Piekarski K. Inspection of Tinned Copper Wires with an Anodic Dissolution Technique // Plating. 1973. V. 60, № 4. P. 493–495.
91. Ланге П. К., Шафранский И. В., Слепушкин В. В. Обработка результатов анодно-полярографического определения толщины многослойных покрытий с применением методов нелинейного программирования // Прогрессивные электрохимические методы аналитического контроля: Сб. науч. тр. — Куйбышев: Изд-во КПТИ, 1977. С. 29–30.
92. Слепушкин В. В., Заводчикова Т. Б., Ярцев М. Г. Расчет параметров базисной кривой при электрорастворении многослойных покрытий // Теория и практика защиты металлов от коррозии: Сб. науч. тр. — Куйбышев: Изд-во КуАИ, 1985. С. 18–19.

93. Polcyn D., Shain I. Multistory Charge Transfer in Stationary Electrode Polarography // *Anal. Chem.* 1966. V. 38, № 3. P. 88–93.
94. Гохштейн П. Я., Гохштейн А. Я. Осциллографическая полярография. Уравнение нисходящей ветви полярографической волны и его приложение // *Журн. физ. химии.* 1960. Т. 34, № 7. С. 1654–1657.
95. Слепушкин В. В., Расцепкина Н. А., Коврига Ю. П. О связи анодных свойств двухкомпонентных сплавов с диаграммой состояния // *Журн. физ. химии.* 1979. Т. 53, № 9. С. 2350–2352.
96. Слепушкин В. В., Расцепкина Н. А. Прогнозирование анодных свойств сплавов на основе их диаграмм состояния // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1984. Т. 27, № 3. С. 325–328.
97. Слепушкин В. В., Мармусевич Н. А., Брайнина Х. З. Анализ гомогенных сплавов методом вольтамперометрии с прижимной ячейкой // *Журн. аналит. химии.* 1985. Т. 40, № 3. С. 414–419.
98. Слепушкин В. В., Ганина С. М., Кузьмина Н. Н., Ярцев М. Г. Некоторые закономерности анодного растворения гетерогенных сплавов в условиях вольтамперометрии с прижимной двухэлектродной ячейкой // *Журн. аналит. химии.* 1978. Т. 33, № 8. С. 1502–1509.
99. Мармусевич Н. А. Электрохимический фазовый анализ сплавов на основе индия, свинца, кадмия и меди: Дис. ... канд. хим. наук. — Свердловск, 1985. - 235с.
100. Слепушкин В. В., Расцепкина Н. А., Коврига Ю. П. Подтверждение прогноза анодных свойств некоторых двухкомпонентных сплавов // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1984. Т. 27, № 5. С. 559–562.
101. Кузьмина Н. Н., Слепушкин В. В. Анодно-полярографический метод определения состава двухкомпонентных сплавов кадмий–олово // *Журн. аналит. химии.* 1973. Т. 28, № 4. С. 653–656.
102. Слепушкин В. В., Кузьмина Н. Н. Сравнение анодного растворения двухкомпонентных гальванических и термических сплавов кадмия и олова при анодно-полярографическом определении их состава // *Журн. аналит. химии.* 1975. Т. 30, № 2. С. 269–272.
103. Слепушкин В. В., Кузьмина Н. Н., Ярцев М. Г. Анодно-полярографический метод определения состава двухкомпонентных сплавов кадмий–свинец // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1975. Т. 18, № 3. С. 384–387.
104. Слепушкин В. В., Кузьмина Н. Н., Ярцев М. Г. Анодно-полярографический метод определения состава двухкомпонентных сплавов кадмий–висмут // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1975. Т. 18, № 9. С. 1391–1393.
105. Слепушкин В. В., Кузьмина Н. Н., Ярцев М. Г. Анодно-полярографический метод определения состава сплава олово–свинец // *Журн. аналит. химии.* 1976. Т. 31, № 2. С. 313–317.
106. Слепушкин В. В., Кузьмина Н. Н., Ярцев М. Г. Анодно-полярографический метод определения состава двухкомпонентных сплавов кадмий–индий // *Журн. аналит. химии.* 1977. Т. 32, № 3. С. 535–538.
107. Кузьмина Н. Н., Слепушкин В. В. Анодно-полярографический метод установления идентичности гальванических и термических сплавов // *Журн. физ. химии.* 1977. Т. 51, № 9. С. 2277–2280.

108. Ганина С. М., Слепушкин В. В., Кузьмина Н. Н., Ярцев М. Г. Вольтамперометрический метод определения состава сплавов олово-висмут // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1978. Т. 21, № 8. С. 1171–1172.
109. Расщепкина Н. А., Слепушкин В. В., Коврига Ю. П. Вольтамперометрическое определение состава сплавов свинец-сурьма // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1980. Т. 23, № 3. С. 303–305.
110. Расщепкина Н. А., Слепушкин В. В., Коврига Ю. П. Вольтамперометрическое определение состава сплавов индий-сурьма // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1980. Т. 23, № 5. С. 560–564.
111. Слепушкин В. В. Особенности анодного растворения и определения состава сплавов с промежуточными фазами в методе вольтамперометрии с прижимной двухэлектродной ячейкой // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35, № 2. С. 249–252.
112. Расщепкина Н. А., Слепушкин В. В. Вольтамперометрическое определение состава сплавов кадмий-цинк // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26, № 2. С. 249–250.
113. Слепушкин В. В., Муковнина Г. С., Мармусевич Н. А., Брайнина Х. З. Морфология диаграмм состав-ток и особенности вольтамперометрии сплавов медь-олово // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27, № 11. С. 1322–1325.
114. Слепушкин В. В., Стифатов Б. М., Кольцов Л. В. Анодное растворение порошковых композиций и термических сплавов серебро-свинец, серебро-медь, серебро-цинк в условиях локальной вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41, № 10. С. 1806–1811.
115. Слепушкин В. В., Мармусевич Н. А., Брайнина Х. З. Особенности морфологии диаграмм состав-ток гомогенных сплавов при селективном растворении компонентов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30, № 7. С. 68–71.
116. Мармусевич Н. А., Слепушкин В. В. Особенности локального электрохимического анализа гомогенных сплавов в условиях селективного растворения компонентов // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44, № 7. С. 1310–1313.
117. Слепушкин В. В., Рублинецкая Ю. В., Муковнина Г. С., Коврига Ю. П., Назмутдинов А. Г. Исследование анодных и коррозионных свойств сплавов кадмий-висмут гибридным способом локального электрохимического анализа // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44, № 5. С. 80–82.
118. Рублинецкая Ю. В., Слепушкин В. В., Муковнина Г. С., Коврига Ю. П., Назмутдинов А. Г. Исследование анодных свойств сплавов олово-висмут гибридным способом локального электрохимического анализа // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44, № 5. С. 83.
119. Слепушкин В. В., Рублинецкая Ю. В., Назмутдинов А. Г., Муковнина Г. С. Исследование анодных и коррозионных свойств сплавов кадмий-олово-висмут гибридным способом локального электрохимического анализа // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46, № 2. С. 91–93.
120. Слепушкин В. В., Рублинецкая Ю. В., Мощенская Е. Ю. Закономерности анодного растворения сплавов с неограниченной взаимной растворимо-



- стью компонентов в условиях локального электрохимического анализа // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48, № 10. С. 110–112.
121. Рублинецкая Ю. В., Слепушкин В. В., Мощенская Е. Ю. Закономерности анодного растворения эвтектических сплавов в условиях локального электрохимического анализа. Эвтектические системы нормального строения с взаимной нерастворимостью компонентов в твердом состоянии // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48, № 10. С. 112–116.
122. Рублинецкая Ю. В., Суськина Е. Л. Закономерности анодного растворения эвтектических сплавов в условиях локального электрохимического анализа. Эвтектические системы нормального строения с ограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48, № 10. С. 117–118.
123. Мощенская Е. Ю., Рублинецкая Ю. В. Закономерности анодного растворения эвтектических сплавов в условиях локального электрохимического анализа. Эвтектические системы нормального строения с повышенной межкристаллитной хрупкостью // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48, № 10. С. 119–120.
124. Рублинецкая Ю. В. Закономерности анодного растворения эвтектических сплавов в условиях локального электрохимического анализа. Эвтектические системы с аномальной и разъединенной эвтектикой // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48, № 10. С. 120–122.
125. Рублинецкая Ю. В., Слепушкин В. В., Мощенская Е. Ю. Закономерности анодного растворения сплавов с интерметаллическими соединениями и промежуточными фазами в условиях локального электрохимического анализа // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48, № 10. С. 122–126.
126. Рублинецкая Ю. В., Слепушкин В. В., Коврига Ю. П., Суськина Е. Л. Определение поверхностного состава термических сплавов цинк–олово методом локального электрохимического анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72, № 12. С. 20–22.
127. Рублинецкая Ю. В., Слепушкин В. В., Расцепкина Н. А., Мощенская Е. Ю., Суськина Е. Л. Локальный электрохимический анализ как метод исследования металлов, сплавов, порошковых и композиционных материалов // Физика прочности и пластичности материалов: Сб. науч. тр. — Самара: СамГТУ. 2006. Т. 2. С. 94–98.
128. Рублинецкая Ю. В., Слепушкин В. В., Расцепкина Н. А. Контроль качества термической обработки методом локального электрохимического анализа // Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов: Сб. науч. тр. — Харьков: ННЦ «ХФТИ» и ИПЦ «Контраст». 2007. Т. 1. С. 186–188.
129. Muller W. A. Derivation of anodic dissolution curve of alloys from those of metallic components // Corrosion. 1962. V. 18, № 2. P. 33–39.
130. Steigerwald R. F., Greene N. D. The anodic dissolution of binary alloys // Journal of the Electrochemical Society. 1962. V. 109, № 11. P. 1026–1034.
131. Pickering H. W., Wagner C. Electrolytic dissolution of binary alloys containing a noble metal // Journal of the Electrochemical Society. 1967. V. 7. P. 698–706.



132. Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М., Ширинов Т. И. К вопросу о механизме активного растворения сплавов // Доклады АН СССР. 1978. Т. 238, № 1. С. 139–142.
133. Keddam M., Mattos O. R., Takenouti H. Kinetic study of the uniform dissolution of binary alloys: Fe–Cr alloys in acidic sulfates // Journal of the Electrochemical Society. 1981. V. 128, № 8. P. 342–344.
134. Nguyen N. L., Nobe K. Electrodeposition kinetic of Fe–Ni alloys (95/5) in acid chloride solution // Journal of the Electrochemical Society. 1981. V. 128, № 8. P. 344–346.
135. Пчельников А. П., Красинская Л. И. Избирательная ионизация отрицательных компонентов при анодном растворении сплавов. Сплав индий–цинк // Электрохимия. 1975. Т. 11. С. 37–42.
136. Пчельников А. П., Ситников А. Д., Лосев В. В. Избирательная ионизация отрицательного компонента при растворении бинарного сплава олово–цинк // Защита металлов. 1977. Т. 13, № 3. С. 288–296.
137. Трепак Н. М., Ильина Л. К., Львов А. М. Некоторые закономерности активного растворения железоникелевых сплавов (50 Н, 79НМ) в фосфорнокислых растворах // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 4. С. 526–529.
138. Плассеев А. В., Каспаров О. В., Колотыркин Я. М. Роль активных центров поверхности в процессе растворения железа и его сплавов в серной кислоте // Защита металлов. 1984. Т. 20, № 1. С. 62–67.
139. Маршаков А. И., Пчельников А. П., Лосев В. В. К вопросу об использовании хронопотенциометрического метода для изучения селективного растворения сплавов // Электрохимия. 1982. Т. 18, № 4. С. 537–540.
140. Маршаков А. И., Сердюк Т. М., Пчельников А. П., Лосев В. В. Применение хроноамперометрического метода к изучению анодного поведения бинарных сплавов // Электрохимия. 1982. Т. 18, № 9. С. 1285–1288.
141. Маршаков А. И., Пчельников А. П., Лосев В. В. Изучение селективного растворения сплава Cu–Zn (30% ат.) импульсным потенциостатическим методом // Электрохимия. 1983. Т. 19, № 3. С. 356–360.
142. Ситников А. Д., Лосев В. В. Закономерности обесцинкования  $\alpha$ -латуни при анодной поляризации в хлоридных растворах // Защита металлов. 1978. Т. 14, № 3. С. 258–265.
143. Лосев В. В., Пчельников А. П., Маршаков И. К. Особенности электрохимического поведения селективно растворяющихся сплавов // Электрохимия. 1979. Т. 15, № 6. С. 837–842.
144. Скуратник Я. Б. Кинетические закономерности селективного растворения сплавов и наводороживания металлов при диффузионном ограничении // Электрохимия. 1977. Т. 13, № 8. С. 1122–1128.
145. Пчельников А. П., Скуратник Я. Б., Ситников А. Д., Полуин А. В., Лосев В. В., Маршаков И. К. Анодное растворение бинарных сплавов в активном состоянии в стационарных условиях // Электрохимия. 1980. Т. 16, № 4. С. 477–482.
146. Маршаков И. К., Большев В. С., Потапова О. П. Характер анодного растворения сплавов Cu–Zn, Ag–Zn, Ag–Cd // Защита металлов. 1973. Т. 9, № 1. С. 3–9.

147. Полунин А. В., Позднякова И. А., Пчельников А. П., Лосев В. В., Маршаков И. К. Механизм селективного растворения  $\beta$ -латуней // Электрохимия. 1982. Т. 18, № 6. С. 792–800.
148. Вязовкина Н. В., Горкина И. К., Маршаков И. К. Изучение кинетики анодного растворения  $\beta$ -латуней в хлоридных растворах на вращающемся дисковом электроде с кольцом // Электрохимия. 1982. Т. 18, № 10. С. 1391–1395.
149. Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М. Аномальное растворение металлов. Экспериментальные факты и их теоретическое толкование // Защита металлов. 1984. Т. 20, № 1. С. 14–24.
150. Годулян Л. В., Зацепин В. М. Кинетика избирательного растворения сплавов в гальваностатических условиях // Электрохимия. 1983. Т. 19, № 8. С. 1024–1030.
151. Вязовкина Н. В., Маршаков И. К., Тутукина Н. М. Использование вращающегося дискового электрода с кольцом для изучения избирательного растворения латуней и других сплавов // Электрохимия. 1981. Т. 17, № 6. С. 839–842.
152. Колотыркин Я. М. Механизм анодного растворения гомогенных и гетерогенных сплавов // Защита металлов. 1983. Т. 19, № 5. С. 675–685.
153. Зарицын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. О неравновесности поверхностного слоя при анодном растворении гомогенных сплавов // Электрохимия. 1994. Т. 30, № 4. С. 544–565.
154. Тутукина Н. П., Маршаков И. К. Использование вращающегося дискового электрода с кольцом для определения химического состава сплавов // Заводская лаборатория. 1975. Т. 41, № 3. С. 259–261.
155. Ефимов Е. А., Ерусалимчик И. Г., Моталева И. В., Нургалиева А. А. Анодные и катодные процессы на антимониде индия // Электрохимия. 1976. Т. 12, № 5. С. 740–744.
156. Menzies J. A., Brodic R. A., Gearey O., Marschal G. W. The anodic behavior of Zn-Cd binary alloys in 1M Sulfamicacidformamide solutions // Journal of the Electrochemical Society. 1970. V. 117, № 10. P. 1232–1238.
157. Vidal C. Etude des courbes de polarisation anodique des alliages bismuth-cadmium en milieu nitrigue. Etude des compree de la dissolution anodique des alliages bismuth-cadmium et bismuth-plomb en milieu-nitrigue // Memoires Scientifiques Rev. Metallurg. 1970. V. 67, № 12. P. 809–819.
158. Vidal C., Triche H. Etude des courbes de polarisation potentiodynamiques et des courbes chronoamperometriques a potentiel controle des alliages bismuth-etain en milieu nitrigue // Memories Scientifiques Rev. Metallurg. 1968. V. 65, № 12. P. 897–906.
159. Piotrowski A., Slimak A. Zur frage anodischen potentiostatischen phasenauflösung von heterogenen legierungen // Werkstoffe und Korrosion. 1974. Bd. 25, № 4. S. 262–265.
160. Лепешинская В. Н., Скорчеллетти В. В., Монастырев В. П. Исследование изменения поверхностного состава сплавов системы Cu-Ni под влиянием агрессивной среды методом измерения работы выхода // Журн. прикладной химии. 1963. Т. 38, № 7. С. 1556–1562.

161. Павлов В. А., Перетурина Н. А. Механические свойства сплавов никеля с медью // Физика металлов и металловедение. 1958. Т. 6, № 4. С. 717–724.
162. Жданов В. В., Равдель А. А. Кинетика селективного растворения кадмия из сплава кадмий–свинец // Электрохимия. 1985. Т. 21, № 1. С. 114–116.
163. Жданов В. В., Харченко В. А., Равдель А. А. Кинетика селективного растворения электроотрицательного компонента эвтектического сплава в отсутствие взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии // Электрохимия. 1985. Т. 21, № 1. С. 117–119.
164. Вайнгарт У. Введение в физику кристаллизации металлов. — М.: Мир, 1967. — 182 с.
165. Таран Ю. Н., Мазур В. И. Структуры эвтектических сплавов. — М.: Металлургия, 1978. — 311 с.
166. Филоненко В. А. Классификация двойных эвтектик // Изв. АН СССР. Металлы. 1971. № 6. С. 154–160.
167. Вентцель Е. С. Теория вероятностей. — М.: Наука, 1964. 576с.
168. Слепушкин В. В., Суськина Е. Л., Ильиных Е. О., Рублинецкая Ю. В. Закономерности анодного растворения эвтектических сплавов кадмий–олово–висмут в условиях локального электрохимического анализа // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51, № 6. С. 101–102.
169. Рублинецкая Ю. В. Параметры распределения селективно растворяющейся фазы в матрице сплава // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51, № 5. С. 115–118.
170. Рублинецкая Ю. В., Слепушкин В. В., Ильиных Е. О., Суськина Е. Л. Новое уравнение для парциального тока и распределения растворяющейся фазы в матрице гетерогенного сплава // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. Спецвыпуск «Проблемы электрохимии и экологии». 2008. С. 81–83.
171. Ильиных Е. О., Рублинецкая Ю. В., Слепушкин В. В. Исследование распределения фаз в эвтектических структурах сплавов методом локального электрохимического анализа // Физика прочности и пластичности материалов: Сб. науч. тр. — Самара: СамГТУ, 2009. С. 54–55.
172. Носач В. В. Решение задач аппроксимации с помощью персональных компьютеров. — М.: МИКАП, 1994. — 382 с.
173. Слепушкин В. В., Никулаева Т. А., Сайфуллин Р. С. Особенности вольтамперометрии композиционных покрытий, содержащих электрохимически инактивную фазу // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30, № 6. С. 27–29.
174. Рублинецкая Ю. В., Ильиных Е. О., Слепушкин В. В. Безэталонный способ локального электрохимического анализа гомогенных и гетерогенных сплавов // Аналитика России: Тез. докл. II Всероссийской конференции с международным участием. — Краснодар, 2007. С. 97.
175. Рублинецкая Ю. В., Ильиных Е. О., Слепушкин В. В. Безэталонный способ локального электрохимического анализа гетерогенных сплавов // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64, № 5. С. 1–4.
176. А. С. 989445. СССР, МКИ G01N 27/48. Способ анализа многофазных сплавов / В. В. Слепушкин (СССР). № 3271011/18; заявл. 13.04.81; опубл. 15.01.83. Бюл. № 2. — 2 с.

177. Липкин М. С. и др. Метод локального инверсионного анализа металлических сплавов // Теория, методы и средства измерений, контроля и диагностики: Сб. науч. тр. — Новочеркасск: Юж.-Рос. гос. техн. ун-т, 2001. Ч. 1. С. 75–77.
178. Седов А. В., Давыдов А. Б., Гречко Г. И., Липкин М. С. Микропроцессорная система электрохимического анализа сложных многокомпонентных сплавов // Теория, методы и средства измерений, контроля и диагностики: Сб. науч. тр. — Новочеркасск: Юж.-Рос. гос. техн. ун-т, 1999. Ч. 3. С. 31–32.
179. А. С. 987501. СССР, МКИ G01N 27/48. Электролит для анализа композиционных электрохимических покрытий на основе никеля и дисульфида молибдена / В. И. Рунтов, Т. А. Никулаева, В. В. Слепушкин (СССР). № 3271409/18; заявл. 26.03.81; опубл. 07.01.83. Бюл. № 1. — 3 с.
180. Никулаева Т. А., Слепушкин В. В., Рунтов В. И., Ярцев М. Г. Вольтамперометрическое определение состава композиционных электрохимических покрытий на основе никеля и дисульфида молибдена // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38, № 11. С. 1969–1971.
181. А. С. 1221574. СССР, МКИ G01N 27/42. Способ анализа композиционных покрытий / В. В. Слепушкин, Т. А. Никулаева, Р. С. Сайфуллин (СССР). № 3724204/24; заявл. 16.04.84; опубл. 30.03.86. Бюл. № 12. — 2 с.
182. А. С. 1272203. СССР, МКИ G01N 27/48. Способ анализа металлических порошков / В. В. Слепушкин, Б. М. Стифатов, Л. В. Кольцов, Т. А. Никулаева (СССР). № 3873635/23; заявл. 26.03.85; опубл. 23.11.86. Бюл. № 43. — 3 с.
183. Кузьмина Н. Н. и др. Определение толщины медного гальванопокрытия на поверхности печатных плат // Вопросы радиоэлектроники. Сер. ЭВТ. — М.: Технология и производство ЭВМ, 1976. Вып. 11. С. 38–41.
184. Слепушкин В. В., Кузнецова Т. М., Кузьмина Н. Н. Определение толщины гальванопокрытий серебром и сплавами золота // Конструирование часов и технология их производства. Труды НИИчаспром. — М., 1974. Вып. 16. С. 102–104.
185. Кузьмина Н. Н., Ярцев М. Г., Манакина Т. П. Вольтамперометрическое исследование анодного растворения меди и медного покрытия в растворе перхлората // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33, № 1. С. 23–28.
186. Кузьмина Н. Н., Рунтов В. И., Ярцев М. Г. Определение толщины серебряных покрытий анодно-полярографическим методом // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1972. Т. 15, № 4. С. 577–579.
187. А. С. 834269. СССР, МКИ С. 25F. 5/00. Электролит для определения толщины хромовых и серебряных покрытий / Г. И. Гамаюнова, Н. И. Давыдов, А. А. Капитонов, Н. И. Чернышов (СССР). № 2793451/22; заявл. 09.07.79; опубл. 30.05.81. Бюл. № 20. — 1 с.
188. Mladenovic S., Jovanovic S. Kulometrijako Odredivanje Debejine Prevlake Strbra na Bakarnoj Zicl // Zastita materijala. 1974. V. 22, № 9. P. 215–218.
189. Сорокин И. Н., Семячко Т. Я., Лаврищев В. П. Исследование анодного растворения тонких серебряных пленок // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1973. Т. 26, № 4. С. 593–596.

190. Cooley R. L., Anderle I. G. Production Methods for Determining Cold Plate Thickness // *Plating*. 1967. V. 54, № 9. P. 1029–1034.
191. Dillenbergh H. Wuppertal-Volwinkel Anodisches Entmetallisierungsverfahren // *Industries Anzeiger*. 1969. Bd. 91, № 34. S. 77–78.
192. Baldwin P. C. Measurement of Electroplate Thickness by Microcoulometric Methods // *Plating*. 1970. V. 57, № 9. P. 927–972.
193. Сорокин И. Н., Семячко Т. Я., Лаврищев В. П. Особенности растворения золотых пленок в различных электролитах // *Проблемы микроэлектроники: Сб. науч. тр. / Московский институт электронной техники. — М., 1975. Вып. 21. С. 182–187.*
194. Сорокин И. Н., Алехин А. П. Растворение золотых пленок // *Журн. физ. химии*. 1975. Т. 48, № 11. С. 2882–2884.
195. Tournier R. La demetallisation // *Surfaces*. 1977. V. 16, № 108. P. 69–91.
196. Baldwin P. C. An Amplified-Voltage Chart Recorder for Coulometric Thickness Measurement // *Plat. and Surface Finish*. 1982. V. 69, № 11. P. 57–60.
197. Upcott D. G. Thickness testing of metallic coatings by coulometric means // *Electroplat. and Metal. Finish*. 1977. V. 27, № 9. P. 25–28.
198. Кузьмина Н. Н. и др. Электродекристаллизационная вольтамперометрия защитных металлических покрытий и ее возможности // *Защитные технологические покрытия металлов: Сб. науч. тр. / ВНИИ НП. — М., 1981. С. 44–45.*
199. А. С. 754299. СССР, МКИ G01N 27/48. Электролит для электрохимического определения толщины хромового покрытия / В. В. Слепушкин (СССР). № 2598741/18; заявл. 27.03.78; опублик. 07.08.80. Бюл. № 29. — 1 с.
200. А. С. 876809. СССР, МКИ С. 25F. 5/00. Электролит для определения толщины марганцевых покрытий / Т. Б. Заводчикова, Н. Н. Кузьмина, Т. П. Манакина, М. Г. Ярцев (СССР). № 2679347/33; заявл. 30.10.78; опублик. 30.10.81. Бюл. № 40. — 2 с.
201. Заводчикова Т. Б., Кузьмина Н. Н., Ярцев М. Г. Вольтамперометрическое исследование анодного растворения марганца и марганцевых покрытий // *Журн. аналит. химии*. 1980. Т. 35, № 3. С. 500–504.
202. Кузьмина Н. Н., Манакина Т. П. Определение толщины никелевого гальванопокрытия анодно-полярографическим методом // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 1973. Т. 16, № 3. С. 432–433.
203. Harbulak E. P. Simultaneous Thickness and Electrochemical Potential Determination of Individual in Multilayer Nickel Deposits // *Plat. and Surface Finish*. 1980. V. 67, № 22. P. 49–54.
204. А. С. 916617. СССР, МКИ С. 25F. 5/00. Электролит для анодного растворения алюминиевых покрытий / Г. И. Гамаюнова, Н. И. Давыдов, А. А. Капитонов, Н. И. Чернышов (СССР). № 2861805/22; заявл. 02.01.80; опублик. 30.03.82. Бюл. № 12. — 2 с.
205. Слепушкин В. В. Некоторые особенности анодной полярографии на поверхностях со сложной конфигурацией // *Прогрессивные электрохимические методы аналитического контроля: Сб. науч. тр. / Изд-во КПТИ. Куйбышев, 1977. С. 93–95.*

206. Заводчикова Т. Б., Слепушкин В. В., Ярцев М. Г. Влияние кривизны поверхности на результаты кулонометрического определения толщины металлических покрытий // Теория и практика защиты металлов от коррозии: Сб. науч. тр. — Куйбышев: Изд-во КуАИ, 1985. С. 100–101.
207. Федотьев Н. П., Бибииков И. Я., Вячеславов П. М., Грилихес С. Я. Электролитические сплавы. — М.: Машгиз, 1962. — 234 с.
208. Кольцов Л. В., Кузьмина Н. Н., Ярцев М. Г. Локальный электродекристаллизационный анализ толщины золотого покрытия // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1978. Т. 21, № 3. С. 96–101.
209. Кольцов Л. В., Кузьмина Н. Н., Ярцев М. Г. Анодно-полярографическое определение толщины покрытий сплавами золота // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22, № 11. С. 1361–1364.
210. Слепушкин В. В., Стифатов Б. М., Нейман Е. Я. Локальный электрохимический анализ продуктов взаимной диффузии цинка и меди. Определение толщины реактивного слоя цинкового покрытия и однородности диффузионного слоя латуни // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44, № 1. С. 64–67.
211. Стифатов Б. М., Слепушкин В. В., Нейман Е. Я., Бортуннов Н. В. Локальная хронопотенциометрия фазовых слоев в покрытиях сплавами олова по меди и латуни // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49, № 4. С. 428–431.
212. А. С. 1364650. СССР, МКИ С. 25F. 5/00. Электролит для определения толщины покрытий на основе олова / В. В. Слепушкин, Б. М. Стифатов, Н. В. Бортуннов, З. И. Кочеткова, М. К. Любимова (СССР). № 2862105/22; заявл. 06.07.86; опубл. 07.01.88. Бюл. № 1. — 2 с.
213. Слепушкин В. В., Муковнина Г. С. Определение толщины интерметаллических слоев в покрытиях сплавами олова по меди // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37, № 4. С. 606–610.
214. Слепушкин В. В., Кузьмина Н. Н., Ярцев М. Г., Муковнина Г. С. Исследование промежуточного слоя соединений металлов покрытия и основы анодно-полярографическим методом // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1977. Т. 20, № 3. С. 397–400.
215. Муковнина Г. С., Слепушкин В. В., Ярцев М. Г. Электрохимическое исследование продуктов реактивной диффузии металлов покрытия и основы // Электрохимия. 1980. Т. 16, № 8. С. 1166–1170.
216. Слепушкин В. В., Муковнина Г. С., Ярцев М. Г. Взаимная диффузия олова и меди в системе медь-гальваническое покрытие сплавом олова // Защита металлов. 1984. Т. 20, № 6. С. 945–949.
217. Слепушкин В. В., Муковнина Г. С. Исследование никелевого барьерного слоя в гальванических покрытиях сплавами олова по меди // Защита металлов. 1985. Т. 21, № 2. С. 280–282.
218. Слепушкин В. В. и др. Определение толщины и состава гальванических покрытий сплавами олово-свинец на поверхности печатных плат // Вопросы радиоэлектроники. Сер. ЭВТ. — М.: Технология и производство ЭВМ, 1976. Вып. 11. С. 33–37.
219. А. С. 204084. СССР, МКИ G01N 27/48. Способ определения толщины гальванических покрытий / Н. Н. Кузьмина, В. И. Рунтов, М. Г. Ярцев

- (СССР). № 1094149/22; заявл. 23.07.66; опубл. 09.10.67. Бюл. № 21. — 2 с.
220. Кузьмина Н. Н., Рунтов В. И., Сонгина О. А. Анодно-полярографический метод определения толщины и состава биметаллического покрытия // Заводская лаборатория. 1969. Т. 35, № 3. С. 274–277.
221. А. С. 1543335. СССР, МКИ G01N 27/48. Электролит для анализа гальванических и термических сплавов олово–свинец методом локальной вольтамперометрии / В. В. Слепушкин, Т. А. Никулаева (СССР). № 3094179/22; заявл. 04.03.88; опубл. 15.02.90. Бюл. № 6. — 2 с.
222. Raub E., Blum W. Die galvanische Abscheidung von Blei-Zinn- Legierungen // Metalloberfläche. 1955. Bd. 9, № 4. S. 54–57.
223. Слепушкин В. В., Расщепкина Н. А. Новое свойство в исследовании диаграмм состояния металлических систем // Диаграммы состояния металлических систем: Сб. науч. тр. — М.: Наука, 1982. С. 61–62.
224. Хмелева Л. П., Дамаскин Б. Б., Вайнблат Т. И. О потенциалах нулевого заряда сплавов олово–свинец // Электрохимия. 1982. Т. 18, № 8. С. 1140–1143.
225. Майрановский С. Г. Каталитические и кинетические волны в полярографии. — М.: Наука, 1966. — 176 с.
226. Ковтонюк Н. Ф., Концевой Ю. А. Измерение параметров полупроводниковых материалов. — М.: Металлургия, 1970. — 432 с.
227. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М.: Физматлит, 2005. — 416 с.
228. Стифатов Б. М. Определение толщины металлизации полупроводниковых структур методом линейной вольтамперометрии // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. 1983. Вып. 7(180). С. 57–59.
229. Стифатов Б. М. Локальный электрохимический анализ пленочных элементов микроэлектроники: Дис. ... канд. хим. наук: — Москва, 1990. 265с.
230. Bratin P., Pavlov M., Chalylt G. Evaluation Finishes using SERA // PC FAB Magazine. 1999. — 6 p.
231. Pavlov M., Carpio R. Local Electrochemical Analysis (LEA) Applications for Analysis of Copper Films Used in Damascene Processing // Semiconductor International. 1999. V. 10, № 1. P. 16–20.
232. Pavlov M., Bratin P., Chalylt G. Local Electrochemical Analysis (LEA) Applications for Analysis of Copper Films Used in Damascene Processing // Semiconductor Fabtech. 1999. 16<sup>th</sup> Edition. P. 205–208.
233. Moler J. B. The Plating Box-Finish. Pouter // Metal. Finish. 1972. V. 70, № 7. P. 32–33.
234. Кудрявцев Н. Т., Никифорова А. А. Распределение металла на катодной поверхности в цинкатных электролитах // Журн. прикл. химии. 1949. Т. 22, № 2. С. 367–376.
235. А. С. 968723. СССР, МКИ G01N 27/48. Способ оценки рассеивающей способности электролитов / В. В. Слепушкин (СССР). № 3271012/18–25; заявл. 13.04.81; опубл. 23.10.82. Бюл. № 39. — 3 с.



236. *Slepishkin V. V., Stifatov B. M., Stifatov S. B., Tikhonova A. T.* Quality control of coatings with help of local electrochemical analysis // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 1999. V. 3, № 4. P. 234–238.
237. *Ямпольский А. М.* Контроль качества защитных покрытий. — М.–Л.: Машиностроение, 1966. — 155 с.
238. *Clarke M.* An Electro-Chemical Method of Obtaining an Index of Porosity of Metal Coatings // *Trans. Inst. Metal. Finish.* 1959. V. 36, № 2. P. 58–66.
239. *Clarke M., Britton S.* The Influence of Pre-Plating Processes on the Porosity of Electrodeposits on Steel // *Trans. Inst. Metal. Finish.* 1960. V. 37, № 3. P. 110–120.
240. *Розенфельд И. Л., Фролова Л. В.* Методика определения защитных свойств и пористости гальванических покрытий // *Заводская лаборатория*. 1969. Т. 35, № 11. С. 1359–1362.
241. *Степаненко В. Т., Виткин А. И., Федякина В. С.* Поляризационный метод определения сплошности некоторых катодных покрытий на стали // *Защита металлов*. 1974. Т. 10, № 4. С. 465–466.
242. *Кацер И. М., Галкин Д. П., Розенфельд И. Л., Фролова Л. В.* Электрохимический способ оценки пористости электролуженой жести // *Защита металлов*. 1975. Т. 11, № 1. С. 109–111.
243. *Кадыров М. Х., Голубев А. И.* Электрохимический метод определения пористости металлических покрытий // *Электрохимия*. 1973. Т. 9, № 3. С. 323–324.
244. *Райчевский Г., Милушева Т., Пангаров Н.* Количественный электрохимический метод определения пористости гальванических покрытий // *Защита металлов*. 1976. Т. 12, № 2. С. 154–160.
245. *Гусев С. Н., Шульпин Г. П., Флеров В. Н.* Количественный химический критерий защитных свойств серебряных покрытий // *Защита металлов*. 1976. Т. 12, № 2. С. 209–211.
246. *Нанух Э. З.* К методике количественного изучения пористости легированных золотом покрытий // *Защита металлов*. 1975. Т. 11, № 5. С. 629–631.
247. *Слепушкин В. В., Кольцов Л. В., Кузьмина Н. Н., Ярцев М. Г.* Электрохимический способ оценки защитных свойств серебряного гальванопокрытия // *Защита металлов*. 1979. Т. 15, № 2. С. 243–244.
248. *Manguen I. W.* A method of determining the microdiscontinuity of decorative chromium deposits // *Plat. and Surface Finish*. 1979. V. 66, № 4. P. 47–50.
249. *Morrissey R. I., Wiesberg A. M.* Some further studies on porosity in gold electrodeposits // *Trans Inst. Metal Finish.* 1980. V. 58, № 3. P. 97–103.
250. А. С. 859878. СССР, МКИ G01N 15/08. Способ контроля качества покрытия на металлической основе / Г. Я. Слайдинь, С. Я. Такерис (СССР). № 2855126/18; заявл. 20.12.79; опубл. 30.08.81. Бюл. № 32. — 2 с.
251. *Rolff R.* Die Messung von Pover in galvanischen Schichten // *Galvanotechnic*. 1982. Bd. 73, № 5. S. 451–452.
252. *Нанух Э. З., Боцкарев В. А., Ефимов Е. А.* О количественном электрохимическом изучении пористости серебряных покрытий // *Защита металлов*. 1982. Т. 18, № 5. С. 815–818.



253. А. С. 1002941. СССР, МКИ G01N 27/48. Способ определения качества покрытий / Е. А. Кордит, В. В. Слепушкин, Б. Л. Таубкин, Б. Ф. Трахтенберг (СССР). № 3271010/18; заявл. 13.04.81; опубл. 07.03.83. Бюл. № 9. — 4 с.
254. *Слепушкин В. В.* Контроль качества ионно-плазменных нитридтитановых покрытий методом локального электрохимического анализа. I. Выбор электролита // Деп. в ВИНТИ № 3741-В.99. — М., 1999. — 10 с.
255. *Слепушкин В. В., Рублинецкая Ю. В., Кольцов Л. В.* Контроль качества ионно-плазменных нитридтитановых покрытий методом локального электрохимического анализа. II. Механизм разрушения покрытий // Деп. в ВИНТИ № 3740-В.99. — М., 1999. — 13 с.
256. *Рублинецкая Ю. В., Слепушкин В. В., Кольцов Л. В.* Оценка защитных свойств и пористости нитридтитановых покрытий методом локального электрохимического анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72, № 2. С. 18–19.
257. *Скорчеллетти В. В.* Теоретические основы коррозии металлов. — Л.: Химия, 1973. — 553 с.
258. *Томашов Н. Д.* Теория коррозии и защита металлов. — М.: АН СССР, 1959. — 298 с.
259. *Колотыркин Я. М., Фрейман Л. И.* Роль неметаллических включений в коррозионных процессах // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии: Сб. науч. тр. М.: ВИНТИ, 1979. Т. 6. С. 5–48.
260. *Яник-Чахор М.* Итоги исследований стадий возникновения питтинга (железо и его сплавы) // Защита металлов. 1980. Т. 16, № 3. С. 265–272.
261. *Тот Л.* Карбиды и нитриды переходных металлов. — М.: Мир, 1974. — 312 с.
262. *Федоров Г. В., Рябина Н. М.* Эффект Холла, магнитная восприимчивость и электросопротивление сплавов Cu–Ni // Физика металлов и металловедение. 1970. Т. 29, № 1. С. 81–86.
263. *Уивер К.* Диффузия в металлических пленках // Физика тонких пленок: Сб. науч. тр. — М.: Мир, 1973. Т. 6. С. 334–389.
264. *Гегузин Е. Я.* Диффузионная зона. — М.: Наука, 1979. — 343 с.
265. *Matano C.* On the Relation between the Diffusion Coefficients and Coefficients of Solid Metals // Japanese Journal of Physics. 1933. V. 8, № 1. P. 109–115.
266. *Борисов В. Т., Голиков В. М., Дубинин Г. Н.* Определение коэффициентов диффузии и толщины слоев фаз при реактивной диффузии // Диффузионные покрытия на металлах: Сб. науч. тр. — Киев: Наукова думка, 1965. С. 26–37.
267. *Neuman T.* Zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten bei ein- und mehrphasiger Diffusion in festen Legierungen // Zeitschrift Physikalische Chemie. 1952. Bd. 201, № 2. S. 168–171.
268. *Френкель Я. И., Сергеев М. И.* О взаимной диффузии металлов через интерметаллические соединения // Журн. эксперим. и теор. физики. 1939. Т. 9, № 2. С. 189–195.
269. *Зайт В.* Диффузия в металлах. — М.: ИЛ, 1958. — 381 с.

270. *Glasunov A.* Determination of the Phase Structure of Metallic Protective Coatings by anodic Dissolution // *Trans. Faraday Soc.* 1935. V. 31, № 10. P. 1262–1268.
271. *Гершинский А. Е., Косцов Э. Г.* Электрометрический метод определения коэффициентов диффузии примесей в тонких металлических пленках // *Физика металлов и металловедение.* 1970. Т. 30, № 6. С. 1315–1317.
272. *Гершинский А. Е., Черепов Е. И.* Применение электрохимических методов для обнаружения и измерения толщины индивидуальных слоев многослойных структур // *Электронная промышленность.* 1979. Вып. 3(75). С. 45–49.
273. *Ray R. I., Mackay C. A.* Barrier Layers Against Diffusion // *Trans. Inst. Metal. Finish.* 1979. V. 57, № 1. P. 169–174.
274. *Детиненко В. А.* Исследование диффузионных процессов в многослойных структурах методом анодного потенциала // *Автометрия.* 1976. № 4. С. 57–60.
275. *Андреев Ю. А., Янин В. С., Исаев Н. И.* Метод хронопотенциометрии для изучения диффузионного сплавообразования при электроосаждении металлов из ионного расплава // *Электрохимия.* 1982. Т. 18, № 9. С. 1268–1271.
276. *Gossner K., Mizera E.* Alloy Formation at the deposition of palladium on gold at room temperature // *Electroanal. Chem.* 1981. V. 125, № 2. P. 359–366.
277. *Thevenin I., Garreau M.* Sur la détermination du coefficient de diffusion du lithium dans l'alliage aluminium-lithium forme par vue electrolytique a partir de l'analyse de la courbe de polarisation et des diagrammes d'impedance electrochimique // *C. r. Acad. Sci.* 1982. Ser. 2. V. 294, № 12. P. 697–700.
278. *Wen C. I., Ho C., Bonkamp B. A., Raistrick I. D., Weppner W., Huggins R. A.* Use of electro-chemical methode to determine chemical diffusion coefficients in alloys: application to LiAl // *Int. Metals. Rev.* 1981. V. 26, № 5. P. 253–268.
279. *Fomin B. I., Gerschinski A. E., Cherepov E. I.* Investigation of Phase-Growth Kinetics during Interaction of Silicon Single Crystals and Molybdenum Thin Films // *Talanta.* 1976. V. 24, № 2. P. 192–194.
280. *Jow T. R., Liand C. C.* Lithium-aluminium electrodes at ambient temperatures // *J. Electrochem. Soc.* 1982. V. 129, № 7. P. 1429–1434.
281. *Модестов А. Д., Астахов И. И.* Определение диффузионных и термодинамических свойств сплавов с помощью кинетических электрохимических методов // *Электрохимия.* 1983. Т. 19, № 2. С. 227–230.
282. *Лашко Н. Ф., Лашко С. В.* Контактные металлургические процессы при пайке. — М.: Металлургия, 1977. — 192 с.
283. *Россошинский А. А., Лапшов Ю. К., Яценко Б. П.* Олово в процессах пайки. — Киев: Наукова думка, 1985. — 200 с.
284. *Бугаков В. З.* Диффузия в металлах и сплавах. — М.: Гостехтеориздат, 1949. — 206 с.
285. *Greydt M., Fichter R.* Diffusion in galvanisch aufgebrecten Schihten und Weichloten bei Temperaturen zwischen 23 °C und 212 °C // *Metall.* 1971. Bd. 25, № 9. S. 1124–1130.

286. *Fichter R.* Diffusionvorgang und Phasenbildung in dunnen metallischen Uberzugen // *Maschinenmarkt*. 1976. Bd. 82, № 7. S. 772–775.
287. *Turn I. C., Owen E. L.* Metallic Diffusion Barriers for the Copper-Electrodeposited Gold System // *Plating*. 1974. V. 61, № 8. P. 1015–1018.
288. *Nicolet M. A.* Diffusion barriers in thin Films // *Thin Solid Films*. 1978. V. 52, № 3. P. 415–443.
289. *Шелпакова И. Р., Юделевич И. Г., Аюнов Б. М.* Послойный анализ материалов электронной техники. — Новосибирск: Наука, 1984. — 197 с.
290. *Ирин И. В., Мурель А. В.* Автоматизированный измерительный комплекс для электрохимического  $C-V$  профилирования // *Приборы и техника эксперимента*. 1993. № 6. С. 150–155.
291. *Гершинский А. Е., Миронова Л. В.* Электрохимическое растворение и определение глубины залегания мелких  $p-n$ -переходов на Si // *Электрохимия*. 1990. Т. 26, № 10. С. 1282–1286.
292. *Александров О. В., Гавриков Г. А.* Электрохимическая методика определения в кремнии распределения донорных примесей // *Приборы и техника эксперимента*. 1982. № 3. С. 105–107.
293. *Белова Н. А., Гальченков Л. А., Скворцова Н. Е.* Электрохимическая установка для автоматического измерения распределения концентрации носителей тока в полупроводниках // *Приборы и техника эксперимента*. 1985. № 6. С. 182–185.
294. *Колбасов Г. Я., Колмакова Т. П., Васько А. Т., Таранец Т. А.* Определение профиля регистрации носителей заряда по току электрохимической реакции в структурах на основе арсенида галлия // *Приборы и техника эксперимента*. 1995. № 1. С. 155–158.
295. *Стифатов Б. М., Слепушкин В. В., Нейман Е. Я., Бароненкова Р. П., Борисова Т. А.* Определение концентрационного профиля легирующего компонента в кремниевых эпитаксиальных структурах  $n-n^+$ ,  $n-p^+$ -типа методом локального электрохимического анализа // *Журн. аналит. химии*. 1996. Т. 51, № 7. С. 784–790.
296. *Мямлин В. А., Плесков Ю. В.* Электрохимия полупроводников. — М.: Наука, 1965. — 338 с.
297. *Романов В. В.* Методы исследования коррозии металлов. — М.: Металлургия, 1965. — 248 с.
298. *Розенфельд Л. И., Жигалова К. А.* Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов. — М.: Металлургия, 1966. — 146 с.
299. *Чемоданов А. Н., Княжева В. М., Дембровский М. А., Колотыркин Я. М.* Радиометрическое определение малых скоростей растворения металлов и сплавов с использованием гамма-спектрометрии // *Новые методы исследования коррозии металлов: Сб. науч. тр.* — М.: Наука, 1973. С. 93–103.
300. *Kolotyrkin Y. M.* Use of radioactive indicator and electrochemical methods for determining low corrosion rates // *Electrochimica Acta*. 1973. V. 18, № 3. P. 593–599.
301. *Колотыркин Я. М.* Современное состояние электрохимической теории коррозии металлов // *Журн. Всесоюзного хим. общества им. Д. И. Менделеева*. 1975. Т. 1, № 4. С. 59–65.

302. Дембровский М. А. О некоторых тенденциях развития и возможностях новой ядерно-физической аппаратуры и приборов применительно к коррозионно-электрохимическим исследованиям // Защита металлов. 1986. Т. 22, № 4. С. 642–645.
303. Гиммельфарб Ф. А. Методы локального анализа и анализа поверхности // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43, № 9. С. 1541–1546.
304. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: справочник; / Под ред. А. А. Герасименко. — М.: Машиностроение, 1987. — 688 с.
305. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Андреева Г. П., Буркат Г. К. О применимости закономерности Н. С. Курнакова к электролитическим сплавам // Журн. прикладной химии. 1967. Т. 40, № 12. С. 2737–2742.
306. Маршаков А. И., Пчельников А. П., Лосев В. В., Колотыркин Я. М. О закономерностях начальных стадий селективного растворения электроотрицательного компонента из бинарных сплавов // Электрохимия. 1981. Т. 17, № 5. С. 725–732.
307. Коврига Ю. П. О взаимосвязи между диаграммами состояния двойных металлических эвтектических систем и коррозионными свойствами их сплавов: Дисс. ... канд. хим. наук. — Уфа, 1973. — 130 с.
308. Маршаков И. К. Электрохимическое поведение и характер разрушения твердых растворов и интерметаллических соединений // Коррозия и защита от коррозии. Итоги науки и техники: Сб. науч. тр. Т. 1. — М.: ВИНТИ АН СССР, 1971. С. 138–155.
309. Клячко Ю. А. Зависимость между фазовым состоянием сплавов и коррозионной стойкостью // Доклады АН СССР. Новая серия. 1947. Т. 56, № 7. С. 719–722.
310. Лебедев Т. А. О развитии диаграмм состояния двойных сплавов в связи с взаимодействием между частицами сплавляемых элементов // Журн. общей химии. 1955. Т. 25, № 5. С. 898–902.
311. Лебедев Т. А. Некоторые вопросы общей теории сплавов. Лениздат., 1951. — 136 с.
312. Васильев М. В. Систематизация диаграмм состояния двойных металлических систем по величине сил межатомного взаимодействия // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38, № 4. С. 871–876.
313. Воздвиженский В. М. Прогноз двойных диаграмм состояния. Металлургия, 1975. — 216 с.
314. Трунин А. С., Саркисов А. Г., Писарев В. В., Ефимова Г. А. О соотношениях диаграмм состояния твердое тело — жидкость — жидкость (S-L-L) и жидкость — пар (L-V) // Физико-химические исследования в области органических и некоторых неорганических соединений: Сб. науч. тр. — Куйбышев: КПТИ, 1974. С. 98–100.
315. Brau H. J., Bell F. D., Herris S. J. The constitution of bismuth-cadmium-tin alloys // J. Institut Metalls. 1961. V. 90, № 1. P. 24–27.
316. Слепушкин В. В., Коврига Ю. П. Возможности вольтамперометрии с прижимной ячейкой в исследовании поверхностного состава корродирующего сплава // Ред. журн. «Журн. прикладной химии». — Л., 1982. — Деп. в ВИНТИ 06.04.82. № 2724–82. — 15 с.

317. Ганина С. М., Кузьмина Н. Н., Ярцев М. Г., Репина И. А. Вольтамперометрическое исследование поверхностного состава сплавов кадмий–олово в 0,1 М HCl // Журн. прикладной химии. 1979. Т. 52, № 11. С. 2511–2515.
318. Рублинецкая Ю. В. Гибридный способ локального электрохимического анализа в исследовании анодных и коррозионных свойств сплавов: Дис. ... канд. хим. наук. — Самара, 2000. 124с.
319. Слепушкин В. В., Назмутдинов А. Г., Рублинецкая Ю. В., Коврига Ю. П. Прогноз коррозионных свойств сплавов на основе диаграмм состав–ток и подтверждение прогноза на примере сплавов кадмий–олово–висмут // Деп. в ВИНТИ. № 1504-В.2001. — М., 2001. — 19 с.
320. Слепушкин В. В., Рублинецкая Ю. В., Муковнина Г. С., Гаркушин И. К. Способ сравнительной оценки коррозионной устойчивости сплавов металлической системы // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42, № 6. С. 151–152.
321. Чернова Г. П., Томашов Н. Д. Электрохимический метод определения поверхностной концентрации легирующих добавок // Новые методы исследования коррозии металлов; Сб. науч. тр. — М.: Наука, 1973. С. 56–63.
322. Маршаков И. К., Тутукина Н. М., Слепушкина И. Н. Использование пастовых электродов при изучении анодного поведения металлов и сплавов // Заводская лаборатория. 1977. Т. 43, № 8. С. 974–976.

Научное издание

*СЛЕПУШКИН Вячеслав Васильевич  
РУБЛИНЕЦКАЯ Юлия Вячеславовна*

## **ЛОКАЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

Редактор *Е.Б. Гугля*  
Оригинал-макет: *Д.В. Горбачев*  
Оформление переплета: *Н.В. Гришина*

Подписано в печать . Формат 60. 90/16. Бумага офсетная.  
Печать офсетная. Усл. печ. л. 19,5. Уч.-изд. л. 21,5. Тираж экз.  
Заказ №

Издательская фирма «Физико-математическая литература»  
МАИК «Наука/Интерпериодика»  
117997, Москва, ул. Профсоюзная, 90  
E-mail: [fizmat@maik.ru](mailto:fizmat@maik.ru), [fmlsale@maik.ru](mailto:fmlsale@maik.ru);  
<http://www.fml.ru>

ISBN 978-5-9221-1251-2

