

меньших углов (на $2\theta=0,3-0,5$ град.) по сравнению с литературными данными. Причиной возрастания параметра решетки фазы Ni_3P может являться отклонение ее от стехиометрического состава, а именно – недостаточное содержание в ней фосфора. Поэтому новая фаза с некоторым дефицитом фосфора обозначена как $\text{Ni}_3\text{P}_{1-\delta}$. Отжиг покрытия при 400°C приводит к дальнейшему росту его микротвердости до $740\text{ HV }0,025$ и уменьшению I_q до 13 мкг/м .

Таким образом, в результате проведенного исследования показано, что отжиг покрытия Ni-P приводит к изменению его структуры: переходу из аморфного состояния в аморфно-кристаллическое при 250°C и кристаллическое с образованием фазы $\text{Ni}_3\text{P}_{1-\delta}$ при 400°C . Изменение структурного состояния покрытия Ni-P приводит к улучшению его физико-механических свойств: повышению микротвердости в $1,6-1,7$ раза и износостойкости в $3-4$ раза.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ногин М.И., Карелин А.В. и др. Совершенствование процесса химического никелирования // Труды ЦНИИТМАШ. 1991. – С. 121-130.
- 2 Скопинцев В.Д., Моргунов А.В., Винокуров Е.Г. Повышение производительности процесса химического никелирования // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2016. №3. – С. 26-31.
- 3 Винокуров Е.Г., Моргунов А.В., Скопинцев В.Д. Оптимизация состава химических никель-фосфорных покрытий, легированных медью // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51, №8. – С. 859-863.
- 4 Перевозников С.С., Цыбульская Л.С. и др. Исследование структуры и свойств электрохимически осажденных покрытий на основе никеля, фосфора и серы // Вестник БГУ, сер. 2. – 2016, №3. – С. 21-28.

А.Н. Серов, А.В. Химица, Н.С. Григорян,
Т.А. Ваграмян, Н.В. Демчишина

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

СООСАЖДЕНИЕ МЕДИ И ЦИНКА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ БЕСЦИАНИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Гальваническое латунное покрытие часто применяют для защиты изделия от коррозии, в декоративных целях, а также для обеспечения прочного сцепления деталей из стали и алюминия с

резиной. Основными компонентами латуни являются медь и цинк в различных процентных соотношениях. Сплав, содержащий от 67% до 73% меди, чаще всего используется в качестве адгезионного слоя на стали при ее при обрезинивании [1, 2].

В настоящее время для нанесения латунных покрытий наиболее широко применяются цианидные электролиты. Несмотря на хорошие технологические характеристики цианидных электролитов латунирования, их применение ограничено в связи с высокой токсичностью. Известные бесцианидные электролиты латунирования не получили широкого практического применения в связи с низкой стабильностью, плохой воспроизводимостью результатов, сильной зависимостью состава сплава от катодной плотности тока.

Анализ научно-технической литературы и патентных данных показал, что перспективной альтернативой цианидным являются электролиты на основе фосфорорганических лигандов. Преимуществом таких электролитов является их экологичность по сравнению с цианидными электролитами латунирования. Настоящая работа посвящена изучению закономерностей совместного осаждения цинка и меди из электролитов, содержащих фосфорорганические лиганды.

В качестве базы для исследования использовался цинкатный электролит, в который вводился фосфорорганический комплекс меди [3]. Составы электролитов приведены в табл. 1

Таблица 1 Составы электролитов

	1	2	3
Zn^{2+} , моль/л	0,1	0,1	0,1
Cu^{2+} , моль/л	0,0077	0,016	0,023
Zn^{2+}/Cu^{2+}	13,0	6,5	4,0
ЛФО-2, моль/л	0,049	0,098	0,146
pH	13,0 – 13,5		

Для указанных составов была определена зависимость состава формирующихся покрытий от катодной плотности тока при различных температурах раствора (рис. 1). Как видно из приведенных зависимостей наибольшая стабильность состава сплава в исследованном диапазоне плотностей тока ($0,5 - 2,5 \text{ А/дм}^2$) характерна для отношения $Zn^{2+}/Cu^{2+}=13$ (электролит 1). Содержание меди в покрытии в этом случае колеблется в интервале 5-22%. Покрытия, соответствующие по составу желтой латуни, осаждаются при снижении отношения Zn^{2+}/Cu^{2+} до 4 (электролит 3) в диапазоне плотностей тока $0,5 - 1,0 \text{ А/дм}^2$.

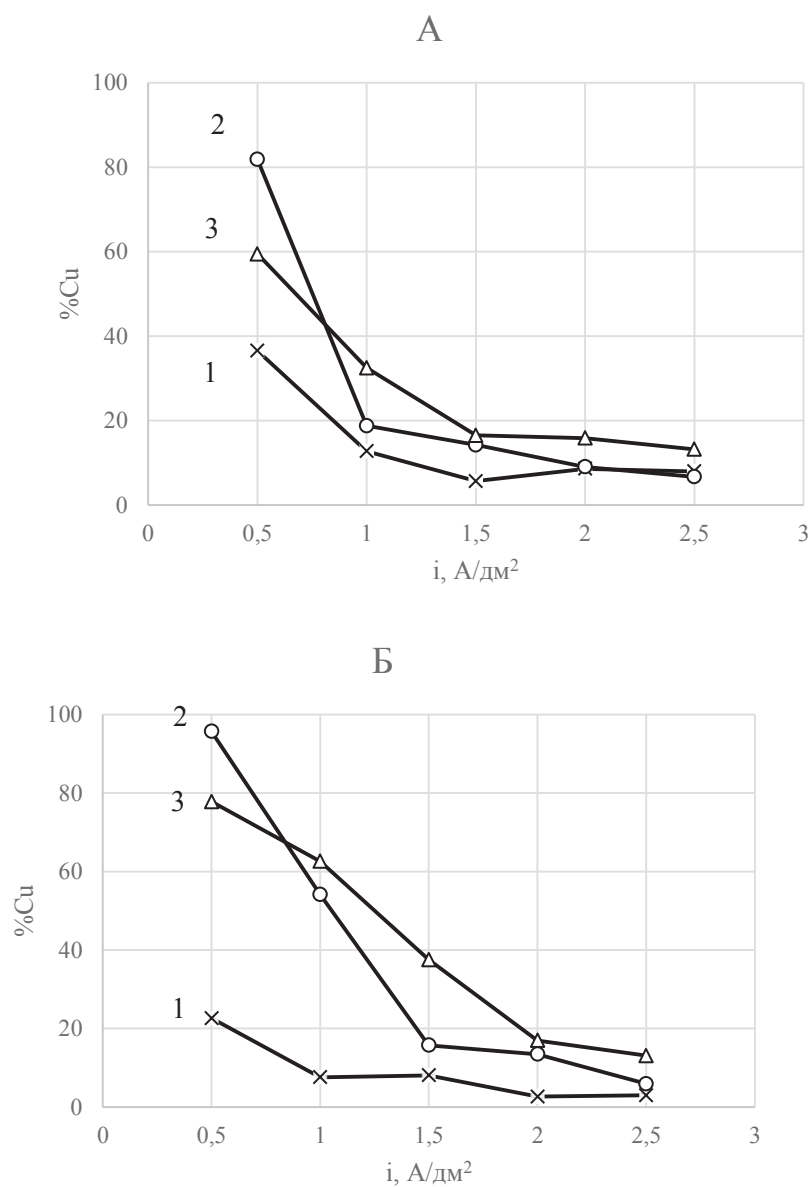
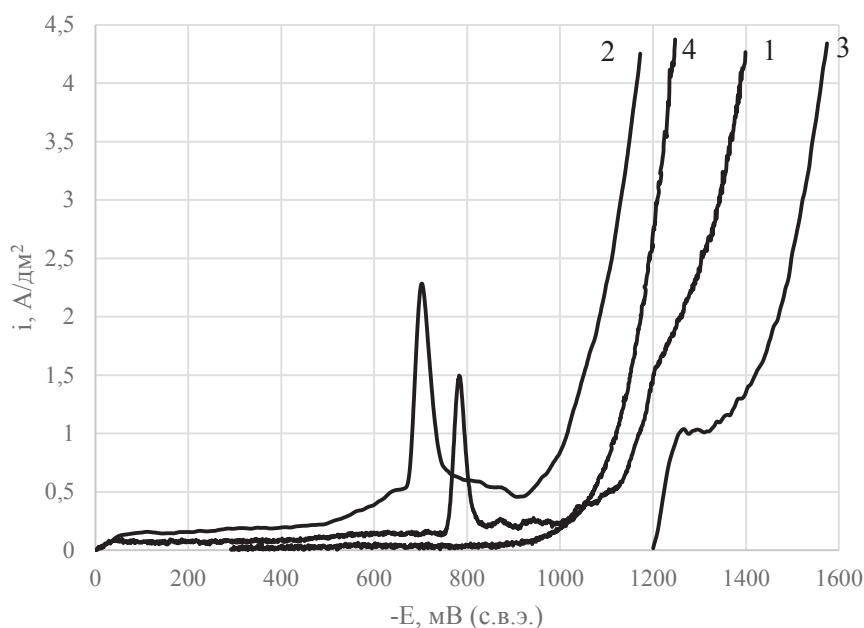


Рисунок 1 Зависимость состава сплава от катодной плотности тока

А – 20°C; Б – 50°C. $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$: 1 – 13,0; 2 – 6,5; 3 – 4,0

Катодные поляризационные кривые (КПК) осаждения сплава и индивидуальных металлов в электролите 3 приведены на рис. 2.



**Рисунок 2 Катодные поляризационные кривые осаждения сплава (1), меди (2), цинка (3) и выделения водорода (4) 50⁰С
 $\nu - 1,0$ мВ/с**

На КПК виден пик плотности тока в области потенциалов -700..-800 мВ (рис.2, кр.1, 2). По-видимому, это не связано с электрохимическими превращениями лигандов, поскольку на кривой, полученной в фоновом электролите (рис. 2, кр. 4) такой пик отсутствует. Вероятно, наличие пиков на кривых осаждения меди (рис.2, кр.2) и сплава (рис.2, кр.1) отражает разряд меди из менее координированных комплексов.

Таким образом установлено, что щелочной электролит латунирования на основе фосфорорганического лиганда позволяет осаждать покрытия желтой латуны. Совершенствование данного электролита следует вести в направлении расширения рабочего диапазона плотностей тока за счет оптимизации состава раствора и технологических параметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синдеев Ю.Г., Гальванические покрытия. Феникс, 2000 – 256 с.
2. Монография / Н.Б. Березин, Н.В. Гудин, А.Г. Филиппова, В.В. Чевела, Ж.В. Межевич, Э.Д. Яхьяев, К.А. Сагдеев. Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов комплексных соединений— Казань, КГТУ, 2006. — 276 с.

3. Патент RU 2652328 C1. 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)