

3. Патент RU 2652328 С1. Электролит для электролитического осаждения меди. Приоритет 06.07.2017. Опубликовано 25.04.2018

Е.А. Щербина, А.А. Абрашов,
Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян
РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЧЕРНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

Светопоглощающие покрытия применяются в электронно-оптических системах, в приборостроении для снижения рассеянного светового фона, а также при изготовлении приемников излучения, преобразователей солнечной энергии в тепловую, устройств оптической обработки информации и т.д.

Черными никелевыми покрытиями в литературе, как правило, называют никелевые покрытия, содержащие сульфиды никеля и цинка, придающие им черный цвет за счет поглощения электромагнитного излучения в видимой области спектра. Дополнительным фактором, влияющим на светопоглощение является микрошероховатость покрытия. [2-4]. Недостатками применяемых процессов т.н. чёрного никелирования являются низкая коррозионная стойкость, низкая износостойкость формирующихся покрытий, а также их слабое сцепление с металлом основы, особенно в случае нанесения на сталь. Как правило, перед осаждением чёрного никельсодержащего покрытия предварительно наносят подслои меди или матового никеля. Толщина чёрного слоя не превышает 0,5-1,0 мкм.

В литературе имеются малочисленные данные по влиянию концентрации исходных компонентов на состав и свойства получаемого покрытия, механизм формирования черного «никеля» детально не исследован.

Настоящая работа посвящена исследованию процесса получения черных никельсодержащих гальванических покрытий. С учетом литературных сведений в качестве базового раствора был выбран сульфатный электролит никелирования состава (г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 90-110; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 10-20; H_3BO_3 – 20-30, $\text{pH} = 4,5-5,5$ температура электролита 50°C [2]. Для получения черных покрытий в данный электролит вводили соединения цинка (в виде $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и серы (в виде NH_4CNS – 15)

Экспериментально установлено, что максимально широкий диапазон плотностей тока (0,5-3,5 А/дм²), в котором удается осаждать компактные черные покрытия, соответствует содержанию в электролите 30-50 г/л сульфата цинка и 15 г/л роданида аммония.

Выявлено, что оптимальным диапазоном рН, в котором осаждаются черные покрытия, является интервал 4,5-5,5ед. Следует отметить, что при рН более 5,5 покрытия не формируются вовсе, а в электролите образуется белый рыхлый осадок.

Исследования защитной способности и износостойкости покрытий, осажденных в вышеописанных условиях показали, что по коррозионной стойкости и стойкости к истиранию они уступают черным хромовым покрытиям (табл.1).

Таблица 1 Стойкость к истиранию и защитная способность черных покрытий

| Результат испытаний | Покрытие | | |
|--|-----------------|------------------|-------|
| | Ni _I | Ni _{II} | Cr |
| Стойкость к истиранию, количество циклов до полного истирания Пк | 3000 | 9000 | 13000 |
| Время до появления первых продуктов коррозии основы, ч | 50 | 90 | 120 |

Ni_I – покрытия получены в одну стадию; Ni_{II} – покрытия получены в 2 стадии

Была исследована возможность улучшения указанных характеристик за счет изменения токового режима в процессе осаждения. В частности исследована возможность осаждения черных никельсодержащих покрытий с применением ступенчатого режима изменения тока [5]. Данный способ нанесения покрытия основан на осаждении первого слоя светлого никеля и последующего слоя “чёрного” в одном и том же электролите при различной плотности тока. Предполагается, что на первой стадии (при относительно низких плотностях тока) происходит осаждение светлого никеля, обеспечивающего сцепление с подложкой, а на второй - при более высоких плотностях тока на этот слой осаждается черное покрытие.

Установлено, что стойкость к истиранию черных никельсодержащих покрытий, нанесенных ступенчатым способом, гораздо выше стойкости к истиранию черных хромовых покрытий, а также черных никельсодержащих покрытий, нанесенных в одну стадию: количество циклов до истирания возрастает с 3000 до 9000 циклов, а защитная способность с 50 – до 90 часов.

С помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии установлено, что осажденные в одну стадию черные покрытия

содержат в основном никель (58 %), цинк (30 %) и серу (12 %). При осаждении никеля ступенчатым способом покрытие в основном состоит из цинка (59 %), никеля (28 %) и серы (13 %).

С помощью рентгенофотоэлектронной спектроскопии удалось установить, в виде каких соединений определяемые элементы представлены в покрытии. Установлено, что покрытие в основном состоит из металлического никеля, а также сульфидов никеля и цинка.

Установлено, что черное покрытие, полученное в одну стадию при постоянной плотности тока $0,5 \text{ А/дм}^2$, имеет шероховатость $Ra = 0,262 \text{ мкм}$.

Что касается ступенчато осажденных покрытий, то сначала при низких плотностях тока ($0,02-0,04 \text{ А/дм}^2$) осаждаются покрытия с шероховатостью $Ra = 0,053 \text{ мкм}$. При увеличении плотности тока до $0,2 \text{ А/дм}^2$ происходит некоторое возрастание шероховатости до $Ra = 0,086 \text{ мкм}$, а далее, после скачкообразного увеличения плотности тока до $1,5 \text{ А/дм}^2$, шероховатость осаждающегося черного покрытия увеличивается в 26 раз и составляет $2,233 \text{ мкм}$ (рис 1).

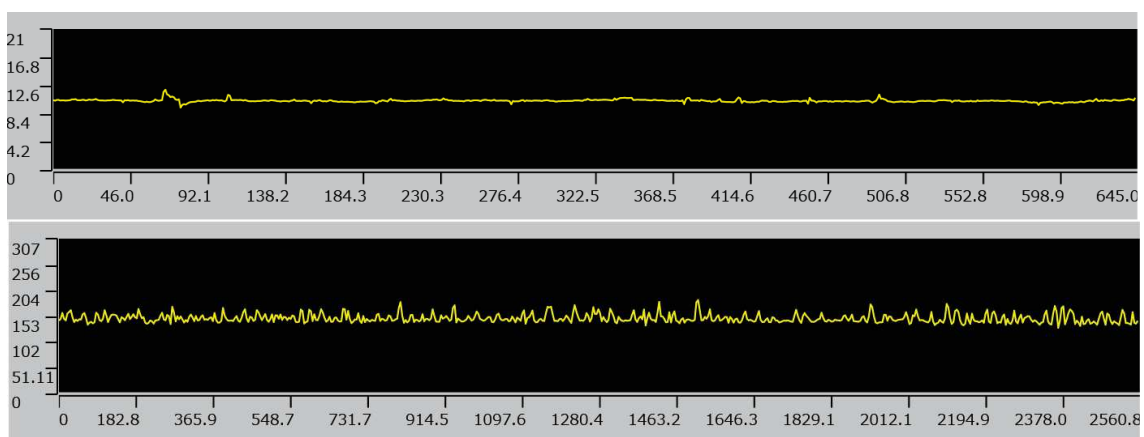


Рисунок 1 – Профилограмма поверхности стального образца до (а) и после (б) нанесения покрытия

При высоких значениях Ra поверхности поглощение ею света начинает преобладать над отражением, а зеркальное отражение полностью замещается диффузным рассеянием. Вследствие таких оптических явлений покрытие воспринимается как матовое покрытие черного цвета.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 016-2018.

ЛИТЕРАТУРА

1. Руденко М.Ф., Кравцов Е.Е., Идиатулин С.А. Эффективные поверхности гелиоприемных устройств // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 1998. № 7. С. 33-35.
2. J. Takadoum Black coatings: a review // The European physical journal applied physics. 2010. № 52. P 30401 (p1-p7).
3. N. Karupiah, S. John, S. Natarajan, V. Sivan, Bull. Electrochem. 18, 295 (2002)
4. S. John, N. Karupiah, in Proc. VIII Tamil Sciences Congress, MS University, Tirunelveli. 1998, p. 57
5. Сидельникова С.П., Ющенко С.П., Дикусар А.И., Морфология, структура и состав покрытий при электроосаждении «Черного Никеля» // Электронная обработка материалов. 2009. №4. С. 93-101.

УДК 621.785.5

П.Н. Белкин¹, проф., д-р техн. наук,
С.А. Кусманов¹, доц., д-р техн. наук,
С.А. Силкин¹, канд. техн. наук,
Б.Л. Крит², проф., д-р техн. наук,
В.С. Белкин², аспирант

¹Костромской государственной университет, Кострома,

²Московский авиационный институт, национальный исследовательский университет, Москва

АНОДНОЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЕ БОРОАЗОТИРОВАНИЕ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

В данной работе исследовалась возможность одновременного анодного насыщения стали 20 азотом и бором в водном растворе нитрата аммония (5 масс. %), хлорида аммония (10 масс. %) и борной кислоты (3 масс. %). Насыщение при 650–950 °С с последующей закалкой в электролите приводит к образованию нитридно-мартенситной структуры, поскольку диффузия азота существенно понижает температуру аустенитизации. Рентгеноструктурный анализ показал наличие оксидов (Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO) и нитрида железа Fe_3N (при 800 °С) в модифицированном слое, но не позволил обнаружить присутствие боридов. Наличие бора в поверхностном слое установлено с помощью ядерного обратного рассеяния протонов. Максимальное количество 13 ат. % бора достигается после обработки при 900 и 950 °С. Концентрация азота при этих температурах