

УДК 544.653+544.654.2+621.357.7

СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ – ОЛОВО, ОСАЖДАЕМЫХ ИЗ ВОДНЫХ И НЕВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А. А. КУДАКО¹⁾, Т. Н. ВОРОБЬЕВА^{1), 2)}

¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,

ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Предложены составы водного хлоридно-фторидного и этиленгликолевого цитратного электролитов и условия электрохимического осаждения покрытий Ni – Sn, обеспечивающие получение сплава на основе интерметаллида Ni₃Sn₂ с содержанием никеля 36–40 мас. %. Определено влияние добавок фторидов натрия и аммония, а также неионогенного поверхностно-активного вещества ОС-20 в водный электролит или добавок соляной и лимонной кислот в этиленгликолевый электролит на внутренние напряжения и коррозионную устойчивость покрытий. Выявлено, что наименьшие внутренние напряжения и наиболее высокая коррозионная устойчивость характерны для покрытий с мелкозернистой плотной структурой, не изменяющейся при увеличении толщины (в пределах 1–10 мкм), в состав которых входит единственная кристаллическая фаза Ni₃Sn₂ с минимальными отклонениями от стехиометрии. В наибольшей мере эти характеристики обеспечиваются при осаждении покрытий из этиленгликолевого цитратного электролита.

Ключевые слова: сплав никель – олово; водный электролит; этиленгликолевый электролит; гальваническое покрытие; внутренние напряжения; коррозионная устойчивость.

Благодарность. Работа выполнена в рамках подпрограммы 2.1 «Химические технологии, процессы и реагенты» государственной программы научных исследований на 2021–2025 гг. «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биорганическая химия» (задание 2.1.06.02).

Образец цитирования:

Кудако АА, Воробьева ТН. Свойства покрытий никель – олово, осаждаемых из водных и неводных электролитов. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2022;1:72–82.

<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-1-72-82>

For citation:

Kudaka AA, Vorobyova TN. Properties of nickel – tin coatings deposited from aqueous and non-aqueous electrolytes. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2022;1:72–82. Russian.

<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-1-72-82>

Авторы:

Антон Александрович Кудако – младший научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Татьяна Николаевна Воробьева – доктор химических наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок¹⁾, профессор кафедры неорганической химии химического факультета²⁾.

Authors:

Anton A. Kudaka, junior researcher of the thin films chemistry laboratory.

kudako.anton@gmail.com

Tatsiana N. Vorobyova, doctor of science (chemistry), full professor; chief researcher of the thin films chemistry laboratory^a and professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry^b.

vorobyovatn@gmail.com

<http://orcid.org/0000-0002-3630-2508>

PROPERTIES OF NICKEL – TIN COATINGS DEPOSITED
FROM AQUEOUS AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTESA. A. KUDAKA^a, T. N. VOROBYOVA^{a, b}^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus^bBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: A. A. Kudaka (kudako.anton@gmail.com)

The compositions of aqueous chloride-fluoride and ethylene glycol citrate electrolytes and conditions for electrochemical deposition of Ni – Sn coatings, providing the production of an alloy based on Ni₃Sn₂ intermetallic with nickel content of 36–40 wt. %, have been proposed. The effect of sodium and ammonium fluorides additives, as well as non-ionic surfactant OS-20 in an aqueous electrolyte or hydrochloric and citric acids in ethylene glycol electrolyte on the internal stresses and corrosion resistance of coatings has been determined. The lowest internal stresses and the highest corrosion resistance have been found to be characteristic of coatings with a fine-grained dense structure that does not change with increasing of thickness (within 1–10 μm), which include a Ni₃Sn₂ single crystalline phase with minimal deviations from stoichiometry. To the greatest extent, these characteristics are provided during the deposition of coatings from ethylene glycol citrate electrolyte.

Keywords: nickel – tin alloy; aqueous electrolyte; ethylene glycol electrolyte; electroplated coating; internal stresses; corrosion resistance.

Acknowledgements. The investigation was performed within subprogram 2.1 «Chemical technologies, processes and reagents» of the state program of scientific research for 2021–2025 «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry» (assignment 2.1.06.02).

Введение

Электрохимически осажденные покрытия Ni – Sn широко используются для защитно-декоративной отделки изделий из меди или стали с подслоем меди, а также в электронной технике (взамен покрытий драгоценными металлами) при производстве печатных плат и электрических контактов. Никель-оловянные покрытия, содержащие (65 ± 5) мас. % олова, по своей коррозионной устойчивости превосходят никелевые, оловянные и хромовые, характеризуются пролонгированной способностью к пайке (до 1 года и более), повышенной твердостью и износостойкостью [1–6]. Они выдерживают воздействие разбавленных растворов H₂SO₄ и HCl, стойки в концентрированной азотной кислоте, сухом воздухе до 320 °С, сухом хлоре, оксидах азота, сернистых соединениях, не восприимчивы к солевым средам (в частности, к растворам NaCl), не корродируют при 100 % влажности. Коррозионная устойчивость гальванического сплава обусловлена как его фазовым составом (при совместном восстановлении никеля и олова формируются интерметаллиды), так и мелкозернистой плотноупакованной структурой, что затрудняет проникновение агрессивной среды в глубь покрытия и его разрушение.

Для электрохимического осаждения покрытий Ni – Sn с наиболее востребованными свойствами традиционно используют водные хлоридно-фторидные [1–3; 7–9] и дифосфатные [1; 4; 9–12] электролиты. Стоит отметить возросший в последнее десятилетие интерес к процессам электрохимического осаждения металлов и сплавов из неводных растворов. Такие электролиты, в отличие от водных, более стабильны, в них подавлены процессы гидролиза солей металлов, сведено к минимуму восстановление на катоде водорода, которое обычно вызывает гидролиз вследствие подщелачивания прикатодной области и ухудшает защитные свойства покрытий. Помимо этого, неводные растворители часто образуют комплексные соединения с ионами металлов, что не только стабилизирует растворы, но и позволяет управлять электродными потенциалами металлов и скоростью процесса осаждения. Предложено осажда́ть сплав Ni – Sn из неводных электролитов на основе холинхлорида в смеси с этиленгликолем (ЭГ) [5; 13].

Ранее нами были предложены модифицированный по составу хлоридно-фторидный [14] и прежде неизвестный неводный этиленгликолевый [15] электролиты и условия электроосаждения мелкозернистых, плотных, ненапряженных покрытий Ni – Sn с содержанием олова 60–65 мас. % и высоким выходом по току (более 90 %). Однако изучение таких важных свойств покрытий, как внутренние напряжения (ВН) и коррозионная устойчивость, не проводилось.

Цель данного исследования заключалась в изучении влияния состава электролита и условий осаждения покрытий сплавом Ni – Sn на ВН в покрытиях и их коррозионную устойчивость, а также в выявлении факторов, способствующих снижению величины ВН в покрытиях и повышению их коррозионной устойчивости.

Материалы и методы исследования

Для электрохимического осаждения сплава Ni – Sn в настоящей работе были испытаны водные слабокислые хлоридно-фторидные электролиты составов № 1–3, указанных в табл. 1. Их выбор обусловлен относительной стабильностью электролитов по отношению к процессам гидролиза и окисления соединений Sn(II), возможностью осаждения коррозионно-стойких покрытий на основе интерметаллических соединений. По сравнению с литературными рекомендациями [1–3; 7–9] авторы модифицировали состав растворов № 1–3 варьированием концентрации хлоридов металлов, введением добавок фторидов натрия или аммония и поверхностно-активного вещества ОС-20 [14].

Таблица 1

Составы электролитов и условия электроосаждения сплава Ni – Sn

Table 1

Electrolytes compositions and conditions for Ni – Sn alloys electrodeposition

Компоненты (моль/дм ³) и условия	Номер раствора (растворитель)				
	1 (H ₂ O)	2 (H ₂ O)	3 (H ₂ O)	4 (ЭГ)	5 (ЭГ)
NiCl ₂ · 6H ₂ O	0,42	0,42	0,42	0,84	0,84
SnCl ₂ · 2H ₂ O	0,09	0,09	0,09	0,18	0,18
NaF	0,71	–	0,71	–	–
NH ₄ F	–	0,71	–	–	–
ОС-20	–	–	0,5 г/дм ³	–	–
HCl	–	–	–	0,04	–
C ₆ H ₈ O ₇ · H ₂ O	–	–	–	–	0,35
pH	4,0 ± 0,2			–	–
Температура, °С	60 ± 2			85 ± 2	
Плотность тока, А/дм ²	0,5–1,0				

Неводные этиленгликолевые электролиты для осаждения сплава Ni – Sn, содержащие кристаллогидраты хлоридов металлов, а также соляную кислоту (№ 4) или моногидрат лимонной кислоты (№ 5), были разработаны в целях подавления процессов гидролиза соединений олова(II), катодного восстановления водорода и исключения экологически небезопасных и токсичных фторид-ионов [15].

Для определения ВН в покрытиях использовали метод гибкого катода. Гибким катодом служил полиимид марки *Kapton® HPP-ST (DuPont™)* толщиной 50 мкм с нанесенным на одну его сторону никелевым покрытием толщиной 100 нм. Никель осаждали методом химического восстановления гипофосфитом из слабокислого ацетатного раствора по методике, описанной в работе [16]. Из металлизированного полиимида вырезали полоски размером 6 × 1 см. Полоски погружали в электролит параллельно никелевому аноду на глубину 4,5 см. На никелированный полиимид осаждали покрытия Ni – Sn толщиной 1; 5 и 10 мкм. Образцы промывали в дистиллированной воде, высушивали, отрезали часть полоски с нанесенным никель-оловянным покрытием и выдерживали сутки до измерения ВН. Стрелу прогиба образцов, помещенных на стеклянную пластину, измеряли, используя окуляр с миллиметровой шкалой. Погрешность измерения составляла ±0,1 мм.

При оценке величины ВН в единицах давления (σ) использовали приближенную формулу Стони для случая, когда толщина покрытия значительно меньше толщины подложки [17]:

$$\sigma = \frac{4}{3} \left(\frac{E_{\text{подл}}}{1 - \nu_{\text{подл}}} \right) \left(\frac{d_{\text{подл}}^2}{d_{\text{пл}} l_{\text{подл}}^2} \right) z,$$

где $E_{\text{подл}}$ – модуль упругости (модуль Юнга) подложки; $\nu_{\text{подл}}$ – коэффициент Пуассона подложки; $d_{\text{подл}}$ – толщина подложки (пленка полиимида плюс пленка Ni – P суммарной толщиной 50,1 мкм); $d_{\text{пл}}$ – толщина осажденного покрытия Ni – Sn; $l_{\text{подл}}$ – длина подложки; z – стрела прогиба.

Множитель $\frac{E_{\text{подл}}}{1 - \nu_{\text{подл}}}$ был выбран равным $2 \cdot 10^{11}$ Па исходя из следующих соображений. Известно, что этот множитель для химически осажденных покрытий Ni – P примерно равен $2 \cdot 10^{11}$ Па [18]. Эта величина почти в 50 раз превышает соответствующий множитель для полиимида. Следовательно, наибольший вклад в упругие свойства двухслойной подложки под покрытием Ni – Sn вносит именно слой химически осажденного никеля. Отметим, что из-за ряда допущений полученные значения σ позволяют лишь на полуколичественном уровне сопоставить зависимость ВН от состава электролита, плотности тока, состава и толщины получаемых покрытий.

Морфологию поверхности осажденных пленок изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа LEO-1420 (*Carl Zeiss*, Германия). Содержание металлов в сплавах определяли методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) с помощью приставки Rontec к сканирующему электронному микроскопу LEO-1420.

Фазовый состав покрытий изучали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.0 (ИЦ «Буревестник», Россия), используя CoK_α -излучение ($\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$). Скорость записи рентгенограмм составляла 0,1 град/мин. Расшифровку рентгенограмм проводили с помощью картотеки базы ICDD PDF-2.

Коррозионную устойчивость покрытий изучали в 3,5 % растворе NaCl методом вольтамперометрии. Электрохимические исследования проводили при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке, включающей рабочий электрод, насыщенный хлорсеребряный электрод сравнения и платиновый вспомогательный электрод. Запись поляризационных кривых осуществляли с помощью потенциостата – гальваностата Autolab PGSTAT204 (*Metrohm*, Нидерланды) и программного обеспечения *Nova* (версия 2.1). Скорость развертки потенциала составляла 0,5 мВ/с. Рабочим электродом служили осажденные на медную фольгу (50 мкм, 99,9 % Cu) покрытия Ni – Sn толщиной 5 мкм. Для сравнительной оценки коррозионной устойчивости записывали поляризационные кривые никелевого электрода, представляющего собой слой никеля толщиной 5 мкм, электрохимически осажденного из электролита Уоттса на медную фольгу [6].

Результаты и их обсуждение

Состав и структура покрытий Ni – Sn. По данным рентгенофазового анализа покрытия, осажденные из водных и неводных электролитов № 1, 2, 4 и 5, содержат фазу интерметаллидов либо Ni_3Sn_2 , либо Ni_3Sn_4 и согласно результатам EDX включают от 36 до 50 мас. % никеля (табл. 2). Судя по уширенным рефлексам на рентгенограммах, эти интерметаллиды являются нестехиометрическими соединениями и содержат избыток олова [14; 15]. Исключение составляют покрытия, полученные из водного электролита № 3 – аналога раствора № 2, содержащего добавку ОС-20. В таком сплаве доминирует олово (99,6 мас. %) в составе фазы β -Sn. Покрытия из водного (№ 1) и этиленгликолевого (№ 5) электролитов очень близки по фазовому и элементному составу.

Данные СЭМ исследования свидетельствуют, что покрытия, осажденные из водных электролитов № 1 и 2 (рис. 1, *a – д*) и ЭГ электролитов № 4 и 5 (рис. 2), состоят из плотноупакованных округлых зерен интерметаллических соединений с размерами в пределах от 0,2 до 6,0 мкм.

Для покрытий, осажденных из электролитов № 1 и 4, с ростом толщины от 1 до 5 мкм характерно увеличение размеров частиц в указанных пределах, в то время как в случае осаждения сплава из электролитов № 2, № 3 (см. рис. 1, *г – з*) и № 5 (см. рис. 2, *в – д*) размеры основной массы частиц не зависят от толщины покрытий.

Влияние состава электролита на структуру и фазовый состав покрытий Ni – Sn, осаждаемых при плотности тока 0,5 А/дм²

Table 2

Effect of electrolyte composition on the structure and phase composition of Ni – Sn coatings deposited at the current density 0.5 A/dm²

Номер раствора	Толщина покрытия, мкм	Элементный состав, мас. %	Преобладающая кристаллическая фаза	Пределы размеров частиц в покрытии (преобладающий размер), мкм	Особенности морфологии поверхности
1	1	Sn – 64 Ni – 36	Ni ₃ Sn ₂	0,4–2,8 (2,0)	–
	5			1,0–6,0 (3,0)	Малочисленные плоские агломераты зерен размером до 17 мкм
	10			2,0–6,0 (3,0)	Малочисленные плоские агломераты зерен размером до 17 мкм
2	1	Sn – 64 Ni – 36	Ni ₃ Sn ₄	0,2–3,0 (2,0)	–
	5			0,2–3,0 (2,0)	Крупные зерна и их агломераты размером до 15 мкм образуют сетчатую надструктуру
3	1	Sn – 99,6 Ni – 0,4	β-Sn	0,7–4,5 (2,3)	Структура неизменна с ростом толщины покрытий
	5			0,5–4,5 (2,3)	
	10			0,5–5,0 (3,0)	
4	1	Sn – 50 Ni – 50	Ni ₃ Sn ₂	0,3–1,8 (0,8)	–
	5			0,3–4,0 (2,0)	Объемные зерна размером 15–17 мкм в количестве 5 зерен на 100 мкм ²
5	1	Sn – 60 Ni – 40	Ni ₃ Sn ₂	0,3–3,0 (2,0)	Малочисленные плоские агломераты зерен размером до 8 мкм
	5			0,3–3,5 (2,0)	Малочисленные плоские агломераты зерен размером до 12 мкм
	10			0,4–3,5 (2,0)	Малочисленные плоские агломераты зерен размером до 17 мкм

В покрытиях, осажденных из электролита № 1, при их толщине 5 мкм и более имеется малочисленная фракция плоских агломератов зерен размером до 12–17 мкм, а также в них отчетливо заметны поры (см. рис. 1, б и в).

Структура покрытий, осажденных из электролита № 3 и включающих в основном фазу олова, довольно сильно отличается (см. рис. 1, е – з). Покрытия состоят из более крупных пластинчатых кристаллов неправильной формы, сростающихся и наслаивающихся друг на друга. Фракция частиц с размерами менее 0,5 мкм отсутствует. Структура практически не меняется с ростом толщины покрытий.

Покрытия, осажденные из электролита № 2 в присутствии добавки фторида аммония (см. рис. 1, г и д), имеют свои характерные особенности, заключающиеся в том, что наиболее крупные частицы образуют «гирлянды», формирующие своеобразную сетчатую надструктуру, ярко выраженную уже при толщине 5 мкм. Необходимо отметить, что в покрытиях имеются многочисленные трещины.

В свою очередь, покрытия, осажденные из ЭГ электролита № 5 (см. рис. 2, в и з), отличаются от остальных тем, что с ростом толщины их структура практически не изменяется. При толщине 5–10 мкм они имеют плотную мелкозернистую структуру. Средние размеры зерен составляют около 2 мкм. В них отсутствуют трещины и поры.

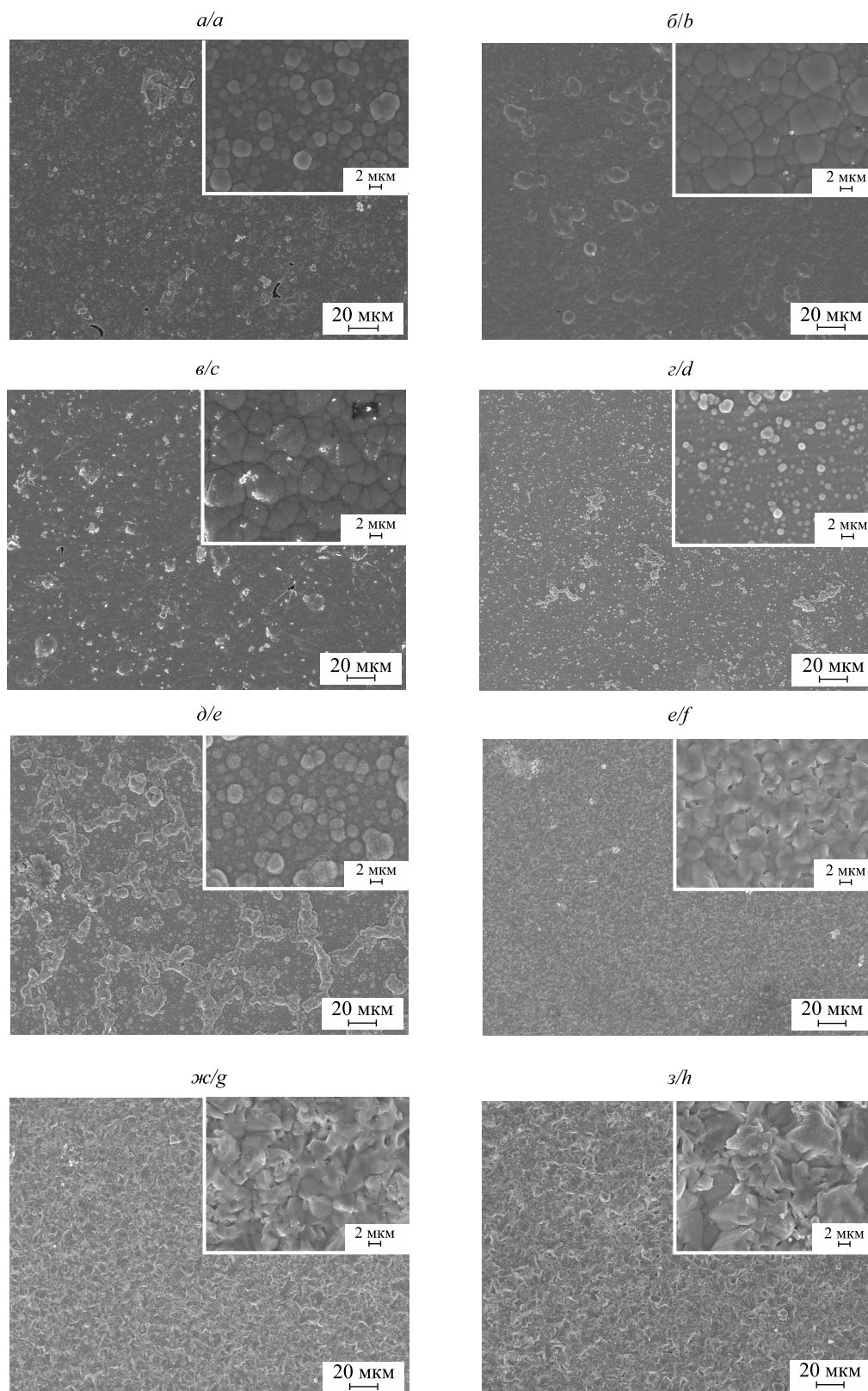


Рис. 1. СЭМ-фотографии поверхности покрытий Ni – Sn толщиной 1 мкм (а, г, е), 5 мкм (б, д, ж) и 10 мкм (в, з), осаждаемых из хлоридно-фторидных электролитов № 1 (а – в), № 2 (г, д) и № 3 (е – з) при плотности тока 0,5 А/дм²

Fig. 1. SEM images of the surface of Ni – Sn coatings with the thickness of 1 μm (a, d, f), 5 μm (b, e, g) and 10 μm (c, h) deposited from chloride-fluoride electrolytes No. 1 (a – c), No. 2 (d, e) and No. 3 (f – h) at the current density 0.5 A/dm²

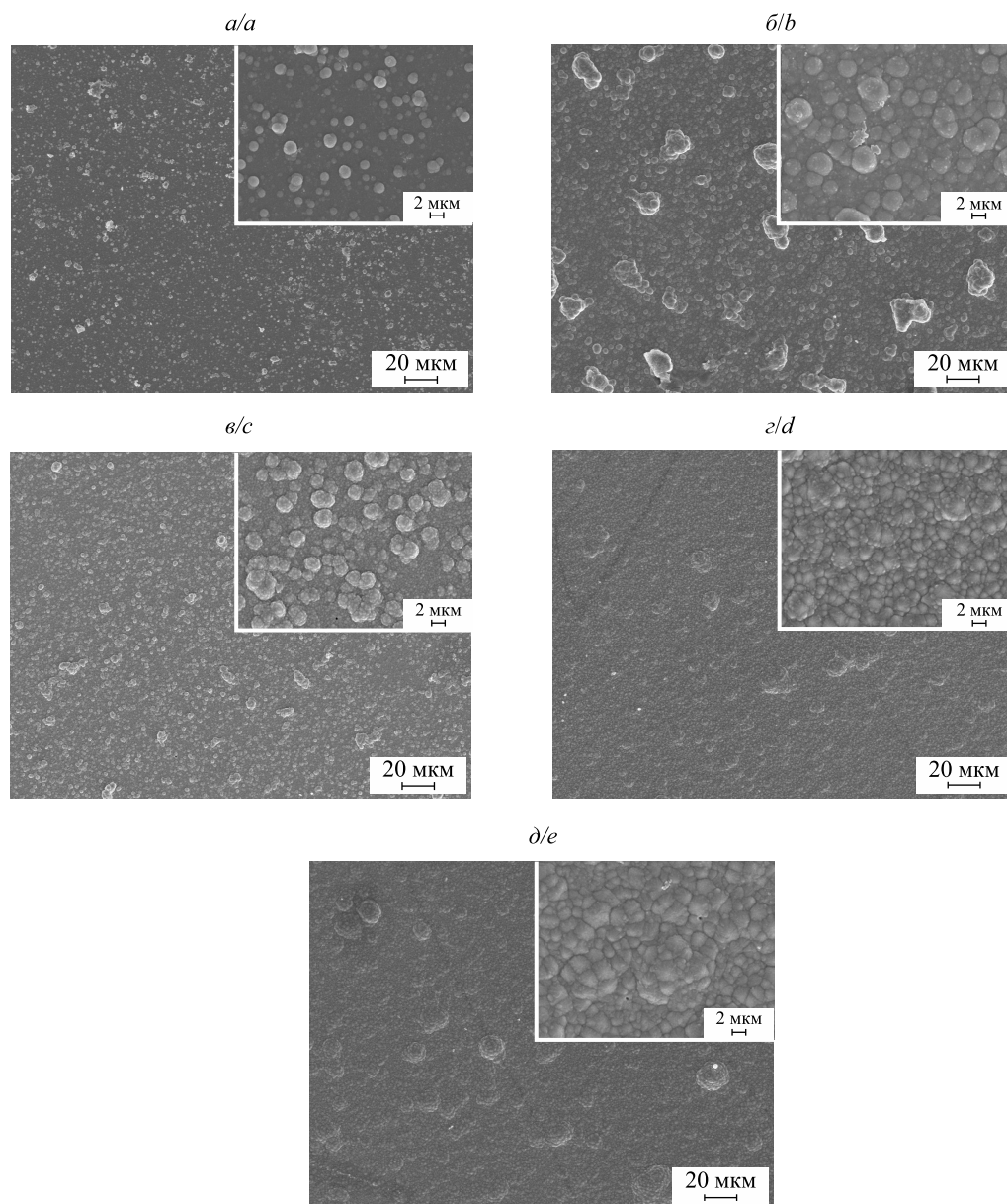


Рис. 2. СЭМ-фотографии поверхности покрытий Ni – Sn толщиной 1 мкм (а, в), 5 мкм (б, г) и 10 мкм (д), осаждаемых из ЭГ электролитов № 4 (а, б) и № 5 (в – д) при плотности тока 0,5 А/дм²

Fig. 2. SEM images of the surface of Ni – Sn coatings with the thickness of 1 μm (a, c), 5 μm (b, d) and 10 μm (e) deposited from ethylene glycol electrolytes No. 4 (a, b) and No. 5 (c – e) at the current density 0.5 A/dm²

Из электролита № 4 осаждаются покрытия, характеризующиеся большим разбросом зерен по размерам и наличием значительного количества крупных объемных зерен (см. рис. 2, б, и табл. 2).

Внутренние напряжения в покрытиях. Экспериментальные данные, приведенные в табл. 3, свидетельствуют, что наибольшие ВН характерны для покрытий Ni – Sn, осаждаемых из водного хлоридно-фторидного электролита № 2 с добавкой фторида аммония.

Это согласуется с известными данными об осаждении покрытий с более высокими напряжениями при введении в электролит добавки NH₄F вместо NaF [19]. Результаты СЭМ-исследования позволяют отчасти объяснить высокие ВН особенностями изменения структуры покрытий по мере их роста, в процессе которого происходит частичная рекристаллизация с образованием надструктуры из сетки крупных зерен, что не характерно для покрытий, получаемых из других исследованных электролитов. Изменения структуры покрытий в процессе роста являются одной из основных причин появления ВН [6]. Кроме того, сопоставление результатов рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и СЭМ-исследований о фазовом и элементном составе покрытий, включающих фазу нестехиометрического интерметаллида Ni₃Sn₄

с большим избытком олова (см. табл. 2), также указывает на возможные причины искажения кристаллической решетки. Это подтверждается уширением рефлексов фазы интерметаллида на рентгенограммах покрытий, полученных из электролита № 2.

Таблица 3

Влияние состава электролита и плотности тока
на величину ВН σ ($\times 10^8$ Па) в покрытиях Ni – Sn

Table 3

Effect of electrolyte composition and current density on the value
of internal stresses σ ($\times 10^8$ Pa) in Ni – Sn coatings

Плотность тока, А/дм ²	Толщина покрытия, мкм	Номер электролита				
		1	2	3	4	5
0,5	1	+18,2	+41,6	+5,0	-20,8	+1,3
	5	+3,2	+10,5	+1,3	***	+1,3
	10	+0,8*	**	+0,3	***	-2,7
1,0	1	+24,1	**	+2,0	-27,4	+1,3
	5	+4,0	**	+0,5	***	-2,2
	10	+1,9*	**	+0,9	***	-2,5

Примечание. * – наблюдается незначительное отслоение покрытия от краев подложки; ** – покрытие сильно растрескивается и отслаивается от подложки; *** – подложка закручивается в спираль с небольшим отслоением покрытия.

Покрытия, осаждаемые из электролита № 3 с добавкой ОС-20, имеют очень малые ВН в связи с тем, что они более чем на 99 % состоят из олова, а не из интерметаллидов в отличие от других покрытий.

Малые ВН характерны для покрытий, осаждаемых из ЭГ электролита № 5, что выгодно отличает их от всех других покрытий на основе интерметаллидов. По данным СЭМ структура этих покрытий практически не меняется по мере их роста, а отклонения от стехиометрического состава фазы Ni₃Sn₂, судя по соотношению данных EDX и РФА, крайне невелики.

Отметим, что в ряде случаев ВН уменьшаются при увеличении толщины покрытий от 1 до 5 мкм, а с дальнейшим ростом толщины ВН перестают изменяться. Объяснить снижение ВН при росте толщины покрытий можно тем, что первичный слой сплава осаждается на подложку из никеля, после формирования которого дальнейшее образование, рост зародышей и их рекристаллизация протекают на поверхности ранее сформировавшегося сплава и характеризуются иными закономерностями.

При повышении плотности тока от 0,5 до 1,0 А/дм² ВН в покрытиях на основе интерметаллидов, которые осаждаются из электролитов № 1, 2, 4 и 5, возрастают примерно на 30 % (см. табл. 3). Это заметно в случае покрытий толщиной 5 мкм (особенно востребованы в технике). Данный факт позволяет рекомендовать плотность тока 0,5 А/дм² как оптимальную.

Необходимо отметить, что из водных электролитов осаждаются покрытия с ВН растяжения (знак «плюс»), а в случае гликолевых электролитов более характерны ВН сжатия (знак «минус»). Возможно, причины различия кроются в особенностях процессов рекристаллизации по мере увеличения толщины покрытий. Внутренние напряжения сжатия характерны для процессов уплотнения покрытий по мере их роста в результате частичного срастания зерен в агломераты, что характерно для покрытий, осаждаемых из электролитов № 4 и 5 (см. табл. 2 и рис. 2).

Коррозионная устойчивость покрытий. Методом вольтамперометрии изучали коррозионную устойчивость в растворе хлорида натрия покрытий Ni – Sn, осажденных из хлоридно-фторидного электролита № 1 и ЭГ электролита № 5 при оптимальной плотности тока 0,5 А/дм². Выбор обусловлен тем, что именно из этих растворов в указанных условиях образуются плотные мелкозернистые покрытия на основе интерметаллидов с наиболее востребованным элементным и фазовым составом и наименьшими ВН.

На рис. 3 представлены поляризационные кривые, иллюстрирующие поведение в растворе NaCl электродов из никеля и сплавов Ni – Sn толщиной 5 мкм, а в табл. 4 указаны коррозионные потенциалы и логарифмы плотности тока коррозии.

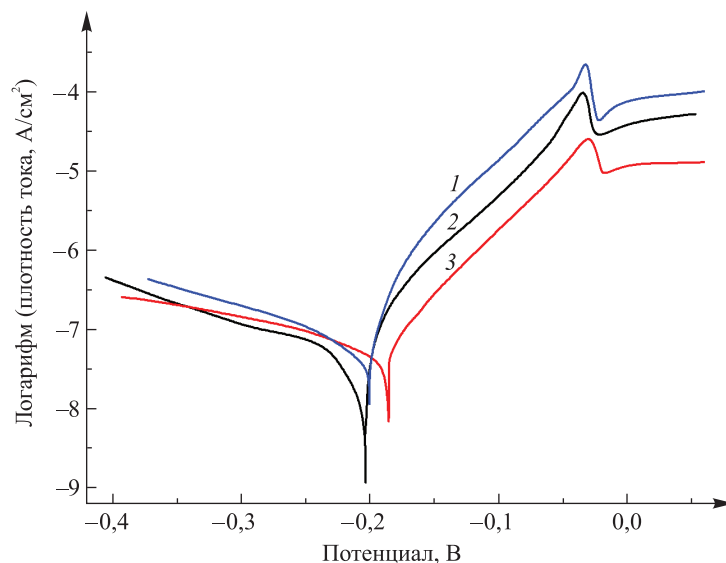


Рис. 3. Потенциодинамические поляризационные кривые, полученные в 3,5 % растворе NaCl для никеля (1) и сплавов Ni – Sn, осажденных при плотности тока 0,5 A/дм² из хлоридно-фторидного электролита № 1 (2) и ЭГ электролита № 5 (3)

Fig. 3. Potentiodynamic polarisation curves obtained in 3.5 % NaCl for nickel (1) and Ni – Sn alloys deposited at the current density 0.5 A/dm² from chloride-fluoride electrolyte No. 1 (2) and ethylene glycol electrolyte No. 5 (3)

Данные свидетельствуют о том, что потенциалы коррозии никеля и сплава Ni – Sn, осажденного из водного хлоридно-фторидного раствора, примерно одинаковы, а в случае сплава, осажденного из цитратно-гликолевого электролита № 5, потенциал коррозии смещен в область более положительных значений.

Таблица 4

Потенциал и логарифм плотности тока коррозии никеля и электроосажденных покрытий Ni – Sn толщиной 5 мкм

Table 4

Corrosion potential and logarithm modulus of corrosion current density of nickel and electrodeposited Ni – Sn coatings with thickness of 5 μm

Покрытие	Потенциал коррозии, В	Логарифм модуля плотности тока коррозии
Ni (осажден из электролита Уоттса)	–0,200	–7,53
Ni – Sn (осажден из электролита № 1)	–0,203	–7,71
Ni – Sn (осажден из электролита № 5)	–0,186	–7,50

Для покрытий из электролита № 5 характерен наименьший ток коррозии. Вид поляризационных кривых при развертке потенциала в область положительных значений также указывает на повышенную коррозионную устойчивость покрытий Ni – Sn, осажденных из электролита № 5, поскольку именно в этом случае наблюдается наиболее низкая плотность анодных токов.

Полученные данные свидетельствуют, что повышению коррозионной устойчивости гальванического сплава Ni – Sn способствуют мелкозернистая плотная структура в отсутствие пор и трещин, не изменяющаяся по мере роста толщины покрытий, доминирование в сплаве интерметаллида Ni₃Sn₂ состава, близкого к стехиометрическому, минимальные ВН в покрытиях. В наибольшей мере эти характеристики обеспечиваются при осаждении покрытий из ЭГ электролита № 5.

Заключение

Сопоставлены состав, структура, ВН и коррозионная устойчивость покрытий Ni – Sn, электрохимически осаждаемых из водных хлоридно-фторидных электролитов и разработанного авторами настоящей статьи ЭГ цитратного раствора. Показано, что в отсутствие добавок поверхностно-активных веществ при температуре 60–85 °С и плотности тока 0,5 А/дм² как из водных, так и из ЭГ электролитов осаждаются покрытия на основе интерметаллидов Ni₃Sn₂ или Ni₃Sn₄ нестехиометрического состава с содержанием никеля в пределах 36–50 мас. %. Введение добавки ОС-20 в качестве поверхностно-активного вещества приводит к резкому снижению доли никеля в покрытиях.

Покрытия на основе интерметаллидов состоят из плотноупакованных округлых зерен с размерами в пределах от 0,2 до 6,0 мкм. С ростом толщины от 1 до 5 мкм в случае водного хлоридно-фторидного раствора с добавкой фторида натрия (№ 1) и в случае ЭГ раствора с добавкой соляной кислоты (№ 4) вместо лимонной кислоты размеры зерен увеличиваются.

Покрытия из ЭГ цитратного электролита (№ 5) наиболее мелкозернистые, плотные, их структура почти не меняется с ростом толщины (в пределах 1–10 мкм). Они характеризуются наименьшими ВН. Наиболее велики ВН при осаждении из водных электролитов с добавкой фторида аммония и при осаждении из ЭГ электролита с добавкой соляной кислоты. Выявлено, что малые ВН характерны для покрытий, структура которых по мере их роста не изменяется, а отклонения от стехиометрии у интерметаллидов минимальны. Несоблюдение этих условий является причиной высоких ВН в покрытиях, осажденных из водного хлоридно-фторидного электролита с добавкой фторида аммония и из ЭГ электролита с добавкой соляной кислоты.

Полученные данные свидетельствуют о том, что повышению коррозионной устойчивости гальванического сплава Ni – Sn способствуют мелкозернистая плотная структура, не изменяющаяся по мере роста толщины покрытий, отсутствие пор и трещин, доминирование в сплаве интерметаллида Ni₃Sn₂ с составом, близким к стехиометрическому, минимальные ВН в покрытиях. В наибольшей мере эти характеристики обеспечиваются при осаждении покрытий из ЭГ электролита № 5.

Библиографические ссылки

1. Kuznetsov BV, Vorobyova TN, Glibin VP. A comparative study of tin – nickel alloys obtained by electroplating and casting. *Metal Finishing*. 2013;111(3):38–41. DOI: 10.1016/S0026-0576(13)70233-2.
2. Refaey SAM, Taha F, Hasanin THA. Passivation and pitting corrosion of nanostructured Sn – Ni alloy in NaCl solutions. *Electrochimica Acta*. 2006;51(14):2942–2948. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.09.033.
3. Subramanian B, Mohan S, Jayakrishnan S. Selective area deposition of tin – nickel alloy coating – an alternative for decorative chromium plating. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2007;37(2):219–224. DOI: 10.1007/s10800-006-9236-6.
4. Wan C, Zhang L, Liu X. Corrosion assessment of Sn – Ni alloy coatings using neutral salt spray tests and electrochemical methods. *International Journal of Electrochemical Science*. 2020;15(1):26–38. DOI: 10.20964/2020.01.20.
5. Anicai L, Petica A, Costovici S, Prioteasa P, Visan T. Electrodeposition of Sn and NiSn alloys coatings using choline chloride based ionic liquids – evaluation of corrosion behavior. *Electrochimica Acta*. 2013;114:868–877. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.08.043.
6. Gamburg YD, Zangari G. *Theory and practice of metal electrodeposition*. New York: Springer; 2011. 378 p. DOI: 10.1007/978-1-4419-9669-5.
7. Georgiou EP, Van der Donck T, Celis J-P. Electrodeposition and structural characteristics of intermetallic nickel – tin based coatings. *Transactions of the IMF*. 2017;95(6):301–307. DOI: 10.1080/00202967.2017.1352125.
8. Spiridonov BA, Berezina NN. Electroplating and structure of tin – nickel coatings. *Protection of Metals*. 2004;40(1):85–88. DOI: 10.1023/B:PROM.0000013118.11144.97.
9. Jiménez H, Gil L, Staia MH, Puchi-Cabrera ES. Effect of deposition parameters on adhesion, hardness and wear resistance of Sn – Ni electrolytic coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2008;202(10):2072–2079. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.08.071.
10. Lačnjevac U, Jović BM, Jović VD. Electrodeposition of Ni, Sn and Ni – Sn alloy coatings from pyro-phosphate-glycine bath. *Journal of the Electrochemical Society*. 2012;159(5):D310–D318. DOI: 10.1149/2.042205JES.
11. Shetty S, Hegde AC. Electrodeposition of Sn – Ni alloy coatings for water-splitting application from alkaline medium. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2017;48(1):632–641. DOI: 10.1007/s11663-016-0784-9.
12. Zhu Y, Zhang X, Song J, Wang W, Yue F, Ma Q. Microstructure and hydrogen evolution catalytic properties of Ni – Sn alloys prepared by electrodeposition method. *Applied Catalysis A: General*. 2015;500:51–57. DOI: 10.1016/j.apcata.2015.05.005.
13. Rosoiu SP, Pantazi AG, Petica A, Cojocaru A, Costovici S, Zanella C, et al. Comparative study of Ni – Sn alloys electrodeposited from choline chloride based ionic liquids in direct and pulsed current. *Coatings*. 2019;9(12):801. DOI: 10.3390/coatings9120801.
14. Воробьева ТН, Кудака АА. Зависимость состава, микроструктуры и свойств электрохимических покрытий Ni – Sn от условий осаждения из фторидно-хлоридного электролита. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2017;2:28–35.
15. Vorobyova TN, Kudaka AA. Electrodeposition of Ni – Sn alloy from ethylene glycol electrolyte. Part 1. Cathodic reactions. *Transactions of the IMF*. 2022;100(1):36–42. DOI: 10.1080/00202967.2021.2005861.
16. Vorobyova TN. Adhesion interaction between electrolessly deposited copper film and polyimide. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 1997;11(2):167–182. DOI: 10.1163/156856197X00282.

17. Pauleau Y. *Materials surface processing by direct energy techniques*. Amsterdam: Elsevier Science; 2006. 744 p. DOI: 10.1016/B978-0-08-044496-3.X5000-X.
18. Хасс Г, Тун РЭ, редакторы. *Физика тонких пленок. Современное состояние исследований и технические применения. Том 3*. Москва: Мир; 1968. 331 с.
19. Cuthbertson JW, Parkinson N, Rooksby HP. Electrodeposition of tin – nickel alloy plate from chloride-fluoride electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*. 1953;100(3):107–119. DOI: 10.1149/1.2781091.

References

1. Kuznetsov BV, Vorobyova TN, Glibin VP. A comparative study of tin – nickel alloys obtained by electroplating and casting. *Metal Finishing*. 2013;111(3):38–41. DOI: 10.1016/S0026-0576(13)70233-2.
2. Refaey SAM, Taha F, Hasanin THA. Passivation and pitting corrosion of nanostructured Sn – Ni alloy in NaCl solutions. *Electrochimica Acta*. 2006;51(14):2942–2948. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.09.033.
3. Subramanian B, Mohan S, Jayakrishnan S. Selective area deposition of tin – nickel alloy coating – an alternative for decorative chromium plating. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2007;37(2):219–224. DOI: 10.1007/s10800-006-9236-6.
4. Wan C, Zhang L, Liu X. Corrosion assessment of Sn – Ni alloy coatings using neutral salt spray tests and electrochemical methods. *International Journal of Electrochemical Science*. 2020;15(1):26–38. DOI: 10.20964/2020.01.20.
5. Anicai L, Petica A, Costovici S, Prioteasa P, Visan T. Electrodeposition of Sn and NiSn alloys coatings using choline chloride based ionic liquids – evaluation of corrosion behavior. *Electrochimica Acta*. 2013;114:868–877. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.08.043.
6. Gamburg YD, Zangari G. *Theory and practice of metal electrodeposition*. New York: Springer; 2011. 378 p. DOI: 10.1007/978-1-4419-9669-5.
7. Georgiou EP, Van der Donck T, Celis J-P. Electrodeposition and structural characteristics of intermetallic nickel – tin based coatings. *Transactions of the IMF*. 2017;95(6):301–307. DOI: 10.1080/00202967.2017.1352125.
8. Spiridonov BA, Berezina NN. Electroplating and structure of tin – nickel coatings. *Protection of Metals*. 2004;40(1):85–88. DOI: 10.1023/B:PROM.0000013118.11144.97.
9. Jiménez H, Gil L, Staia MH, Puchi-Cabrera ES. Effect of deposition parameters on adhesion, hardness and wear resistance of Sn – Ni electrolytic coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2008;202(10):2072–2079. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.08.071.
10. Lačnjevac U, Jović BM, Jović VD. Electrodeposition of Ni, Sn and Ni – Sn alloy coatings from pyro-phosphate-glycine bath. *Journal of the Electrochemical Society*. 2012;159(5):D310–D318. DOI: 10.1149/2.042205JES.
11. Shetty S, Hegde AC. Electrodeposition of Sn – Ni alloy coatings for water-splitting application from alkaline medium. *Metalurgical and Materials Transactions B*. 2017;48(1):632–641. DOI: 10.1007/s11663-016-0784-9.
12. Zhu Y, Zhang X, Song J, Wang W, Yue F, Ma Q. Microstructure and hydrogen evolution catalytic properties of Ni – Sn alloys prepared by electrodeposition method. *Applied Catalysis A: General*. 2015;500:51–57. DOI: 10.1016/j.apcata.2015.05.005.
13. Rosoiu SP, Pantazi AG, Petica A, Cojocar A, Costovici S, Zanella C, et al. Comparative study of Ni – Sn alloys electrodeposited from choline chloride based ionic liquids in direct and pulsed current. *Coatings*. 2019;9(12):801. DOI: 10.3390/coatings9120801.
14. Vorobyova TN, Kudaka AA. The dependence of composition, microstructure and properties of electroplated Ni – Sn coatings on conditions of deposition from fluoride-chloride electrolyte. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2017;2:28–35. Russian.
15. Vorobyova TN, Kudaka AA. Electrodeposition of Ni – Sn alloy from ethylene glycol electrolyte. Part 1. Cathodic reactions. *Transactions of the IMF*. 2022;100(1):36–42. DOI: 10.1080/00202967.2021.2005861.
16. Vorobyova TN. Adhesion interaction between electrolessly deposited copper film and polyimide. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 1997;11(2):167–182. DOI: 10.1163/156856197X00282.
17. Pauleau Y. *Materials surface processing by direct energy techniques*. Amsterdam: Elsevier Science; 2006. 744 p. DOI: 10.1016/B978-0-08-044496-3.X5000-X.
18. Hass G, Thun RE, editors. *Physics of thin films. Advances in research and development. Volume 3*. New York: Academic Press; 1966. 342 p.
- Russian edition: Hass G, Thun RE, editors. *Fizika tonkikh plenok. Sovremennoe sostoyanie issledovaniy i tekhnicheskie primeneniya. Tom 3*. Moscow: Mir; 1968. 331 p.
19. Cuthbertson JW, Parkinson N, Rooksby HP. Electrodeposition of tin – nickel alloy plate from chloride-fluoride electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*. 1953;100(3):107–119. DOI: 10.1149/1.2781091.

Получена 19.12.2021 / исправлена 20.12.2021 / принята 10.02.2022.
Received 19.12.2021 / revised 20.12.2021 / accepted 10.02.2022.