

# Электроосаждение сплавов олово-никель из оксалатно-сульфатного и фторид-хлоридного электролитов

Р. Ф. Шеханов, С. Н. Гридчин, А. В. Балмасов

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
пр-т Шереметевский, 7, г. Иваново, 153000, Россия, e-mail: [ruslanfelix@yandex.ru](mailto:ruslanfelix@yandex.ru)*

Исследованы процессы электролитического осаждения сплавов олово-никель из сульфатно-оксалатных и фторид-хлоридного электролитов. Показано, что оксалатные электролиты осаждения сплава олово-никель обладают более высокой рассеивающей способностью по сравнению с фторид-хлоридным электролитом. Повышение поляризации при электроосаждении сплавов из оксалатных электролитов обеспечивает увеличение микротвердости и коррозионной устойчивости покрытий.

*Ключевые слова:* электроосаждение сплавов, оксалатные электролиты, рассеивающая способность, микротвердость, коррозионная стойкость.

УДК 621.359.3

Для защиты черных металлов от коррозии традиционно применяются гальванические покрытия изделий цинком, кадмием, оловом. При этом введение в состав антикоррозионных покрытий металлов подгруппы железа (Fe, Co, Ni) позволяет существенно увеличить срок их защитного действия против коррозии, поскольку соответствующие бинарные сплавы характеризуются более высокой коррозионной стойкостью, чем указанные индивидуальные металлы. Перспективным направлением при разработке новых составов растворов для электроосаждения металлов и сплавов является использование соединений, образующих устойчивые растворимые комплексы. Ранее [1] нами была показана возможность использования сульфатно-оксалатных электролитов для получения защитных покрытий сплавами цинк-никель.

Для улучшения качества олово-никелевых покрытий использовали добавку ОС-20 [2, 3].

Актуальность получения и различного применения олово-никелевых сплавов подтверждает рост публикаций по этой тематике за последние годы [4–7].

Цель настоящей работы – исследование возможности использования сульфатно-оксалатных электролитов для электролитического осаждения сплавов никеля с оловом.

Осаждение сплава олово-никель может применяться вместо лужения, когда требуются более высокие механические свойства, чем у оловянного покрытия. Олово-никелевые покрытия можно получать при электролизе растворов простых хлористых солей, однако для формирования удовлетворительных по структуре покрытий рекомендуется добавлять в электролит фториды [2]. В работе [8] для нанесения таких покрытий рекомендован кислый фторид-хлоридный

электролит, существенным недостатком которого является агрессивность, что приводит к химическому растравливанию никелевых анодов. В состав электролита входит фтористый аммоний, способствующий выделению из электролита газообразного HF и не позволяющий измерять pH электролита стеклянным электродом. Еще одним недостатком фторид-хлоридного электролита является высокая концентрация хлорида никеля.

Растворы электролитов готовили из реактивов марки «ч.д.а» и «х.ч» на дистиллированной воде путем растворения каждого компонента электролита в отдельном объеме с последующей фильтрацией и сливом растворов в общую емкость. Поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата IPC-Pro при скорости развертки потенциала 5 мВ/с. Рассеивающую способность электролитов определяли с использованием целевой ячейки согласно [9]. Внутренние напряжения покрытий оценивали методом гибкого катода [10]. Суммарный коррозионный ток исследуемых двухэлектродных систем определяли по методу Розенфельда [11].

Атомно-абсорбционным методом установлен химический состав сплавов олово-никель. При осаждении из оксалатно-сульфатного электролита № 1 (табл. 1) при катодной плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup> содержание никеля составило 23%, а из фторид-хлоридного – 30%. Микрорельеф поверхности исследовали с помощью атомно-силового микроскопа Solver 47 Pro.

Электроосаждение олова и никеля в сплав из оксалатных электролитов (рис. 1, кривая 1 и 2) происходит со значительно большей поляризацией по сравнению с фторид-хлоридным электролитом, что объясняется более высокой устойчивостью комплексов олова и никеля с

Таблица 1. Составы электролитов осаждения сплавов олово-никель

Компоненты и режим работы	Концентрация, г/л		
	1	2	3[3]
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	100	100	–
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	30	30	–
$\text{SnSO}_4$	5	10	–
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	–	–	45
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	–	–	250
$\text{NH}_4\text{F}$	–	–	60
OC-20	1	1	–
pH	5–6	5–6	2–3
температура, °C	40–50	40–50	40–50
плотность тока, $\text{A}/\text{дм}^2$	1–5	1–5	0,5–3

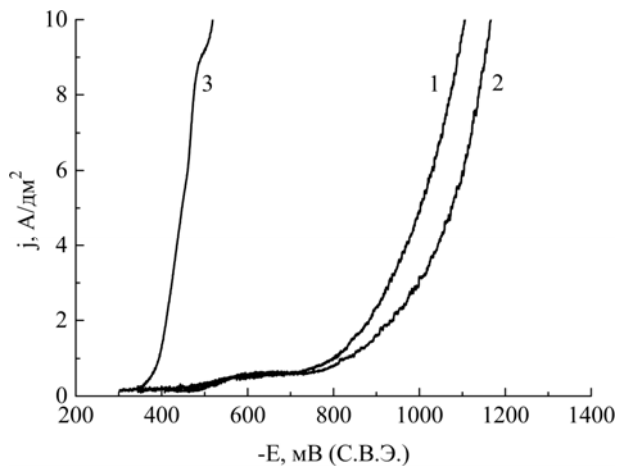


Рис. 1. Поляризационные кривые осаждения сплавов олово-никель при температуре 45°C: 1 – оксалатно-сульфатный электролит с содержанием  $\text{SnSO}_4$  5 г/л; 2 – оксалатный электролит с содержанием  $\text{SnSO}_4$  10 г/л; 3 – фторид-хлоридный электролит (ГОСТ 9.305-84).

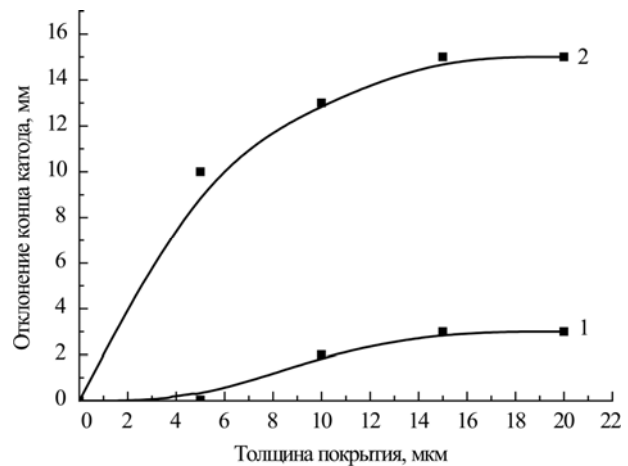


Рис. 2. Зависимость отклонения конца гибкого катода от толщины олово-никелевого покрытия, полученного при катодной плотности тока 1  $\text{A}/\text{дм}^2$ : 1 – из оксалатного электролита; 2 – из фторид-хлоридного электролита.

органическими лигандами. При нулевой ионной силе справочные значения констант устойчивости оксалатных комплексов соответственно равны: никеля (II)  $\lg k_1 = 5,3$ ;  $\lg k_2 = 6,51$ ;  $\lg k_3 = 14$  [12], а олова (II)  $\lg k_1 = 8,18$ ;  $\lg k_2 = 12,19$  [13]. Фторидные комплексы олова (II) имеют следующие значения:  $\lg k_1 = 4,85$ ;  $\lg k_3 \approx 10$  [12].

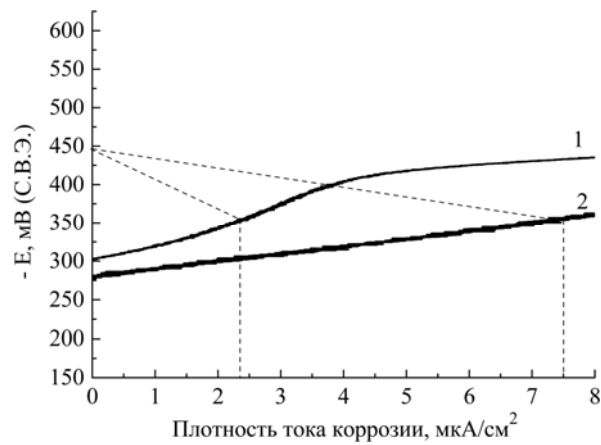
Оксалатно-сульфатные электролиты для получения сплавов олово-никель отличает также высокая поляризуемость в рабочем интервале плотностей тока, которая наряду с высокой поляризацией способствует образованию мелкокристаллических осадков сплава олово-никель. Максимальный наклон поляризационных кривых, полученных в оксалатных электролитах, соответствует интервалу катодной плотности тока 0,12–1,0  $\text{A}/\text{дм}^2$ . При дальнейшем повышении плотности тока наклон кривых несколько уменьшается, но все равно остается значительным по сравнению с фторид-хлоридным электролитом. Отмеченные выше поляризационные характеристики оксалатных электролитов с добавкой OC-20 способствуют сближению потенциалов олова и никеля и получению каче-

ственных мелкокристаллических блестящих покрытий без использования специальных блескообразующих добавок.

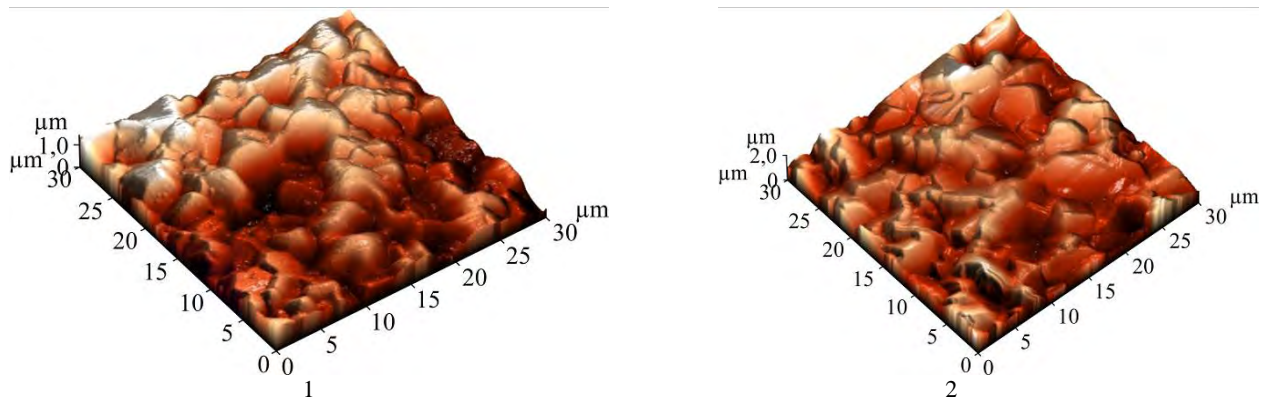
Исследование рассеивающей способности при катодной плотности тока 1  $\text{A}/\text{дм}^2$  показало, что у фторид-хлоридного электролита она достаточно низкая и составляет 9,9%, тогда как для оксалатных электролитов осаждения сплавов олово-никель эта величина возрастает почти в четыре раза и достигает 37,2%. Кроме того, при использовании фторид-хлоридного электролита наблюдалось растрескивание покрытия в процессе электролиза с увеличением его толщины, свидетельствующее о высоких внутренних напряжениях.

Результаты исследований внутренних напряжений представлены на рис. 2.

С ростом толщины покрытия внутренние напряжения в осадках, полученных из оксалатно-сульфатных электролитов, увеличиваются незначительно по сравнению с покрытиями, осажденными из фторид-хлоридного электролита. Так, при толщине 10 мкм внутренние напряжения в покрытии, полученном из фторид-хлоридного



**Рис. 3.** Коррозионная диаграмма двухэлектродной системы, в которой один электрод – сталь 0,8кп, а второй – гальваническое покрытие сплавами олово-никель, полученное при катодной плотности тока  $1 \text{ A}/\text{дм}^2$  из: 1 – оксалатно-сульфатного электролита (электролит № 1 табл. 1); 2 – фторид-хлоридного электролита. Электролит – 3% раствор NaCl, температура  $25^\circ\text{C}$ .



**Рис. 4.** Микрорельеф поверхности сплава олово-никель, полученного при катодной плотности тока  $1 \text{ A}/\text{дм}^2$ : 1 – из сульфатно-оксалатного электролита; 2 – фторид-хлоридного электролита.

**Таблица 2.** Результаты кристаллографических расчетов

Электролит	$S$ , мкм <sup>2</sup>	$V$ , мкм <sup>3</sup>	Max $Z$ , мкм	$Z_{cp}$ , мкм	$P$ , мкм	$D$ , мкм	$l$ , мкм	$b$ , мкм
Оксалатно-сульфатный	18,516	14,219	0,808	0,680	22,235	3,588	6,353	1,588
Фторид-хлоридный	32,258	49,484	1,470	1,244	28,706	4,000	6,510	1,961

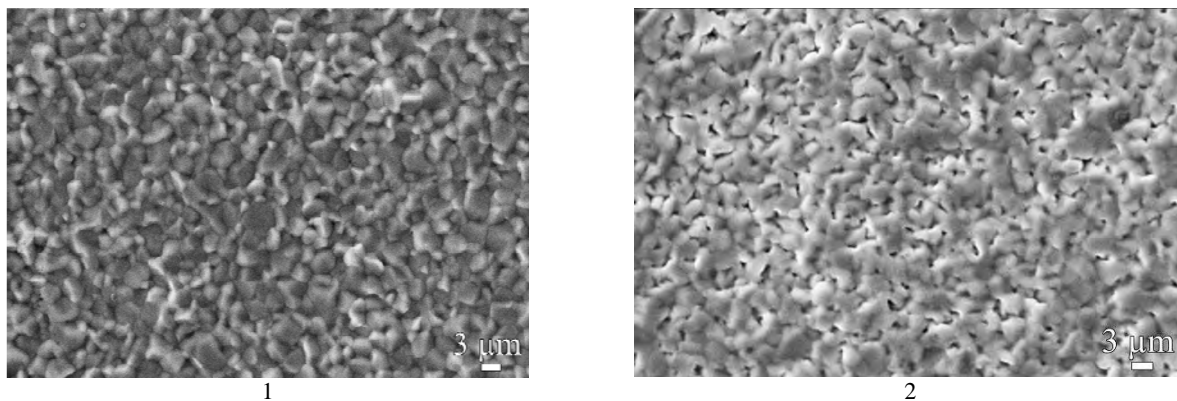
Примечание. Параметры зерен кристаллов электролитического сплава олово-никель:  $S$  – площадь;  $V$  – объем; Max  $Z$  – максимальный размер по высоте;  $Z_{cp}$  – средний размер по высоте;  $P$  – периметр;  $D$  – диаметр;  $l$  – длина;  $b$  – ширина.

электролита, в 6,5 раза выше, чем из оксалатно-сульфатного раствора. Это обстоятельство приводит к растрескиванию олово-никелевых покрытий, полученных из фторид-хлоридного электролита уже при плотностях тока  $1,5\text{--}2 \text{ A}/\text{дм}^2$ . Отклонений в качестве олово-никелевых осадков, полученных из оксалатных электролитов, не наблюдалось при плотностях тока до  $5 \text{ A}/\text{дм}^2$ .

Расчет коррозионного тока в системе сталь – гальваническое покрытие позволяет оценить защитные свойства и пористость олово-никелевых покрытий. Коррозионные диаграммы для олово-никелевых покрытий, полученных на стали из оксалатных и фторид-хлоридного электролитов при катодной плотности тока  $1 \text{ A}/\text{дм}^2$ , представлены на рис. 3.

Измеренные в 3% растворе NaCl потенциалы стального электрода, покрытого сплавом олово-никель толщиной 5, 10, 15 мкм, имеют значения соответственно, мВ: -277, -314, -355, а потенциал стали 0,8кп – 440 мВ относительно стандартного водородного электрода. При толщине 15 мкм и указанном потенциале плотность тока коррозии системы сталь – покрытие олово-никель из оксалатного электролита составляет  $2,3 \text{ мкА}/\text{см}^2$ , а для покрытия из фторид-хлоридного электролита –  $7,5 \text{ мкА}/\text{см}^2$ . Поэтому защитная способность олово-никелевых покрытий, полученных из оксалатно-сульфатных электролитов, в 3 раза выше аналогичных покрытий из фторид-хлоридного электролита.

Микрорельеф поверхности олово-никелевых осадков исследовали с помощью сканирующего



**Рис. 5.** Микрофотографии поверхности олово-никелевых покрытий при увеличении в 4000 раз, полученных при плотности тока  $1 \text{ A/дм}^2$  из электролитов: 1 – оксалатно-сульфатный; 2 – фторид-хлоридный.

атомно-силового микроскопа. Покрытия, полученные из оксалатных электролитов, отличались малым размером зерен в сравнении с покрытиями, осажденными из фторид-хлоридного электролита (рис. 4).

Испытание образцов на микротвердость показало, что образцы, полученные из оксалатно-сульфатных электролитов, являются немного более твердыми (255 МПа), чем образцы из фторид-хлоридного электролита (245 МПа). Повышению микротвердости покрытий способствует более микрокристаллический рельеф поверхности сплавов олово-никель, осажденных из оксалатно-сульфатных электролитов, что подтверждается результатами кристаллографических расчетов (табл. 2). Размеры зерен кристаллов значительно меньше в покрытиях, полученных из оксалатно-сульфатных растворов (площадь поверхности зерна кристалла в 1,7 раза меньше по сравнению с кристаллами из фторид-хлоридного электролита).

Исследование структуры покрытий, проведенное с помощью сканирующего электронного микроскопа, показало, что в покрытии из фторид-хлоридного электролита присутствуют поры, а из оксалатно-сульфатных – их практически нет. Именно поэтому, на наш взгляд, олово-никелевое покрытие, полученное из оксалатно-сульфатного раствора, лучше противостоит коррозии в сравнении с аналогичным покрытием из фторид-хлоридного раствора.

Таким образом, установлено, что покрытия, полученные из сульфатно-оксалатных электролитов, за счет повышенной поляризации при электроосаждении являются более мелкокристаллическими, коррозионно-стойкими по сравнению с покрытиями, полученными из фторид-хлоридных электролитов (рис. 5). Высокая рассеивающая способность сульфатно-оксалатных электролитов дает возможность нанесения покрытий олово-никель на сложнопрофильные изделия.

*Работа выполнена в рамках НИИ ТуК ИГХТУ в соответствии с госзаданием Минобрнауки России.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В. Электроосаждение сплава цинк-никель из оксалатных и пирофосфатных электролитов. *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2013, **56**(10), 95–97.
2. Вячеславов П.М. *Электролитическое осаждение сплавов*. Л.: Машиностроение, 1986. 112 с.
3. Spiridonov B.A., Berezina N.N. Electroplating and Structure of Tin–Nickel Coatings. *Prot Met+*. 2004, **40**(1), 85.
4. Rudnik Ewa. The Influence of Sulfate Ions on the Electrodeposition of Ni–Sn Alloys from Acidic Chloride-gluconate Baths. *J Electroanal Chem*. 2014, **726**, 97–106.
5. Lačnjevac U., Jović B.M., and Jović V.D. Electrodeposition of Ni, Sn and Ni–Sn Alloy Coatings from Pyrophosphate-Glycine Bath. *J Electrochem Soc*. 2012, **159**(5) D310–D318.
6. Jović B.M., Lačnjevac U., Krstajić N.V., Jović V.D. Ni–Sn Coatings as Cathodes for Hydrogen Evolution in Alkaline solutions. *Electrochim Acta*. 2013, **114**, 813–818.
7. Zhijia Du, Shichao Zhang, Jianfeng Zhao, Tao Jiang, Zhiming Bai. Improved Electrochemical Performance of Sn–Ni Nanorods Array for Li-ion Battery. *Int J Electrochem Sci*. 2012, **7**, 1180–1186.
8. Зенин В.В., Спиридонов Б.А., Березина Н.Н., Кочергин А.В. Исследование процесса электроосаждения и структуры покрытий сплавом олово-никель. *Технологии в электронной промышленности*. 2007, (7), 32–34.
9. Начинов Г.Н., Кудрявцев Н.Т. Рассеивающая способность электролитов и равномерность распределения гальванических покрытий. *Итоги науки и техники. Электрохимия*. 1979, **15**, 179–226.
10. Вячеславов П.М., Шмелева Н.М. *Контроль электролитов и покрытий*. Л.: Машиностроение, 1985. 96 с.
11. Розенфельд И.Л. *Коррозия и защита металлов*. М.: Металлургия, 1969. 448 с.

12. Лурье Ю.Ю. *Справочник по аналитической химии*. М.: Химия, 1965. 390 с.
13. Ciavatta L., De Tommaso G., Iuliano M. A Potentiometric Study on Oxalate and Citrate Complexes of Tin (II). *Annali di Chimica*. 2001, **91**, 285–293.

*Поступила 16.01.15*

### **Summary**

The processes of electrodeposition of alloys of tin and nickel from the sulfate-oxalate and fluoride-chloride electrolytes are investigated. Oxalate electrolytes for the

deposition of alloy of tin and nickel have a high throwing power in comparison with that of the fluoride-chloride electrolyte. By increasing the polarization in the electrodeposition of alloys from an oxalate electrolyte provides an increase in the microhardness and corrosion resistance of coatings.

*Keywords: electrodeposition of Sn-Ni alloys, oxalate electrolytes, throwing power, microhardness, corrosion resistance.*