

ЗАЩИТНАЯ СПОСОБНОСТЬ ОЛОВО-НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ**Р.Ф. Шеханов**

Руслан Феликсович Шеханов

Кафедра технологии электрохимических производств, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: ruslanfelix@yandex.ru

Расчет коррозионного тока в системе сталь – гальваническое покрытие позволил оценить защитные свойства и пористость олово-никелевых покрытий. Измеренные в 3% растворе NaCl потенциалы стального электрода, покрытого сплавом олово-никель толщиной 5, 10, 15 мкм, имеют значения соответственно -277 мВ, -314 мВ, -355 мВ, а потенциал стали 0,8кВ -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 мкА/см², а для покрытия из фторид-хлоридного электролита 7,5 мкА/см². Поэтому защитная способность олово-никелевых покрытий, полученных из оксалатно-сульфатных электролитов в 3 раза выше аналогичных покрытий из фторид-хлоридного электролита. Коррозионные испытания в камере солевого тумана покрытия Sn-Ni, полученного из оксалатно-аммонийного электролита, подтвердили высокую коррозионную стойкость олово-никелевых покрытий при соотношении металлов в электролите Ni/Sn = 5/1. Покрытия, полученные из оксалатных электролитов, отличались малым размером зерен, в отличие от покрытий, осажденных из фторид-хлоридного электролита. Повышению микротвердости покрытий способствует более микрокристаллический рельеф поверхности сплавов олово-никель, осажденных из оксалатно-сульфатных электролитов, что подтверждается результатами кристаллографических расчетов. Испытание образцов на микротвердость показало, что образцы, полученные из оксалатно-сульфатных электролитов, являются немного более твердыми (255 МПа), чем образцы, полученные из фторид-хлоридного электролита (245 МПа). Исследование структуры покрытий, проведенное с помощью сканирующего электронного микроскопа, показало, что в покрытии из фторид-хлоридного электролита присутствуют поры, а из оксалатно-аммонийного их практически нет. Вероятно, что именно поэтому, олово-никелевое покрытие, полученное из оксалатно-аммонийного электролита, лучше противостоит коррозии в сравнении с аналогичным покрытием, полученным из фторид-хлоридного электролита. Технологический процесс нанесения сплава олово-никель из указанного слабокислого электролита является вдвое более эффективным и высокоскоростным, по сравнению с щелочным лужением, так как электрохимический эквивалент олова (II) в два раза выше, чем для олова (IV), осаждаемого из щелочного электролита. Установлено, что покрытия, полученные из оксалатно-аммонийных электролитов, за счет повышенной поляризации при электроосаждении являются более мелкокристаллическими, коррозионностойкими по сравнению с покрытиями, полученными из фторид-хлоридных электролитов. Высокая рассеивающая способность оксалатно-аммонийных электролитов дает возможность нанесения покрытий олово-никель на сложнопрофильные изделия. Исследованные в результате работы новые технологические процессы позволили улучшить физико-химические свойства покрытий, обеспечить снижение материальных затрат и уменьшить загрязнения окружающей среды.

Ключевые слова: электролитические сплавы, олово-никель, защитная способность, коррозионная стойкость, механические свойства покрытий

PROTECTIVE ABILITY OF TIN-NICKEL COATINGS

R.F. Shekhanov

Ruslan F. Shekhanov

Department of Technology of Electrochemical Productions, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetiev ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: ruslanfelix@yandex.ru

The calculation of the corrosion current of the steel – plating allowed us to estimate the protective properties and the porosity of the Tin-Nickel coatings. Measured in 3% NaCl solution the potential of steel electrode covered by tin alloy-Nickel thickness of 5, 10, 15 μm , respectively, has values of -277 mV, -314 mV, -355 mV, and the potential of steel 0.8 KP was 440 mV relative to the standard hydrogen electrode. At a thickness of 15 μm and at the mentioned potential the current density of corrosion for system steel – coating from tin-Nickel oxalate electrolyte was 2.3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, and for the coating from fluoride-chloride electrolyte was 7.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Therefore, the protective ability of tin-Nickel coatings obtained from oxalate-sulfate electrolytes is 3 times higher than similar coatings from fluoride-chloride electrolyte. Corrosion tests in salt spray chamber for Sn-Ni coatings obtained from oxalate-ammonium electrolyte confirmed the high corrosion resistance of tin-Nickel coatings when the ratio of the metals in the electrolyte was Ni/Sn = 5/1. The coatings obtained from oxalate electrolytes, distinguished by small size grains, in contrast to the coatings deposited from fluoride-chloride electrolyte. The increase in the microhardness of the coatings contributes a more microcrystalline surface topography of the alloy tin-Nickel deposited from oxalate-sulfate electrolytes, as it was evidenced by the results of crystallographic calculations. The test of specimens for microhardness showed that the samples obtained from oxalate-sulfate electrolytes are a bit harder (255 MPa) than samples obtained from fluoride-chloride electrolyte (245 MPa). The study of the structure of the coatings was performed using scanning electron microscope. SEM data showed that coatings obtained from the fluoride-chloride electrolyte have the pores, whereas poros are practically absent for coatings obtained from oxalate-ammonium. Probably, for these reasons the tin-Nickel coating obtained from oxalate-ammonium electrolyte better resists to corrosion in comparison with similar coating prepared from fluoride-chloride electrolyte. The technological process of depositing tin-nickel alloy from said weakly acid electrolyte is twice as effective and high-speed as compared to alkaline tinning, since the electrochemical equivalent of tin (II) is twice as high as for tin (IV) deposited from the alkaline electrolyte. It has been established that coatings obtained from oxalate-ammonium electrolytes, due to increased polarization during electrodeposition, are finer-grained, corrosion-resistant in comparison with coatings obtained from fluoride-chloride electrolytes. High dissipation ability of oxalate-ammonium electrolytes makes it possible to deposit tin-nickel coatings on composite products. The new technological processes studied in the result of the work made it possible to improve the physical and chemical properties of the coatings, to reduce material costs and to reduce environmental pollution

Key words: electrolytic alloys, Tin-Nickel, protective ability, corrosion resistance, mechanical properties of the coatings

Для цитирования:

Шеханов Р.Ф. Защитная способность олово-никелевых покрытий. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 10. С. 75–81

For citation:

Shekhanov R.F. Protective ability of tin-nickel coatings. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 10. P. 75–81

Ранее [1] нами была показана возможность использования оксалатно-аммонийных 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]. 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 получения 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 раствориванию 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.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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 щелевой ячейки [9]. Внутренние напряжения покрытий оценивали методом гибкого катода [10]. Суммарный коррозионный ток исследуемых двухэлектродных систем определяли по методу Розенфельда [11]. Для улучшения качества олово-никелевых покрытий использовали добавку ОС-20. Микрорельеф поверхности олово-никелевых осадков исследовали с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа Solver 47 Pro. Атомно-абсорбционным методом установлен химический состав сплавов олово-никель.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовали процессы электролитического осаждения сплавов олово-никель из оксалатно-аммонийных 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.

При осаждении из оксалатно-сульфатных электролитов содержание никеля составило 23%, а из фторид-хлоридного 30%. Составы электролитов осаждения сплавов олово-никель приведены в табл. 1.

Таблица 1

Составы электролитов осаждения сплавов олово-никель

Table 1. The compositions of electrolytes for the deposition of tin-nickel alloys

компоненты	Концентрация, моль/л		
	1	2	3[ГОСТ 9.305-84]
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,704	0,704	-
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,107	0,107	-
SnSO_4	0,023	0,046	-
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	-	0,200
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	-	1,052
NH_4F	-	-	1,620
ОС-20	0,003	0,003	-

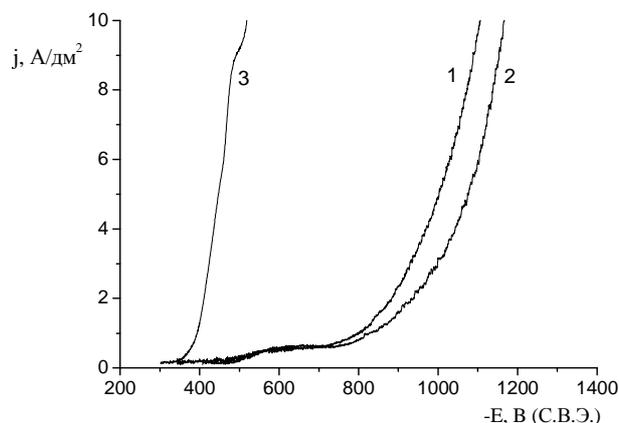


Рис. 1. Поляризационные кривые осаждения сплавов олово-никель при температуре 45°C: 1 – оксалатно-сульфатный электролит с содержанием SnSO_4 0,023 моль/л; 2 – оксалатный электролит с содержанием SnSO_4 0,046 моль/л; 3 – фторид-хлоридный электролит (ГОСТ 9.305-84)

Fig. 1. Polarization curves for the deposition of alloys of Tin-Nickel at the temperature of 45°C: 1 – oxalate-sulfate electrolyte, SnSO_4 content is 0.023 mol/l; 2 – oxalate electrolyte, SnSO_4 content is 0.046 mol/l; 3 – fluoride-chloride electrolyte (GOST 9.305-84)

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 органическими лигандами. При нулевой ионной силе справочные значения констант устойчивости оксалатных комплексов: никеля

(II) соответственно равны $\lg k_1 = 5,3$; $\lg k_2 = 6,51$; $\lg k_3 = 14$ [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 $0,12-1,0$ А/дм². 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 ОС-20 способствуют сближению потенциалов олова и никеля и получению качественных мелкокристаллических блестящих покрытий без использования специальных блескообразующих добавок.

Исследование рассеивающей способности 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 при электроосаждении покрытий 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 электролита, в 6,5 раз выше, чем из оксалатно-сульфатного раствора. Это обстоятельство приводит к растрескиванию олово-никелевых покрытий, полученных из фторид-хлоридного электролита, уже при плотностях тока $1,5-2$ А/дм². Отклонений в качестве олово-никелевых осадков, полученных из оксалатных электролитов, не наблюдалось при плотностях тока до 5 А/дм².

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 оксалатно-аммонийного и фторид-хлоридного электролитов, представлены на рис. 3.

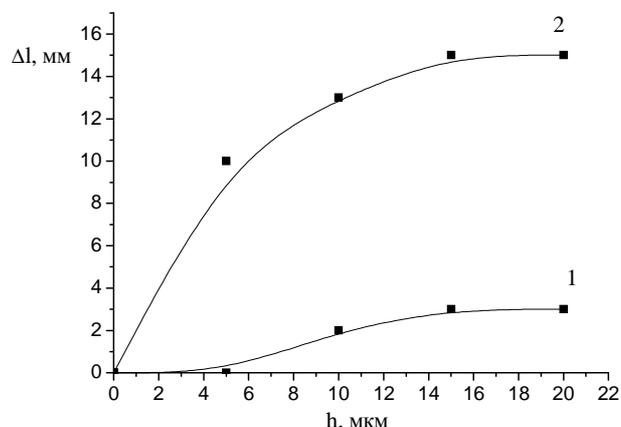


Рис. 2. Зависимость отклонения конца гибкого катода от толщины олово-никелевого покрытия, полученного: 1 – из оксалатного электролита №1; 2 – из фторид-хлоридного электролита (таблица 1)

Fig. 2. The dependence of the deflection of the flexible end of the cathode on the thickness of Tin-Nickel coatings obtained: 1 – from oxalate electrolyte N 1; 2 – fluoride-chloride electrolyte (table 1)

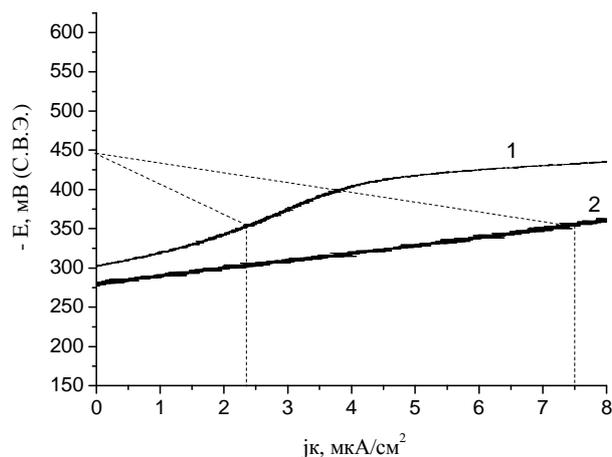


Рис. 3. Коррозионная диаграмма двухэлектродной системы, в которой один электрод – сталь 0,8кп, а второй – гальваническое покрытие сплавами олово-никель, полученное из: 1 – оксалатно-аммонийного электролита (№1, таблица 1); 2 – фторид-хлоридного электролита. Электролит – 3% раствор NaCl, температура 25 °С

Fig. 3. Corrosion diagram of two-electrode system where one electrode is steel 0.8 KP, and the second is a galvanic coating alloy Tin-Nickel obtained from: 1 – oxalate-ammonium electrolyte (N 1, table 1); 2 – fluoride-chloride electrolyte. The electrolyte is 3% NaCl solution, temperature of 25 °С

Измеренные в 3% растворе NaCl потенциалы стального электрода, покрытого сплавом олово-никель толщиной 5, 10, 15 мкм, имеют значения соответственно -277 мВ, -314 мВ, -355 мВ, 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 мкА/см², а для покрытия из фторид-хлоридного электролита 7,5 мкА/см². Поэтому защитная способность олово-никелевых покрытий, полученных из оксалатно-сульфатных электролитов, в 3 раза выше аналогичных покрытий из фторид-хлоридного электролита.

Коррозионные испытания в камере солевого тумана покрытия Sn-Ni, полученного из оксалатно-аммонийного электролита, подтвердили высокую коррозионную стойкость олово-никелевых покрытий при соотношении металлов в электролите Ni/Sn = 5/1 (рис. 4).

Низкая коррозионная стойкость никель-оловянных покрытий (Ni/Sn = 30/1) связана с низкой концентрацией олова в электролите, что способствует получению пористых осадков сплавов, обогащенных никелем (рис. 4 № 2).

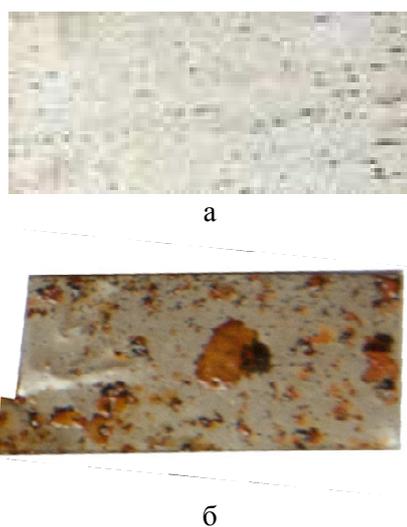


Рис. 4. Внешний вид стальных образцов с покрытием Sn-Ni, полученным из оксалатно-аммонийного электролита, после коррозионных испытаний в камере солевого тумана. а – соотношение в электролите Ni/Sn = 5/1 (№1 табл. 1); б – соотношение в электролите Ni/Sn = 30/1. Условия испытаний: солевой туман, 5% -й NaCl, 35 °С, время экспозиции: а – 288 ч, б – 24 ч
Fig. 4. The image of steel samples coated with Sn-Ni obtained from oxalate-ammonium electrolyte after corrosion tests in the salt spray chamber. а – the ratio in the electrolyte of Ni/Sn = 5/1 (N 1, table 1); б – ratio in the electrolyte of Ni/Sn = 30/1. Test conditions: salt fog, 5% NaCl, 35 °С, exposure time: а – 288 h, б – 24 h

Покрытия, полученные из оксалатных электролитов, отличались малым размером зерен в отличие от покрытий, осажденных из фторид-хлоридного электролита (рис. 5).

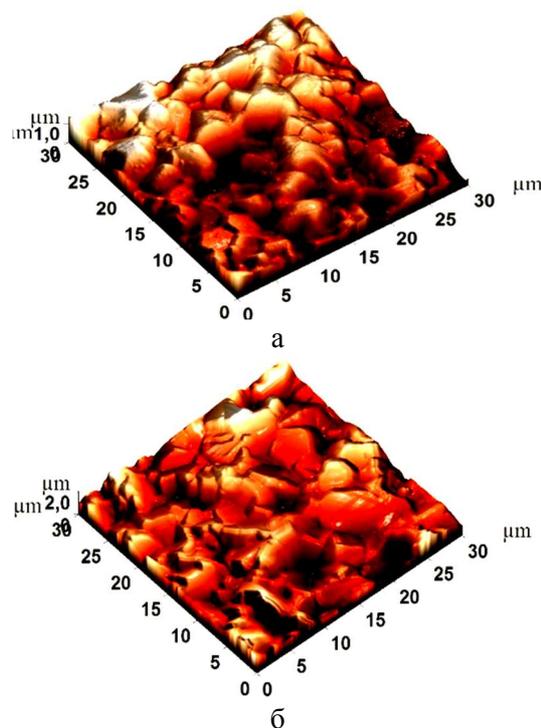


Рис. 5. Микрорельеф поверхности сплава олово-никель, полученного: 1 – из сульфатно-оксалатного электролита; 2 – фторид-хлоридного электролита
Fig. 5. The microrelief of the surface of the alloy Tin-Nickel received: 1 – from sulfate-oxalate electrolyte; 2 – fluoride-chloride electrolyte

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-аммонийных растворов – (электролит №1, табл. 1) (площадь поверхности зерна кристалла в 1,7 раза меньше по сравнению с кристаллами, полученными из фторид-хлоридного электролита).

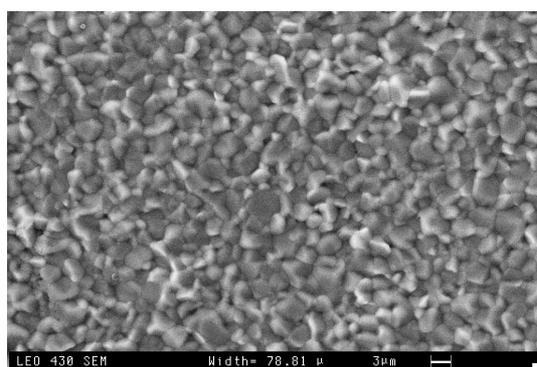
Испытание образцов на микротвердость показало, что образцы, полученные из оксалатно-

Таблица 2

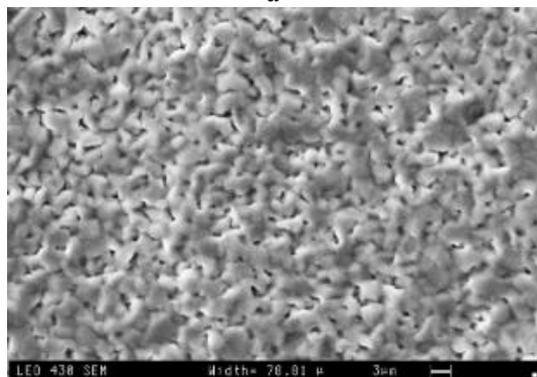
Результаты кристаллографических расчетов
Table 2. The results of crystallographic calculations

Электролит	S, мкм ²	V, мкм ³	Z _{max} , мкм	Z _{ср} , мкм	P, мкм	D, мкм	l, мкм	b, мкм
Оксалатно-аммонийный	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

сульфатных электролитов, являются немного более твердыми (255 МПа), чем образцы, полученные из фторид-хлоридного электролита (245 МПа). Исследование структуры покрытий (рис. 6 и рис. 7), проведенное с помощью сканирующего электронного микроскопа, показало, что в покрытии из фторид-хлоридного электролита присутствуют поры, а из оксалатно-аммонийного их практически нет. Вероятно, что именно поэтому олово-никелевое покрытие, полученное из оксалатно-аммонийного электролита, лучше противостоит коррозии в сравнении с аналогичным покрытием, полученным из фторид-хлоридного электролита.



а



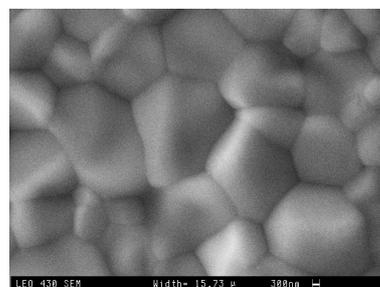
б

Рис. 6. Микрофотографии поверхности олово-никелевых покрытий при увеличении 4 000 раз, полученных при плотности тока 1 А/дм²: из электролитов: 1 – оксалатно-аммонийный (№1); 2 – фторид-хлоридный (табл. 1)

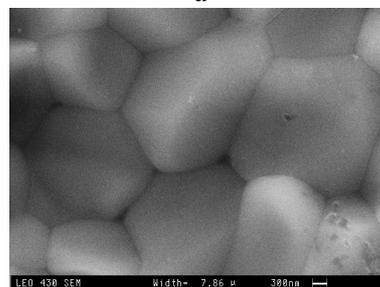
Fig. 6. Micro photos of the surface of Tin-Nickel coatings at magnification of 4 000 obtained at a current density of 1 A/dm² from electrolytes: 1 – oxalate-ammonium (N 1); 2 – fluoride-chloride (table 1)

Технологический процесс щелочного лужения, проводимый на предприятии АО «Энергия» г. Елец, Липецкой области, был заменен на электроосаждение сплава олово-никель из оксалатно-аммонийного электролита. Кроме того, технологический процесс нанесения сплава олово-никель из указанного слабокислого электролита является вдвое более эффективным и высокоскоростным, по

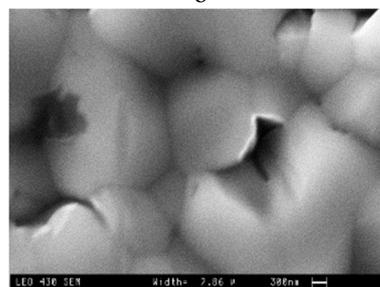
сравнению с щелочным лужением, так как электрохимический эквивалент олова (II) в два раза выше, чем для олова (IV), осаждаемого из щелочного электролита. Крышки гальванических ртутно-цинковых элементов, защищенные оловом из щелочного и олово-никелевым сплавом, выглядят приблизительно одинаково (рис. 8).



а



б



в

Рис. 7. Микрофотографии поверхности олово-никелевых сплавов при увеличении 40 000 раз, полученных при плотности тока 1 А/дм² (таблица 1): 1-электролит №1; 2- электролит №2; 3- электролит №3

Fig. 7. Micro photos of the surface of the tin-Nickel alloy at magnification of 40 000 obtained at a current density of 1 A/dm² (table 1): 1-electrolyte N 1; 2 - electrolyte N 2; 3 - electrolyte N 3

Полностью покрыты все углубления крышки. Толщина покрытия составила 12 мкм. Однако в процессе хранения крышек, покрытых оловом, наблюдалось потемнение оловянного покрытия, вызванное известным структурным переходом олова при пониженных температурах, поэтому такое покрытие было уже не способно надежно защитить стальные детали. Олово-никелевое покрытие лишено вышеуказанных недостатков, потемнения в процессе хранения покрытий не наблюдалось.



Рис. 8. Крышки гальванических ртутно-цинковых элементов, изготовленные из стали 08кп, защищенные гальванически: 1) оловом из щелочного электролита (верхний ряд); 2) сплавом олово-никель из оксалатно-аммонийного электролита (нижний ряд)
 Fig. 8. Covers of galvanic mercury-zinc cells, made from steel 08KP galvanically protected: 1) with tin from an alkaline electrolyte (top row); 2) Tin-Nickel alloy obtained from oxalate-ammonium electrolyte (bottom row)

ЛИТЕРАТУРА

1. **Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В.** Electrodeposition of zinc-nickel alloy from oxalate and pyrophosphate electrolytes. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 10. С. 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. *Protect. Met.* 2004. V. 40. N 1. P. 85. DOI: 10.1023/B:PROM.0000013118.11144.97.
4. **Rudnik E.** The influence of sulfate ions on the electrodeposition of Ni-Sn alloys from acidic chloride-gluconate baths. *J. Electroanalytic. Chem.* 2014. 726. P. 97-106.
5. **Lačnjevac U., Jović B.M., Jović V.D.** Electrodeposition of Ni, Sn and Ni-Sn Alloy Coatings from Pyrophosphate-Glycine Bath. *J. Electrochem. Soc.* 2012. V. 159. N 5. P. D310-D318. DOI: 10.1149/2.042205JES.
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. V. 114. P. 813-818. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.06.024.
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. V. 7. P. 1180 - 1186.
8. **Зенин В.В., Спиридонов Б.А., Березина Н.Н., Кочергин А.** Исследование процесса электроосаждения и структуры покрытий сплавом олово-никель. *Технологии в электрон. пром-ти*. 2007. № 7. С. 32-34.
9. **Начинов Г.Н., Кудрявцев Н.Т.** Рассеивающая способность электролитов и равномерность распределения гальванических покрытий. *Итоги науки и техники. Электротехника*. 1979. Т. 15. С. 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. V. 91. P. 285-293.

REFERENCES

Установлено, что покрытия, полученные из оксалатно-аммонийных электролитов, за счет повышенной поляризации при электроосаждении являются более мелкокристаллическими, коррозионно-стойкими по сравнению с покрытиями, полученными из фторид-хлоридных электролитов. Высокая рассеивающая способность оксалатно-аммонийных электролитов дает возможность нанесения покрытий олово-никель на сложнопрофильные изделия.

Исследованные в результате работы новые технологические процессы позволили улучшить физико-химические свойства покрытий, обеспечить снижение материальных затрат и уменьшить загрязнения окружающей среды.

1. **Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmsov A.V.** Electrodeposition of zinc-nickel alloy from oxalate and pyrophosphate electrolytes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 10. P. 95-97 (in Russian).
2. **Vyacheslavov P.M.** Electrolytic deposition of alloys. Leningrad: Mashinostroenie. 1986. 112 p. (in Russian).
3. **Spiridonov B.A., Berezina N.N.** Electroplating and Structure of Tin-Nickel Coatings. *Protect. Met.* 2004. V. 40. N 1. P. 85. DOI: 10.1023/B:PROM.0000013118.11144.97.
4. **Rudnik E.** The influence of sulfate ions on the electrodeposition of Ni-Sn alloys from acidic chloride-gluconate baths. *J. Electroanalytic. Chem.* 2014. 726. P. 97-106.
5. **Lačnjevac U., Jović B.M., Jović V.D.** Electrodeposition of Ni, Sn and Ni-Sn Alloy Coatings from Pyrophosphate-Glycine Bath. *J. Electrochem. Soc.* 2012. V. 159. N 5. P. D310-D318. DOI: 10.1149/2.042205JES.
6. **Jović B. M., Lačnjevac U., Krstajić N.V., Jović V.D.** Ni-Sn coatings as cathodes for hydrogen evolution in alkaline solutions. *Electrochimica Acta.* 2013. V. 114. P. 813- 818. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.06.024.
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. V.7. P. 1180 - 1186.
8. **Zenin V.V., Spiridonov B.A., Berezina N.N., Kochergin A.** Study of the process of electrodeposition and structure of the coating alloy tin-nickel. *Technologii in elektronnoyi promyshlennosti*. 2007. N 7. P. 32-34 (in Russian).
9. **Nachinov G.N., Kudryavtsev N.T.** Dissipative capacity of the electrolytes and the uniformity of the plating. *Itogi nauki i techniki. Electrokhimiya*. 1979. V. 15. P. 179-226 (in Russian).
10. **Vyacheslavov P.M., Shmeleva N.M.** Control of electrolytes and coatings. L.: Mashinostroenie. 1985. 96 p. (in Russian)
11. **Rozenfeld I.L.** Corrosion and Corrosion protection of metals. M.: Metallurgy. 1969. 448 p. (in Russian).
12. **Lurie Y.Y.** Handbook on analytical chemistry. M.: Khimiya. 1965. 390 p. (in Russian).
13. **Ciavatta L., De Tommaso G., Iuliano M.** A potentiometric study on oxalate and citrate complexes of tin (II). *Annali di Chimica*. 2001. V. 91. P. 285-293.

Поступила в редакцию (Received) 24.05.2017

Принята к опубликованию (Accepted) 30.08.2017