

ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА, МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ Ni – Sn ОТ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ФТОРИДНО-ХЛОРИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Т. Н. ВОРОБЬЕВА¹⁾, А. А. КУДАКО²⁾

¹⁾ Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем», ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

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

На основе экспериментальных данных о влиянии pH электролита, плотности тока, концентрации и природы компонентов на состав, микроструктуру и свойства электрохимически осаждаемого сплава никель – олово обобщены состав и условия работы стабильного фторидно-хлоридного электролита с пониженным по сравнению с традиционными составами содержанием хлорида никеля. Указанный электролит в отсутствие модифицирующих добавок обеспечивает получение однородных, плотных, ненапряженных покрытий Ni – Sn с содержанием никеля ~35 ат. % и доминирующей фазой Ni₃Sn₄, обладающих повышенной коррозионной устойчивостью и способностью к пайке в течение длительного срока хранения. Показано принципиальное влияние pH электролита (оптимальная величина составляет 4,0) на его стабильность и качество покрытий. Выявлено, что выделение никеля и олова в сплав происходит с эффектом деполяризации, обусловленным образованием интерметаллического соединения.

Ключевые слова: состав электролита; pH; сплав; элементный и фазовый состав; интерметаллид; свойства покрытий; деполяризация.

THE DEPENDENCE OF COMPOSITION, MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF ELECTROPLATED Ni – Sn COATINGS ON CONDITIONS OF DEPOSITION FROM FLUORIDE-CHLORIDE ELECTROLYTE

T. N. VOROBYOVA^a, A. A. KUDAKA^b

^a Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University,
Lieninhradskaja Street, 14, 220006, Minsk, Belarus

^b Belarusian State University, Niezaliežnasci Avenue, 4, 220030, Minsk, Belarus
Corresponding author: T. N. Vorobyova (vorobyovatn@gmail.com)

Composition and working conditions of stable fluoride-chloride electrolyte with the diminished nickel chloride content have been found based on the experimental data on the effect of pH, current density, the nature and concentration of components on composition, microstructure and properties of the electrodeposited nickel – tin alloy. In the absence of

Образец цитирования:

Воробьева Т. Н., Кудак А. А. Зависимость состава, микроструктуры и свойств электрохимических покрытий Ni – Sn от условий осаждения из фторидно-хлоридного электролита // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 2. С. 28–35.

For citation:

Vorobyova T. N., Kudaka A. A. The dependence of composition, microstructure and properties of electroplated Ni – Sn coatings on conditions of deposition from fluoride-chloride electrolyte. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 2. P. 28–35 (in Russ.).

Авторы:

Татьяна Николаевна Воробьева – доктор химических наук, профессор; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Антон Александрович Кудак – студент химического факультета. Научный руководитель – Т. Н. Воробьева.

Authors:

Tatsiana Vorobyova, doctor of science (chemistry), full professor; leading researcher at the laboratory of thin films chemistry. vorobyovatn@gmail.com

Anton Kudaka, student at the faculty of chemistry. anton1995@gmail.com

modifying additives this electrolyte provides plating of uniform, dense and unstressed Ni – Sn coatings which consist of dominating Ni_3Sn_4 phase and contain 35 at. % of nickel. These coatings have the raised corrosion stability and solderability for a long period of aging. The principal effect of the electrolyte's pH (optimal 4.0) on the stability of the solution and coatings quality has been shown. It is revealed that nickel and tin simultaneous reduction proceeds with the depolarization effect stipulated by the alloy formation.

Key words: electrolyte composition; pH; alloy; elemental and phase composition; intermetallic; properties of coatings; depolarization.

Введение

Электрохимически осажденные покрытия Ni – Sn с содержанием никеля около 35 ат. % нашли широкое применение в производстве металлической фурнитуры, трущихся деталей, печатных плат и электроконтактов, в процессах сборки приборов и изделий электронной техники. Это обусловлено, во-первых, их более высокой коррозионной устойчивостью по сравнению с никелевыми покрытиями, во-вторых, способностью к пайке даже после длительного срока хранения. Все эти качества связаны главным образом с фазовым составом сплава, в котором доминируют интерметаллиды Ni_3Sn_4 , Ni_3Sn_2 и NiSn [1–4].

Для электрохимического осаждения покрытий Ni – Sn наиболее часто используют слабощелочные пирофосфатные или слабокислые фторидно-хлоридные электролиты [5–7]. В результате образования комплексных соединений олова(II) с пирофосфат- или фторид-ионами электродный потенциал олова сдвигается в область более низких значений, что обеспечивает термодинамическую возможность совместного восстановления Sn(II) и Ni(II) [8; 9]. Негативными характеристиками пирофосфатных электролитов являются их небольшая стабильность и малая скорость роста покрытий. Недостаток фторидно-хлоридных электролитов – выделение HF в кислой среде при высокой температуре, но их достоинства по сравнению с пирофосфатными растворами несомненны. Преимущества заключаются в получении покрытий хорошего качества с постоянным элементным и фазовым составом, большей скорости их роста. К сожалению, несмотря на тот факт, что фторидно-хлоридные электролиты известны более полувека и нашли практическое применение [10], научных публикаций об их исследовании немного, и имеющаяся информация не позволяет дать четкую оценку влиянию различных факторов (pH, температура, концентрация компонентов в растворе, плотность тока, вводимые добавки) на фазовый и элементный состав покрытий Ni – Sn, их микроструктуру и свойства. Особенно важной и труднорешаемой задачей является получение покрытий с контролируемым содержанием олова, не превышающим 60–65 ат. %, поскольку оно, имея более высокий по сравнению с никелем потенциал, доминирует в сплаве. Не менее труднорешаемая проблема – стабилизация электролита по отношению к процессам гидролиза и окисления соединений олова(II). Дело в том, что при электрохимическом осаждении вследствие выделения водорода, особенно интенсифицирующемся при высокой плотности тока, происходят повышение pH электролита в прикатодной области, ускорение гидролиза соединений олова(II) и пассивация растущей поверхности. Добавки, вводимые в электролит в целях снижения характерных для сплава Ni – Sn внутренних напряжений и получения мелкозернистых плотных и твердых покрытий, влияют на кинетику катодного выделения металлов и, соответственно, состав сплава.

Цель настоящей работы – исследовать влияние pH фторидно-хлоридного электролита, плотности тока, концентрации компонентов и наличия добавки поверхностно-активного вещества (ПАВ) на состав, микроструктуру и свойства электрохимически осаждаемого сплава никель – олово и предложить условия получения из раствора однородных, плотных, ненапряженных покрытий Ni – Sn с содержанием никеля не менее 30 ат. %, обладающих повышенной коррозионной устойчивостью и способностью к пайке. Постановка именно такой цели обусловлена актуальностью разработки метода осаждения мелкозернистых плотных покрытий на основе интерметаллида Ni_3Sn_4 , не имеющих внутренних напряжений и способных к пайке даже после длительного хранения.

Методика эксперимента

Покрытия Ni – Sn электрохимически осаждали на медную фольгу из фторидно-хлоридного электролита следующего состава (г/л): $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – от 100 до 200; $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 20; NaF (или NH_4F) – от 30 до 60; pH электролита изменяли от 2,5 до 4,5 путем добавления раствора HCl или NaOH; температуру поддерживали на уровне 60 ± 2 °C, плотность тока задавали в пределах 0,5–1,5 А/дм². В случае максимальной концентрации соли никеля указанный состав близок к рекомендуемому в [6; 11; 12]. В ряде опытов в электролит вводили небольшое количество (0,5 г/л) поверхностно-активного вещества ОС-20,

поскольку согласно рекомендациям [12] при наличии указанного ПАВ в электролите покрытия имеют повышенную способность к пайке и характеризуются меньшими внутренними напряжениями. В качестве анодов в соответствии с рекомендациями [10] использовали пластины из никеля. Перед началом осаждения сплава медную фольгу тщательно обезжиривали и активировали в концентрированной серной кислоте в течение 10 с.

Морфологию поверхности полученных образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (прибор LEO-1420, Германия). Элементный состав покрытий определяли методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) с использованием приставки Rontec к сканирующему электронному микроскопу (глубина зондирования – 2 мкм). Фазовый состав покрытий определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3 (Россия). Съемку рентгенограмм проводили со скоростью один градус в минуту с использованием CoK_α -излучения. Положение максимумов анализируемых линий измеряли с точностью до $\pm 0,05^\circ$.

Закономерности совместного электрохимического восстановления никеля(II) и олова(II) изучали методом вольтамперометрии (ВА). Измерения проводили в трехэлектродной ячейке, включающей рабочий медный электрод, вспомогательный платиновый электрод и хлорсеребряный электрод сравнения. Электрохимические опыты проводили при температуре 25 °С, предварительно установив отсутствие влияния температуры электролита на скорость осаждения, состав и микроструктуру покрытий. Катодные ветви вольтамперограмм записывали в потенциодинамическом режиме с использованием потенциостата ПИ-50-1 (Беларусь) и программатора ПР-8 (Беларусь). Скорость развертки потенциала, согласно рекомендациям [13], составляла 50 мВ/с. Изучение процесса выделения индивидуального компонента сплава проводили из электролитов того же состава, но в отсутствие в растворе ионов второго металла.

При изучении методом ВА процессов коррозии также использовали трехэлектродную ячейку, но рабочим электродом служила медная фольга с нанесенным на нее сплавом. Толщина покрытий составляла 3 мкм. С учетом отсутствия пор и микротрещин в покрытиях, установленного методом СЭМ, влияние медной подложки на анодное поведение сплава было минимальным. В качестве коррозионных сред были выбраны раствор H_2SO_4 в концентрации 0,5 моль/л и раствор NaCl в концентрации 1 моль/л по аналогии с рекомендациями [13]. Адгезию покрытий к подложке испытывали методами нанесения сетки царапин, изгиба и отслаивания липкой лентой. Способность к пайке определяли методом растекания капли припоя ПОС-61 при 200 °С на поверхности свежеполученных покрытий и этих же покрытий после хранения в течение трех месяцев [14].

Результаты эксперимента и их обсуждение

Установлено, что осаждение равномерных полублестящих серых покрытий Ni – Sn без дендритов происходит из электролита с рН, равным $4,0 \pm 0,2$, в отсутствие ОС-20, причем наиболее качественные по внешнему виду покрытия осаждаются при плотности тока 0,5–1,0 А/дм² (оптимальная плотность составляет 0,5 А/дм²). При повышении плотности тока более 1,0 А/дм² в покрытиях появляются трещины и черные полосы на поверхности. Замена NaF на NH_4F в электролите приводит к осаждению напряженных покрытий с трещинами. В присутствии ОС-20 осаждаются серебристо-белые покрытия, напоминающие по виду чистое олово. Следует подчеркнуть, что варьирование концентрации соли никеля в предлагаемом растворе в указанных пределах практически не влияет на скорость осаждения, микроструктуру, элементный и фазовый состав покрытий, что позволяет рекомендовать для практического использования концентрацию хлорида никеля, вдвое более низкую, чем описано в [6; 11; 12].

Изучение роли рН электролита показало, что при его уменьшении до 2,5 покрытия практически перестают осаждаться, но интенсифицируются выделение водорода и рост дендритов на поверхности катода. При повышении рН до 4,5 электролит становится нестабильным по отношению к гидролизу хлорида олова(II) и ухудшается качество покрытий. Небольшое изменение рН электролита происходит как при его хранении в результате гидролиза хлорида олова(II), так и при его эксплуатации в результате выделения водорода на катоде, происходящего одновременно с никелем и оловом. Поддержание рН электролита на уровне 4,0 обеспечивает его длительную эксплуатацию без ухудшения качества покрытий.

Скорость роста покрытий, определенная гравиметрически с учетом соотношения металлов в сплаве, составляет $(10\text{--}20) \pm 0,5$ мкм/ч в зависимости от плотности тока в указанных пределах. При введении добавки ОС-20 в электролит скорость осаждения покрытий возрастает на 2–4 мкм/ч. Выход по току при осаждении сплава из электролита без ОС-20 постоянен и составляет 92 ± 2 %. Введение этой добавки приводит к незначительному (в среднем на 8 %) снижению выхода по току.

Данные о влиянии разных факторов на соотношение никеля и олова в сплаве приведены в таблице.

Влияние концентрации солей, добавки ПАВ
и плотности тока (j) на содержание металлов в сплаве никель – оловоThe influence of salts concentration, surfactant additive
and current density (j) on the content of metals in nickel – tin alloy

Электролит	Содержание металлов в сплаве, ат. % (± 3 ат. %)		
	$j = 0,50$ А/дм ²	$j = 0,75$ А/дм ²	$j = 1,0$ А/дм ²
Без добавки ОС-20	Ni – 33,8 Sn – 66,2	Ni – 33,8 Sn – 66,2	Ni – 36,0 Sn – 64,0
С добавкой ОС-20	Ni – 0,2 Sn – 99,8	Ni – 0,5 Sn – 99,5	Ni – 0,4 Sn – 99,6
С увеличенной в два раза концентрацией Ni(II)	Ni – 35,4 Sn – 64,6	Ni – 36,0 Sn – 64,0	Ni – 35,4 Sn – 64,6
С увеличенной в два раза концентрацией NaF	Ni – 38,3 Sn – 61,7	Ni – 37,4 Sn – 62,6	Ni – 38,0 Sn – 62,0

Доля никеля в сплаве, осажденном в отсутствие добавки ОС-20, составляет примерно 34–38 ат. % и практически не зависит от плотности тока в исследуемом диапазоне 0,5–1,0 А/дм². Добавление в электролит ОС-20 приводит к резкому снижению доли никеля в сплаве, которая становится меньше 1 ат. %. Влияние концентрации хлорида никеля в растворе крайне незначительно: при ее увеличении вдвое содержание никеля в сплаве возрастает всего на 1,5–2,0 ат. %. Невелико также влияние содержания фторида натрия: его увеличение вдвое приводит к небольшому, на 2,0–4,5 ат. %, увеличению доли никеля в сплаве.

Данные РФА показывают (рис. 1), что покрытия, полученные из электролита в отсутствие ОС-20, содержат фазу интерметаллида Ni_3Sn_4 . При добавлении в раствор ПАВ осаждаются покрытия, включающие фазу олова с ничтожно малой долей примеси интерметаллида Ni_3Sn_4 . Фазовый состав покрытий практически не зависит от плотности тока и концентрации хлорида никеля или фторида натрия в растворе при их варьировании в указанных выше пределах. Обнаруженное влияние ПАВ на фазовый состав покрытий объясняет описанную в [12] повышенную способность к пайке покрытий, причина которой в литературных источниках не обсуждается.

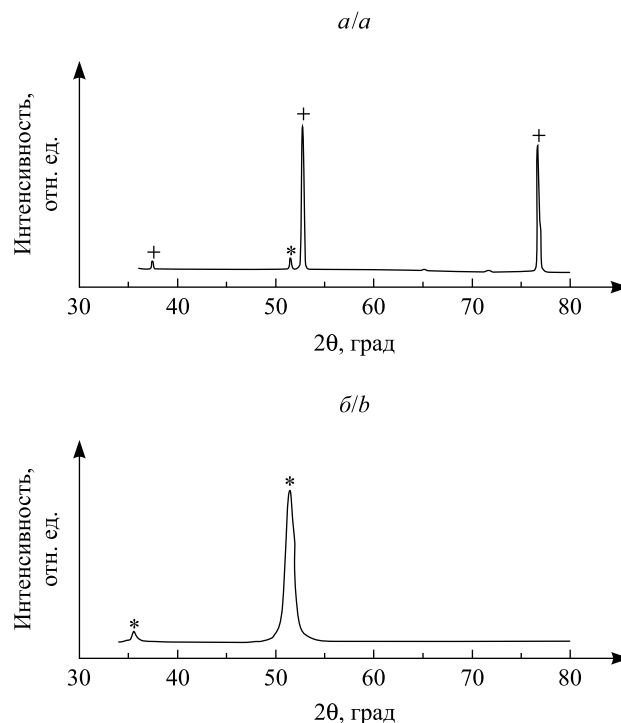


Рис. 1. Рентгенограммы сплавов Ni – Sn с содержанием никеля (ат. %): a – 0,5; b – 36,0.
Символами обозначены рефлексы фаз: Sn (+); Ni_3Sn_4 (*)

Fig. 1. XRD patterns for Ni – Sn alloys with nickel content (at. %): a – 0.5; b – 36.0.
Phases are indicated by symbols: Sn (+); Ni_3Sn_4 (*)

Результаты СЭМ-исследования свидетельствуют о том, что покрытия, осаждаемые из электролита без ОС-20 при плотности тока $0,5\text{--}1,0\text{ А/дм}^2$, характеризуются мелкозернистой плотноупакованной структурой с зернами сферической формы и размером в пределах $0,5\text{--}1,5\text{ мкм}$ (рис. 2, *а*). В присутствии добавки ОС-20 зерна приобретают продолговатую форму, их размер существенно больше ($1,2\text{--}2,7\text{ мкм}$) и между ними имеются поры (см. рис. 2, *б*).

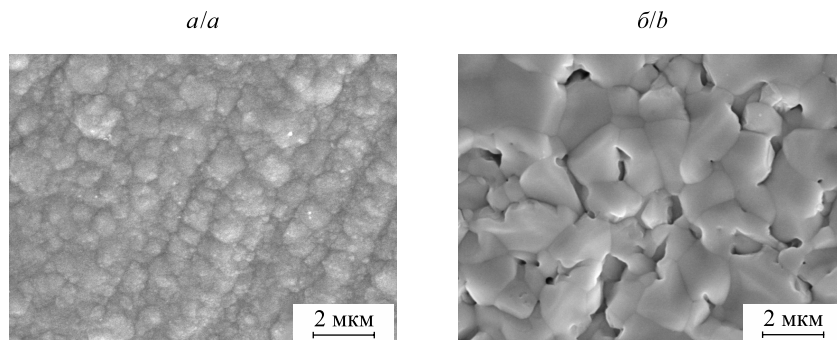


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии поверхности покрытий Ni – Sn толщиной 3 мкм, полученных из электролита: *а* – без добавки ОС-20; *б* – с добавкой ОС-20

Fig. 2. SEM images of the surface of Ni – Sn coatings 3 μm thick obtained from electrolyte in the absence of OS-20 (*a*) and in its presence (*b*)

Результаты вольтамперометрического исследования поведения медного электрода в растворах в отсутствие ОС-20 (рис. 3, *а*) показывают, что восстановление олова (см. рис. 3, *а*, кривая 2) начинается при потенциале (E) -580 мВ , а в области от -700 до -1000 мВ оно характеризуется широкой площадкой предельного тока диффузии ($j_{\text{пред}} = -6\text{ А/см}^2$). Восстановление никеля (см. рис. 3, *а*, кривая 3) протекает при потенциалах ниже -700 мВ , т. е. с большим перенапряжением, чем выделение олова. При потенциалах ниже -800 мВ наблюдается интенсивное выделение водорода (см. рис. 3, *а*, кривая 1).

Сплав Ni – Sn (см. рис. 3, *а*, кривая 4) осаждается начиная с потенциала -580 мВ , как и олово, однако в области от -600 до -680 мВ наклон катодной ветви поляризационной кривой больше, чем в случае выделения индивидуальных олова и никеля. Это свидетельствует об эффекте деполяризации при восстановлении обоих металлов, который, судя по данным РФА, обусловлен образованием интерметаллического соединения. При потенциалах от -680 до -780 мВ сплав выделяется при предельном токе диффузии, равном -8 А/см^2 . Площадка диффузионного тока в случае выделения сплава значительно более узкая, чем на кривой восстановления олова, и она заканчивается резким увеличением плотности тока в области более низких значений потенциалов вследствие выделения водорода.

Отметим, что при записи второго цикла вольтамперограммы плотность катодного тока совместного выделения металлов возрастает и предельный ток диффузии увеличивается почти в три раза, что свидетельствует о меньшем перенапряжении совместного выделения металлов на сплаве, чем на меди.

При наличии в растворе ОС-20 (см. рис. 3, *б*) заметное выделение на катоде олова и никеля наблюдается лишь при потенциалах ниже -700 мВ , причем плотность катодного тока существенно меньше, чем в отсутствие ПАВ. ВА-кривые выделения олова, никеля и сплава практически совпадают при развертке потенциала вплоть до -800 мВ , когда начинается выделение водорода. Предельного диффузионного тока восстановления олова или совместного восстановления Sn(II) и Ni(II) в этих условиях не достигается. Отсутствие эффекта деполяризации, обусловленное адсорбцией ПАВ на катоде, объясняет тот факт, что образования сплава при наличии ОС-20 в электролите почти не происходит, а осаждается преимущественно олово. Уменьшение плотности катодного тока при введении ОС-20 в электролит, по-видимому, является кажущимся, поскольку осаждение металлов в этом случае протекает на катоде с более развитой поверхностью и, следовательно, значения j , определяемые как отношение силы тока к площади катода, занижены (см. рис. 3, *б*).

ВА-анализ коррозионного поведения покрытий Ni – Sn, содержащих около 65 ат. % олова, в растворе серной кислоты (рис. 4, *а*) показывает, что окисления сплава не происходит вплоть до потенциала 1600 мВ , когда выделяется кислород. Поведение сплава с повышенным содержанием олова в серной кислоте существенно отличается. Так, при потенциалах -24 и $+826\text{ мВ}$ наблюдаются пики анодного окисления с высокой плотностью тока -155 и 199 А/см^2 соответственно. Пористая микроструктура оловянного покрытия обуславливает его полное растворение, хорошо заметное визуально. Второй пик анодного окисления при более высоком значении потенциала обусловлен окислением обнажившейся меди, о чем свидетельствует кривая поляризации медного электрода в этом же растворе (см. рис. 4, *а*).

Анализ поведения сплава на основе Ni_3Sn_4 в растворе хлорида натрия (см. рис. 4, б, кривая 2) показывает, что в области, начиная от потенциала погружения и до 500 мВ, окисления сплава не происходит. В области потенциалов 500–1350 мВ наблюдается незначительное повышение плотности анодного тока, возможно обусловленное медленным окислением меди сквозь поры в покрытии, протекание которого подтверждается кривой 1 на рис. 4, б. При более высоких значениях потенциала начинается окисление кислорода. Совершенно иным образом ведет себя сплав с повышенным содержанием олова: наблюдаются два анодных пика с максимумами при потенциалах 68 и 592 мВ с высокими значениями тока ($j_{\text{max}} = 31 \text{ мА/см}^2$ и $j_{\text{max}} = 29 \text{ мА/см}^2$ соответственно), между которыми имеется область меньшего анодного тока ($j_{\text{max}} = 26 \text{ мА/см}^2$). Появление этих пиков, по всей видимости, обусловлено двухступенчатым окислением олова до Sn(II) , а затем до Sn(IV) по аналогии с описанным в работе [15].

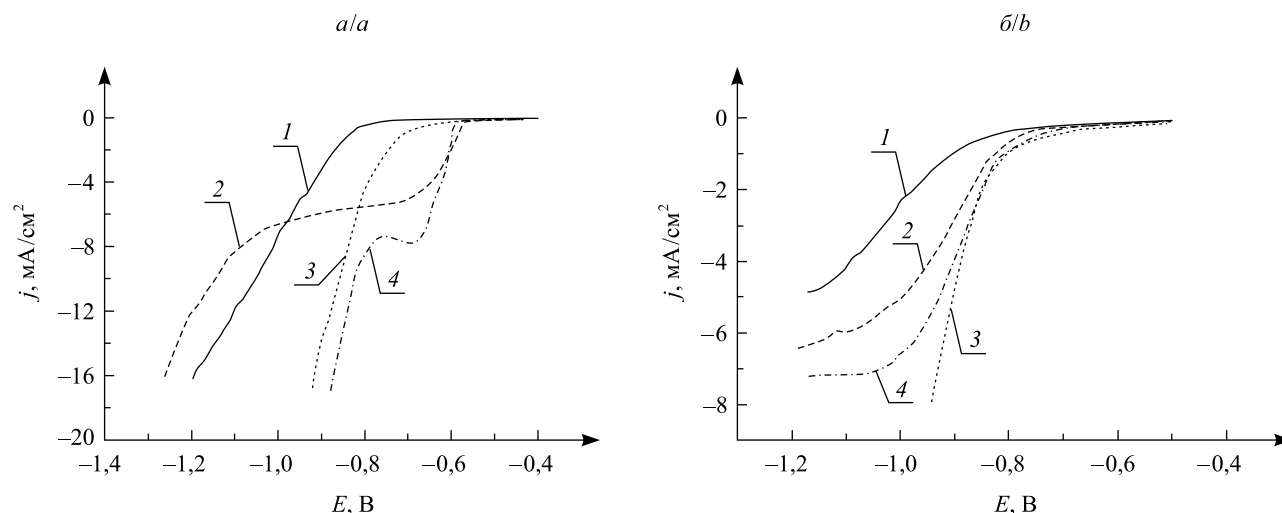


Рис. 3. Катодные ветви вольтамперограмм, характеризующие поведение медного электрода в растворах в отсутствие ОС-20 (а) и в присутствии ОС-20 (б). Используемые растворы (г/л): $\text{NaF} - 30$ (1); $\text{NaF} - 30, \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 20$ (2); $\text{NaF} - 30, \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 100$ (3); $\text{NaF} - 30, \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 20, \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 100$ (4)

Fig. 3. Cathode branches of voltammograms characterizing copper electrode behavior in solutions in the absence of OS-20 (a) and its presence (b). Used solutions (g/L): $\text{NaF} - 30$ (1); $\text{NaF} - 30, \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 20$ (2); $\text{NaF} - 30, \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 100$ (3); $\text{NaF} - 30, \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 20, \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 100$ (4)

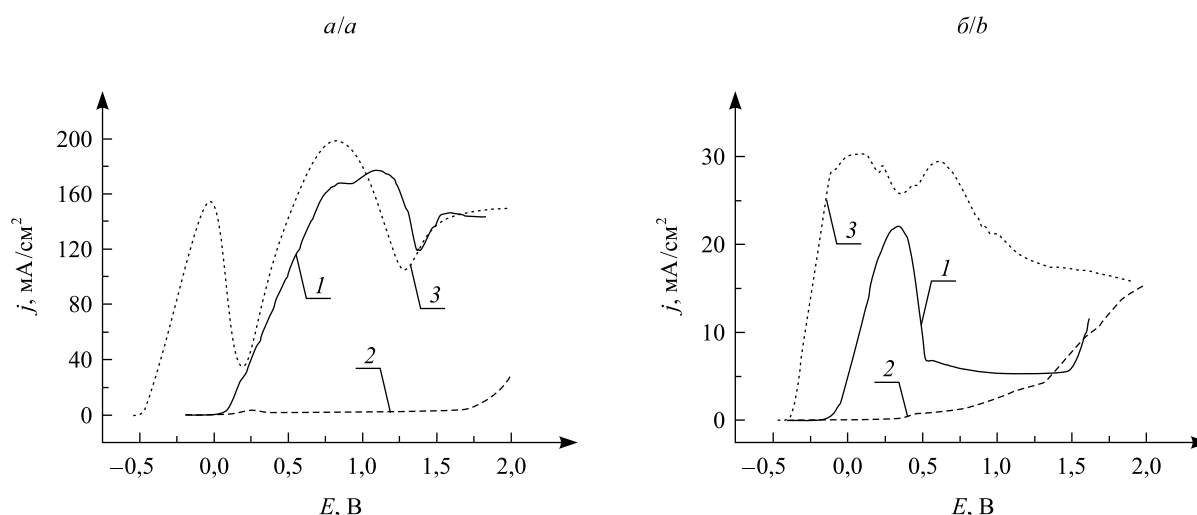


Рис. 4. Анодные ветви вольтамперограмм, характеризующие поведение электродов в растворе H_2SO_4 с концентрацией 0,5 моль/л (а) и в растворе NaCl с концентрацией 1,0 моль/л (б); медь (1), $\text{Ni} - \text{Sn}$ (~35 ат. % Ni) (2), $\text{Ni} - \text{Sn}$ (~0,5 ат. % Ni) (3)

Fig. 4. Anode branches of voltammograms characterizing electrodes behavior in 0.5 mol/L solution H_2SO_4 (a) and 1.0 mol/L solution NaCl (b); copper (1), $\text{Ni} - \text{Sn}$ (~35 at. % Ni) (2), $\text{Ni} - \text{Sn}$ (~0.5 at. % Ni) (3)

Механические испытания показали, что все покрытия характеризуются хорошей адгезией к исходной подложке: не отслаиваются и не отшелушиваются при нанесении сетки царапин и изгибах до излома, а также при отрыве липкой ленты. Этот факт и отсутствие в них трещин и изгибов подложки – медной фольги – свидетельствуют о том, что внутренние напряжения в покрытиях крайне малы.

Все покрытия Ni – Sn толщиной 1–3 мкм, полученные из электролита в отсутствие ПАВ, хорошо смачиваются припоем олово – свинец (ПОС) даже после хранения в течение года. Способность к пайке покрытий, осажденных из электролита в присутствии ОС-20, резко ухудшается уже после месяца их хранения в результате окисления олова.

Заключение

Таким образом, на основе экспериментальных данных о влиянии pH электролита, плотности тока, концентрации и природы компонентов на состав, микроструктуру и свойства электрохимически осаждаемого сплава никель – олово определены состав и условия работы стабильного фторидно-хлоридного электролита с пониженным по сравнению с традиционными составами содержанием хлорида никеля. Этот электролит, в отсутствие модифицирующих добавок, обеспечивает получение однородных, плотных, ненапряженных покрытий Ni – Sn с содержанием никеля ~35 ат. % и доминирующей фазой Ni_3Sn_4 , обладающих повышенной коррозионной устойчивостью и способностью к пайке в течение длительного срока хранения. Показано принципиальное влияние pH электролита (оптимальная величина составляет 4,0) на его стабильность и качество покрытий. Выявлено, что выделение никеля и олова в сплав происходит с эффектом деполяризации, обусловленным образованием интерметаллического соединения.

Библиографические ссылки

1. Воробьева Т. Н., Кузнецов Б. В., Телеш Е. С. Сходство и различия в коррозионном поведении электролитических и металлургических сплавов никель – олово, медь – олово // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Минск, 2008. Вып. 3. С. 104–117.
2. Kuznetsov B. V., Vorobyova T. N., Glibin V. P. A comparative study of tin – nickel alloys obtained by electroplating and by casting // J. Metal Finishing. 2013. Vol. 111, issue 3. P. 38–41.
3. Glibin V. P., Vorobyova T. N., Kuznetsov B. V. New thermodynamic assessment of nickel – tin solid and liquid alloys // *Thermochimica Acta*. 2010. Vol. 507. P. 35–44.
4. Nash P., Nash A. The Ni – Sn (nickel – tin) system // *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1985. Vol. 6, № 4. P. 350–359.
5. Jalota S. K. Tin – nickel alloy plating // *Metal Finish.* 1999. Vol. 97, issue 1. P. 319–322.
6. Cuthbertson J. W., Parkinson N., Rooksby H. P. Electrodeposition of tin – nickel alloy plate from chloride-fluoride electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 1953. Vol. 100, issue 3. P. 107–119.
7. Enomoto H., Nacagawa A. Tin – nickel alloy deposition from pyrophosphate bath // *J. Metal. Finish. Soc. Jap.* 1976. Vol. 27, № 11. P. 569–573.
8. Rau R. L., Bailar J. C. Bridged complexes and deposition of tin – nickel alloys // *J. Electrochem. Soc.* 1960. Vol. 107, issue 9. P. 745–748.
9. Lačnjevac U., Jović M. B., Jović V. D. Electrodeposition of Ni, Sn and Ni – Sn alloy coatings from pyrophosphate-glycine bath // *J. Electrochem. Soc.* 2012. Vol. 159, issue 5. P. D310–D318.
10. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий : ГОСТ 9.305–84. Введ. 01.01.86. М., 2003.
11. Электролитическое осаждение сплавов / под ред. В. А. Аверкина. М., 1961.
12. Зенин В., Спиридонов В., Березина Н. и др. Исследование процесса электроосаждения и структуры покрытий сплавом олово – никель // Технологии в электрон. пром-сти. 2007. № 7. С. 32–34.
13. Кузнецов Б. В., Воробьева Т. Н. Вольтамперометрическое исследование коррозионной устойчивости электроосажденных сплавов медь – никель и никель – олово // Свирид. чтения : сб. ст. Минск, 2004. Вып. 1. С. 98–104.
14. Ланин В. Л. Оценка паяемости электронных компонентов // Компоненты и технологии. 2008. № 2. С. 150–154.
15. El-Sherif R. M., Badawy W. A. Mechanism of corrosion and corrosion inhibition of tin in aqueous solutions containing tartaric acid // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2011. Vol. 6, issue 12. P. 6469–6482.

References

1. Vorobyova T. N., Kuznetsov B. V., Tselesh A. S. [Similarity and distinctions in corrosion behavior of the electrolytic and metallurgical nickel – tin, copper – tin alloys]. *Khimicheskie problemy sozdaniya novykh materialov i tekhnologii* : sb. statei. Minsk, 2008. Issue 3. P. 104–117 (in Russ.).
2. Kuznetsov B. V., Vorobyova T. N., Glibin V. P. A comparative study of tin – nickel alloys obtained by electroplating and by casting. *J. Metal Finishing*. 2013. Vol. 111, issue 3. P. 38–41. DOI: 10.1016/S0026-0576(13)70233-2.
3. Glibin V. P., Vorobyova T. N., Kuznetsov B. V. New thermodynamic assessment of nickel – tin solid and liquid alloys. *Thermochimica Acta*. 2010. Vol. 507. P. 35–44. DOI: 10.1016/j.tca.2010.04.026.
4. Nash P., Nash A. The Ni – Sn (nickel – tin) system. *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1985. Vol. 6, No. 4. P. 350–359.

5. Jalota S. K. Tin – nickel alloy plating. *Metal Finish.* 1999. Vol. 97, issue 1. P. 319–322. DOI: 10.1016/S0026-0576(00)83092-5.
6. Cuthbertson J. W., Parkinson N., Rooksby H. P. Electrodeposition of tin – nickel alloy plate from chloride-fluoride electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 1953. Vol. 100, issue 3. P. 107–119. DOI: 10.1149/1.2781091.
7. Enomoto H., Nacagawa A. Tin – nickel alloy deposition from pyrophosphate bath. *J. Metal. Finish. Soc. Jap.* 1976. Vol. 27, No. 11. P. 569–573.
8. Rau R. L., Bailar J. C. Bridged complexes and deposition of tin – nickel alloys. *J. Electrochem. Soc.* 1960. Vol. 107, issue 9. P. 745–748. DOI: 10.1149/1.2427844.
9. Lačnjevac U., Jović M. B., Jović V. D. Electrodeposition of Ni, Sn and Ni – Sn alloy coatings from pyrophosphate-glycine bath. *J. Electrochem. Soc.* 2012. Vol. 159, issue 5. P. D310–D318. DOI: 10.1149/2.042205jes.
10. Unified system of corrosion and ageing protection. Metal and non-metal inorganic coatings. Technological process operations for coating production : GOST 9.305–84. Introd. 01.01.86. Moscow, 2003 (in Russ.).
11. Averkin V. A. (ed.). [Alloys electrolytic deposition]. Moscow, 1961 (in Russ.).
12. Zenin V., Spiridonov V., Berezina N., et al. [The investigation of electrodeposition process and structure of coatings by tin – nickel alloy]. *Tekhnol. elektronnoi prom.* 2007. No. 7. P. 32–34 (in Russ.).
13. Kuznetsov B. V., Vorobyova T. N. [Electrochemical investigation of the electrodeposited copper – nickel and nickel – tin alloy corrosion resistance]. *Sviridovskie chten.* : sb. statei. Minsk, 2004. Issue 1. P. 98–104 (in Russ.).
14. Lanin V. L. [The evaluation of electronic components solderability]. *Kompon. tekhnol.* 2008. No. 2. P. 150–154 (in Russ.).
15. El-Sherif R. M., Badawy W. A. Mechanism of corrosion and corrosion inhibition of tin in aqueous solutions containing tartaric acid. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2011. Vol. 6, issue 12. P. 6469–6482.

Статья поступила в редколлегию 28.03.2017.
Received by editorial board 28.03.2017.