

Электрохимическое легирование цинковых покрытий хромом и никелевых покрытий фосфором

* Н. Б. Березин, ** Ж. В. Межевич

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
ул. К. Маркса, 68, г. Казань, 420015, Российская Федерация, Республика Татарстан,

*e-mail: berezin@kstu.ru, **e-mail: mejevtch@mail.ru

Работа посвящена электрохимическому легированию покрытий металлами и неметаллами. На примерах электроосаждения покрытий цинк-хром и никель-фосфор показано, что нахождение доноров компонентов гальванического покрытия во внутренней сфере гетероядерного или гетеролигандного комплекса способствует их совместному восстановлению и получению сплава. Приведены данные по составу, морфологии и свойствам покрытий. Показано, что коррозионная стойкость покрытий цинк-хром в два раза выше, чем цинковых. Покрытия никель-фосфор сохраняют способность к пайке низкотемпературными припоями после их хранения.

Ключевые слова: электрохимическое легирование, покрытие, цинк-хром, никель-фосфор, гетероядерные и гетеролигандные комплексы.

УДК 544.654

ВВЕДЕНИЕ

Эксплуатационные характеристики изделий, как известно, во многом зависят от свойств их поверхности. По этой причине одним из приоритетных направлений работ в области гальванотехники является совершенствование известных и создание новых сплавов, легирование металлических осадков различными по химической природе и электронному строению элементами с целью получения эффективных защитных и функциональных свойств электрохимических покрытий [1]. Важное место при решении этих задач отводится вопросам экологии, замены дорогих и дефицитных материалов.

Значительные успехи по электроосаждению сплавов достигнуты на основе фундаментальных исследований кинетики и механизма электродных реакций, выполненных с учетом роли комплексообразования и других химических аспектов в электрохимических системах, а также применения импульсного электролиза.

Эффективным электрохимическим методом получения сплава является комплексообразование, которое позволяет сблизить потенциалы соосаждаемых металлов или металла с неметаллом. Применение традиционного подхода при получении сплава регулированием процессов комплексообразования в растворе не всегда приводит к положительному результату по причине разной природы и потенциалов восстановления компонентов.

Актуальным научным направлением является электроосаждение двух и более компонентных сплавов металлов из электролитов, содержащих

их гетероядерные или гетеролигандные комплексы. В этом случае доноры компонентов гальванического сплава находятся в одном химическом соединении.

Обоснованием необходимости исследования электрохимического получения сплавов из растворов их гетероядерных или гетеролигандных комплексов могут служить следующие представления.

В гетероядерном и гетеролигандном комплексах доноры компонентов соосаждаемых элементов находятся в одном химическом соединении и имеют общие молекулярные орбитали. Адсорбция рассматриваемых комплексов на катоде или образование их непосредственно на поверхности электрода может изменить характеристики потенциального барьера на пути переноса заряда и сблизить потенциалы разряда соосаждаемых элементов.

Важное значение при получении сплава имеют не только процессы комплексообразования в объеме электролита, но и на поверхности электрода.

Актуальность указанной темы имеет особое значение, когда при традиционном подходе сплав не получается, или для трудноосаждаемых из водных растворов электрохимическим восстановлением ингредиентов, а также при совершенствовании процессов, протекающих с весьма низким выходом металла по току.

Цель работы – анализ экспериментальных данных по электрохимическому легированию цинковых покрытий хромом и никелевых покрытий фосфором из водных растворов соответственно гетероядерных и гетеролигандных

комплексов. Получение данных по составу, морфологии и некоторым свойствам покрытий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика по изучению реакций комплексообразования магнитно-релаксационным методом приведена в работе [2].

Состав и морфологию гальванических покрытий исследовали на микроскопе – микроанализаторе JXA-50 А. Распределение компонентов сплава цинк-хром по микропрофилю получали с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализатора MS-46 “Самеса”. Содержание и распределение компонентов сплава никель-фосфор по толщине покрытия исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрометре ESCALAB-МК II.

Определение паяемости покрытий проводили по их смачиваемости припоем ПОС-61, согласно методике ГОСТ 9.302-88.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве объектов для получения покрытий выбраны системы: цинк (II) – хром (III) – вода и никель (II) – фосфорная кислота – вода, не содержащие в своем составе различные координационно- и поверхностно-активные соединения. Выбор таких объектов обусловлен их практической значимостью и несомненным теоретическим интересом.

Электроосаждение легированных цинковых покрытий является быстроразвивающейся областью современной гальванотехники [3]. Такие процессы в наибольшей степени применяются при производстве листа, проволоки и труб с защитными покрытиями. Представляется важным отметить тот факт, что легированные цинковые покрытия позволяют улучшить не только защитную способность, но и механическую прочность, способность к свариванию и окрашиванию лакокрасочными материалами. Наибольшее распространение получил сплав цинк-никель, который обладает повышенной коррозионной стойкостью по сравнению с цинковыми покрытиями [4]. Данные по использованию покрытий цинк-хром в промышленности практически отсутствуют, что связано, вероятно, с проблемой их получения. Учитывая свойства хрома, можно предположить, что наличие его в цинке повышает коррозионную стойкость покрытий.

В данной работе в качестве одного из компонентов раствора для получения цинковых гальванических покрытий, легированных хромом, был выбран глицин (H Gly). Его выбор обуслов-

лен не только тем, что он сочетает в себе различные электронно-донорные, мостиковые, буферные свойства, но, являясь бидентатным лигандом, может образовывать в растворах и на поверхности электрода гетероядерные комплексы. В связи с тем что соединения хрома (VI) оказывают на живые организмы общетоксическое, раздражающее, кумулятивное, аллергенное, канцерогенное и мутагенное действия, в работе использовали соединения хрома (III) [5].

Исследованию совместного электрохимического восстановления комплексов цинка (II) и хрома (III) предшествовало получение данных о комплексообразовании в системе цинк (II) – хром (III) – глицин – вода.

В результате проведенных исследований установлено, что в рассматриваемой системе при pH больше 2,3 доминируют гетероядерные комплексы. При pH больше 3 цинк (II) и хром (III) находятся в форме гетероядерных комплексов анионного типа. Расчет распределения комплексов в электролите с pH 3, который непосредственно использовался для получения покрытий цинк-хром, показал, что в растворе преобладают гетероядерные комплексы (табл. 1).

Таблица 1. Комплексообразование в растворе состава (моль/л) 0,2 Zn (II) + 0,3 Cr (III) + 2,1 H Gly при pH 3,0

Комплекс	Доля накопления
$[\text{Cr}(\text{H Gly})_2 \text{Gly}_2]^+$	0,02
$[\text{Cr}_2(\text{H Gly})_2 \text{Gly}_4]^{2+}$	0,01
$[\text{Cr Gly}_4]^-$	0,16
$[\text{Cr}_2 \text{Gly}_6]^0$	0,15
$[\text{Cr Zn}(\text{H Gly})_2 \text{Gly}_6]^-$	0,17
$[\text{Cr Zn Gly}_8]^{3-}$	0,49

Электрохимическое поведение комплексов цинка (II) и хрома (III) исследовано методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых на цинковом и стальном электродах.

Ранее было установлено [6], что более отчетливо влияние глицина при совместном восстановлении цинка (II) и хрома (III) прослеживается на стальном электроде. При всех скоростях изменения потенциала как без глицина, так и в содержащих его растворах, подвергнутых предварительной термической обработке, регистрируются два пика тока, соответствующих восстановлению цинка (II) – первый пик и хрома (III) – второй пик. Однако в растворах, где, по данным ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), образуются гетероядерные комплексы, наблюдается сближение потенциалов разряда цинка (II) и хрома (III) более чем на 100 мВ.

Предварительная термическая обработка электролита позволяет уменьшить время

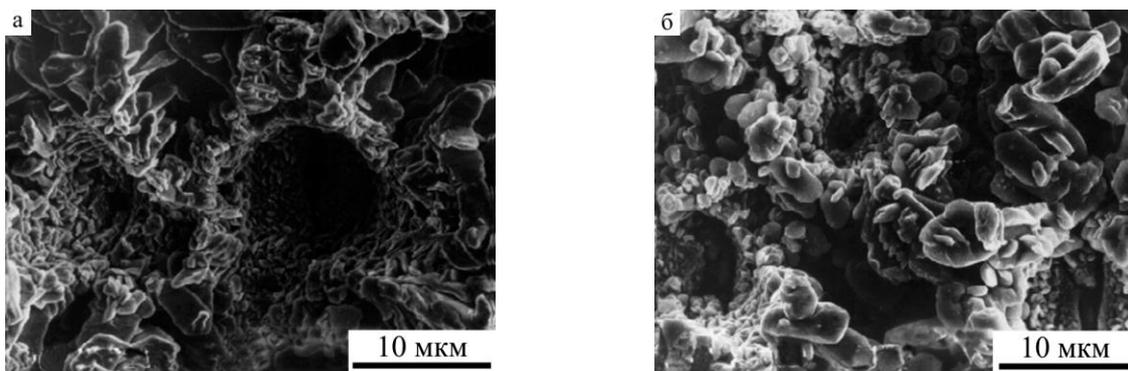


Рис. 1. Морфология поверхности покрытия цинк-хром в местах адсорбции водорода.

лигандного обмена комплексов хрома (III) и получение гетероядерных форм с цинком (II).

Принимая во внимание данные о pH_s прикатодного слоя [6], которые в рассматриваемых условиях достигают 4 и более единиц, а также сведения о составе образующихся комплексов, считаем, что сближение потенциалов восстановления цинка (II) и хрома (III) связано с образованием гетероядерных содержащих глицин комплексов.

Четкое появление пиков тока на стальном электроде [6], по сравнению с цинковым, связано с тем, что такой катод может иметь не только отрицательный, как в случае цинкового электрода, но и положительный знак заряда относительно раствора. По этой причине на стальном электроде создаются более благоприятные условия для адсорбции и разряда гетероядерных комплексов цинка (II) – хрома (III) анионного типа. Согласно данным, приведенным в [7], потенциал нулевого заряда для железного электрода в кислых растворах может иметь значения $0 \div -0,37$ В по водородной шкале.

Электроосаждение покрытий цинк-хром при использовании постоянного тока плотностью до 7 А/дм^2 позволяет получать на стали компактные, мелкокристаллические осадки толщиной не более 1 мкм. Дальнейший рост толщины покрытия приводит к появлению рыхлой, порошкообразной структуры темного цвета (рис. 1).

Образование порошкообразных осадков на катоде при высоких плотностях тока, как правило, объясняется в литературе [8] резким понижением концентрации разряжающихся ионов в прикатодном слое. Вследствие этого восстановление комплексов происходит в области предельного диффузионного тока или при более высоких значениях плотности тока.

По нашему мнению, формирование порошкообразной структуры покрытий может быть связано также с образованием гидридов хрома в условиях протекания катодной реакции выделения водорода. Порошкообразная структура цинк-

хромовых покрытий особенно отчетливо наблюдается в местах адсорбции водорода, что можно рассматривать как косвенное доказательство образования гидридов (рис. 1).

Гидриды хрома CrH и CrH_2 , как известно из работы, образуются при электроосаждении хрома. По мнению авторов [9], такие соединения возникают при интенсивном выделении водорода. Стандартный электродный потенциал $\text{H}_2 | \text{H}^-$ равен $-2,25$ В. Несмотря на то что трудно реально представить возможность получения H^- из водных растворов из-за крайне отрицательного значения потенциала, однако известны процессы образования атомарного водорода при электролизе и последующего наводороживания стали и различных покрытий, хотя потенциал $\text{H}^+ | \text{H}^-$ имеет также весьма отрицательное значение $-2,1$ В.

По нашему мнению, образование гидридов хрома может осуществляться вследствие реакции диспропорционирования соединений хрома (II), которые образуются в результате стадийного восстановления комплексов хрома (III).

Реакция диспропорционирования хрома (II), как показано в [10], протекает с участием соответствующих комплексных соединений. Далее в присутствии атомарного водорода или иона H^- могут происходить реакции с образованием гидридов хрома CrH и CrH_2 [11].

Цинковые покрытия, полученные при постоянном токе, по данным химического анализа и Оже-спектров, практически не содержат хрома [6].

Одним из перспективных путей преодоления указанных выше затруднений электроосаждения сплава цинк-хром может быть применение в этих целях импульсного электролиза.

В ходе исследований апробирован ряд частот импульсного тока до 1000 Гц. Экспериментально установили, что мелкозернистые, светлые осадки получают при всех исследованных частотах

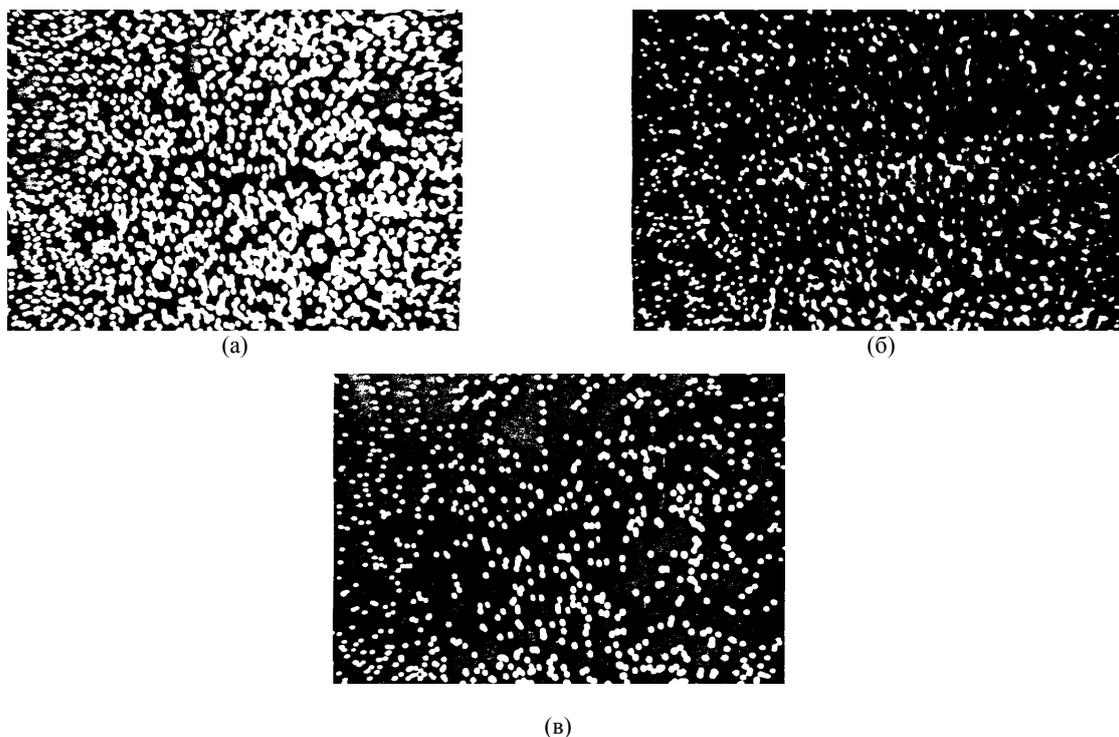


Рис. 2. Распределение хрома в покрытиях цинк-хром, осажденных импульсным током при частотах (Гц): (а) – 0,2–5; (б) – 100; (в) – 1000 (MS – 46 «Сатеса»).

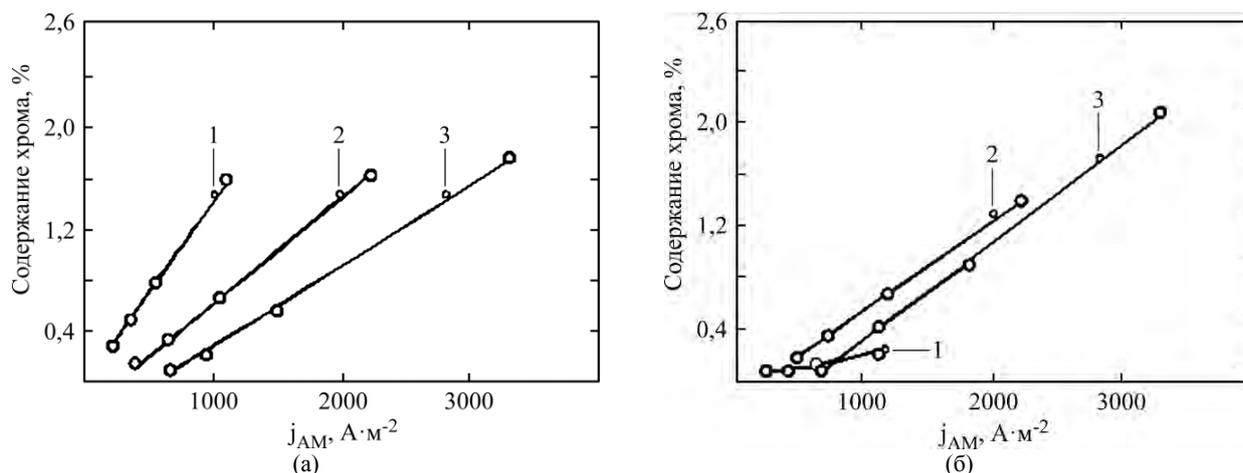


Рис. 3. Влияние амплитудной плотности тока (j_{AM}) на содержание хрома в покрытии при средней плотности тока ($A \cdot m^{-2}$): 1 – 100; 2 – 200; 3 – 300; длительность паузы, с: (а) – 2; (б) – 5.

тока. Однако химический анализ показал, что с повышением частоты импульсного тока содержание хрома в осадке уменьшается и при частоте 1000 Гц оно близко к нулю. Аналогичные результаты получены и на микронзондовом рентгеноспектральном анализаторе MS-46 «Сатеса» (рис. 2). Таким образом, предварительные исследования показали, что при электроосаждении покрытий цинк-хром наибольший интерес в теоретическом и практическом отношении представляет режим низкочастотного импульсного тока до 5 Гц.

На рис. 3 представлена зависимость содержания хрома в покрытии от амплитудной плотности тока и времени паузы. Анализ содержания хрома в покрытиях цинк-хром толщиной 6 мкм в данном случае проводили фотоколори-

метрическим методом с использованием дифенилкарбазида.

С увеличением амплитудной плотности тока содержание хрома в покрытии возрастает, что можно считать следствием повышения катодного потенциала в импульсе.

Представляет интерес выяснение роли паузы тока. С увеличением времени паузы растет содержание хрома в покрытии (рис. 3); при паузе 2 с – до 1,5% хрома, при 5 с – до 7% и более.

Повышение содержания хрома в покрытиях цинк-хром с увеличением времени паузы, по нашему мнению, связано с двумя причинами.

Во-первых, поскольку потенциал и заряд катода в период паузы тока имеют значения более положительные, чем во время импульса, то пауза тока должна способствовать адсорбции

анионных гетероядерных комплексов и повышению содержания хрома в покрытии.

Во-вторых, в паузе тока нельзя исключить химическое восстановление адсорбированных комплексов хрома (III) адатомами цинка. Реакция взаимодействия металлического цинка с комплексами хрома (III) известна в литературе. В рассматриваемом случае реакцию взаимодействия адатомов цинка с хромом (III) можно представить следующим образом. При восстановлении анионных гетероядерных комплексов цинка (II)–хрома (III) сначала происходит восстановление цинка (II), что подтверждается поляризационными кривыми, и образование его адатомов на электроде. У образовавшегося адатома частично сохраняется лигандное окружение, но при этом имеется и связь с хромом (III), так как разряд происходит из гетероядерного комплекса. Далее идет процесс внутримолекулярного переноса заряда с адатомов цинка на хром (III) в поверхностном гетероядерном комплексе. Поскольку в качестве связующего звена между цинком (II) и хромом (III) в гетероядерном комплексе выступает глицинат-ион, то последний, как известно, может выполнять функцию мостиковой частицы при переносе заряда.

Таким образом, согласно представленным данным, нахождение хрома (III) в гетероядерном комплексе способствует его восстановлению и совместному разряду с цинком (II). Подтверждается такой вывод сближением потенциалов разряда цинка (II) и хрома (III) в случае образования гетероядерного комплекса.

Изучение распределения компонентов сплава цинк-хром по микропрофилю, проведенное на микрозондовом рентгеноспектральном анализаторе MS-46 «Самеса» (рис. 2) и микроскоп-анализаторе JXA-50A (рис. 4), свидетельствует о локальном распределении хрома в покрытии.

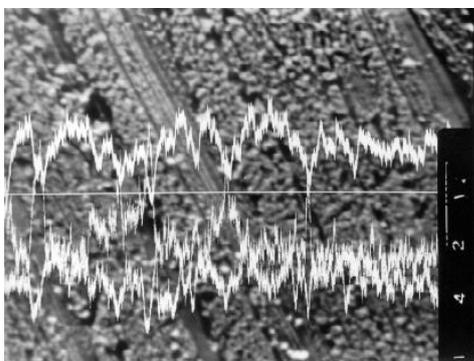


Рис. 4. Распределение интенсивности рентгеновского излучения поверхности покрытия цинк-хром: 1 – хром; 2 – железо; 3 – цинк. Толщина покрытия 1 мкм (JXA-50A).

Исследования показали (табл. 2), что скорость коррозии цинковых покрытий, легированных хромом, вдвое меньше, чем скорость коррозии обычных цинковых покрытий.

Таблица 2. Результаты коррозионных испытаний покрытий цинк-хром

№	Вид покрытия	Потеря массы при коррозии покрытия (г/м ² в сутки)
1	Цинковое	0,277
2	Цинковое хроматированное	0,200
3	Цинк-хромовое	0,123
4	Цинк-хромовое хроматированное	0,106

При одинаковой толщине в 6 мкм очаги коррозии на цинковых покрытиях появились через 28 ч испытаний, а на легированных хромом – через 72 ч. Время испытаний – 108 суток. Аналогичные данные получены в автоматической коррозионной камере.

Роль гетеролигандных комплексов рассмотрена на примере электрохимического легирования никелевых гальванических покрытий фосфором.

Способы и электролиты для получения покрытий никель-фосфор известны в литературе и достаточно детально исследованы [12–14]. Для получения таких покрытий используют гипофосфитные электролиты или растворы, где в качестве донора фосфора применяется фосфористая кислота. Электролиты для получения покрытий никель-фосфор обладают рядом недостатков, среди которых можно отметить их нестабильность и неэкологичность. С целью исключения указанных недостатков получения покрытий никель-фосфор в работе предложено в качестве донора фосфора использовать фосфорную кислоту. Однако, как ранее было установлено многочисленными исследованиями, в том числе в [15], в которой применен метод радиоактивных изотопов, фосфат-ион не только не восстанавливается, но и фосфор не включается в покрытие в каком-либо виде.

Условием получения покрытий никель-фосфор электрохимическим способом из указанного электролита может быть образование в растворе или на поверхности катода достаточно устойчивых фосфорсодержащих гетеролигандных комплексов никеля (II). При поиске добавок, которые могут образовывать с никелем (II) и фосфат-ионами гетеролигандные комплексы, учитывали в их молекуле присутствие как электронно-донорных фрагментов, так и наличие лабильных протонов. Важны также поверхностная активность, объемность и разветвленность структуры таких веществ.

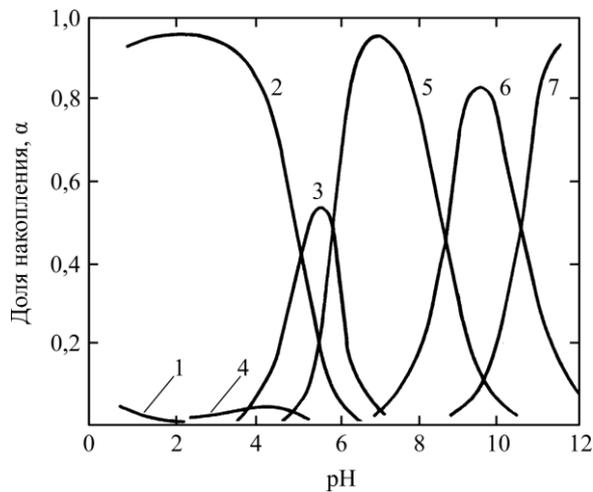


Рис. 5. Диаграмма распределения комплексов в растворе (моль/л): $0,43 \text{ NiSO}_4 + 0,60 \text{ H}_3\text{PO}_4 + 0,0014 \text{ Д2}$ (температура – 25°C): 1 – H_3A^+ ; 2 – $\text{Ni}_2(\text{H}_3\text{A})(\text{H}_2\text{A})^{5+}$; 3 – $\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{A})^{4+}$; 4 – $\text{Ni}(\text{H}_3\text{A})(\text{H}_2\text{A})^{3+}$; 5 – $\text{Ni}(\text{HA})(\text{HPO}_4)^-$; 6 – $\text{Ni}(\text{HA})(\text{PO}_4)^{2-}$; 7 – $\text{Ni}(\text{A})(\text{PO}_4)^{3-}$.

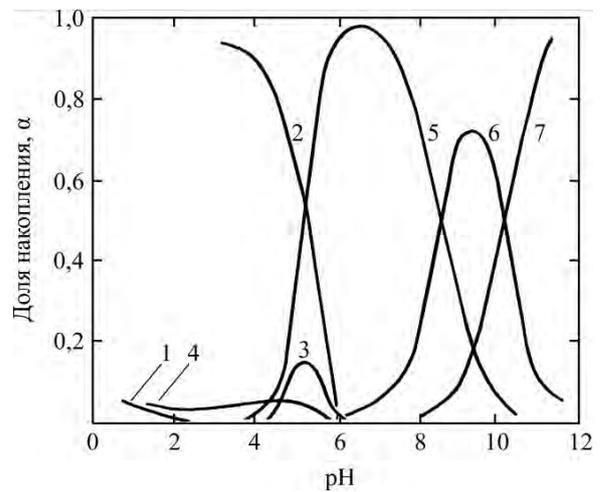


Рис. 6. Диаграмма распределения комплексов в растворе (моль/л): $0,43 \text{ NiSO}_4 + 0,60 \text{ H}_3\text{PO}_4 + 0,0014 \text{ Д2}$ (температура – 70°C): 1 – H_3A^+ ; 2 – $\text{Ni}_2(\text{H}_3\text{A})(\text{H}_2\text{A})^{5+}$; 3 – $\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{A})^{4+}$; 4 – $\text{Ni}(\text{H}_3\text{A})(\text{H}_2\text{A})^{3+}$; 5 – $\text{Ni}(\text{HA})(\text{HPO}_4)^-$; 6 – $\text{Ni}(\text{HA})(\text{PO}_4)^{2-}$; 7 – $\text{Ni}(\text{A})(\text{PO}_4)^{3-}$.

Наиболее приемлемым по указанным выше показателям посчитали применение вещества, которое в разных работах обозначено условно Д2. Д2 – это органическое соединение 2,6-бис (диметиламинометил) нитрозофенол – 4.

Исследованию электрохимического поведения системы никель (II) – фосфорная кислота – Д2 – вода предшествовало получение данных по комплексообразованию в ней. Для написания комплексов приняты следующие обозначения: протонированная форма Д2 имеет обозначение H_3A^+ , а депротонированная – HA^- .

Как следует из полученных данных, при 25°C образование гетеролигандных комплексов начинается при pH 4,8 единицы. Повышение температуры до 70°C сдвигает начало образования гетеролигандных комплексов в более кислую область и происходит при pH выше 3,7 единицы (рис. 5, 6). В табл. 3 приведены состав и устойчивость комплексных соединений.

Измерение pH_s прикатодного слоя в системе никель (II) – фосфорная кислота – Д2 – вода с $\text{pH} = 1$ показало, что при режимах электролиза с амплитудной плотностью тока $5 \cdot 10^3 - 7 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ подщелачивание зоны реакции достигает 6,5 и более единиц pH. Полученная информация свидетельствует об образовании в зоне электрохимической реакции гетеролигандных комплексов никеля (II) с фосфат-ионами и Д2.

Содержание фосфора в покрытиях определяли аналитическим методом и методом рентгеновского микроанализа. Полученные результаты представлены в табл. 4.

Таким образом, принимая во внимание результаты исследования комплексообразования, измерений pH_s прикатодного слоя и анализ состава никелевых покрытий (табл. 4), можно

сделать вывод о том, что образование гетеролигандных комплексов никеля (II) позволяет получать покрытия с содержанием фосфора до 1 масс. %.

Повышение амплитудной плотности тока приводит к уменьшению содержания фосфора в никелевых покрытиях (табл. 4). Причиной такой зависимости является повышение pH_s прикатодного слоя с ростом амплитудной плотности тока. При амплитудных плотностях тока $5 \cdot 10^3 - 7 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ pH_s увеличивается соответственно от 6,5 до 8,1 единицы. На основании данных исследования комплексообразования с ростом pH в исследуемом растворе происходит накопление гетеролигандных комплексов с более высоким отрицательным зарядом (рис. 5 и 6). Увеличение отрицательного заряда гетеролигандных комплексов затрудняет их адсорбцию и разряд на отрицательно заряженной поверхности никелевого катода.

Роль адсорбционных процессов при разряде гетеролигандных комплексов никеля косвенно подтверждается следующим фактом. Если восстановление указанных комплексов проводить при использовании постоянного тока, то максимальное содержание фосфора в никелевых покрытиях не превышает 0,2%; тогда как при импульсной поляризации электрода это значение существенно больше. Полученный результат связан с тем, что в период паузы тока заряд катода относительно раствора имеет менее отрицательное значение, и по этой причине во время паузы тока легче должна осуществляться адсорбция гетеролигандных комплексов анионного типа.

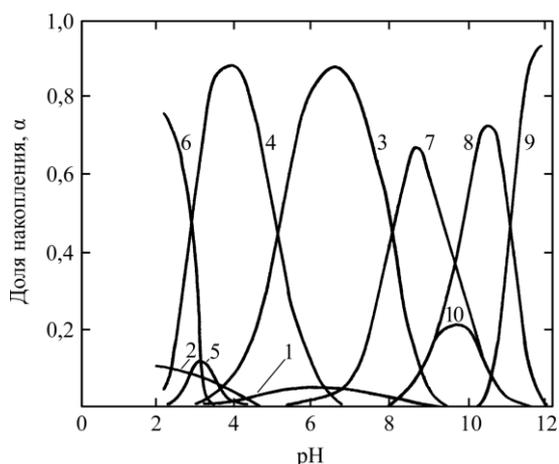
Поскольку фосфатных комплексов никеля без Д2 в рассматриваемой системе не образуется

Таблица 3. Состав и константы устойчивости гетеролигандных комплексов в системе никель (II) – фосфорная кислота – Д2 – вода

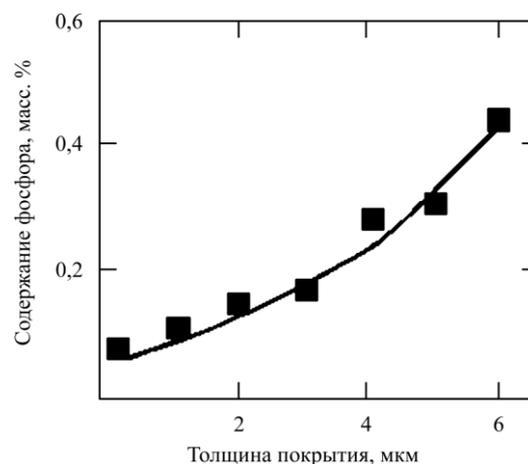
№	Стехиометрия				lgβ		Комплекс
	Ni(II)	H ₂ A	H ₃ PO ₄	H ⁺	Температура, °С		
					25	70	
1	1	1	1	3	-9,89 ± 0,11	-8,09 ± 0,15	Ni(HA)(HPO ₄) ⁻
2	1	1	1	4	-18,76 ± 0,16	-16,77 ± 0,19	Ni(HA)PO ₄ ²⁻
3	1	1	1	5	-29,63 ± 0,28	-26,93 ± 0,26	Ni(A)(PO) ₄ ³⁻

Таблица 4. Влияние состава раствора (рН 1) и режима импульсного тока ($\tau_{\text{И}} = 2$ мс, $\tau_{\text{П}} = 0,2$ мс) на содержание фосфора в никелевом покрытии

№	Концентрация, моль/л				$J_{AM,2}$ А/м ²	Содержание фосфора масс. %	
	NiSO ₄	H ₃ PO ₄	H ₃ BO ₃	Д2		Химический анализ	Микроанализ
1	0,73	0,32	0,32	0,0014	5000	0,6	0,43
2	0,73	0,32	0,32	0,0014	7000	0,5	0,30
3	0,43	0,60	0,32	0,0014	5000	0,8	0,70
4	0,43	0,60	0,32	0,0014	7000	0,7	0,65
5	0,43	0,60	0,32	–	5000	0	0,01
6	0,73	0,60	0,32	–	7000	0	0,02

**Рис. 7.** Диаграмма распределения форм Д2 при концентрации 0,005 моль/л (температура -25°С): 1 – H₂A; 2 – H₃A⁺; 3 – (H₂A)₂; 4 – (H₂A)₂H⁺; 5 – (H₂A)₁₂H₉⁹⁺; 6 – (H₃A)₁₂¹²⁺; 7 – H₃A₂; 8 – (HA)₂²⁻; 9 – A₂⁴⁻; 10 – H₅A₄³⁻.

(рис. 5 и 6), то это также доказывает, что именно гетеролигандные комплексы восстанавливаются на никелевом катоде. Основным реагентом, по-видимому, является комплекс состава Ni(HA)(HPO₄)⁻. Небольшой отрицательный заряд комплекса не является препятствием его адсорбции на никелевом катоде, особенно в паузе тока, при наличии на поверхности электрода адсорбированных форм Д2. Как было установлено, в широкой области значений рН доминируют димерные формы Д2 (H₂A)₁₂H₆⁶⁺, (H₂A)₁₂H₉⁹⁺ и более сложные соединения, имеющие большой положительный заряд (рис. 7). Наличие положительного заряда должно способствовать их адсорбции на отрицательно заряженной поверхности катода.

**Рис. 8.** Распределение фосфора по толщине в покрытии никель-фосфор.

Есть достаточно оснований считать, что эффективность влияния небольшой концентрации Д2 0,0014 моль/л в электролите объясняется именно тем, что на поверхности электрода из-за большого положительного заряда частиц она значительно выше и является достаточной для заполнения реакционно-активных центров. Можно допустить, что поверхностная концентрация форм Д2 также поддерживается за счет лигандов разряжающихся гетеролигандных комплексов никеля. Таким образом, взаимодействие анионных гетеролигандных комплексов никеля с поверхностью катода может осуществляться через адсорбированные формы Д2.

Учитывая, что в фосфат-ионе степень окисления фосфора равна 5, процесс его восстанов-

ления может быть только стадийным, и происходит он с образованием фосфит- и гипофосфит-ионов.

Косвенным доказательством стадийного восстановления фосфат-ионов является увеличение содержания фосфора с ростом толщины покрытия (рис. 8). Полученный результат (рис. 8) можно объяснить, предполагая, что восстановление фосфат-ионов из гетеролигандного комплекса происходит стадийно. В такой ситуации по мере роста толщины покрытия в зоне реакции должно происходить накопление фосфит- и гипофосфит-ионов, которые, как известно, легче восстанавливаются, чем фосфат-ионы.

Для изучения состава покрытий никель-фосфор, химического состояния его компонентов использовали рентгенофотоэлектронную (РФЭ) спектроскопию. Наибольший интерес представляют РФЭ спектры фосфора. РФЭ-спектры фосфора в исследованном покрытии имеют два максимума на кривой интенсивности в области 130,33 и 133,62 эВ, что свидетельствует о наличии двух форм фосфора – свободного и окисленного, с преобладанием первого. При травлении покрытия на глубину 5 нм пик, соответствующий энергии связи 133,62 эВ, уменьшается, что свидетельствует о преобладании в толще покрытия свободного фосфора.

Таким образом, можно считать доказанным, что фосфор из фосфат-иона, который находится в гетеролигандном комплексе никеля (II), восстанавливается до элементарного фосфора, импульсный ток способствует электрохимическому восстановлению гетеролигандных комплексов анионного типа.

Использование электролита на основе фосфорной кислоты с добавкой Д2 позволяет получать покрытия с лучшей паяемостью низкотемпературными припоями. Смачиваемость покрытий, хранящихся в атмосфере воздуха, определяли по истечении одних, десяти и пятидесяти суток после их получения. По истечении первых суток образцы покрытий, полученные из электролитов на основе фосфорной кислоты, обладают полной смачиваемостью, образцы покрытий из гипофосфитных растворов – удовлетворительной смачиваемостью. При выдержке покрытий в атмосфере воздуха 10 суток никель-фосфор, полученный из электролитов на основе фосфорной кислоты, имеет удовлетворительную смачиваемость припоем, образцы из гипофосфитного раствора обладают малой смачиваемостью. После 50 суток все покрытия имеют малую смачиваемость ПОС–61.

Таким образом, сочетание импульсного режима поляризации с факторами комплексобразования с участием гетероядерных комплексов при получении покрытий цинк-хром из глицин-содержащих электролитов дает дополнительный эффект обогащения цинка хромом, повышения коррозионной стойкости покрытий. Нахождение фосфат-иона в гетеролигандном комплексе никеля позволяет их совместное восстановление и получение соответствующих покрытий, сохраняющих способность к пайке после выдержки в атмосфере воздуха низкотемпературными припоями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Силкин С.А., Готеляк А.В., Цынцару Н.И., Дикусар А.И. *ЭОМ*. 2017, **53**(1), 1–8.
2. Березин Н.Б., Березина Т.Н., Межевич Ж.В. *Вестник Казанского технологического университета*. 2012, **15**(19), 53–55.
3. Гамбург Ю.Д. *Гальванические покрытия. Справочник по применению*. М.: Техносфера, 2006. 215 с.
4. Окулов В.В. *Цинкование. Техника и технология*. М.: Глобус, 2008. 252 с.
5. Виноградов С.С. *Экологически безопасное гальваническое производство*. Под редакцией В.Н. Кудрявцева. Издание 2-е, перераб. М.: Глобус, 2002. 352 с.
6. Березин Н.Б., Филиппова А.Г., Сагдеев К.А., Чевела В.В. *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения*. 2004, **5**(1), 39–43.
7. Антропов Л.И. *Теоретическая электрохимия*. М.: Высшая школа, 1984. 519 с.
8. Кудрявцев Н.Т. *Электролитические покрытия металлами*. М.: Химия, 1979. 352 с.
9. Поветкин В. В., Ковенский И. М. *Структура электролитических покрытий*. М.: Металлургия, 1989. 136 с.
10. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. *Современная неорганическая химия. Химия переходных элементов*. М.: Мир, 1969. Т. 3. 592 с.
11. Мюттериз Э. *Гидриды переходных металлов*. Перевод с английского А.М. Табера и П.А. Чельцова-Бебутова. М.: Мир, 1975. 311 с.
12. Бояринцева А.А., Петрушова О.Ю., Цупак Т.Е. *Успехи в химии и химической технологии*. 2015, **29**(3), 53–55.
13. Логинова О.Ю., Шестакова Д.И., Ермоленко Ю.В., Цупак Т.Е. и др. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2016, **24**(1), 31–36.
14. Винокуров Е.Г., Жигунов Ф.Н., Моргунов А.В., Скопинцев В.Д. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2015, **23**(3), 40–46.
15. Любченко А.П., Можаров М.В. *Электрохимия*. 1970, **6**(1), 9–15.

Поступила 06.04.17
После доработки 29.05.17

Summary

The work deals with electrochemical doping of coatings of metals and nonmetals. The electrodepositions of zinc-chromium and nickel-phosphorus coatings are used as examples to show that the presence of donors of the components of the plating in the inner sphere of heteroligand or heteronuclear complexes contributes to their joint recovery and formation of an alloy. The data on

the structure, morphology and properties of coatings are presented. It is shown that the corrosion resistance of zinc-chromium coatings is twice higher than of those with zinc. After storage, nickel-phosphorus coatings retain their ability to low-temperature soldering.

Keywords: electrochemical doping, coating, zinc-chromium, nickel-phosphorus, heteroligand and heteronuclear complexes.