

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СТАБИЛЬНОГО ПО СОСТАВУ СПЛАВА  
ОЛОВО-ЦИНК КАК АЛЬТЕРНАТИВА КАДМИЕВОМУ  
ПОКРЫТИЮ**

© *К.Р. Таранцева, Пензенский государственный технологический университет (г. Пенза, Россия)*

© *А.Д. Николотов, ФГУП ФНИЦ «ПО «СТАРТ им. М.В. ПРОЦЕНКО»»  
(г. Заречный, Пензенская область, Россия)*

© *Э.Р. Эмурлаева, Пензенский государственный технологический университет (г. Пенза, Россия)*

**ELECTRODEPOSITION OF A STABLE COMPOSITION TIN-ZINC  
ALLOY AS AN ALTERNATIVE TO CADMIUM-PLATED**

© *K.R. Tarantseva, Penza State Technological University (Penza, Russia)*

© *A.D. Nikolotov, FGUP FNPC «PO «START name M.V. PROTSENKO»»  
(Zarechny, Penza region, Russia)*

© *E.R. Emurlaeva, Penza State Technological University (Penza, Russia)*

Показана возможность использования редокс-активной добавки – метиленового синего с целью отказа от антиоксидантов в пирофосфатном электролите для нанесения сплава олово-цинк как альтернативы кадмиевому покрытию.

**Ключевые слова:** сплав олово-цинк, стабилизация, редокс-активное вещество.

The possibility of using redox-active aditives – methylene blue to the refusal of the antioxidants in the pyrophosphate electrolyte for the deposition of tin-zinc alloy was shown.

**Key words:** tin-zinc alloy, the stabilization of the electrolyte, the redox-active substance.

Металлический кадмий и его соединения применяются преимущественно для нанесения защитных покрытий на сталь, производства пигментов, в качестве стабилизатора пластмасс (особенно ПВХ), для изготовления аккумуляторов, сплавов и др.

В настоящее время замена кадмия в качестве защитного покрытия на стали, при производстве пигментов, изготовлении аккумуляторов и в других областях применения ограничено возможна. Одним из путей замены защитного кадмиевого покрытия является использование гальванически осаждённого покрытия олово-цинк, обладающего аналогичной кадмиевому покрытию коррозионной стойкостью, низкой токсичностью используемого электролита и промывных вод, что позволит значительно снизить антропогенное поступление кадмия в окружающую среду [1, 2]. Сплавы системы олово – цинк в широком диапазоне композиций могут быть нанесены электроосаждением, однако только покрытия с содержанием 20–25 % Zn имеют промышленное значение.

В применяемых пирофосфатных электролитах для осаждения сплава олово – цинк, вследствие окисления Sn(II), происходит изменение состава сплава и, естественно, свойства покрытия (твёрдость, анодный или катод-

ный характер покрытия по отношению стали и др.) [3, 4]. Накопление Sn(IV) в электролите очень часто приводит к ухудшению качества покрытия, необходимости постоянной фильтрации электролита и, как следствие, – увеличению расхода электроэнергии, необходимости утилизации шлама.

Для повышения стабильности электролита в состав электролита вводят антиоксиданты, такие как гидразин и его соли, формалин, аскорбиновая кислота, глюкоза и др. Однако данные антиоксиданты постоянно окисляются в электролите и, следовательно, не решают данную проблему [5, 6].

Ряд органических веществ, таких как рибофлавин, метиленовый синий и другие, способны обратимо восстанавливаться и окисляться. Процессу восстановления органического вещества на поверхности катода предшествует процесс адсорбции данного органического вещества.

Нормальный электродный потенциал восстановления метиленового синего при pH 7 соответствует  $E^0 = +0,011$  В. Нормальный электродный потенциал восстановления олова (IV) до олова (II) соответствует  $E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = +0,15$  В. Таким образом, продукты восстановленной формы метиленового синего являются восстановителями по отношению к олову (IV).

Окисленная и восстановленная формы метиленового синего являются поверхностноактивными, но окисленная форма метиленового синего адсорбируется сильнее и вытесняет восстановленную форму из поверхностного слоя катода [7, 8].

Важно отметить, что данная добавка в процессе осаждения сплава не расходуется, так как добавка регенерируется на катоде. Другой особенностью добавки является то, что при ее наличии в электролите покрытия получают более блестящими, так, если при  $C_{\text{M.c}} = 0$  покрытия получают матовыми с серым оттенком, при введении добавки  $C_{\text{M.c}} = 5 \cdot 10^{-5} \dots 2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л покрытия получают полублестящими, при  $C_{\text{M.c}} = 5 \cdot 10^{-4} \dots 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л покрытия блестящие с синеватым оттенком. При отсутствии добавки в электролите по мере проработки от 0 до 14 А·ч/л содержание олова в сплаве уменьшается с 60 до 34,5 %, а в присутствии добавки с  $C_{\text{M.c}} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л содержание олова в сплаве незначительно увеличивается.

В данной работе исследовано влияние концентрации солей цинка, катодной плотности тока, температуры и pH электролита на состав сплава и на электрохимическое поведение сплава по отношению к стали.

#### **Методика эксперимента**

Пирофосфатные электролиты для получения сплава олово-цинк с содержанием олова 70–80 % готовили из солей хлорида олова двухводного (чда), оксида цинка (чда), пирофосфата натрия десятиводного (чда), желатина пищевого, редокс-активное вещество – фенотиазиновый краситель метиленовый синий (М.м 373,9, чда).

В растворе соляной кислоты растворяли рассчитанные количества ZnO,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , затем к полученному раствору добавляли раствор пирофосфата натрия, содержащий 57 г  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , необходимого для образования осадков пирофосфата олова и пирофосфата цинка. С образовавшие-

гося осадка сливали раствор декантацией. Осадок промывали, а затем растворяли в растворе, содержащем 88 г пирофосфата натрия. Затем в электролит вводили раствор желатина. Для исследования влияния концентрации редокс-активного вещества последний вводили в электролит в виде 0,01 н раствора. Электролиз вели в двух последовательно соединенных ячейках (контрольной – не содержащей редокс-активного вещества, экспериментальной – содержащей редокс-активное вещество) при катодной плотности тока 1,5 А/дм<sup>2</sup>, комнатной температуре с использованием отдельных оловянных и цинковых анодов с соотношением площадей поверхностей анодов и катодного образца 2:1. Для исследования влияния концентрации ионов цинка, катодной плотности тока, температуры, рН электролита на состав сплава электролиз вели в ячейке объемом 250 мл.

В качестве катодов использовали образцы из медной фольги площадью 15 см<sup>2</sup>. Для определения состава сплава осадок получали на медной фольге, далее осадок растворяли в растворе соляной кислоты (1:1) при нагревании. Содержание олова в сплаве, а также концентрацию ионов олова (II) в электролите определяли с помощью йодометрического титрования. Титрование проводили с помощью микробюретки (объемом 2 мл). Исходный стандартный 0,1 н раствор йода непосредственно перед титрованием разбавляли в 10 раз дистиллированной водой.

Олово (IV) в электролите определяли методом восстановления. Для этого аликвоту электролита переносили в коническую колбу с пробкой и газоотводной трубкой, соединенной с аппаратом Киппа, заряженным на получение O<sub>2</sub>, вводили концентрированный раствор соляной кислоты и вносили 5–6 свинцовых пластин. Смесь нагревали до слабого кипения и кипятили 40–45 минут в среде CO<sub>2</sub>. По охлаждении раствор титровали 0,01 н раствором йода. По разности объемов 0,01 н раствора йода, пошедшего на титрование аликвоты исходного электролита и электролита, в котором олово (IV) восстановлено до олова (II) свинцом, рассчитывали содержание олова (IV) в электролите.

#### *Экспериментальная часть*

На состав сплава и выход по току оказывают влияние концентрация ионов металлов, разряжающихся на катоде, плотность тока, температура и рН электролита.

Согласно полученным результатам (табл. 1), существенное влияние на состав сплава оказывает концентрация цинка в электролите. При увеличении концентрации цинка в электролите с 0,025 до 0,1 моль/л содержание олова в сплаве уменьшается с 86 до 69 %, выход по току сплава увеличивается с 64 до 71 %, что связано с уменьшением перенапряжения водорода на сплаве [6]. В исследованном диапазоне концентраций ионов цинка и олова на катоде осаждаются полублестящие покрытия сплавом.

Математическая зависимость содержания олова в сплаве ( $y$ ) от концентрации цинка в электролите ( $x$ ) подчиняется логарифмическому и экспоненциальному уравнениям с высокими коэффициентами корреляции:

$$y = -12,27lgx + 95, R = 0,99;$$

$$y = 92,02e^{-0,03x}, R = 0,99.$$

**Таблица 1 – Зависимость состава сплава от концентрации цинка в электролите**

|                       |    |    |    |    |
|-----------------------|----|----|----|----|
| $C_{zno}, \text{г/л}$ | 2  | 4  | 6  | 8  |
| $\text{щ}_{zn}, \%$   | 86 | 79 | 73 | 69 |
| $\text{ВТ}, \%$       | 64 | 68 | 70 | 71 |
| $\text{щ}_{zn}, \%$   | 14 | 21 | 27 | 31 |

Плотность тока влияет на состав сплава и выход по току. Согласно полученным данным (табл. 2) с увеличением плотности тока от 1 до 2 А/дм<sup>2</sup> содержание олова в сплаве уменьшается с 79 до 60 %, выход по току сплава также уменьшается с 74 до 62 %, что связано со смещением потенциала катода в сторону более отрицательных значений. В заданном диапазоне плотностей тока осаждаются полублестящие покрытия сплавом. При плотностях тока выше 2,5 А/дм<sup>2</sup> осаждаются матовые покрытия.

Математическая зависимость содержания олова в сплаве ( $y$ ) от катодной плотности тока ( $x$ ) также подчиняется логарифмическому и экспоненциальному уравнениям с высокими коэффициентами корреляции:

$$y = -17,35lgx + 79,01, R = 0,99;$$

$$y = 89,22e^{-0,1367x}, R = 0,98.$$

**Таблица 2 – Зависимость состав сплава и выхода по току сплава от плотности тока**

|                      |     |     |     |     |     |
|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| $I_k, \text{А/дм}^2$ | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 2,5 | 3,0 |
| $\text{щ}_{sn}, \%$  | 79  | 72  | 67  | 63  | 60  |
| $\text{ВТ}, \%$      | 74  | 69  | 66  | 64  | 62  |

Исследования показали также (табл. 3), что с повышением температуры электролита с 22 до 52°С содержание олова в сплаве увеличивается с 65 до 78 %, выход по току сплава также увеличивается с 63 до 82 %, что связано со смещением потенциала катода в сторону более положительных значений. В интервале температур 20–40°С осаждаются полублестящие покрытия сплавом, а при более высокой температуре – матовые покрытия.

Математическая зависимость содержания олова в сплаве ( $y$ ) от температуры электролита ( $x$ ) подчиняется логарифмическому и экспоненциальному уравнениям:

$$y = 14,01lgx + 23,09, R = 0,94;$$

$$y = 59,72e^{0,005x}, R = 0,87.$$

**Таблица 3 – Зависимость состава электролита, состава сплава и выхода по току сплава от температуры**

|                             |       |       |       |       |       |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t, °C                       | 22    | 27    | 32    | 42    | 52    |
| C Sn <sup>2+</sup> , моль/л | 0,150 | 0,151 | 0,150 | 0,152 | 0,150 |
| C Sn <sup>4+</sup> , моль/л | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| щ <sub>п</sub> , %          | 65    | 70    | 73    | 75    | 78    |
| ВТ, %                       | 63    | 65    | 70    | 77    | 82    |

При увеличении рН с 7,5 до 9,0 содержание олова в сплаве увеличивается с 67 до 75 % (табл. 4), что связано с упрочнением комплексов цинка. Выход по току уменьшается с 76 до 70 %, что связано с уменьшением перенапряжения водорода на сплаве. В интервале рН 8 – 9,5 осаждаются полублестящие покрытия сплавом, а при рН < 7,5 осаждаются темные покрытия.

**Таблица 4 – Зависимость состава сплава, выход по току сплава от рН**

|                    |     |     |     |     |
|--------------------|-----|-----|-----|-----|
| рН                 | 7,5 | 8,0 | 8,5 | 9,0 |
| щ <sub>п</sub> , % | 67  | 72  | 73  | 75  |
| ВТ, %              | 76  | 72  | 70  | 70  |

Математическая зависимость содержания олова в сплаве (y) от рН электролита (x) подчиняется логарифмическому и экспоненциальному уравнениям:

$$y = 41,42 \lg x - 15,56, \quad R = 0,91;$$

$$y = 40,09 e^{0,07x}, \quad R = 0,89.$$

Применение двух уравнений позволяет исключить случайную ошибку при автоматизированном управлении технологическим процессом электроосаждения сплава олово-цинк.

Таким образом, при применении редокс-активной добавки (метилевый синий) не происходит окисление двухвалентного олова до четырехвалентного, что позволяет стабилизировать состав электролита по ионам олова (II) и осаждавать полублестящие покрытия сплавом постоянного состава как альтернативного по свойствам кадмиевому покрытию (твердость, коррозионная стойкость и др.). Это позволяет заменить токсичный электролит кадмирования на электролит для осаждения сплава олово – цинк с низкой токсичностью и уменьшить нагрузку на окружающую среду.

Полученные математические зависимости содержания олова в сплаве от концентрации солей цинка, катодной плотности тока, температуры и рН электролита позволяют учитывать влияние указанных факторов на состав сплава и основные технологические параметры процесса.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Таранцева К.Р., Николотов А.Д. Альтернативный ресурсосберегающий метод стабилизации ионов Sn(II) в пирофосфатном электролите // *Известия Пензенского государственного педагогического университета им. В.Г. Белинского*. – 2011. – № 25. – С. 601–604.
2. Таранцева К.Р., Красная Е.Г., Коростелева А.В., Лебедев Е.Л. Анализ техногенного воздействия промышленных предприятий г. Пензы на гидросферу // *Экология и промышленность России*. – 2010. – № 12. – С. 40–45.
3. Ваграмян Т.А., Одеосама Б.Н. Некоторые особенности процесса электроосаждения сплава цинк-олово // *Замена и снижение расходов дефицитных металлов в гальванотехнике : Материалы семинара*. – М., 1983. – С. 116–119.
4. Кудрявцев Н.Т. Электролитическое покрытие металлами. – М. : Химия, 1979. – 352 с.
5. Ларин И.О., Максименко С.А., Тютин К.М., Кудрявцев В.Н. Влияние некоторых органических веществ на процесс окисления олова в кислых электролитах для осаждения олова и его сплавов. *Прогрессивная технология и вопросы экологии в гальванотехнике и производстве печатных плат : Материалы конференции*. – Пенза, 1996. – С. 6.
6. *Электросинтез и механизм органических реакций* // “Прогресс электрохимии органических соединений / Под ред. академика А.Н. Фрумкина и к.х.н. Л.Г. Феоктистова. – М. : Наука, 1973.
7. Гейровский Я., Кута Я. *Основы полярографии : Пер. с чешского / Под ред. д.х.н. Майрановского С.Г.* – М. : Мир, 1965. – 560 с.
8. Лурье Ю.Ю. *Справочник по аналитической химии : Справ. изд. – 6-е изд., перераб. и доп.* – М. : Химия, 1989. – 448 с.