

АНОДНЫЙ ПРОЦЕСС ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ СПЛАВОВ ОЛОВО-НИКЕЛЬ И ОЛОВО-КОБАЛЬТ ИЗ ОКСАЛАТНО-АММОНИЙНЫХ И ФТОРИД-ХЛОРИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Р.Ф. Шеханов, С.Н. Гридчин

Руслан Феликсович Шеханов (ORCID 0000-0002-2317-5327)*

Кафедра технологии электрохимических производств, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 10, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: ruslanfelix@yandex.ru*

Сергей Николаевич Гридчин (ORCID 0000-0001-8612-7704)

Кафедра аналитической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 10, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: sergei_gridchin@mail.ru

Методом циклической вольтамперометрии установлены максимумы плотности тока анодного растворения фаз, содержащих металлы-компоненты электролитических сплавов олово-никель, олово-кобальт. Исследовано распределение тока по поверхности анодов из олова, кобальта, никеля в зависимости от общей силы тока, проходящего через электролизер при электроосаждении сплавов олово-никель, олово-кобальт. При электроосаждении олово-никелевых покрытий распределение тока на комбинированных анодах из олова и никеля протекает неравномерно. Для поддержания первоначального состава электролита требуется значительно большая поверхность никелевого анода по сравнению с оловянным, а также необходимо использование добавки хлорида калия для предотвращения пассивации никеля. Установлено, что максимумы плотности тока растворения сплавов олово-никель и олово-кобальт соответствуют области более отрицательных значений потенциалов по сравнению с максимумами плотности тока растворения индивидуальных металлов. Вероятно, это связано с пассивирующей способностью металлов подгруппы железа, легирующих олово. С увеличением скорости развертки потенциала значительно возрастают значения анодной плотности тока растворения никеля и кобальта. Во фторид-хлоридном электролите растворение никеля протекает без образования пассивной пленки на поверхности анода, благодаря высокой активизирующей способности ионов хлора и фтора. В то же время при растворении никеля в оксалатно-аммонийном электролите наблюдалась пассивация анода. Поэтому для предотвращения этого процесса целесообразно использовать добавку хлорида калия. При введении этой добавки растворение никеля происходит при меньших значениях анодных потенциалов, в отличие от электролита без добавки хлорида калия. В случае растворения кобальта процесса пассивации анода не наблюдалось. Для управления химическим составом покрытий при осаждении сплавов олово-кобальт необходима одинаковая поверхность анодов из олова и кобальта, что подтверждается распределением тока на поверхности электродов. В случае электроосаждения олово-никелевых покрытий, с целью предотвращения пассивации никелевого анода, площадь анодов из никеля должна превышать площадь анодов из олова в 7-10 раз. При осаждении сплавов олово-кобальт, анодная поверхность кобальта должна быть в 1,5-2 раза больше поверхности анодов из олова.

Ключевые слова: анодные процессы, электролитическое осаждение сплавов, сплавы олово-никель, олово-кобальт, поляризационные исследования, распределение тока, комплексные электролиты

Для цитирования:

Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н. Анодный процесс при электроосаждении сплавов олово-никель и олово-кобальт из оксалатно-аммонийных и фторид-хлоридных электролитов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 6. С. 37–43

For citation:

Shekhanov R.F., Gridchin S.N. Anodic process for electrodeposition of zinc-iron alloys from ammonium-oxalate and fluoride-electrolytes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 6. P. 37–43

ANODIC PROCESS FOR ELECTRODEPOSITION OF ZINC-IRON ALLOYS FROM AMMONIUM-OXALATE AND FLUORIDE- ELECTROLYTES

R.F. Shekhanov, S.N. Gridchin

Ruslan F. Shekhanov (ORCID 0000-0002-2317-5327)*

Department of Technologies of Electrochemical Productions, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 10, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: ruslanfelix@yandex.ru*

Sergei N. Gridchin (ORCID 0000-0001-8612-7704)

Department of Analytical Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 10, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: sergei_gridchin@mail.ru

By the method of cyclic voltammetry, the maxima of the current density of anodic dissolution of phases containing metals-components of electrolytic alloys tin-nickel, tin-cobalt were established. The current distribution over the surface of anodes made of tin, cobalt, nickel is studied depending on the total current passing through the electrolyzer during electrodeposition of tin-nickel, tin-cobalt alloys. During electrodeposition of tin-nickel coatings, the current distribution on the combined anodes of tin and nickel proceeds unevenly. To maintain the initial composition of the electrolyte, a significantly larger surface of the nickel anode is required compared to tin and it is also necessary to use an additive of potassium chloride to prevent nickel passivation. It is established that the maxima of the dissolution current density of tin-nickel and tin-cobalt alloys correspond to the region of more negative values of potentials, compared with the maxima of the dissolution current density of individual metals. This is probably due to the passivating ability of metals of the iron subgroup alloying tin. With an increase in the potential sweep rate, the values of the anode density of the nickel and cobalt dissolution current increase significantly. In a fluoride-chloride electrolyte, the dissolution of nickel proceeds without the formation of a passive film on the surface of the anode, due to the high activating ability of chlorine and fluorine ions. At the same time, when nickel was dissolved in an oxalate-ammonium electrolyte, passivation of the anode was observed. Therefore, to prevent this process, it is advisable to use an additive of potassium chloride. With the introduction of this additive, the dissolution of nickel occurs at lower values of anode potentials, unlike an electrolyte without the addition of potassium chloride. In the case of cobalt dissolution, the anode passivation process was not observed. To control the chemical composition of coatings during the deposition of tin-cobalt alloys, the same surface of tin and cobalt anodes is required, which is confirmed by the current distribution on the surface of the electrodes. In the case of electrodeposition of tin-nickel coatings, in order to prevent passivation of the nickel anode, the area of nickel anodes should exceed the area of tin anodes by 7-10 times. During the deposition of tin-cobalt alloys, the anodic surface of cobalt should be 1.5-2 times larger than the surface of tin anodes.

Key words: anodic processes, alloys electrodeposition, tin-nickel alloys, tin-cobalt alloys, polarization studies, anodic current distribution, complex electrolytes

Покрытие оловом широко используют в радиоэлектронике благодаря высокой коррозионной стойкости и легкой паяемости, но у оловянных покрытий имеются существенные недостатки, а именно: изменение аллотропного состояния олова при пониженных температурах и образование нитевидных кристаллов, способных вызывать короткие замыкания в близкорасположенных цепях. Сплавы олово-никель и олово-кобальт указанных

недостатков лишены, более перспективны и поэтому нашли широкое применение в технике [1]. Соответствующие покрытия сплавами необходимы для длительного сохранения возможности пайки выводов изделий приборов электронной техники, для покрытия арматуры неразъемных контактов, запрессовываемых в пластмассы, а также колпачков гальванических элементов [2]. Ввиду того, что ионы олова характеризуются более поло-

жительным равновесным потенциалом по сравнению с потенциалами восстановления ионов никеля и кобальта, необходимым условием получения качественных покрытий является введение в электролит комплексообразователей, способствующих сближению соответствующих. В зависимости от назначения покрытий на основе олова применяются различные органические и неорганические лиганды [3-9].

Ранее нами [10-13] были исследованы процессы электролитического осаждения сплавов олова с никелем и кобальтом на стальные изделия из сульфатно-оксалатных и фторид-хлоридных электролитов. Показано, что введение в состав электролита оксалата аммония значительно повышает равномерность осаждаемых сплавов и позволяет получить гальванические покрытия с лучшими декоративными и механическими свойствами, чем при использовании безоксалатных электролитов. Использование растворов оксалата аммония для осаждения сплавов олово-кобальт и олово-никель также приводит к увеличению микротвердости и коррозионной устойчивости осаждаемых покрытий за счет значительного снижения количества пор в структуре электролитического сплава. Кроме того, разработанные электролиты обладают высокой рассеивающей способностью, что позволяет осаждать защитные покрытия на сложнопрофильные изделия. Эффективность применения оксалата аммония для стабилизации электролита была продемонстрирована нами ранее при получении защитных покрытий сплавами цинка с кобальтом, никелем и железом [13-20].

Наряду с катодными процессами, происходящими в процессе электролиза при осаждении сплавов на основе олова, важно также учитывать и анодные процессы, как часть протекающих электрохимических процессов в одном электролизере. Изучение закономерностей при растворении анодов, используемых в электролизере, позволит разработать ряд новых перспективных электролитов, позволяющих проводить электроосаждение сплавов продолжительное время.

Управление анодными процессами при электроосаждении сплавов металлов является необходимым условием восполнения убыли ионов металлосодержащих комплексных соединений, входящих в состав электролита. Для поддержания постоянства состава электролита необходимо, чтобы количество восстанавливаемых на катоде ионов металлов было равным количеству ионов металлов, образующихся при растворении анодов. Поэтому в настоящей работе выполнено исследование

анодных процессов, протекающих при осаждении сплавов олово-никель, олово-кобальт из оксалатно-аммонийных и фторид-хлоридных электролитов.

Цель работы – установление закономерностей процессов анодного растворения металлов при электроосаждении сплавов олова с никелем, кобальтом из оксалатно-аммонийных и фторид-хлоридных электролитов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Растворы электролитов для электроосаждения покрытий сплавами олово-никель и олово-кобальт (таблица) готовили из реактивов марки «ч.д.а.». Использовали деионизированную воду (электропроводность 0,056 мкСм/см), полученную с помощью деионизатора мембранного ДМЭ-2Б ОПТИМА. Корректировку кислотности раствора осуществляли добавлением 25% водного раствора аммиака или 50% раствора серной кислоты. Покрытия осаждали с помощью лабораторного источника тока MPS-3005L-3 Matrix на предварительно подготовленные (обезжиренные и активированные) образцы из стали 08кп (Россия). Процесс осаждения проводили при температуре 20-50 °С и катодной плотности тока $1 \cdot 10^{-2}$ А/м². Использовали в качестве анодов материалы следующих марок: олово О1, никель Н-0, кобальт КО. Общую силу тока в цепи и силу тока, поступающего отдельно к оловянному и никелевому (или кобальтовому) анодам, контролировали при помощи отдельных миллиамперметров (мультиметр цифровой DT-9918Т) с одинаковым внутренним сопротивлением по схеме, показанной на рис. 1.

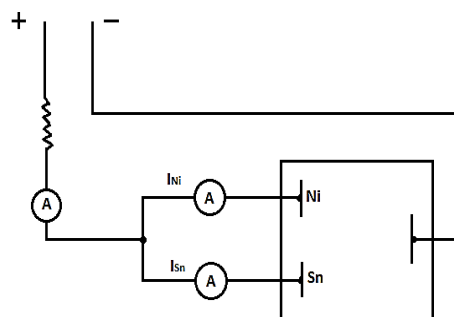


Рис. 1. Схема подвода и контроля распределения тока
Fig. 1. Scheme of supply and control of current distribution

Циклические вольтамперограммы и потенциодинамические анодные поляризационные кривые регистрировали с использованием потенциостата Р-30J «Элинс» при температурах 25-50 °С со скоростями развертки потенциала 5-200 мВ/с. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М1, вспомогательным – платиновый. Полученные значения потенциала пересчитывали относительно стандартного водородного электрода (с.в.э.).

Составы электролитов электроосаждения сплавов олово-никель и олово-кобальт
 Table. Compositions of electrolytes of electrodeposition of tin-nickel and tin-cobalt alloys

Компоненты	Концентрации компонентов электролитов, моль/л											
	0,563	0,563	0,563	—	—	0,563	0,563	0,563	0,563	0,563	0,563	0,563
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O	0,093	0,070	0,047	—	—	0,047	0,014	0,014	0,140	—	—	—
SnSO ₄	0,036	0,053	0,071	—	—	—	—	—	—	—	—	0,107
CoSO ₄ ·7H ₂ O	—	—	—	—	—	0,071	0,107	0,107	—	—	0,107	—
NiSO ₄ ·7H ₂ O	—	—	—	0,199	0,199	—	—	—	—	—	—	—
SnCl ₂ ·2H ₂ O	—	—	—	—	1,052	—	—	—	—	—	—	—
NiCl ₂ ·6H ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CoCl ₂ ·6H ₂ O	—	—	—	1,052	—	—	—	—	—	—	—	—
NH ₄ F	—	—	—	—	1,62	—	—	—	—	—	—	—
KCl	—	—	—	—	—	—	—	—	0,134	—	—	—

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На анодных ветвях циклических вольтамперных зависимостей, характеризующих оксалатно-аммонийные электролиты, присутствуют два ярко выраженных (рис. 2) максимума плотности тока растворения кобальтсодержащих фаз при потенциалах -350 мВ и -200 мВ. Максимумы плотности тока растворения олово-кобальтовых сплавов смещены в область более отрицательных значений потенциалов относительно максимума плотности тока растворения олова. При повышении концентрации кобальта в составе электролитов от 0,036 до 0,071 моль/л возрастает плотность тока в максимумах плотности тока растворения сплавов олово-кобальт от $0,51 \cdot 10^{-7}$ до $7,78 \cdot 10^{-7}$ А/м².

С увеличением скорости развертки потенциала с 10 до 50 мВ/с снижается значение плотности тока в максимуме, соответствующем растворению олова, от $47,5 \cdot 10^{-7}$ до $23,84 \cdot 10^{-7}$ А/м² (рис. 3). При увеличении скорости развертки от 50 до 200 мВ/с соответствующая величина плотности тока возрастает от $23,84 \cdot 10^{-7}$ до $43,21 \cdot 10^{-7}$ А/м².

С увеличением скорости развертки потенциала от 10 до 200 мВ/с возрастает значение плотности тока анодного пика никеля от $0,08 \cdot 10^{-7}$ до $0,29 \cdot 10^{-7}$ А/м² (рис. 4). Самое высокое увеличение значения анодного максимума плотности тока по сравнению с предыдущим выявлено между 2 и 3 максимумами при скорости развертки потенциала 20 и 50 мВ/с соответственно. Изменение величины плотности тока между анодными максимумами равно $0,06 \cdot 10^{-7}$ А/м². Минимальное значение изменения плотности тока развертки потенциала установлено между 1 и 2 максимумами плотности тока и составляет $0,04 \cdot 10^{-7}$ А/м².

С увеличением скорости развертки потенциала от 10 до 200 мВ/с возрастает значение анодного максимума плотности тока кобальта от минус $0,03 \cdot 10^{-7}$ до $0,29 \cdot 10^{-7}$ А/м². Наибольшее увеличение анодного максимума плотности тока составляет

$0,09 \cdot 10^{-7}$ А/м² (рис. 5) между 4 и 5 максимумами соответствующими скоростям развертки 100 и 200 мВ/с соответственно. Наименьшая разность значений плотности тока наблюдалась между 1 и 2 максимумами и составила $0,04 \cdot 10^{-7}$ А/м².

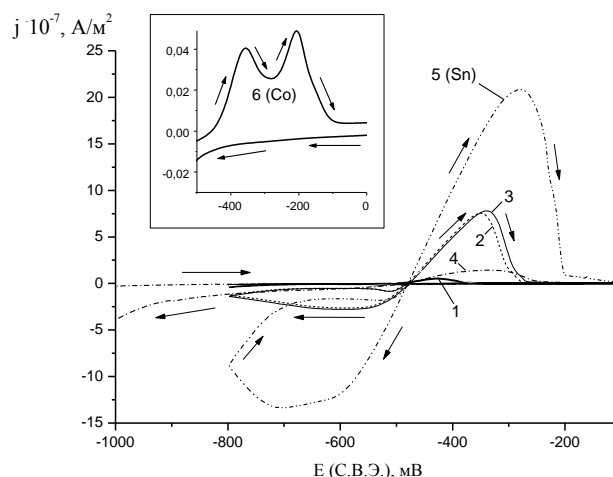


Рис. 2. Циклические вольтамперные зависимости, полученные при осаждении сплавов олово-кобальт и олово-никель, температура 50 °С, состав оксалатно-аммонийных электролитов, моль/л: 1 - (NH₄)₂C₂O₄·H₂O - 0,563, SnSO₄ - 0,093, CoSO₄·7H₂O - 0,036; 2 - (NH₄)₂C₂O₄·H₂O - 0,563, SnSO₄ - 0,070, CoSO₄·7H₂O - 0,053; 3 - (NH₄)₂C₂O₄·H₂O - 0,563, SnSO₄ - 0,047, CoSO₄·7H₂O - 0,071; 4 - (NH₄)₂C₂O₄·H₂O - 0,563, SnSO₄ - 0,014, NiSO₄·7H₂O - 0,107; 5 - (NH₄)₂C₂O₄·H₂O - 0,563, SnSO₄ - 0,014; 6 - (NH₄)₂C₂O₄·H₂O - 0,563, CoSO₄·7H₂O - 0,107

Fig. 2. Cyclic voltage dependences obtained during the deposition of tin-cobalt and tin-nickel alloys, temperature 50 °C, composition of oxalate-ammonium electrolytes, mol/l: 1 - (NH₄)₂C₂O₄·H₂O - 0.563, SnSO₄ - 0.093, CoSO₄·7H₂O - 0.036; 2 - (NH₄)₂C₂O₄·H₂O - 0.563, SnSO₄ - 0.070, CoSO₄·7H₂O - 0.053; 3 - (NH₄)₂C₂O₄·H₂O - 0.563, SnSO₄ - 0.047, CoSO₄·7H₂O - 0.071; 4 - (NH₄)₂C₂O₄·H₂O - 0.563, SnSO₄ - 0.014, NiSO₄·7H₂O - 0.107; 5 - (NH₄)₂C₂O₄·H₂O - 0.563, SnSO₄ - 0.014; 6 - (NH₄)₂C₂O₄·H₂O - 0.563, CoSO₄·7H₂O - 0.107

При электроосаждении сплавов олово-никель из оксалатно-аммонийного электролита кривая, характеризующая процесс анодного растворения олова, расположена более полого по сравнению с аналогичной кривой для процесса осаждения

сплава олово-кобальт (рис. 6). Растворение кобальта и никеля активно происходит при достижении определенного потенциала: -1250 мВ для кобальта и -1300 мВ для никеля. В оксалатно-аммонийном электролите осаждения сплавов олово-кобальт растворение олова замедляется в области потенциалов от 175 до 250 мВ, что связано с частичной пассивацией оловянного анода. Рост анодного растворения олова происходит в интервале потенциалов от 250 до 1300 мВ.

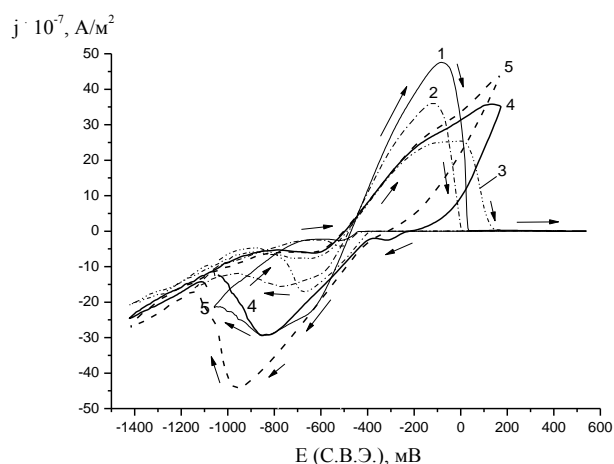


Рис. 3. Циклические вольтамперные зависимости, полученные в оксалатно-аммонийном электролите (моль/л): $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 0,563$, $\text{SnSO}_4 - 0,140$ осаждения и растворения олова (температура 50°C); скорости развертки потенциала, мВ/с: 1 - 10, 2 - 20, 3 - 50, 4 - 100, 5 - 200
Fig. 3. Cyclic voltage dependences obtained in oxalate-ammonium electrolyte (mol/l): $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 0.563$, $\text{SnSO}_4 - 0.140$ deposition and dissolution of tin (temperature 50°C); potential sweep rates, mV/s: 1 - 10, 2 - 20, 3 - 50, 4 - 100, 5 - 200

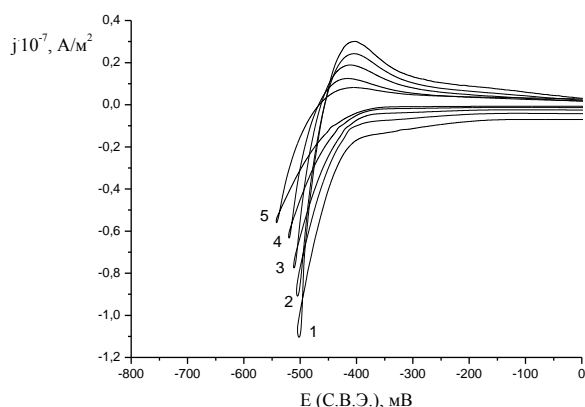


Рис. 4. Циклические вольтамперные зависимости, полученные в оксалатно-аммонийном электролите (моль/л): $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 0,563$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 0,107$ осаждения и растворения никеля (температура 50°C) при скоростях развертки потенциала, мВ/с: 1 - 10, 2 - 20, 3 - 50, 4 - 100, 5 - 200
Fig. 4. Cyclic voltage dependences obtained in an oxalate-ammonium electrolyte (mol/l): $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 0.563$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 0.107$ deposition and dissolution of nickel (temperature 50°C) at potential sweep rates, mV/s: 1 - 10, 2 - 20, 3 - 50, 4 - 100, 5 - 200

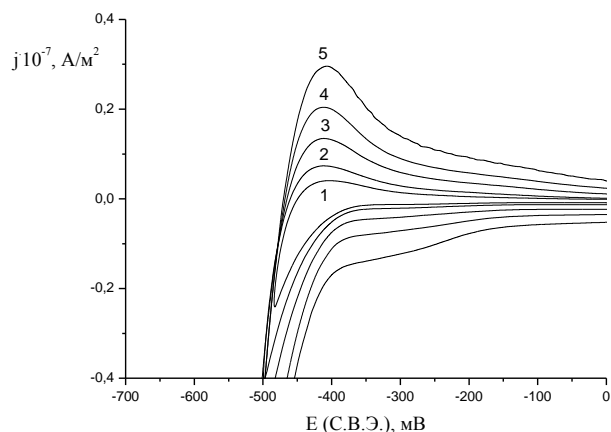


Рис. 5. Циклические вольтамперные зависимости, полученные из оксалатно-аммонийного электролита, моль/л: $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 0,563$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 0,107$ осаждения и растворения кобальта (температура 50°C) при скоростях развертки потенциала, мВ/с: 1 - 10, 2 - 20, 3 - 50, 4 - 100, 5 - 200
Fig. 5. Cyclic voltage dependences obtained from oxalate-ammonium electrolyte, mol/l: $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 0.563$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 0.107$ deposition and dissolution of cobalt (temperature 50°C) at potential sweep rates, mV/s: 1 - 10, 2 - 20, 3 - 50, 4 - 100, 5 - 200

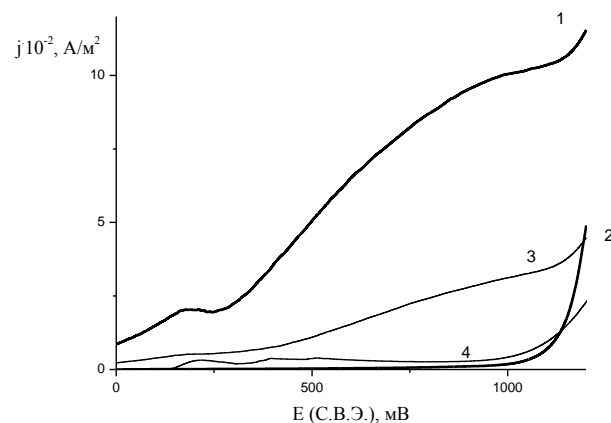


Рис. 6. Анодные вольтамперные зависимости растворения олова, никеля, кобальта из оксалатно-аммонийных электролитов (температура 25°C), следующих составов, моль/л: 1 - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 0,563$, $\text{SnSO}_4 - 0,047$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 0,071$, электрод из олова; 2 - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 0,563$, $\text{SnSO}_4 - 0,047$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 0,071$, электрод из кобальта; 3 - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 0,563$, $\text{SnSO}_4 - 0,047$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 0,071$, электрод из олова; 4 - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 0,563$, $\text{SnSO}_4 - 0,047$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 0,071$, электрод из никеля
Fig. 6. Anode voltage dependences of dissolution of tin, nickel, cobalt from oxalate-ammonium electrolytes (temperature 25°C), of the following compositions, mol/l: 1 - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 0.563$, $\text{SnSO}_4 - 0.047$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 0.071$, tin electrode; 2 - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 0.563$, $\text{SnSO}_4 - 0.047$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 0.071$, cobalt electrode; 3 - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 0.563$, $\text{SnSO}_4 - 0.047$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 0.071$, tin electrode; 4 - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 0.563$, $\text{SnSO}_4 - 0.047$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 0.071$, nickel electrode

Во фторид-хлоридном электролите растворение никеля протекает без пассивации, благодаря активирующей способности ионов фтора и хлора. Замедление растворения никеля и олова при потенциалах 250 мВ и 600 мВ соответственно происходит в оксалатно-аммонийном электролите (без до-

бавления хлорида калия). В электролите с добавкой хлорида калия происходит существенный рост растворения никеля при гораздо меньшем потенциале (250 мВ) по сравнению с электролитом без добавки KCl (1250 мВ). В оксалатно-аммонийных электролитах растворение никеля происходит с затруднениями, связанными с пассивацией никеля. Добавка хлорида калия способствует разрушению пассивной пленки на никеле. В оксалатно-аммонийных электролитах без добавки хлорида калия пассивации кобальта не наблюдается. Во фторид-хлоридных электролитах пассивации никеля не происходит.

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в рамках Государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0009). Исследование прове-

дено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out at the Research Institute of Thermodynamics and Kinetics of Chemical Processes of ISUCT, within the framework of the State Assignment for research work (Topic No. FZZW-2020-0009). The study was carried out using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of the ISUCT (with the support of the Ministry of Science and Higher Education of Russia, grant No. 075-15-2021-671).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зенин В.В., Спиридонов Б.А., Березина Н.Н., Кочергин А.В. Исследование процесса электроосаждения и структуры покрытий сплавом олово-никель. *Технологии в электрон. пром-сти*. 2007. № 7. С. 32.
2. Вячеславов П.М. Электролитическое осаждение сплавов. Л.: Машиностроение. 1986. С. 39.
3. Винокуров Е.Г. Прогнозирование состава раствора для электроосаждения сплава Sn-Co и определение его цветовых характеристик. *Журн. прикл. химии*. 2010. Т. 83. № 2. С. 259. DOI: 10.1134/S1070427210020138.
4. Bengoa L.N., Pary P., Conconi M.S., Egli W.A. Electrodeposition of Cu-Sn alloys from a methanesulfonic acid electrolyte containing benzyl alcohol. *Electrochim. Acta*. 2017. V. 256. P. 211. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.10.027.
5. Azpeitia L.A., Gervasi C.A., Bolzan A.E. Effects of Temperature and thiourea addition on the electrodeposition of tin on glassy carbon electrodes in acid solutions. *Electrochim. Acta*. 2017. V. 257. P. 388. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.10.064.
6. Rudnik E. The influence of sulfate ions on the electrodeposition of Ni-Sn alloys from acidic chloride-glyconate bath. *Electroanal. Chem*. 2014. V. 726. P. 97. DOI: 10.2478/amm-2014-0031.
7. Lacnjevac U., Jovic B.M., Jovic 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. DOI: 10.1149/2.042205JES.
8. Jovic B.M., Lanjevac U., Krstaji N.V., Jovic V.D. Ni-Sn coatings as cathodes for hydrogen evolution in alkaline solutions. *Electrochim. Acta*. 2013. V. 114. P. 813. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.06.024.
9. Пянко А.В., Макарова И.В., Харитонов Д.С., Макеева И.С., Алисиенок О.А., Черник А.А. Композиционное покрытие олово-никель-диоксид титана. *Неорг. материалы*. 2019. Т. 55. № 6. С. 609. DOI: 10.1134/S0002337X19060137.
10. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В. Электроосаждение сплавов олово-никель из оксалатно-сульфатного и фторид-хлоридного электролитов. *Электрон. обраб. материалов*. 2016. Т. 52. № 2. С. 27. DOI: 10.3103/S1068375516020125.

REFERENCES

1. 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. *Technol. Electron. Prom-ti*. 2007. N 7. P. 32 (in Russian).
2. Vyacheslavov P.M. Electrolytic deposition of alloys. L.: Mashinostroenie. 1986. P. 39. (in Russian).
3. Vinokurov E.G. Prognostication of the composition of a solution for electrodeposition of Sn-Co alloy and determination of its color characteristics. *Russ. J. Appl. Chem*. 2010. V. 83. N 2. P. 258. DOI: 10.1134/S1070427210020138.
4. Bengoa L.N., Pary P., Conconi M.S., Egli W.A. Electrodeposition of Cu-Sn alloys from a methanesulfonic acid electrolyte containing benzyl alcohol. *Electrochim. Acta*. 2017. V. 256. P. 211. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.10.027.
5. Azpeitia L.A., Gervasi C.A., Bolzan A.E. Effects of Temperature and thiourea addition on the electrodeposition of tin on glassy carbon electrodes in acid solutions. *Electrochim. Acta*. 2017. V. 257. P. 388. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.10.064.
6. Rudnik E. The influence of sulfate ions on the electrodeposition of Ni-Sn alloys from acidic chloride-glyconate bath. *Electroanal. Chem*. 2014. V. 726. P. 97. DOI: 10.2478/amm-2014-0031.
7. Lacnjevac U., Jovic B.M., Jovic 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. DOI: 10.1149/2.042205JES.
8. Jovic B.M., Lanjevac U., Krstaji N.V., Jovic V.D. Ni-Sn coatings as cathodes for hydrogen evolution in alkaline solutions. *Electrochim. Acta*. 2013. V. 114. P. 813. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.06.024.
9. Pyanko A.V., Makarova I.V., Kharitonov D.S., Makeeva I.S., Alisienok O.A., Chernik A.A. Tin-nickel-titania composite coatings. *Inorg. Mater*. 2019. V. 55. N 6. P. 568. DOI: 10.1134/S002016851906013X.
10. Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V. Electrodeposition of tin-nickel alloys from oxalate-sulfate and fluoride-chloride electrolytes. *Surf. Eng. Appl. Electrochem*. 2016. V. 52. N 2. P. 152. DOI: 10.3103/S1068375516020125.
11. Shekhanov R.F., Kuz'min S.M., Balmasov A.V., Gridchin S.N. Effect of surfactants on electrodeposition of the Sn-Ni alloy from oxalate solutions. *Russ. J. Electrochem*. 2017. V. 53. N 11. P. 1274. DOI: 10.1134/S1023193517110131.

11. **Шеханов Р.Ф., Кузьмин С.М., Балмасов А.В., Гридчин С.Н.** Влияние ПАВ на электроосаждение сплава Sn–Ni из оксалатных растворов. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. № 11. С. 1442. DOI: 10.7868/S0424857017110056.
12. **Шеханов Р.Ф.** Защитная способность олово-никелевых покрытий. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 10. С. 75. DOI: 10.6060/tcct.20176010.5605.
13. **Камышева К.А., Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В.** Гальваническое осаждение сплавов цинка и олова с никелем и кобальтом из оксалатно-аммонийных электролитов. *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. Т. 7. № 7. С. 1272. DOI: 10.1007/s11172-020-2897-1.
14. **Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В.** Электроосаждение сплавов цинк-кобальт из оксалатных электролитов. *Физикохимия пов-ти и защита матер.* 2017. Т. 53. № 3. С. 316. DOI: 10.1134/s2070205117030224.
15. **Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В.** Электроосаждение сплавов цинк–никель из оксалатно-аммонийных электролитов. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. № 4. С. 408. DOI: 10.1134/s1023193518040079.
16. **Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В.** Электроосаждение и физико-химические свойства покрытий сплавами цинк-никель из оксалатно-аммонийных электролитов. *Электрон. обраб. материалов*. 2020. Т. 56. № 2. С. 9. DOI: 10.5281/zenodo.3747827.
17. **Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В.** Электроосаждение сплавов цинк–никель из оксалатно-аммонийных электролитов. *Журн. физ. химии*. 2022. Т. 96. № 6. С. 811. DOI: 10.31857/S0044453722060255.
18. **Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В.** Электроосаждение цинк-никелевых покрытий из растворов оксалата аммония. *Гальванотехника и обраб. пов-ти*. 2019. Т. 27. № 1. С. 4. DOI: 10.47188/0869-5326_2019_27_1_4.
19. **Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н.** Электроосаждение покрытий цинк-железо из растворов оксалата аммония. *Гальванотехника и обраб. пов-ти*. 2021. Т. 29. № 2. С. 19. DOI: 10.47188/0869-5326_2021_29_2_19.
20. **Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В., Мокрецов Н.Е.** Оксалатно-аммонийные электролиты для электроосаждения сплавов цинк-железо. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 72. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6449.
12. **Shekhanov R.F.** Protective ability of tin-nickel coatings. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2017. V. 60. N 10. P. 75. DOI: 10.6060/tcct.20176010.5605.
13. **Kamysheva K.A., Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V.** Electroplating of zinc and tin alloys with nickel and cobalt from ammonium oxalate electrolytes. *Izv. AN. Ser. Khim.* 2020. V. 69. N 7. P. 1272 (in Russian). DOI: 10.1007/s11172-020-2897-1.
14. **Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V.** Electroplating of zinc–cobalt alloys from oxalate electrolytes. *Protect. Metals Phys. Chem. Surf.* 2017. V. 53. N 3. P. 483. DOI: 10.1134/s2070205117030224.
15. **Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V.** Electrodeposition of zinc–nickel alloys from ammonium oxalate electrolytes. *Russ. J. Electrochem.* 2018. V. 54. N 4. P. 355. DOI: 10.1134/s1023193518040079.
16. **Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V.** Electrodeposition of tin–nickel alloys from oxalate–sulfate and fluoride–chloride electrolytes. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2020. V. 56. N 4. P. 427. DOI: 10.3103/S1068375520040146.
17. **Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V.** Electrodeposition of zinc–nickel alloys from oxalate–ammonium electrolytes. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2022. V. 96. N 6. P. 1174. DOI: 10.1134/S0036024422060243.
18. **Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V.** Electrodeposition of Zn-Ni coatings from ammonium oxalate bath. *Galvanotekhn. Obrab. Pov-ti*. 2019. V. 27. N 1. P. 4 (in Russian). DOI: 10.47188/0869-5326_2019_27_1_4.
19. **Shekhanov R.F., Gridchin S.N.** Electrodeposition of zinc-iron coatings from ammonium oxalate baths. *Galvanotekhn. Obrab. Pov-ti*. 2021. V. 29. N 2. P. 19 (in Russian). DOI: 10.47188/0869-5326_2021_29_2_19.
20. **Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V., Mokretsov N.E.** Ammonium oxalate electrolytes for electrodeposition of zinc-iron alloys. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 10. P. 72. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6449.

Поступила в редакцию 23.11.2021

Принята к опубликованию 21.04.2022

Received 23.11.2021

Accepted 21.04.2022