

ООО «Примэкспо» (ITE Group Plc)



Специализированная экспозиция и конференция

**ПОКРЫТИЯ И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ**  
**Последние достижения в технологиях,**  
**экологии и оборудовании**

18-20 февраля 2014 г.

Москва  
СК «Олимпийский»

Москва  
2014

УДК 621.357:504  
ББК 34.663:28.081  
П48

**П48 Специализированная экспозиция и конференция**  
«Покрытия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях, экологии и оборудовании»: сб. науч. тр. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. – 88 с.

ISBN 978-5-7237-1158-7

Сборник содержит тезисы докладов, в которых рассматриваются экономические, экологические и технологические аспекты совершенствования гальванического производства и обработки поверхности, позволяющие повысить качество и конкурентоспособность выпускаемой продукции. В тезисах также приведены материалы современных научных, технологических, опытно-конструкторских и производственных разработок в области нанесения износостойких, твёрдых и коррозионностойких покрытий и экологических проблем гальванических производств.

Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников различных отраслей науки и техники, специализирующихся в области покрытий и технологии обработки поверхности.

УДК 621.357:504  
ББК 34.663:28.081

ISBN 978-5-7237-1158-7

© ООО «Примэкспо»  
(ITE Group Plc), 2014

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.</b> Конверсионные оксидноциркониевые нанопокрyтия	7
<b>Акользин А.П., Ануфриев Н.Г., Поляков Н.А.</b> Противокоррозионные металлонаполненные покpытия «КАРТЭК-КО» и «БАРЬЕР-ЗП» для защиты элементов металлоконструкций	9
<b>Букатый С.А., Букатый А.С.</b> Определение остаточных напряжений в покpытиях деталей на основе прибора АСБ-1	11
<b>Вихарев А.Н., Гладченко М.А., Соболева Е.С., Кушина Н.А., Смирнова А.С.</b> Коррозионная стойкость никель-фторопластовых покpытий в агрессивной среде	13
<b>Вохидов А.С., Мисюряев А.А.</b> Многофункциональные нанопленки эпилам: способы активации процесса хемосорбции монослоя	15
<b>Гаврилин Г.О., Архипов Е.А., Смирнов К.Н.</b> Подготовка алюминиевых сплавов для нанесения покpытий	17
<b>Гамбург Ю.Д., Дровосеков А.Б., Пуряева Т.П.</b> Электроосаждение и структура покpытий из сплава рений-палладий	19
<b>Григорян Н.С., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А., Папиров Р.В.</b> Модификация низкотемпературных растворов кристаллического фосфатирования	20
<b>Губанов А.А., Ваграмян Т.А., Коршак Ю.В.</b> Разработка процесса электрохимической модификации поверхности углеродного волокна с целью увеличения адгезии в микропластиках	22
<b>Евсеев А.К., Смирнов К.Н., Гольдин М.М.</b> Гальваническое родиевое покpытие анода из нержавеющей стали для эндоваскулярной эмболизации	24
<b>Захарова М.Г., Устиненкова Л.Е.</b> Электрохимические методы исследования процессов нанесения иммерсионных покpытий драгоценными металлами	26
<b>Ильин В.И.</b> Технологические аспекты по очистке сточных вод гальванического производства с повышенной температурой	28

<b>Ильин В.И.</b> Типовые технологические решения по очистке сточных вод гальванического производства с использованием электрофлотации	29
<b>Ильин В.И., Кисиленко П.Н., Колесников В.А.</b> Инновационные решения в области разработки систем очистки сточных вод гальванических производств	30
<b>Катраев. С.Л.</b> Применение электрохимических методов в контроле процесса осаждения сплавов цинк-никель	32
<b>Ковалева О.В.</b> Развитие ферритизационных методов очистки сточных вод гальванопроизводств	34
<b>Кравченко Д.В., Архипов Е.А., Смирнов К.Н.</b> Сульфатно-аммонийный электролит кадмирования с добавкой ЦКН-04	36
<b>Крамков И.С., Архипов Е.А., Смирнов К.Н.</b> Метансульфоновый электролит свинцевания с добавкой ЦКН-45	38
<b>Кругликов С.С.</b> Применение реверсивного тока в гальванотехнике	40
<b>Крутских В.М., Гамбург Ю.Д., Дровосеков А.Б., Ляхов Б.Ф., Алиев А.Д.</b> Химико-каталитическое осаждение сплавов Со-Re-B	41
<b>Кузнецов В.В., Ладыгина Ю.Ш., Голянин К.Е., Похолок К.В.</b> Состав и структура осадков Fe-Mo, полученных электролизом	43
<b>А.В. Лобунец, В.Н. Беляев</b> Повышение эксплуатационных характеристик цилиндрических абразивных инструментов на металлической связке	45
<b>Мамаев В.И.</b> Особенности технологии цинкования нитроцементированных сталей в цинкатных электролитах	47
<b>Моргунов А.В., Новиков В.Т., Скопинцев В.Д.</b> Легирование медью химических никель-фосфорных покрытий	49
<b>Орлова А.А., Цупак Т.Е.</b> Сравнительная характеристика свойств электролитов с дикарбоновыми кислотами и покрытий сплавом никель-фосфор, полученных из них	51

<b>Павлов Л.Н., Кузнецов В.В., Винокуров Е.Г.</b> Электроосаждение сплава Cr-W из водноорганических растворов хлорида хрома (III)	53
<b>Паутов Д.В., Ляхов Б.Ф., Поляков Н.А., Данилов А.И., Ветлугин Н.А.</b> Наводороживание хромовых покрытий и стальной основы в процессе хромирования из сульфатно-оксалатных растворов Cr(III)	55
<b>Петрушова О.Ю., Цупак Т.Е.</b> Катодный процесс выделения сплава никель-фосфор	57
<b>Полякова Л.В., Архипова Т.А.</b> Технический регламент REACH	59
<b>Солодкова Л.Н.</b> Возможности применения прибора КОРИАН-3	61
<b>Солодов А.С., Солодов М.С., Соболева Е.С., Кошель С.Г.</b> Коррозионная стойкость хромовых покрытий, полученных из трехвалентного электролита хромирования на основе ионной жидкости	63
<b>Суслов А.</b> Современные возможности технологии анодирования	65
<b>Сясько В.А., Ивкин А.Е., Смирнов К.Н.</b> Средства метрологического обеспечения толщиномеров гальванических покрытий	66
<b>Тилберг Б.М., Скляренко А.В.</b> Цинксодержащие покрытия – некоторые технологические тенденции	67
<b>Тураев Д.Ю.</b> Исследование электрохимической стойкости нерастворимого анодного материала на основе диоксида свинца и титана в процессе очистки азотнокислого раствора травления от катионов тяжелых металлов электромембранным методом	69
<b>Тураев Д.Ю., Гвоздев В.А., Валеев А.С., Кругликов С.С., Волков Р.Л.</b> Исследование кристаллической структуры тонких пленок меди, электроосажденных на сложнопрофилированные микроэлектронные компоненты	71

<b>Тураев Д.Ю., Гвоздев В.А., Валеев А.С., Кругликов С.С.</b> Влияние предварительной обработки и органических добавок на профиль слоя электроосаждаемой меди в микроэлектронных структурах	74
<b>Хмыль А.А., Кушнер Л.К., Кузьмар И.И., Гиро А.М.</b> Формирование трехмерных структур методом нестационарного электролиза	77
<b>Целуйкин В.Н., Корешкова А.А., Целуйкина Г.В., Соловьева Н.Д., Неверная О.Г.</b> Коррозионные свойства композиционных покрытий цинк-углеродные нанотрубки	79
<b>Целуйкина Г.В., Шаповалов Д.В., Целуйкин В.Н., Канафьева О.А.</b> Закономерности формирования и свойства хромового покрытия, полученного из малотоксичного электролита	81
<b>Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В.</b> Электроосаждение сплавов кобальт-никель из комплексных электролитов	83

## КОНВЕРСИОННЫЕ ОКСИДНОЦИРКОНИЕВЫЕ НАНОПОКРЫТИЯ

Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

*РХТУ им. Д.И. Менделеева 125047, Москва, Миусская пл., д. 9  
тел.(499)978-94-51; e-mail: abr-aleksey@yandex.ru*

Известно, что в технологиях окрашивания металлических поверхностей в настоящее время в качестве адгезионных слоев под лакокрасочные покрытия широко используются фосфатные покрытия небольшого удельного веса – до 2,0-3,5 г/м<sup>2</sup> под электрофорезное окрашивание и до 5,0 г/м<sup>2</sup> под другие виды окрашивания. Известные отечественные и импортные технологии кристаллического фосфатирования имеют такие недостатки, как высокая энергоемкость, обусловленная высокими рабочими температурами процессов – 70-90°С, и содержание в составе фосфатирующих растворов токсичных ионов никеля.

В последние годы в мировой практике окрашивания металлических поверхностей все большее применение находят конверсионные оксидноциркониевые покрытия в качестве альтернативы фосфатным слоям. Преимуществами новых технологий является их меньшая энергоемкость и технологичность по сравнению с процессами фосфатирования. Растворы для нанесения данных покрытий не требуют нагрева, не требуют такого жесткого контроля, просты в применении, образуют гораздо меньше шлама и менее токсичны.

Растворы для формирования указанных покрытий поставляются на российский рынок импортными производителями, составы их являются интеллектуальной собственностью и не раскрываются. В связи с изложенным разработка отечественной технологии нанесения конверсионных оксидноциркониевых покрытий является важной научно-прикладной задачей.

Из литературы по данной тематике известно, что растворы помимо гексафторциркониевой кислоты ( $H_2ZrF_6$ ) содержат ионы тяжелых металлов, которые, осаждаясь контактно на поверхности стальной основы, инициируют формирование конверсионных оксидноциркониевых слоев. Исследовано влияние концентрации гексафторциркониевой кислоты и концентрации ионов тяжелого металла на внешний вид и защитную способность покрытий.

Проведенные эксперименты позволили определить область кон-

центраций компонентов раствора, в которой удастся получить покрытия хорошего качества с высокой защитной способностью. При концентрации гексафторциркониевой кислоты 0,8-2 г/л защитная способность составляет 19-25 сек.

Установлено, что допустимые значения pH растворов находятся в интервале 4,0-5,5 единиц. До значений pH 3,5 покрытия не формируются, а при pH более 5,5 качество покрытий ухудшается – они становятся неравномерными и несплошными, что сопровождается обильным шламообразованием.

Изучено влияние температуры раствора на защитную способность получаемых покрытий. Выявлено, что нагревание раствора до 50°C не приводит к существенным изменениям внешнего вида и защитной способности покрытий, а после 50°C начинается снижение защитной способности. Таким образом за рабочий диапазон был выбран интервал 18-25 °С, хотя допускается разогрев раствора до 50°C.

Эллипсометрическим методом была определена толщина покрытий в зависимости от времени их осаждения. Толщина покрытий возрастает в первые три минуты и стабилизируется на значениях 70 нм.

Выявлено что присутствие в растворе молибдата аммония приводит к повышению защитной способности с 25 до 35 секунд.

Установлено, что температура сушки покрытий влияет на их защитную способность – наибольшей защитной способностью (40 сек) обладают слои высушенные при температуре 100-140 °С.

Проведены циклические коррозионные испытания (ASTM B117) окрашенных стальных образцов с адгезионным оксидноциркониевым покрытием. Испытания показали, что получаемые покрытия, по защитной способности удовлетворяют предъявляемым требованиям, поскольку ширина проникновения коррозии от места надреза во всех случаях не превышает 2,0 мм после 240 часов испытаний. Покрытия по защитным характеристикам не уступают аморфным фосфатным и кремнийорганическим покрытиям.

Таким образом, в результате проделанной работы был разработан раствор и определены параметры процесса, позволяющие осаждать адгезионные оксидноциркониевые нанопокрытия, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к адгезионным слоям.



# **ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫЕ МЕТАЛЛОПОЛНЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ «КАРТЭК-КО» И «БАРЬЕР-ЗП» ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ**

Акользин А.П.<sup>1</sup>, Ануфриев Н.Г.<sup>2</sup>, Поляков Н.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ЗАО «Ассоциация «КАРТЭК»

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский просп., 31, стр. 5, тел.: +7(495)955-40-12, e-mail: cartec-com@mail.ru

Частой причиной повреждения различных металлоконструкций является наружная коррозия, вызванная, например, контактом металла с грунтовыми или поверхностными водами, применением малоэффективных антикоррозионных покрытий, отсутствием вентиляции и т.п.

Если эксплуатационные мероприятия, направленные на предотвращение прямого контакта влаги с поверхностью металлоконструкций, оказываются недостаточно эффективными, то реальную защиту металла можно обеспечить путем нанесения антикоррозионных покрытий.

Одним из наиболее эффективных методов защиты сталей от различных видов коррозии в атмосферных, морских условиях, почвах, нейтральных водных растворах при эксплуатации различных промышленных объектов является цинкование. Нанесение цинковых покрытий обычно осуществляется методами погружения в расплав цинка, гальваническим или механическим методами. Применение этих методов для защиты от коррозии крупногабаритных и массивных металлоконструкций, а также при проведении ремонтных работ на рабочей площадке невозможно. Альтернативным решением здесь могут быть металлонаполненные лакокрасочные покрытия, особенный интерес к которым проявляется на протяжении последних 10-15 лет.

Разработанные высокоэффективные металлонаполненные ЛКМ – кремнийорганическая эмаль «КАРТЭК-КО» и цинк-силикатная ком-позиция «Барьер-ЗП», обеспечивают эффективную защиту поверхности стали не только за счет создания барьерного слоя, препятствующего контакту металла с агрессивной средой, но и обладают

протекторным действием, сравнимым по эффективности защитного действия с классическими цинковыми покрытиями.

Кремнийорганическая эмаль «КАРТЭК-КО» представляет собой суспензию металлических порошков и целевых добавок в кремнийорганическом модифицированном пленкообразующем связующем.

Эмаль является эффективным универсальным средством защиты от коррозии металлоконструкций, эксплуатируемых в различных климатических поясах и в широком диапазоне температур (до +600°C). Может использоваться для антикоррозионной защиты поверхностей трубопроводов, паропроводов, подземных и наружных теплопроводов, нефтепроводов, газопроводов, мостовых металлоконструкций, а также металлоконструкций в камерах опор и проходных каналах, поверхностей металлических резервуаров.

Цинк-силикатные композиции «Барьер-3П» на водной основе для получения протекторных покрытий обеспечивает долговременную, до десятков лет, защиту от коррозии крупногабаритных и массивных металлоконструкций: труб, емкостей различного назначения, ж/б арматуры, эксплуатирующихся в атмосфере, почвах, морской и пресной воде, в том числе питьевой, рассолах, нефти и нефтепродуктах.

Отличительные особенности «Барьер-3П» – композиции не содержат органических растворителей, что допускает их применение в системах питьевого водоснабжения, а также покрытия не распространяют пламя, выдерживают температуру до +400°C, являются токопроводящими, радиационностойкими и могут быть использованы для защиты оборудования тепловых и атомных станций, в системах электростатической безопасности.

Покрытия «КАРТЭК-КО» и «Барьер-3П» обладают хорошей совместимостью с поверхностями, ранее обработанными методом горячего цинкования и алюминирования, что дает возможность использовать «КАРТЭК-КО» и «Барьер-3П» для ремонта металлоконструкций и обеспечения их долговременной протекторной защиты.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ПОКРЫТИЯХ ДЕТАЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПРИБОРА АСБ 1

Букатый С.А., Букатый А.С.

ООО НКФ «СБК», 152912, г.Рыбинск, ул.Зои Космодемьянской, 33-33 тел.: 8 9108137542, факс: (4855)216504, e-m: [bukaty\\_sa@mail.ru](mailto:bukaty_sa@mail.ru)

Для повышения эксплуатационных свойств ответственных деталей широко используются покрытия из материалов со специальными свойствами. При этом большое значение имеет прочность сцепления покрытия с основным материалом, а также наличие или отсутствие остаточных напряжений (ОН) как в покрытии, так и в поверхностном слое детали. В процессе изготовления на финишных операциях перед нанесением покрытия в поверхностном слое материала образуются технологические ОН, знак и величина которых оказывает существенное влияние на работоспособность деталей. Растягивающие ОН ускоряют образование и рост усталостных трещин и уменьшают долговечность деталей, а также приводят к снижению трещиностойкости и прочности сцепления покрытия с деталью. Особенно важно знать величину и знак ОН на границе материалов детали и покрытия. Поэтому для ответственных деталей разрабатывают технологические процессы и режимы обработки, обеспечивающие наведение в поверхностном слое и покрытиях деталей сжимающих ОН. Но большие сжимающие ОН обеспечивают не только увеличение сопротивления усталости и износу, но в ряде случаев могут привести к существенным деформациям – изменению размеров и формы детали, превышающим технологические допуски. Для решения этой проблемы необходимы методы и средства определения ОН. В настоящее время существующие методики и приборы рассчитаны на определение ОН путём стравливания поверхностных слоёв в образцах только из однородного материала. Поэтому нами разработана методика определения ОН в покрытиях с модулем упругости  $E$ , существенно отличающимся от  $E$  материала детали. Общее выражение для определения ОН в образцах с покрытием имеет следующий вид

$$\sigma_{\text{ост}} = -\frac{E(\xi)}{3l^2} \cdot \left\{ 12 \left( \sqrt{\frac{6 \cdot I(\xi)}{Y(\xi)}} - \xi \right) \cdot f_0 + \frac{6 \cdot I(\xi)}{Y(\xi)} \cdot \frac{df}{d\xi} - 4 \sqrt{\frac{6 \cdot I(\xi)}{Y(\xi)}} \cdot f(\xi) + 2 \int_0^{\xi} f(\bar{\xi}) d\bar{\xi} \right\},$$

где  $E(\xi)$ ,  $I(\xi)$  и  $Y(\xi)$  – обобщённые модуль упругости материала, мо-

мент инерции и толщина образца, зависящие от толщины и свойств покрытия и стравленного с него слоя  $\xi$ .

В соответствии с указанной методикой проведена модернизация программного обеспечения прибора АСБ 1. Разработанная нами Автоматизированная система (АС) на базе прибора АСБ 1 предназначена для определения ОН в поверхностном слое деталей, изготовленных из различных металлов и сплавов. В отличие от штативной конструкции существующих приборов ПИОН и др. в приборе АСБ-1 (см. рис.) массивный литой корпус существенно повышает жесткость конструкции и помехозащищенность от внешних вибраций. Модульный принцип конструкции прибора позволяет определять ОН не только в прямолинейных стержневых образцах с произвольным поперечным сечением, но и



**Рис. 1.** Прибор АСБ-1 для автоматизированного определения остаточных напряжений

в образцах – кольцах, полукольцах, галтелях и других криволинейных образцах с большой и малой кривизной и произвольным поперечным сечением. Исследуемый образец закрепляется в приборе по консольной схеме, что также повышает точность определения ОН.

Программное обеспечение АС включает в себя управляющую программу и расчётный блок, работающий в интерактивном режиме в процессе травления образца и в автономном режиме при окончательном расчёте ОН. Управляющая программа на основе последовательного интерфейса RS-485 позволяет в многозадачном режиме и

реальном масштабе времени управлять работой и осуществлять сбор данных с нескольких приборов с непрерывным выводом на экран монитора деформационных кривых  $f(\xi)$  и эпюр ОН. В состав АС входят также компьютер с системой защиты данных от потерь, лазерный принтер, источник бесперебойного питания, приспособления для измерения геометрии и монтажа образцов, термованна с защитным покрытием, а также комплект оснастки для поверки измерительного датчика.

Наряду с расширением номенклатуры исследуемых образцов АС позволяет также более точно осуществлять тарировку приборов для неразрушающего контроля ОН в ответственных деталях.

# **КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ НИКЕЛЬ-ФТОРОПЛАСТОВЫХ ПОКРЫТИЙ В АГРЕССИВНОЙ СРЕДЕ**

Вихарев А.Н., Гладченко М.А., Соболева Е.С.,  
Кушина Н.А., Смирнова А.С.

*Ярославский государственный технический университет, 150053 г. Ярославль, Московский проспект, д. 88, тел./факс 8-4852-44-08-10, real\_next@mail.ru*

Проблемы коррозии металлов являются важнейшими факторами, определяющими надёжность и долговечность машин и механизмов. Коррозия приводит ежегодно к миллиардным убыткам. В США ущерб от коррозии и затраты на борьбу с ней составили 3,1% от ВВП (276 млрд. долларов). В Германии это ущерб составил 2,8% от ВВП. По оценкам специалистов различных стран эти потери в промышленно развитых странах составляют от 2 до 4% валового национального продукта. При этом потери металла, включающие массу вышедших из строя металлических конструкций, изделий, оборудования, составляют от 10 до 20% годового производства стали. Истинные убытки от коррозии нельзя определить, это и стоимость замены оборудования, и затраты на мероприятия по защите от коррозии, и простои оборудования при замене деталей и узлов, утечка продуктов, нарушение технологических процессов.

Особое внимание следует уделить антикоррозийной защите металлов и металлоконструкций, контактирующих с агрессивными средами, такими как морская вода, жидкие и газообразные химические реагенты, высокие температура и влажность.

Проблема повышения надёжности и долговечности деталей может быть успешно решена путем создания новых высокоэффективных технологических процессов и композиционных материалов.

Одним из современных направлений химии высокомолекулярных соединений является использование полимеров в качестве покрытий для защиты поверхности металла и придания ей специальных свойств. С этой точки зрения фторированные полимерные материалы представляют особый интерес. Благодаря повышенной стойкости к различным воздействиям весьма целесообразным представляется их использование для получения покрытий широкого спектра назначения. Однако их применение с этой целью весьма



ограничено из-за сложной технологии переработки фторполимеров в покрытия, а также в связи с высокой адгезионной инактивностью по отношению к металлическим поверхностям. Данные проблемы могут быть решены при формировании металлполимерных покрытий из водных дисперсий фторопласта с использованием метода катодного электроосаждения.

Целью данной работы явилось получение электрохимических никель-фторопластовых покрытий и исследование их коррозионных характеристик. Электроосаждение покрытий проводили из электролитов-суспензий на основе фторопластового порошка марки Ф-40 (сополимер тетрафторэтилена с этиленом) и электролита никелирования Уоттса. Покрытия получали при различных режимах электроосаждения. Плотность тока варьировалась в диапазоне 0,5..2 А/дм<sup>2</sup> при температуре 20..50 °С. В зависимости от этих параметров получали никель-фторопластовые покрытия с различным содержанием полимерной составляющей в металлической матрице (от 20 до 60 % об.). Особо следует отметить образование верхнего чисто фторопластового слоя, который в процессе термообработки при 280-300 °С переходит в вязкотекучее состояние, образуя на поверхности сплошную полимерную пленку. Получили следующие образцы покрытий: с чисто никелевым покрытием, никель-фторопластовые с содержанием полимера 40..50 % об. термообработанные, никель-фторопластовые покрытия с тем же содержанием фторопласта без термообработки, с содержанием Ф-40 – 10..20 % об. и провели испытания на коррозию.

Учитывая, что в большинстве случаев коррозионные процессы протекают при воздействии окружающей среды, колебания температур и влажности, в соответствии с ГОСТ 9.304-85 проведены коррозионные испытания в 3% NaCl методом переменного погружения в течение 240 час; а также измерениями тока коррозии в этой же среде.

Экспериментально установлено, что для термообработанных никель-фторопластовых покрытий в целом характерен более низкий ток растворения и низкая степень поражения. Защитная способность, коррозионная стойкость нетермообработанных никель-фторопластовых покрытий практически такая, как и у никелевых покрытий, однако коррозионные процессы на никель-фторопластовых покрытиях с низким объемным содержанием Ф-40 в матрице (10-20 %) протекают активнее, чем на металлических.

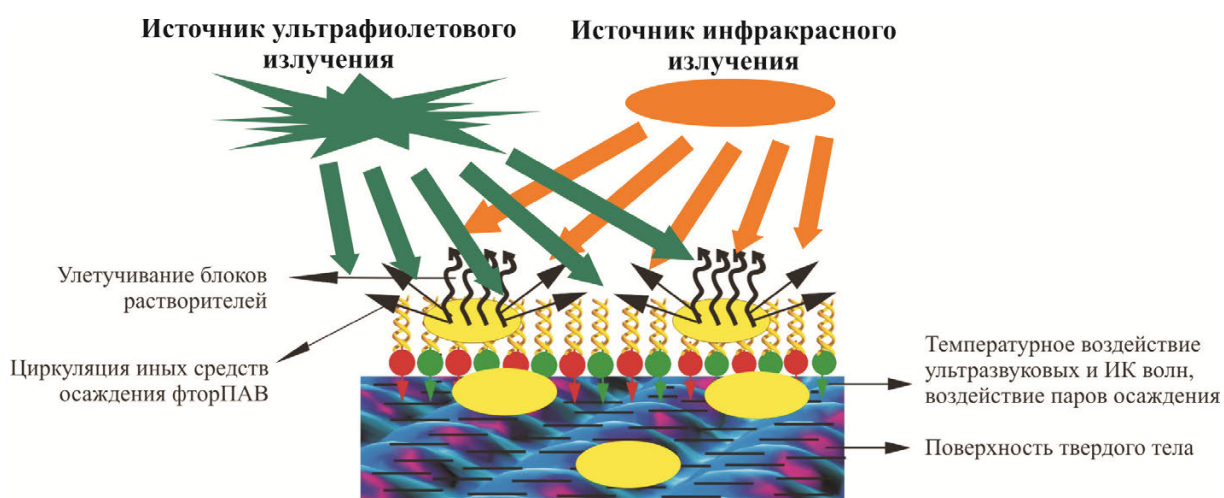
# МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОПЛЕНКИ ЭПИЛАМ: СПОСОБЫ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА ХЕМОСОРБЦИИ МОНОСЛОЯ

Вохидов А.С., Мисюряев А.А.

ООО «АВТОСТАНКОПРОМ», 190020, г. Санкт-Петербург, наб. Обводного кан., д. 138, тел./факс: (812) 495-98-56, 252-14-80;  
e-mail:avtostankoprom@mail.ru, www.epilam.ru

ЭПИЛАМ (композиции «Эпилам СФК-05» и др. по ТУ 2412-002-13868195) - это фторактивные (смазочные) Композиции, позволяющие получение на твердой поверхности многофункциональные защитные нанопленки для комплексной защиты поверхностей придавая свойства антифрикционности, антиокиси, антикоррозийности, гидрофобности, бактерицидности, антиадгезийности.

Молекулы большинства ПАВ обладают амфифильным строением, т.е. содержат как полярную группу, так и неполярный углеродный (в ряде случаев углеводородный) радикал.

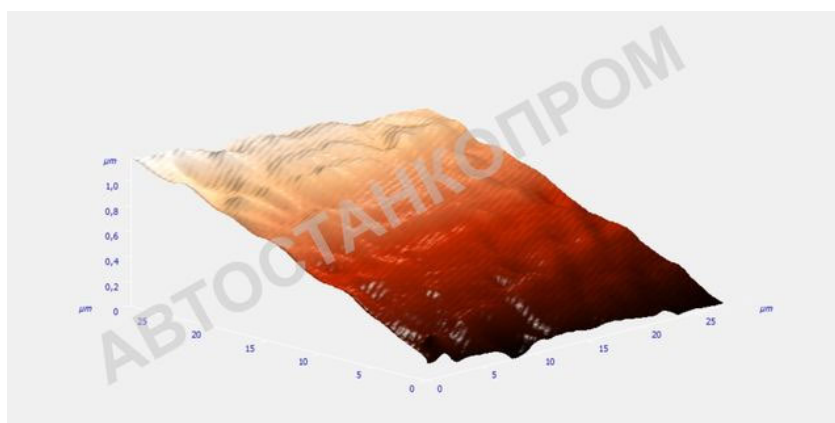


**Рис. 1.** Хемосорбция молекул фторактивных ПАВ Эпилам при УФ, ИК активации

Роль влияния излучения при активации композиций Эпилам на свойства адсорбции, формирования равномерного монослоя и хемосорбции очень важна. В результате облучения могут наблюдаться большие изменения в фазовом состоянии и физико-механической природе материалов. Осаждение молекул фтора осуществляется в условиях термоактивации (нагрева), при этом реакция хемосорбции происходит с высвобождением энергии (в том числе поглощенных

при активации ПАВ), величина которой, как и скорость протекания реакции, определяются температурой среды и объекта; оптимальные температуры для проведения реакции и закрепления покрытия на поверхности лежат в диапазоне  $+38^{\circ}\text{C} \dots +110^{\circ}\text{C}$ .

Несмотря на фрактальность, нестабильность фазового состояния композиций фторПАВ в процессе нанесения на поверхность и оказания на них физико-механических воздействий (кипячение, воздействие ультразвука, взбалтывание аэрозоля и т.д.), композиции (эпиламы) сохраняют способность к образованию мономолекулярной пленки с равномерным распределением молекул, создающих покрытие, демонстрируя действенность главного закона существования материи - от хаоса к порядку при активации. В этих условиях роль человека сводится к управлению толщиной получаемого слоя - изменением условий нанесения композиций и регулированием концентрации молекул и слоев нанопленок.



**Рис. 2.** Профилограмма поверхности в процессе образования монослоя Эпилам

В процессе получения монослоя важно учитывать основное назначение фотона - заставлять молекулы фтора двигаться в пространстве более энергично (прямолинейно по геометрии Евклида) и заставить её принять вертикальное положение при осаждении.



## ПОДГОТОВКА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Гаврилин Г.О., Архипов Е.А., Смирнов К.Н.

ООО НПП «СЭМ.М», 119049, г. Москва, Крымский вал, 8,  
тел. (495) 978-9442, e-mail: npp-setm@yandex.ru;  
ФГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет  
им. Д.И.Менделеева», 125047, г. Москва, Миусская пл., 9,  
тел. (499) 978-5990, e-mail: nekuru-ru@yandex.ru

Сложность нанесения химических и гальванических покрытий на алюминиевые сплавы связана со свойством алюминия самопроизвольно образовывать на поверхности компактный слой окисла, который препятствует осаждению покрытий с приемлемой адгезией.

Известны различные способы решения этой проблемы, среди которых наиболее распространенным в промышленности является цементация поверхности алюминия цинком, так называемая «цинкатная обработка» [1].

Однако, такая обработка во многих случаях неприемлема (например, при последующем нанесении химического или гальванического никеля) вследствие загрязнения растворов цинком.

В технической литературе [2] предлагается процесс цементации алюминиевых сплавов никелем:

Никель хлористый - 550-650 г/л

Кислота фтористоводородная - 10-20 г/л

Кислота борная - 28-40 г/л

Для чистого алюминия предлагается другой состав:

Никель хлористый - 20-45 г/л

Кислота ортофосфорная - 1420-1425 г/л

Эта технология плохо воспроизводима в условиях серийного производства и не всегда обеспечивает удовлетворительное качество и адгезию последующего никелевого покрытия. Кроме того в состав первого раствора входит плавиковая кислота, а содержанием хлорида никеля чрезвычайно высоко. Второй раствор может вызывать перетравливание основы из-за высокого содержания кислоты.

Нами была поставлена задача оптимизации состава раствора цементации и условий эксплуатации таким образом, что бы его можно

было эффективно использовать для различных сплавов алюминия.

В результате проведенной работы предложены состав раствора, ингибитор травления и условия обработки алюминиевых сплавов для последующего химического или гальванического осаждения никеля:

Хлорид никеля - 20г/л

Кислота ортофосфорная - 1350 г/л

Ингибитор травления- 10 г/л

Промышленные испытания дали положительные результаты для чистого алюминия, деформируемых сплавов АМГ и Д16, а также литейного сплава АК-7. При соблюдении рекомендаций раствор позволяет обрабатывать до 3 м<sup>2</sup> алюминиевых сплавов в 1 литре раствора с последующим корректированием по результатам анализа. При этом адгезия последующего гальванического или химического никелевого покрытия удовлетворительна во всех случаях, а сами покрытия никелем были полублестящими или блестящими в зависимости от применяемого электролита.

***Литература:***

1. Ф.Ф.Ажогин и др. Гальванотехника. Справочник под ред. А.М.Гинберга, Москва, «Металлургия», 1987;
2. ГОСТ9.305-84.

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ И СТРУКТУРА ПОКРЫТИЙ ИЗ СПЛАВА РЕНИЙ-ПАЛЛАДИЙ

Гамбург Ю.Д., Дровосеков А.Б., Пуряева Т.П.

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, 119071, Москва, Ленинский просп., 31, Россия, тел.: (495)955-44-34, e-mail: gamb@list.ru*

Для электрохимического осаждения покрытий из сплава Re-Pd использовали цитратный электролит для осаждения рения, в состав которого дополнительно вводили 5,5-диметилгидантоин и хлорид палладия. Состав раствора (г/л) и условия электроосаждения покрытий Re-Pd следующие: лимонная кислота – 50; 5,5-диметилгидантоин – 50; перренат калия – 10; хлорид палладия – от 0 до 3,6; pH 8,0; температура электролита 60 °С;  $i_k = 20$  А/дм<sup>2</sup>. Были исследованы состав сплавов, полученных при разных концентрациях соли палладия в растворе, их фазовое строение и выход по току.

Установлено, что содержание палладия в сплаве возрастает по практически линейной зависимости при увеличении концентрации хлорида палладия в электролите от 0 до 2,7 г/л, что соответствует диффузионному контролю соосаждения палладия. При дальнейшем увеличении концентрации хлорида палладия вплоть до 3,6 г/л зависимость становится более слабой. При максимальном изученном нами содержании PdCl<sub>2</sub> (3,6 г/л) зарегистрировано содержание палладия в сплаве 29,3 ат. %. По мере увеличения концентрации соли палладия в электролите наблюдалось повышение выхода по току сплава Re-Pd, что связано с повышением перенапряжения водорода, а также смещением потенциала выделения сплава в положительном направлении (при постоянной плотности тока), при его обогащении палладием.

Рентгенодифрактометрические исследования полученных осадков показали, что по мере увеличения концентрации в них палладия происходят значительные изменения структуры. При содержании Pd менее 7,6 ат.% на рентгенограммах выявляются только линии от неискаженной нанокристаллической фазы рения, а линии от палладия наблюдаются только при его содержании 12 ат.% и более. При содержании 16,9 ат.% и более Pd осадок содержит нанокристаллический рений, а также мелкокристаллический палладий и незначительное количество фазы состава Pd<sub>0.88</sub>Re<sub>0.12</sub>, то есть интерметаллического соединения.

## МОДИФИКАЦИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РАСТВОРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ

Григорян Н.С., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А., Папилов Р.В.

*РХТУ им. Д.И. Менделеева 125047, Москва, Миусская пл., д. 9  
тел.(499)978-94-51; e-mail: abr-aleksey@yandex.ru*

Как известно, технологические процессы фосфатирования включают стадию предварительной активации фосфатируемых поверхностей погружением в водную суспензию т.н. активаторов фосфатирования. Основными компонентами активаторов являются нерастворимые мелкодисперсные фосфаты титана, марганца и др., размеры частиц которых не превышают 3-5 мкм. Частицы дисперсной фазы, налипая на стадии активации на поверхность металла, становятся дополнительными центрами кристаллизации, приводя к уменьшению размеров кристаллов (в 2-3 раза) и уплотнению фосфатных слоев. Вследствие этого сокращается время формирования фосфатных слоев, снижается их пористость и повышается защитная способность.

Благоприятно действуя на свойства фосфатных слоев, стадия активации тем не менее усложняет технологию фосфатирования. Исключение стадии активации без ухудшения характеристик фосфатных слоев не только упростило бы технологический процесс нанесения фосфатных слоев как под промасливание, так и под ЛКП.

С учетом изложенного была исследована возможность исключения стадии активации адгезионного и противокоррозионного фосфатирования без ухудшения свойств фосфатных слоев.

Для достижения поставленной цели была исследована возможность введения дисперсной фазы непосредственно в раствор фосфатирования. В качестве объекта исследования были выбраны известные отечественные растворы фосфатирования содержащие (г/л) [1,2]:

Раствор адгезионного фосфатирования КФ-14М:  $Zn^{2+}$  1,29;  $PO_4^{3-}$  18,13;  $NO_3^-$  2,41;  $NH_2OH$  2,0;  $Ce^{4+}$  0,08;  $Na_2CO_3$  5,92;  $K_{св}$  0,9-1,1;  $K_{общ}$  22-30; pH 3,2; t 22°C.

Раствор противокоррозионного фосфатирования: КФ-7М:  $Zn^{2+}$  7,98;  $PO_4^{3-}$  18,40;  $NO_3^-$  7,8;  $Ni^{2+}$  0,06;  $K_{св}$  4,4-4,3;  $K_{общ}$  34-40,0; pH 2,0; t 22°C.

В качестве дисперсной фазы были выбраны диоксид кремния  $SiO_2$  различной дисперсности (30 и 80 мкм), диоксид титана  $TiO_2$  дисперсностью 30 нм и  $TiPO_4$  дисперсностью 3-5 мкм.

Исследовано влияние концентраций дисперсных частиц на за-

щитную способность покрытий, массу фосфатного слоя, а также массу стравившегося металла. Установлено, что в интервале концентраций 1 – 2 г/л в случае всех представленных дисперсных фаз формируются фосфатные покрытия хорошего качества с высокой защитной способностью.

Была выбрана оптимальная для четырех исследуемых дисперсных фаз концентрация (1 г/л), соответствующая наибольшей защитной способности и требуемой для адгезионных и противокоррозионных фосфатных слоев массе.

Установлено, что в присутствии в растворе адгезионного фосфатирования частичек  $\text{SiO}_2$  или  $\text{TiPO}_4$  различной дисперсности формирование слоя завершается за 10 минут, в то время как в отсутствие в растворе дисперсной фазы время формирования слоя возрастает до 16 минут. В присутствии  $\text{TiO}_2$  время процесса сокращается до 6 минут.

Характер аналогичных зависимостей сохраняется и в растворе противокоррозионного фосфатирования КФ-7М.

Проведены циклические коррозионные испытания (ASTM B117) окрашенных стальных образцов с адгезионным фосфатным покрытием, сформированным из растворов с дисперсной фазой. Испытания показали, что все фосфатные покрытия, по защитной способности удовлетворяют предъявляемым требованиям.

Были проведены сравнительные коррозионные испытания пропитанных маслом фосфатированных образцов, сформированных в растворах противокоррозионного фосфатирования, содержащих дисперсную фазу, в 5% растворе NaCl. Установлено, что фосфатные слои, сформированные в присутствии в растворе дисперсной фазы  $\text{TiO}_2$  отвечают максимальному баллу по шкале балльности.

В результате проведенной работы были разработаны растворы адгезионного и противокоррозионного фосфатирования, позволяющие осаждать фосфатные покрытия без предварительной стадии активации.

#### *Литература:*

1. Абрашов А.А., Папиров Р.В., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. Разработка низкотемпературного процесса нанесения фосфатных покрытий. // Химическая промышленность сегодня. – М., 2012 – № 12, С.7-12
2. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Папиров Р.В., Стяжкина М.И. Низкотемпературные растворы кристаллического фосфатирования. // Гальванотехника и обработка поверхности. – М., 2013 – Т. XXI, № 4, С.40-45

# **РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ АДГЕЗИИ В МИКРОПЛАСТИКАХ**

Губанов А.А., Ваграмян Т.А., Коршак Ю.В.

*РХТУ им. Д.И. Менделеева 125047, Москва, Миусская пл., д. 9  
Тел 89031997236; e-mail: agubanov@hotmail.ru*

Для производства материалов с хорошими прочностными свойствами, особенно с высокими показателями удельной прочности и удельной жёсткости, рекомендуется использование композиционных материалов с полимерной матрицей упрочненной углеродными волокнами. Углеродные волокна получают термической деструкцией в инертной среде или вакууме органических волокон, волокон нефтяных и каменноугольных пеков, фенольных смол и других углеродсодержащих исходных веществ.

Материалы из углерода обладают высокой химической инертностью, в том числе и к различным полимерным связующим. Адгезия упрочняющего элемента к связующему является одной из основных характеристик определяющих свойства композиционного материала.

Известно несколько способов активации углеродных материалов: термохимическая обработка, плазмохимическая и электрохимическая. Однако из всех способов электрохимический метод является наиболее перспективным. Экспериментально было установлено, что более результативной является анодная обработка углеродного волокна.

Нами создана экспериментальная установка, которая позволяет непрерывно обрабатывать углеродное волокно. Она включает в себя электрохимическую ванну, ванну промывки волокна, сушку волокна и ванну покрытия и сушки волокна аппретом.

В качестве исходного сырья использовали волокна из ПАН-прекурсора, обладающие временным сопротивлением разрушению; ГПа  $2,87 \pm 0,36$ .

Для получения микропластиков использовали эпоксидную смолу марки ЭД-20 и СФ-341А. После электрохимической обработки углеродные волокна запрессовывали с диэлектриком и в течении 5 часов при температуре 150 °С отверждали. Полученные образцы испытывали на разрывной машине Р-5М. Из серии 6 испытаний на разрушение микропластиков находили среднее значение. Величина разброса



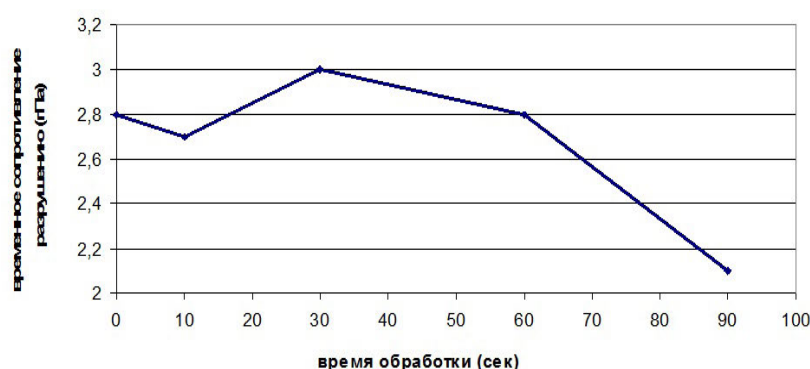
(S) для разрывной машины составляет  $\pm 10\text{Н}$ . Как правило, получаемые величины разброса (S) в ходе испытаний составляют  $\pm 360\text{МПа}$ . Все испытания и расчет проводились согласно ISO 10618.

Первоначально, в качестве электролита использовали водный раствор солянокислого анилина и моноэтаноламина. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии нами было установлено, что при определенных анодных плотностях тока на поверхности углеродного волокна образуются полимерные соединения. Полученные полимеры на поверхности углеродных волокон содержат атом азота, который может реагировать с эпоксидными смолами. Кроме того вероятно, что образующийся полимер на поверхности имеет собственные структуры, которые будут увеличивать площадь контакта матрицы со связующим.

Изучалось влияние плотности тока, времени обработки и состава раствора на прочностные характеристики получаемых композитов. В частности было показано, что с увеличением количества моноэтаноламина увеличение прочности падает.

Максимальное увеличение прочности, которое удалось получить составляет 10,2%.

Введение в состав электролита комбинации гидрокарбоната аммония и оксалата аммония также приводит к увеличению прочности композитов. Можно предположить что, увеличение прочности происходит за счет травления и развития поверхности углеродного волокна. Максимальное увеличение прочности, которое удалось получить составляет 12%. Большое влияние оказывает время обработки углеродного волокна- Рис.1. В качестве оптимального времени обработки



**Рис. 1.** Зависимость средней прочности композиционного материала от времени обработки в растворе гидрокарбонат аммония - оксалат аммония при плотности тока  $0,15\text{ А}\backslash\text{м}^2$

было выбрано время – 20-30 секунд. В качестве оптимальной плотности тока –  $0,15\text{А}\backslash\text{м}^2$ .

В результате были установлены оптимальные режимы электрохимической обработки углеродных волокон на основе пан в электролитах, содержащих систему гидрокарбонат аммония – оксалат аммония и системы солянокислый анилин – моноэтаноламин.

# ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ РОДИЕВОЕ ПОКРЫТИЕ АНОДА ИЗ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ ДЛЯ ЭНДОВАСКУЛЯРНОЙ ЭМБОЛИЗАЦИИ

Евсеев А.К., Смирнов К.Н., Гольдин М.М.

*Государственное учреждение здравоохранения города Москвы  
научно-исследовательский институт скорой помощи им.  
Н.В.Склифосовского департамента здравоохранения города Мо-  
сквы, 129010, г. Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3,  
тел.(495) 680-41-54, e-mail:markmgold@gmail.com;*  
*ФГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет  
им. Д.И. Менделеева», 125047, г. Москва, Миусская пл., 9,  
тел. (499) 978-5990, e-mail: nekiri-ru@yandex.ru*

Экстренная остановка кровотечений до настоящего времени остается одной из актуальных проблем в медицине, несмотря на существование многочисленных способов хирургического и лекарственного гемостаза [1]. Развитие хирургических методов лечения требует совершенствования подходов для экстренной остановки кровотечений. В поисках быстрого и эффективного метода остановки кровотечений некоторые исследователи еще в 1950-60-е годы обратились к явлению электрокоагуляции [2], которая может осуществляться как с помощью переменного тока высокой частоты, так и с использованием постоянного тока.

При использовании постоянного тока коагуляция происходит за счет тромбообразования при взаимодействии ткани с положительно заряженным электродом (анодом) [3,4]. Достоинством данного метода является отсутствие термического повреждения тканей, которое может привести к некрозам. Однако при использовании стандартных электродов из медицинской нержавеющей стали, в условиях анодной поляризации наблюдается растворение сплава, что приведет к переходу в кровь и ткани организма тяжелых металлов.

Исследование анодного поведения стандартных электродов различными покрытиями в модельной среде (0,5%-ный раствор хлорида натрия) показало, что лучшими свойствами обладает покрытие родием, нанесенное из раствора электролита [5], содержащего 2 г/л  $Rh_2(SO_4)_3$  (по металлу), 50 г/л  $H_2SO_4$  и смачиватель ЦКН-14 1 мл/л при температуре 35°C, катодной плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup> в течении 4 мин. После длительной анодной поляризации электрода из нержа-



веющей стали TSCF-35-145-3 от фирмы CookMedicalInc., США с родиевым покрытием при токах от 100 до 750 мкА в соляном растворе методом атомно-адсорбционной спектроскопии не было обнаружено даже следов никеля, хрома, железа и родия.

В дальнейшем электрод с покрытием был применен для осуществления эндоваскулярной электрохимической коагуляции *in vivo* (собака), ходе экспериментов было показано, что модифицированный проводник обеспечивает стабильное протекание процесса электрохимической коагуляции при оптимальных условиях.

#### *Литература:*

1. Чуманевич О.А., Бордаков В.Н., Гапанович В.Н., Стельмах В.А., Реуцкий И.П. Эндоскопический гемостаз при гастродуоденальных кровотечениях // Медицинские новости. – 2006. – №8. – т.1. С. 7-14.
2. Ji C., Guglielmi G., Chen H. Endovascular Electrocoagulation: Concept, Technique, and Experimental Results // Am J Neuroradiol 18:1669–1678.
3. Sawyer P.N., Pate J.W., Weldon C.S. Relations of Abnormal and Injury Electric Po-tential Differences to Intravascular Thrombosis // The American journal of physiology 1953; 175(1), P.108-112.
4. Sawyer P.N., Dennis C., Wesolowski S.A. Electrical Hemostasis in Uncontrollable Bleeding States // Ann Surg, 1961, Volume 54, N4, P. 556-562.
5. Елистратова К.Н., Смирнов К.Н., Григорян Н.С., Харламов В.И. Коррозионностойкие гальванические покрытия на титане // Гальванотехника и обработка поверхности, 2008, т. XVI, №3, С. 24-29.

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ НАНЕСЕНИЯ ИММЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ДРАГОЦЕННЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Захарова М.Г., Устиненкова Л.Е.

ООО «ЭДМ-К1», 192029 Санкт-Петербург, Б.Смоленский пр., д.10,  
тел./факс (812)6771723, l.ustinenkova@gmail.com

В настоящее время в производство печатных плат активно внедряются новые технологические процессы по осаждению иммерсионных покрытий драгоценными металлами. Иммерсионные покрытия золотом, серебром и палладием по химическому никелю являются финишными покрытиями и обеспечивают высококачественную пайку с использованием бессвинцовистых припоев, а также защищают медную поверхность печатной платы от коррозии. При разработке и внедрении процесса необходимо принять к сведению, что при осаждении иммерсионных покрытий протекает реакция контактного обмена между металлом основы и раствором.

Реакция контактного обмена (цементация) является частным случаем процесса коррозии и представляет собой гетерогенную электрохимическую реакцию, протекающую на границе раздела фаз. Поэтому скорость контактного обмена можно рассмотреть как с точки зрения электрохимической кинетики, так и с точки зрения кинетики гетерогенной реакции, скорость которой выражается изменением количества вещества положительного металла осажденного на поверхности отрицательного металла в единицу времени.

Традиционным методом исследования таких процессов являются гравиметрические измерения, в ходе которых определяют толщину иммерсионного покрытия и зависимость толщины покрытия от режимов проведения процесса. Но гравиметрические методы не дают представления о механизме протекания процесса. Покажем, как с помощью электрохимических методов исследования можно провести диагностику осаждения иммерсионных покрытий серебром и золотом по химическому никелю, содержащем 12 масс. % фосфора. Для выполнения реакции контактного обмена необходимо, чтобы равновесный потенциал реакции окисления погруженного сплава никель – фосфор (12 масс. %) в исследуемый раствор был отрицательнее равновесного потенциала реакции восстановления ионов серебра или золота в растворе, до металлического состояния.

Скорость реакции контактного обмена, как электрохимический процесс, определяется равенством скоростей сопряженных реакций

анодного растворения отрицательного металла и катодного восстановления положительного металла. Используя метод поляризационных кривых можно качественно и количественно охарактеризовать кинетику процесса. При восстановлении серебра из растворов для осаждения иммерсионного покрытия главную роль играет диффузия ионов серебра к поверхности сплава никеля с фосфором (12 масс.%). В случае анодного растворения сплава никеля с фосфором скорость описывается электрохимической кинетикой. Таким образом, точка пересечения катодной и анодной кривых отвечает моменту процесса контактного обмена и при проекции на ось ординат дает величину потенциала цементации, а на ось абсцисс – плотность тока, равную предельной плотности тока восстановления серебра  $i_{пр}$  в исследуемом растворе. Для исследуемой системы  $E_{ц} = -80$  мВ (свэ),  $i_{ц} = 0,07$  А/дм<sup>2</sup>. На положение поляризационных кривых, и на скорость процесса контактного обмена влияют состав раствора, режимы проведения процесса и состояние поверхности никеля.

Метода поляризационных кривых недостаточно для того чтобы полностью охарактеризовать процесс контактного обмена, так как потенциал, найденный из поляризационных кривых, отвечает только определенному моменту осаждения. Для более точной диагностики можно использовать метод хронопотенциометрии.

Хронопотенциограмма показывает, что потенциал контактного обмена изменяется во времени в пределах от бестокового значения потенциала сплава никеля с фосфором (-120 мВ относительно свэ) до стационарного потенциала серебряного электрода (115 мВ относительно свэ) в исследуемом растворе, но не достигает его значения вследствие наличия пор в серебряном покрытии. При восстановлении золота из растворов для осаждения иммерсионного покрытия, формируется беспористый слой. Поэтому потенциал цементации приближается к значению стационарного потенциала золотого электрода в исследуемом растворе (-100 мВ относительно свэ). Зависимость скорость осаждения от времени проходит через максимум. В течение 10 минут формируется блестящее покрытие серебром толщиной 0,5 мкм. Далее толщина покрытия увеличивается, а скорость цементации снижается. В отличие от серебра, толщина золотого покрытия и скорость процесса цементации значительно ниже. При этом в течение 20 минут формируется малопористый слой золота толщиной 0,15 мкм, затем процесс контактного обмена затухает.

Таким образом, проведя полную диагностику системы можно правильно подобрать режимы и условия осаждения иммерсионных покрытий.

# ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПО ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА С ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ

Ильин В.И.

*Российский химико-технологический университет  
им. Д.И. Менделеева 125047 Россия, Москва, Миусская пл. 9;  
тел/факс: 8-499-978-61-70, e-mail: lera@muctr.ru*

В зависимости от характера предыдущей и последующей операций для удаления с деталей растворов, оставшихся на их поверхности после химических или электрохимических операций, используется теплая (50–60 °С) или горячая (80–90 °С) вода.

Следует отметить, что при выборе метода для очистки такой категории вод возникают определенные трудности. Так, при использовании адсорбционной технологии сорбируемость загрязняющих веществ на поверхности адсорбентов с увеличением температуры заметно снижается. Также малоэффективны для этих целей мембранные методы из-за деструкции материала мембран. Для удаления загрязнений из таких вод может быть использован электрофлотационный процесс.

Как показали результаты исследований в данной области, характер влияния температуры среды на параметры дисперсной системы различен. Объясняется это многообразием факторов, через которые температура воздействует на физико-химические параметры дисперсной системы (плотность и вязкость дисперсной среды, растворимость, структура, фазовый состав частиц дисперсной фазы, газонаполнение, размер газовых пузырьков и скорость их всплывания и др.). Установлено, что повышение температуры водной среды с 20–30 до 50–90 °С сопровождается полихромией дисперсной фазы малорастворимых соединений цветных и тяжелых металлов, образованием преимущественно оксидных форм с кристаллической структурой, снижением доли мелкодисперсных частиц и гидрофобизацией их поверхности.

В ходе проведения исследования определены оптимальные условия (параметры и режимы процесса), позволяющие осуществлять электрофлотационный процесс извлечения частиц дисперсной фазы соединений цветных металлов (медь, никель, кобальт, железо, цинк и др.) из водных сред с повышенной температурой на уровне 93–99 %, являющиеся основой для разработки новых технологических решений физико-химической очистки промышленных сточных вод.

# ТИПОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИИ

Ильин В.И.

*Российский химико-технологический университет  
им. Д.И. Менделеева 125047 Россия, Москва, Миусская пл. 9;  
тел/факс: 8-499-978-61-70, e-mail: lera@mustr.ru*

Разработаны типовые технологические решения по очистке сточных вод гальванического производства предприятий машиностроения и приборостроения, отражающие передовой опыт и результаты научных исследований и разработок.

Технологические решения представлены в виде 26 типовых технологических процессов удаления вредных химических загрязнений и аппаратурно-технологических схем очистки основных категорий сточных вод гальванического производства – хромсодержащих, циансодержащих, кислотнo-щелочных, а также окрашенных, фторид- и нитритсодержащих вод.

Типовой технологический процесс определяется совокупностью методов очистки, операций и порядка их выполнения. В зависимости от состава сточных вод используются химические, электрохимические и сорбционные методы, при этом для удаления дисперсной фазы малорастворимых соединений тяжелых и цветных металлов, эмульгированных загрязнений и ПАВ используется электрофлотация.

Типовые технологические схемы определяются совокупностью способов очистки, оборудования и их расположения.

В основу выбора оборудования и их компоновки положен блочно-модульный принцип, при котором создаваемая система очистки стоков состоит из отдельных блоков, а каждый блок, в свою очередь, состоит из одного или нескольких функциональных узлов – модулей, являющихся локальной частью системы. Для модуля разрабатываются законченные технологические решения, из которых в последствии компоуется общая техническая система водоочистки.

Для основных категорий сточных вод типовые технологические решения представлены в трех вариантах: очистка до норм ПДК в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, очистка до норм ПДК в воде водных объектов рыбохозяйственного значения; очистка до ПДК в воде, позволяющей использовать ее повторно или для других целей.



# **ИННОВАЦИОННЫЕ РЕШЕНИЯ В ОБЛАСТИ РАЗРАБОТКИ СИСТЕМ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

Ильин В.И., Кисиленко П.Н., Колесников В.А.

*Российский химико-технологический университет  
им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл. 9;  
тел/факс: 8-499-978-61-70, e-mail: lera@mustr.ru*

Принципиально новый подход осуществлен к основам разработки и проектирования систем очистки сточных вод и очистных сооружений, которые позволяют отказаться от использования в технологических схемах традиционного оборудования в виде отстойников, камер хлопьеобразования и (во многих случаях) смесителей. Вместо них используются электрофлотационные аппараты, как наиболее эффективные и универсальные. Совмещение в одном аппарате различных процессов (коагуляция, флокуляция, электролиз, электрофлотация, разделение фаз, сбор и удаление пенного продукта) позволяет повысить эффективность очистки, упростить техническое обслуживание, сократить производственные площади очистных сооружений, снизить затраты электроэнергии, себестоимость водочистки и отказаться от использования крупногабаритного оборудования в виде устройств для уплотнения суспензии осадка и механического обезвоживания (фильтр-пресс, барабанный вакуум-фильтр). Вместо которых используются простые и компактные устройства, осуществляющие прием и обезвоживание пенного продукта безнапорной фильтрацией. Площадь необходимая для размещения данных устройств, составляет от 25 до 40 % от площади стандартного оборудования той же производительности.

Практическое использование результатов научных исследований и разработок связано с решением различных задач (водоподготовка, очистка и доочистка промывных и сточных вод; регенерация, утилизация и обезвреживание отработанных растворов и электролитов; сбор, обезвоживание и утилизация осадка и пр.).

Научные исследования и разработки являются не только источником новых идей, но могут осуществляться на различных этапах инновационного процесса, будучи средством решения проблем, возникновение которых потенциально возможно на любой его стадии. В период с 2000 по 2013 гг. было выполнено более 80 работ, связанных

с выпуском технологической, проектно-технической и конструкторской документации. На промышленных объектах внедрено более 30 водоочистных систем, в основе которых лежат электрофлотационные процессы и устройства по их осуществлению. Так, в июне 2007 года сданы в эксплуатацию очистные сооружения ФГУП ГМЗ «Салют» (г. Москва) по очистке отработанных растворов и сточных вод гальванического цеха от цветных металлов (Ni, Cr(III, VI), Cu, Pb, Fe, Al, Zn) и органических примесей. Мощность очистных сооружений – 20 м<sup>3</sup>/ч. Работы проводились под «ключ» без остановки основного производства. Состав очистных сооружений был полностью обновлен и насчитывает более 70 единиц оборудования. Работа очистных сооружений автоматизирована. Срок от начала разработки технологических решений до сдачи очистных сооружений в эксплуатацию составил 1,5 года.

Экономический эффект от внедрения разработок достигается за счет исключения платы предприятием за сверхнормативные сбросы загрязненных сточных вод, а социальный состоит в снижении негативного воздействия на окружающую среду за счёт предотвращения сброса загрязненных сточных вод в поверхностные водные объекты и защите здоровья населения в результате снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду. Результаты промышленной эксплуатации свидетельствуют об очистке сточных вод от загрязняющих компонентов до установленных нормативов, что подтверждается актом внедрения.

Для решения комплексной проблемы очистки жидких отходов гальванического производства от взвешенных, эмульгированных и растворённых примесей, разработано 6 модульных установок очистки воды МУОВ. В данном оборудовании помимо электрофлотации реализованы различные инновационные технологии, например жидкостная экстракция, мембранный электролиз. Конструктивная проработка МУОВ обеспечивает возможность их подбора под широкий спектр загрязненных сточных вод и позволяет решать проблемы улавливания и возврата в производство ценных продуктов (металлы, щелочи, кислоты), очистки до санитарных норм воды, предназначенной к сбросу в водные объекты. Оснащение МУОВ приборами автоматического контроля и управления процессом водообработки обеспечивают стабильность, высокую эффективность и надёжность их эксплуатации. Оборудование сертифицировано (гигиенический сертификат 77.01.03.Т.00642.01.4, сертификат соответствия № РОСС RU.АЕ63.В03850) а их изготовление осуществляется в соответствии с ТУ 485-9-050-02066492-2003.

# ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В КОНТРОЛЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ ЦИНК-НИКЕЛЬ

Катраев. С.Л.

ООО “ХИМСИНТЕЗ” 606000, г. Дзержинск, промзона, ул. Науки.  
Тел.: (8313) 252346; Факс: (8313) 260233; E-mail: sergey@chimsn.ru

Процессы нанесения сплавов цинк-никель в последние несколько десятилетий получили широкое распространение в мировой гальванотехнике для производства различных изделий, в частности, автокомпонентов.

Цинк-никелевые покрытия преимущественно осаждаются в виде трех основных фаз:  $\alpha$ -фазы, представляющей собой твердый раствор цинка в никеле (содержание никеля 30%);  $\eta$ -фазы – твердого раствора никеля в цинке (содержание никеля 1%);  $\gamma$ -фазы-интерметаллида  $Ni_5Zn_{21}$  [1].

Наибольший защитный эффект дают цинк-никелевые сплавы, представленные одной гомогенной фазой – интерметаллидом  $Ni_5Zn_{21}$  ( $\gamma$  – фаза).

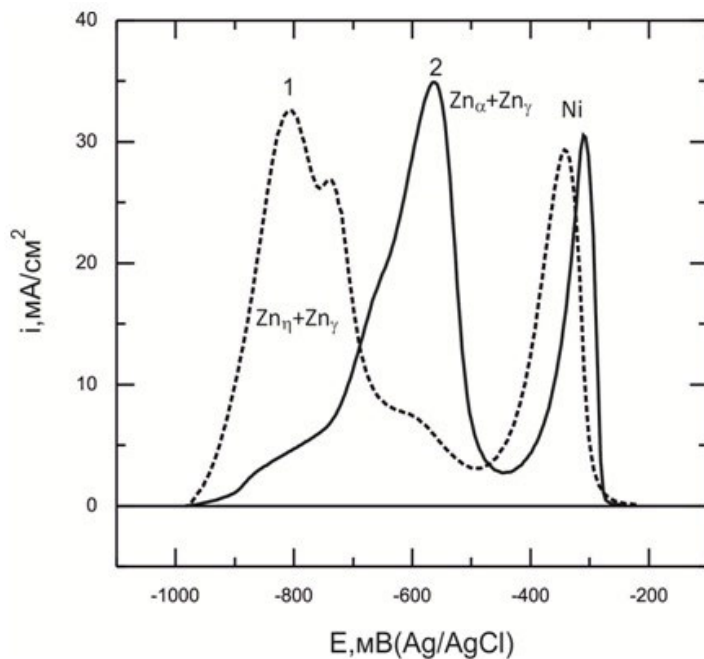
Получение качественного покрытия сплавами требует постоянного мониторинга состояния электролита и свойств получаемого осадка. Для контроля гальванических осадков сплава Zn-Ni используются и рекомендуются производителями этих процессов, в основном, спектральные методы.

Большая стоимость аналитического оборудования может являться сдерживающим фактором при внедрении технологии нанесения сплава цинк-никель, особенно на небольших предприятиях.

Хорошим дополнением к спектральным методам анализа, а иногда и их частичной заменой могут оказаться электрохимические методы, такие как – анодная вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала. Метод позволяет определять наличие различных фаз в сплаве, процентный состав и скорость осаждения покрытия.

За предыдущее время различными авторами было выполнено достаточное количество работ, в которых проводится сопоставление формы анодной потенциодинамической кривой растворения осадка с фазовым и химическим составом сплава, определенными методами рентгенфлуоресцентной спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии, в частности авторами [1] показано, что из гамма фазы цинк





**Рис 1.** Типичный вид анодных потенциодинамических кривых растворения сплава цинк-никель с преимущественным содержанием  $\gamma$ -фазы сплава обогащенной  $\eta$ -фазой(кр.1) и компактной  $\gamma$ -фазы(кр.2)

может окисляться в двух областях потенциалов в зависимости от фазового состава и морфологии сплава.

Нами подобраны условия получения и методики обработки анодных потенциодинамических кривых растворения сплавов, осажденных в гальваностатическом режиме, позволяющие определять количественный и фазовый состав сплава, толщину покрытия. Было получено хорошее соответствие толщины и состава покрытий, определенных потенциодинамическим методом с данными рентгенфлуоресцентной спектроскопии.

Типичный вид потенциодинамических кривых растворения сплавов осажденных из щелочных электролитов различного состава на никелевую подложку, полученных в 4М  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , показан на рис.1.

Электрохимические и коррозионные исследования показали, что сплав с преимущественным содержанием компактной  $\gamma$ -фазы(кр.2) отличается в 3-5 раза большей коррозионной стойкостью по сравнению со сплавом обогащенным  $\eta$ -фазой(кр.1) хорошо пассивируется и позволяет получить более светлые и однородные по цвету хромитные пленки.

#### **Литература:**

1. M. Benballa, L. Nils, M. Sarret, C. Muller. Surface and Coatings Technology 123 (2000) 55–61.

Катраев Сергей Львович, заведующий лабораторией, кандидат химических наук.

606000, ООО “Химсинтез” г. Дзержинск, промзона, ул. Науки. Тел.: (8313) 252346; E-mail: sergey@chimsn.ru.

Контактная информация: 603009; г.Нижний Новгород, ул.Нижегородская, д.6. кв. 9 E-mail:sklsurf@mail.ru телефон: +7-951-902-30-41

## РАЗВИТИЕ ФЕРРИТИЗАЦИОННЫХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОПРОИЗВОДСТВ

Ковалева О.В.

*Научный Центр прикладной и экологической химии Молдавского  
государственного университета, Молдова, МД-2009, Кишинев, ул. Матеевич, 60  
Тел./факс: +3732 577556, E-mail: olga196sov@yahoo.com*

Ферритизационная обработка сточных вод в последние годы привлекает внимание благодаря возможности получения легко отделяемых и обезвоживаемых ферромагнитных осадков, которые отличаются повышенной химической стойкостью, что обуславливает более высокую степень очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и органических загрязнений. Хотя эти процессы были известны давно, однако интерес к развитию процессов ферритной технологии водоочистки послужили исследования по получению так наз. «магнитных жидкостей», которые оказались среди технических новинок американской лунной программы 1969 года «Апполон», использованных для вакуумной герметизации движущихся частей скафандров астронавтов [1]. Процесс их получения включает синтез коллоидных ферромагнитных частиц различного состава (в основном магнетита), распределенных в жидкостях. В основе этой технологии лежат процессы, аналогичные методам ферритной технологии очистки сточных вод, а именно:  $Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 8OH^- \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O$ . Очистка водной среды обеспечивается за счет повышенной сорбционно-активной поверхности ферритных структур в момент их образования. Основными факторами для ферритной трансформации  $Fe(OH)_2$  и  $Fe(OH)_3$  в  $Fe_3O_4$  являются температура, pH и концентрация железосодержащего компонента и других технологических факторов.

Эти процессы непрерывно развиваются. Представлена классификация ферритизационных методов очистки многокомпонентных сточных вод, технологические факторы, определяющие оптимальность режимов их обработки и условий образования ферромагнитных шпинельных структур осадков, которая включает порядка 20 различных вариантов технологических решений. Эти методы могут быть осуществлены при обработке как горячих [1], так и холодных сточных вод [2], обрабатываемых реагентными способами, электро- и гальванокоагуляционной технологией [3], а также независимой обработкой осадков. Необходимо отметить, что в Молдове впервые в 70-х годах прошлого века на Кишиневском тракторном заводе был освоена одна из разновидностей гидротермического метода ферритизации концентрированных осадков, полученных после электрокоагуляци-

онной обработкой многокомпонентных сточных вод.

В присутствии смеси ионов тяжелых металлов протекают ряд электрохимических, окислительно-восстановительных и каталитических процессов и структурно-фазовых преобразований, результатом которых является образование ферритов общей формулы:  $(Me_2^{k+}O_k^{2-})_{m/2}(Fe_2^{3+}O_3^{2-})_n$ , где Me характеризует металл, k – его валентность, m и n – целые числа. Показана роль  $\zeta$ -потенциала поверхности микрочастиц  $Fe_3O_4$  в формировании шпинельных структур. Его значения по мере смещения pH в щелочную область изменяются с 6–8 мВ до электроотрицательных величин с изоэлектрической точкой при pH=6,5, которая коррелирует с началом развития процесса ферритизации. Механизм реакций ферритизации связывается с каталитической природой процессов и вероятностью образования промежуточных активных радикалов. Изучено распределение дисперсных частиц осадков в образующейся суспензии, влияние температуры, pH, ионного состава вод и других факторов на намагничиваемость осадков и степень очистки сточных вод. На основе рентгеновских исследований определены структура и фазовый состав ферритизированных осадков.

Рассмотрены технологические преимущества ферритизационные методы очистки многокомпонентных сточных вод, отмечено, что их реализация обеспечивает возможность создания более компактных очистных сооружений, осуществлять автоматизацию и управление процессами водоочистки и повышение экологической чистоты гальванопроизводств [4,5].

#### *Литература:*

1. Ковалева О.В. Комбинированная очистка многокомпонентных сточных вод: ч.1. Высокотемпературная гидротермическая ферритизация Revista Şt. USM: “Studia Universitatis” Seria „Şt. reale şi ale naturii” nr.6(56), 2012, p.55-64. ISSN 1814-3237
2. Ковалева О.В. Комбинированная очистка многокомпонентных сточных вод: ч.2. Низкотемпературная каталитическая ферритизация Revista Şt. USM: “Studia Universitatis” Seria „Şt. reale şi ale naturii” nr.6(56), 2012, p.65-76 ISSN 1814-3237
3. Ковалева О.В. Гальванохимическая ферритизационная очистка многокомпонентных сточных вод. Revista Şt. USM: “Studia Universitatis” Seria „Şt. reale şi ale naturii” 2013, №1(61) с.170-180 ISSN 1814-3237
4. Ковалева О.В. Разработка ферритизационной технологии и автоматическое управление процессом очистки сточных вод. Revista AGEPI „Intellectus”, 2012, nr.4, p. 82-91 ISSN 1814-3237
5. Ковалева О.В. Технология и экологическая безопасность гальванотехники. Учебно-методич. и справ. пособие. Кишинев, 2008, МолдГУ. CEP USM, 373 p.

## **СУЛЬФАТНО-АММОНИЙНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ КАДМИРОВАНИЯ С ДОБАВКОЙ ЦКН-04**

Кравченко Д.В., Архипов Е.А., Смирнов К.Н.

*ФГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет  
им. Д.И.Менделеева», 125047, г. Москва, Миусская пл., 9,  
тел. (499) 978-5990, e-mail: nekuru-ru@yandex.ru  
ООО НПП «СЭМ.М», 119049, г. Москва, Крымский вал, 8,  
тел. (495) 978-9442, e-mail: npp-setm@yandex.ru*

Несмотря на токсичность кадмия и его соединений, защитные покрытия кадмием востребованы во многих важных отраслях - космической, авиа- и кораблестроение, военная техника, ответственная автоматика и другие. Эта востребованность обусловлена такими уникальными свойствами кадмиевых покрытий, как:

- высокая эластичность; способность к пайке после длительного хранения;

- хорошая защитная способность в сочетании с высокой по сравнению с цинковыми покрытиями коррозионной устойчивостью, особенно во влажном морском климате [1, 2].

Лучшими электролитами для нанесения кадмиевых покрытий считаются цианидные, однако их применение в современной промышленности сильно ограничено наличием в составе цианистого натрия, являющегося сильнодействующим ядовитым веществом. Попытки замены цианидных электролитов привели к появлению большого количества составов на основе как простых солей кадмия, так и на основе его комплексных соединений. Подавляющее большинство альтернативных электролитов обладают крайне низкой кроющей способностью и пригодны лишь для нанесения покрытий на детали простой конфигурации[3].

Одним из наиболее перспективных для применения в промышленности бесцианистых электролитов кадмирования является сульфатно-аммонийно-уротропиновый электролит с диспергатором НФ. Он позволяет осаждать гладкие светлые мелкокристаллические покрытия даже на сложнопрофилированные изделия, но имеет ряд недостатков: сложность состава; зависимость качества покрытия от ка-

чества диспергатора НФ; низкая растворимость смачивателей ОП-7 или ОС-20, применяемых в этом электролите; темные покрытия в области низких плотностей тока.

На кафедре Технологии электрохимических процессов Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева разработан сульфатно-аммонийный электролит кадмирования с добавкой ЦКН-04, обладающий технологическими характеристиками, не уступающими цианидным электролитам.

Добавка ЦКН-04 представляет собой смесь продуктов конденсации гексаметилентетрамина и эпихлоргидрина. При ее введении в электролит (в количестве 10-15 мл/л), содержащий сернокислый кадмий 30-50 г/л и сернокислый аммоний 180-250 г/л, кроющая способность электролита возрастает с 20 до 96%, светлое, гладкое покрытие осаждается в широком диапазоне катодных плотностей тока – 0,1-2,0 А/дм<sup>2</sup>. Электролит успешно прошел лабораторные испытания. В настоящее время промышленно эксплуатируется на одном из Российских предприятий.

### *Литература*

1. В.А. Ильин. Цинкование, кадмирование, лужение и свинцевание. Библиотечка гальванотехника, Л., «Машиностроение», 1977.;
2. Ф.Ф. Ажогин и др. Гальванотехника. Справочник под ред. А.М. Гинберга, Москва, «Металлургия», 1987;
3. Смирнов К.Н., Кравченко Д.В., Архипов Е.А. Кроющая способность электролитов кадмирования. Гальванотехника и обработка поверхности. Т XXI, №4, 2013 г.



## МЕТАНСУЛЬФОНОВЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ СВИНЦЕВАНИЯ С ДОБАВКОЙ ЦКН-45

Крамков И.С., Архипов Е.А., Смирнов К.Н.

*ФГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет  
им. Д.И. Менделеева», 125047, г. Москва, Миусская пл., 9,  
тел. (499) 978-5990, e-mail: nekuru-ru@yandex.ru  
ООО НПП «СЭМ.М», 119049, г. Москва, Крымский вал, 8,  
тел. (495) 978-9442, e-mail: npp-setm@yandex.ru*

Несмотря на токсичность свинца и его соединений, свинцовые покрытия востребованы в некоторых важных отраслях, например оборонной. Сам свинец традиционно применяется в качестве материала для нерастворимых анодов при хромировании. Однако в некоторых случаях анодная оснастка может нести большую нагрузку на разрыв (хромирование каналов стволов стрелкового оружия) или иметь сложную форму (хромирование сложнопрофилированных изделий). В таких случаях оснастка изготавливается из других материалов, например меди, латуни, стали, и покрывается гальваническим свинцом.

В настоящее время на большинстве предприятий применяется борфтористоводородный электролит свинцевания с добавкой мездрового клея, имеющий ряд недостатков: склонность к дендритообразованию, низкая кроющая способность, высокая пористость при небольших толщинах, содержит соединения бора и фтора.

Авторами разработан метансульфонный электролит свинцевания с добавкой ЦКН-45 на основе метилсульфоновой кислоты (при продаже в России называемой метансульфоновой). Электролит содержит 100-120 г/л свинца по металлу (в виде метилсульфоната), 10-20 г/л свободной кислоты и 40-60 мл/л добавки ЦКН-45. При его исследовании было обнаружено, что покрытие становится беспористым уже при 3-5 мкм (для борфтористоводородного 15-17 мкм). Испытания нового электролита в ячейке Хулла показали, что его кроющая способность в несколько раз выше, чем у борфтористоводородного. На образцах, покрытых в ячейке Хулла в течение 2 часов, не наблю-

далось наростов (дендритов) видимых при 10-и кратном увеличении. Покрытие по всей катодной пластине было компактным, цвет от светло-серого до серого. Незначительные наросты в виде шишек на свинцовом покрытии наблюдаются при толщине около 1 мм при свинцевании круглого стального прутка диаметром 3 мм (катодная плотность тока 2 А/дм<sup>2</sup>).

Разработанный электролит проходит опытно-промышленные испытания на двух Российских предприятиях.

### *Литература*

1. В.А.Ильин. Цинкование, свинцевание, лужение и свинцевание. Библиотечка гальванотехника, Л., «Машиностроение», 1977.;
2. Я.В.Вайнер и др. Справочник по защитно-декоративным покрытиям под ред. Н.П.Федотьева, «Машгиз», Москва, Ленинград, 1951.

## ПРИМЕНЕНИЕ РЕВЕРСИВНОГО ТОКА В ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ

Кругликов С.С.

*Российский химико-технологический университет им.  
Д.И.Менделеева; Москва, 125047, Миусская пл., 9; тел.:  
8-499-978-59-90; E-mail: skruglikov@mail.ru*

Известны многочисленные примеры успешного применения реверсивного тока при нанесении гальванических покрытий. В литературе реверс тока часто рекомендуют как средство повышения производительности процессов, а также улучшения качества гальванических покрытий. Безусловно, любые формы нестационарного электрического режима при электроосаждении металлов и сплавов могут оказывать существенное воздействие на процессы формирования структуры гальванических покрытий, морфологию их поверхности, физико-механические и коррозионные характеристики. В отношении же производительности процесса необходимо следующее уточнение: если максимальная допустимая катодная плотность тока и, соответственно, максимальная скорость осаждения покрытия определяются скоростью доставки ионов металлов к поверхности катода, а не какими-либо иными обстоятельствами, то реверсивный ток с частотой выше нескольких Герц вообще не оказывает никакого влияния на производительность процесса. Низкочастотный реверс (с частотой менее 1 Гц) может лишь снизить производительность процесса, причем степень снижения возрастает по мере уменьшения частоты (при постоянном отношении длительности катодных и анодных импульсов).

Еще один важный аспект воздействия реверса тока на процессы формирования гальванических покрытий – это распределение металла на поверхности покрываемых изделий.

Анализ всех факторов, оказывающих влияние на распределение тока и металла, позволяет сделать следующий вывод:

распределение покрытия по толщине на поверхности изделий становится более равномерным в результате применения реверса, если число Вагнера для катодного направления тока выше, чем для анодного. В противном случае реверс не только не улучшает распределение металла, а, наоборот, делает его менее равномерным. Число Вагнера, называемое также критерием электрохимического подобия, выражается следующим образом:

$$W = \left| \frac{dE}{di} \right| \cdot \frac{\kappa}{L}$$
, где  $E$  – потенциал,  $i$  – плотность тока;  $\kappa$  – удельная проводимость;  $L$  – так называемая характеристическая длина, или масштабный фактор.

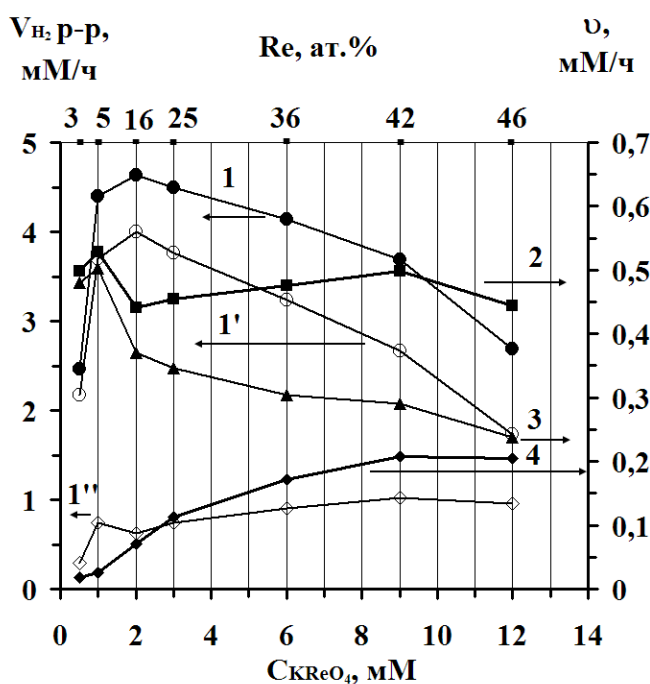


# ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ СО-РЕ-В

Крутских В.М., Гамбург Ю.Д., Дровосеков А.Б.,  
Ляхов Б.Ф., Алиев А.Д.

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина,  
119071, Москва, Ленинский просп., д. 31, корп. 4, Россия,  
тел.: (495)-955-46-07, e-mail: krut\_ipc@bk.ru*

По материальному балансу рассчитаны общие и парциальные скорости реакций, протекающих при химико-каталитическом восстановлении сплавов Со-Ре-В, а также определены скорости гидролиза восстановителя - диметиламинборана  $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$  (ДМАБ) на поверхности свежесозаженных покрытий Со-Ре-В. Гидролиз проводили в растворах того же состава, что при осаждении покрытий, но не содержащих ионов кобальта и рения.



**Рис 1.** Влияние концентрации ионов перрената в растворе на: кинетику выделения суммарного количества газа при осаждении Со-Ре-В покрытий (1), парциальную скорость выделения газа при гетерогенном гидролизе (1') и парциальную скорость водорода  $\text{H}_2$ , выделившегося с Со и Ре (1''), общую скорость осаждения сплава (2), парциальную скорость осаждения кобальта (3), рения (4) и содержание в сплавах рения

становлении сплавов Со-Ре-В, а также определены скорости гидролиза восстановителя - диметиламинборана  $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$  (ДМАБ) на поверхности свежесозаженных покрытий Со-Ре-В. Гидролиз проводили в растворах того же состава, что при осаждении покрытий, но не содержащих ионов кобальта и рения.

Как видно из вышеприведенного рисунка, в области малых концентраций перрената в растворе (0,5 – 2 мМ) содержание рения в сплаве возрастало от 3 до 16 ат.%. В области более высоких концентраций (до 12 мМ) перрената калия наблюдалось снижение скорости осаждения кобальта и увеличение скорости осаждения рения (содержание Ре достигает 46 ат.%). Не-

линейная зависимость содержания рения в сплаве от концентрации перрената калия в области малых значений 0,5 – 2 мМ свидетельствует о диффузионном контроле процесса восстановления рения из ионов перрената. Однако при более высоких концентрациях перрената калия скорость выделения рения определяется кинетикой образования активной поверхности кобальта и тогда состав сплава слабо зависит от концентрации перрената. При этом с увеличением содержания рения в сплаве наблюдается и уменьшение выделения водорода как при осаждении Co-Re-V покрытий (1), так и при гидролизе (1') - поскольку на чистом рении гидролиз ДМАБ не происходит.

С другой стороны, наблюдается симбатная зависимость между общей скоростью газовой выделенной (кривая 1) и скоростью осаждения сплава Co-Re-V (кривая 2) в интервале концентраций до 2 мМ перрената калия в растворе. При концентрациях 2 – 12 мМ перрената калия скорость газовой выделенной падает, а скорость осаждения сплава Co-Re-V растет.

Из данных по материальному балансу и парциальных скоростях процесса следует, что при восстановлении сплава с содержанием рения от 3 до 25 ат.% на гидролиз расходуется около 70 % восстановителя, а на восстановление покрытия – около 30 %. При восстановлении сплава с высоким содержанием рения (46 ат.%) количество ДМАБ, израсходованного на гидролиз и осаждение покрытия составляет примерно по 50 %.

Полученные в работе данные показывают, что разработка новых способов получения покрытий Co-Re-V представляет самостоятельный интерес как метод создания материала высокой каталитической активности, так и получения сплавов с высоким содержанием рения (до 46 ат.%). Результаты расчета парциальных скоростей процесса способствуют целенаправленному поиску устойчивых режимов получения Co-Re-V покрытий, обладающих разными функциональными свойствами.

# СОСТАВ И СТРУКТУРА ОСАДКОВ Fe-Mo, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

Кузнецов В.В., Ладыгина Ю.Ш., Голянин К.Е., Похолок К.В.<sup>1</sup>

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева; 125047, Москва, Миусская пл., 9; тел. 8-499-978-5990; e-mail: vitkuzn1@mail.ru*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

Сплавы железо-молибден обладают высокой каталитической активностью в ряде химических и электрохимических реакций. В частности, они могут быть использованы в качестве катодного материала в процессе электрохимического выделения водорода [1,2]. Существенное значение для возможных каталитических приложений имеют вопросы, связанные с химическим составом и структурой получаемых сплавов. Кроме того, система железо-молибден может быть использована в качестве модельной для исследования осадков, получаемых в процессах так называемого «индуцированного» осаждения молибдена и вольфрама с металлами группы железа, поскольку для этих сплавов применим метод мёссбауэровской спектроскопии, дающий важную информацию о состоянии атомов Fe в катодных осадках.

Для электроосаждения сплавов Fe-Mo были использованы цитратные электролиты следующего состава (моль/л):  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  - 0.10, соединения Mo(VI) ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) - 0.042, лимонная кислота - 0.28,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  - 0.20; pH католита поддерживали равным 3.0. Катодное и анодное пространства были разделены при помощи катионообменной мембраны Nafion®. Электроосаждение проводили в гальвано- и потенциостатическом режимах на поверхность предварительно активированных медных образцов. Полученные сплавы содержат ~ 35 ат. % молибдена.

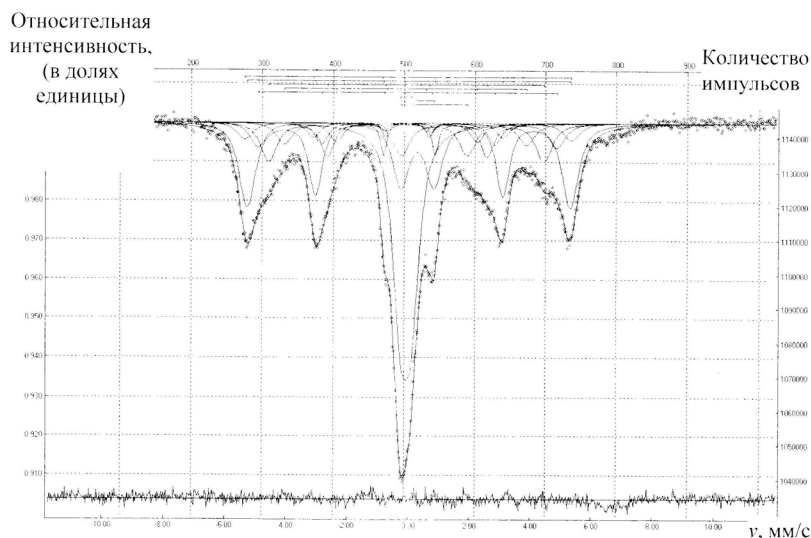
Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) восстановление железа и молибдена при  $E < -0.95$  В (с.в.э.) происходит до металлического состояния, окисленные формы металлов фиксируются лишь в поверхностном слое осадка толщиной ~ 20 нм и образовались в нем из-за контакта образцов с нанесенным покрытием с атмосферным воздухом. В глубине осадка и Fe, и Mo находятся лишь в металлическом состоянии. Сплавы содержат очень небольшое количество ( $< 0.2$  ат. %) углерода, находящегося в форме карбидов. Полученные при помощи электролиза катодные осадки являются сильно наводороженными, содержание водорода в них, определенное методом вакуумной экстракции, достигает 7 ат. %.

Сильное наводороживание катодных осадков, а также введение в их состав элемента-аморфизатора (Mo) приводят к рентгеноаморфности.

Действительно, экспериментальные дифрактограммы являются малоинформативными: размытый рефлекс, фиксируемый при  $2\theta = 42 - 44^\circ$  ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение), соответствует фазе  $\alpha\text{-Fe}$ . Поскольку содержание молибдена в катодных осадках существенно превышает предел растворимости молибдена в фазе  $\alpha\text{-Fe}$  [3], можно сделать вывод, что полученные электролизом сплавы являются неравновесными системами и представляют собой пересыщенные твердые растворы молибдена в  $\alpha\text{-Fe}$ .

Дополнительная информация о структуре сплавов Fe-Mo, полученных электролизом, может быть получена методом мёссбауэровской спектроскопии ( $^{57}\text{Fe}$ , стандарт  $\alpha\text{-Fe}$ ). Экспериментальный спектр (рис. 1) может быть представлен суперпозицией пяти секстетов. Секстет 1 (его доля составляет 5.2 %) соответствует незамещенной структуре  $\alpha\text{-Fe}$ , в которой каждый из атомов железа окружен 14 соседями. Секстет 2 соответствует случаю, когда один из атомов Fe замещен на атом Mo, секстет 3 - случаю, когда произошло замещение двух из соседних атомов и т.д. Обращает на себя внимание появление пика при  $v = 0$  мм/с, который соответствует высоким степеням замещения атомов железа атомами молибдена, образующиеся при этом структуры являются немагнитными, их линии не расщепляются.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод



**Рис 1.** Мёссбауэровский спектр ( $^{57}\text{Fe}$ ) образца Fe-Mo, полученного электролизом

о том, что сплавы железо-молибден, получаемые на катоде при электролизе цитратных растворов, представляют собой пересыщенные твердые растворы молибдена в фазе  $\alpha\text{-Fe}$ . Распределение атомов молибдена в структуре полученных материалов близко к стохастическому.

### Литература

1. Elezovic N.R., Jovic V.D., Krstajic N.V.// *Electrochimica Acta*. 2005. V.50. P.5594.
2. Кузнецов В.В., Голянин К.Е., Ляшенко С.Е., Ляхов Б.Ф.// *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2013. Т. XXI.№4. С.18.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем./ под ред. Н.П. Лякишева. М. Машиностроение. 1996-2000. Т.2.

# ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ АБРАЗИВНЫХ ИНСТРУМЕНТОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗКЕ

А.В. Лобунец<sup>1</sup>, В.Н. Беляев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО АлтГТУ, 659305, г. Бийск, ул. Трофимова, 27. E-mail: mrsi@bti.secna.ru,

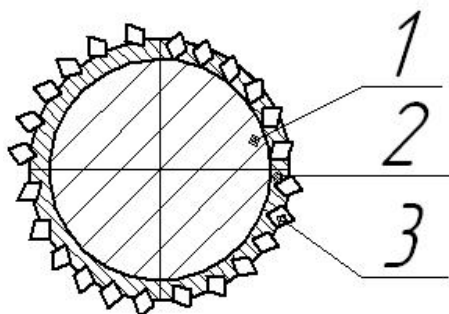
<sup>2</sup>ОАО «ФНПЦ»АЛТАЙ» 659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1. E-mail: lab.nanodiamond@rambler.ru

При изготовлении абразивного инструмента на металлической связке при горизонтальном расположении в гальванической ванне существует ряд технологических проблем. Наиболее существенными, из которых являются:

1. неравномерность закрепления абразивных зерен металлической матрицей в радиальном направлении (рисунок 1).

2. низкая равномерность и частота распределения абразивных частиц по поверхности инструмента.

Наличие этих факторов ведет к снижению точности обработки и стойкости инструмента.



**Рис 1.** Неравномерность выступания абразивных зерен из металлической матрицы при горизонтальной схеме прикрепления:

1-корпус, 2-электрохимическое покрытие, 3-абразивные зерна

Оценка распределения частиц по поверхности производилась методом растровой электронной микроскопии с подсчетом количества зерен приходящихся на единицу поверхности.

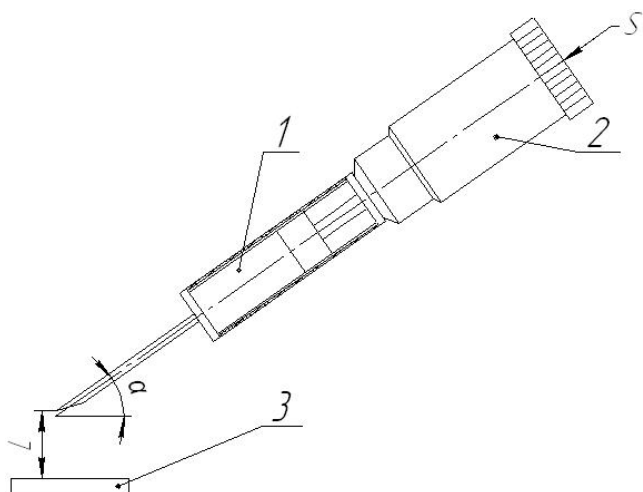
После дозировки абразивных частиц они закреплялись с помощью электролитически осажденного никеля.

Теоретически максимально возможное число зерен можно

Для исследования процессов распределения абразивных частиц по поверхности был спроектирован и изготовлен дозатор абразивных частиц (рисунок 2). При проведении экспериментов варьировались параметры:  $\alpha$  – угол наклона дозатора,  $l$  – высота дозировки и  $S$  – подача поршня дозатора.

Закрепление частиц производилось электролитическим никелем из стандартного электролита Уотса.





**Рис 2.** Дозатор абразивных частиц:  
1-полость для алмазной суспензии,  
2-винт микрометрической подачи дозатора, 3-образец

рассчитать, допустив, что поверхность покрытия разбита на квадраты с размером стороны равным размеру ячейки сита, через которые проходит алмазные зерна при классификации порошка ГОСТ 9206-80. Используя данное допущение максимальное число зерен для частиц размером 50/40 мкм равно 400 шт/мм<sup>2</sup>, при этом фактическое количество закрепленных на поверхности частиц при взмучивании в электролите составляет 146 шт/мм<sup>2</sup> [1]. В ходе исследований на отдельных участках

экспериментальных образцов количество зерен на мм<sup>2</sup> составило 382 шт. В результате исследований были получены зависимости распределения частиц от  $l$  и  $\alpha$ .

Для борьбы с неравномерностью выступания абразивных зерен при нанесении металл-алмазного покрытия на цилиндрический инструмент из металлической матрицы было спроектировано приспособление, позволяющее экранировать силовые линии тока в электролите. В результате чего покрытие осаждается только на локальный участок, где необходимо осадить покрытие в данный момент. Другие поверхности инструмента в этот момент экранируются приспособлением, и осаждения металла на них не происходит. За счет использования разработанного приспособления достигается необходимая равномерность выступания абразивных зерен.

Таким образом, установленные процессы закрепления частиц и разработанное приспособление позволили достичь высокой точности и частоты закреплённых зерен при изготовлении абразивного инструмента на металлической связке.

#### **Литература:**

1. Прудников Е.Л. Инструмент с алмазно-гальваническим покрытием. М.: Машиностроение, 1985. 93с.



# ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ЦИНКОВАНИЯ НИТРОЦЕМЕНТИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ В ЦИНКАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Мамаев В.И.

*ФГОУ ВПО «Вятский государственный университет»  
Россия, 610000, г. Киров, ул. Московская, 36, каф. ТЭП,  
тел. 8(8332) 32-14-86, E-mail: vgu\_ter@mail.ru*

При цинковании нитроцементированных закалённых сталей в обычных щелочных цинкатных электролитах нередко возникают проблемы, связанные с либо с частичным, либо с полным непокрытием поверхности деталей цинком.

Основной структурной составляющей закалённых нитроцементированных сталей являются мартенсит, представляющий собой сильнопересыщенный твёрдый раствор углерода в  $\alpha$ -железе с небольшим количеством карбонитрида. Низкий выход по току цинка на нитроцементированной поверхности, очевидно, связан с пониженным перенапряжением выделения водорода на поверхности мартенситных структур.

В настоящее время в промышленности для цинкования нитроцементированных сталей обычно применяются слабокислые аммиакатные электролиты цинкования. Выход по току цинка на мартенситных структурах в этих электролитах достаточно высок, что позволяет успешно покрывать поверхность нитроцементированных сталей. Вместе с тем, необходимо отметить, что применение слабокислых электролитов сопряжено с проблемами при очистке сточных вод и чрезвычайно высокой коррозионной агрессивностью, что делает слабокислые электролиты нежелательными в гальваническом производстве.

Заводской опыт и лабораторные исследования показывают, что успешное цинкование нитроцементированных саморезов в цинкатных электролитах вполне возможно, но при условии проведения определённого комплекса подготовительных операций, в частности:

- Качественное обезжиривание саморезов после накатки резьбы. Повышенные требования к операции обезжиривания на этой стадии связаны с недопустимостью пригара масла на поверхности детали в

нитроцементационной печи.

- В случае последующей закалки в масло необходимо также выполнить тщательное двухступенчатое обезжиривание (химическое при высокой температуре в сильно смачивающем растворе и последующее анодное электрохимическое обезжиривание).

- Травление деталей в 20÷30% растворе соляной кислоты, содержащей ингибитор травления. Травление необходимо для полного удаления термической окалины. Использование ингибитора при травлении высокоуглеродистых сталей является обязательным, так как ингибиторы существенно снижают растворение металла и, соответственно, снижается «выход» углерода на поверхность детали.

- Анодная электрохимическая обработка деталей при плотности тока от 3 до 7 А/дм<sup>2</sup> в растворе едкого натра с концентрацией, равной его концентрации в электролите цинкования. При проведении этой операции кислород, выделяющийся на поверхности деталей в процессе анодной обработки, окисляет поверхностный углерод, что благоприятно сказывается на последующем цинковании.

- После щелочной анодной обработки детали переносятся в ванну цинкования без промывки.

Отсутствие операции активации перед щелочным цинкованием осложнений с качеством сцепления покрытия с основой обычно не вызывает, так как при последующем цинковании выделяющийся на катоде атомарный водород способствует восстановлению пассивирующей оксидной плёнки.

При составлении технологических схем необходимо иметь в виду, что при наличии операции травления операция активации перед покрытием в щелочном цинкатном электролите не имеет большого смысла, так при погружении подвески или барабана без тока в щелочной электролит стальные детали неизбежно вновь пассивируются. Заводской опыт показывает, что исключение операции активации из технологического цикла практически никак не сказывается на качестве сцепления цинка со стальной основой.

## ЛЕГИРОВАНИЕ МЕДЬЮ ХИМИЧЕСКИХ НИКЕЛЬ-ФOSФОРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Моргунов А.В., Новиков В.Т., Скопинцев В.Д.

*Российский химико-технологический университет  
им. Д.И.Менделеева Москва, 125047, Миусская пл., 9;  
тел.: 8-499-978-59-90; E-mail: novas@muctr.ru*

Одним из возможных направлений совершенствования технологии химического никелирования является введение в состав покрытия третьего компонента. Однако соосаждение дополнительного компонента в больших количествах затрудняет корректирование состава раствора, делает нестабильным состав и свойства получаемого сплава. Вместе с тем известно, что легирование никель-фосфорного сплава небольшим количеством третьего элемента позволяет сохранить стабильность раствора и состава получаемых покрытий и одновременно придать им особые свойства. Так, легирование химического никель-фосфорного покрытия медью (0,2 – 1,7% масс.) позволяет увеличить скорость осаждения покрытий, повысить стабильность раствора, улучшить декоративные, коррозионные и антифрикционные свойства покрытий.

Для осаждения сплава никель-фосфор-медь использовали глицинатный раствор химического никелирования. Медь, введенная в раствор в виде сульфата, хлорида или ацетата, образовывала устойчивый глицинатный комплекс. Наиболее эффективным лигандом для никеля зарекомендовала себя малоновая кислота. При введении небольших количеств соли меди скорость осаждения возрастала на 4 – 15%, что сопровождалось усилением блеска покрытий и увеличению стабильности электролита, причем раствор оставался стабильным даже в отсутствие ионов свинца. Дальнейшее увеличение концентрации соли меди прекращало процесс осаждения. Связывание меди и никеля в устойчивые комплексы позволило проводить процесс осаждения при значениях рН, близких к нейтральной среде (рН = 6 – 6,6), что давало дополнительный прирост толщины покрытий на 5 – 20%.

Оптимизация количественного состава электролита позволила определить условия, обеспечивающие получение качественных защитно-декоративных малопористых покрытий, содержащих 0,2

– 1,7% меди и 7,5 – 9,5% фосфора. При удельной загрузке ванны 2,56 дм<sup>2</sup>/л и температуре 90°С скорость осаждения составила 25,3 мкм/час. В зависимости от назначения толщина получаемых покрытий может варьироваться от нескольких микрометров до нескольких сотен микрометров. Раствор работоспособен в широком интервале удельных загрузок ванны, что позволяет использовать его для осаждения покрытий на волокнистые и тканевые структуры, характеризующиеся высокоразвитой поверхностью, отличается высокой устойчивостью (выдерживает кратковременное кипячение без потери стабильности).

Достоинства электролита для химического осаждения сплава никель-фосфор-медь в полной мере проявляются при его длительной эксплуатации. Разработанная методика корректирования состава раствора предусматривает введение расходуемых компонентов в непрерывном или дискретном режиме, а также удаление из раствора накапливающихся продуктов окисления гипофосфита.

Ускоренные коррозионные испытания полученных покрытий в подкисленном растворе хлорида натрия, а также в буферных растворах с рН 4, 6, 8 и 10 показали, что по коррозионной стойкости легированные медью химические никель-фосфорные покрытия оптимального состава превосходят покрытия, полученные традиционным методом химического никелирования. Термообработка покрытий при температуре 600°С повышала коррозионную стойкость покрытий в 1,5 – 2 раза.

Полученные легированные медью химические покрытия также эффективно противостоят износу, не уступая по износостойкости традиционным химическим никель-фосфорным покрытиям, но при этом отмечен пониженный износ контртела.

По комплексу технологических и эксплуатационных характеристик химические никель-фосфорные покрытия, легированные медью, превосходят покрытия, полученные традиционным методом химического никелирования, и могут быть рекомендованы для их замены, причем введение третьего компонента в глицинатный раствор не требует значительных затрат и остановки производства.

# СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ И ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ НИКЕЛЬ-ФОСФОР, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ НИХ

Орлова А.А., Цупак Т.Е.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047, Миусская пл., д. 9;  
e-mail: tsupak@mail.ru

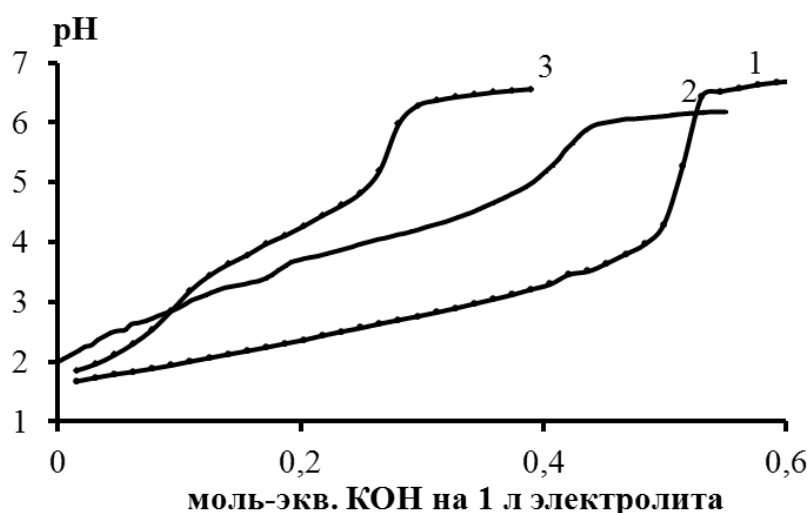
В работе изучены свойства электролитов с различными дикарбонowymi кислотами и покрытий сплавом никель-фосфор, полученных из них. Исследование влияния состава электролита и условий электролиза на процесс электроосаждения сплава никель-фосфор проводилось при  $t$  50 °С. Концентрация солей никеля – одинаковая для всех электролитов – 0,5М. Концентрация янтарной и малоновой кислот в соответствующих электролитах составляла 0,2М, а глутаровой – 0,15М. Гипофосфит натрия вводили во все электролиты в количестве 0,1М. Кроме основных компонентов в растворы с малоновой и глутаровой кислотами добавляли органические добавки (лаурилсульфат натрия и сахарин); кислотность растворов – 2,0 ед.рН. Электроосаждение сплава никель-фосфор проводили при катодной плотности тока от 2 до 10 А/дм<sup>2</sup>.

Исследуемые кислоты (малоновая, янтарная, глутаровая) являются предельными, двухосновными карбонowymi кислотами. В водном растворе диссоциируют по двум ступеням, константы диссоциации по первой и по второй ступеням равны соответственно: малоновая  $K_{11,4} \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{22,01} \cdot 10^{-4}$ ; янтарная  $K_{17,4} \cdot 10^{-5}$ ,  $K_{24,5} \cdot 10^{-6}$ ; глутаровая  $K_{14,58} \cdot 10^{-5}$ ,  $K_{23,89} \cdot 10^{-6}$ .

На основании проведенных исследований рассчитана буферная емкость всех электролитов и рНг.о. Интервал рН, которому соответствует максимальная буферная емкость электролитов с малоновой кислотой – 2,0–3,5; с янтарной – 3,0–4,5; с глутаровой – 3,5–4,5 (рис.1).

Таким образом, рабочий интервал значений рН (2,0–2,5) этих электролитов в большей степени соответствовал максимальной буферной емкости электролита с малоновой кислотой.

Сплав, осажденный из электролита с малоновой кислотой, содержит наибольшее количество фосфора (18,1 мас.%), что связано с



**Рис. 1.** Буферные кривые электролитов для осаждения сплава никель-фосфор из исследуемых электролитов: 1- малонатный; 2- сукцинатный; 3- глутаратный

высокой буферной емкостью электролита. Сплав с наименьшим содержанием фосфора был получен из электролита с глутаровой кислотой (5,4 мас.%). Покрытия сплавом никель-фосфор, полученные из электролита с янтарной кислотой содержали до 15,1 мас.% фосфора.

Выход по току сплава никель-фосфор, полученного из электролитов с янтарной и глутаровой кислотами выше выхода по току сплава, осажденного из электролита с малоновой кислотой. Повышение катодной плотности тока практически не влияет на значение выхода по току в электролитах с янтарной или глутаровой кислотами (60–75%), в то время как в присутствии малоновой кислоты выход по току сплава повышается от 7 до 39% при увеличении  $i_k$  от 2 до 7 А/дм<sup>2</sup>, далее меняется незначительно.

Установлено, что добавление в электролиты никелирования гипофосфита натрия вызывает деполяризацию катодного процесса при всех исследуемых плотностях тока во всех исследованных электролитах. В ряду электролитов: глутаратный, малонатный, сукцинатный происходило смещение потенциалов электроосаждения сплава никель-фосфор в менее электроотрицательную область потенциалов соответственно. Смещение катодных поляризационных кривых в исследованных электролитах может быть вызвано присутствием в них поверхностно активных веществ (сахарин и лаурилсульфат натрия).

Микротвердость сплава никель-фосфор изменяется в соответствии с изменением содержания фосфора в сплаве, т.е. понижается с увеличением катодной плотности тока. Таким образом, самой высокой микротвердостью обладают осадки сплава, полученные из электролита с малоновой кислотой (8,3 ГПа), наименьшей – из электролита с добавкой янтарной кислоты (3,4 ГПа).



# ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА Cr-W ИЗ ВОДНООРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА ХРОМА (III)

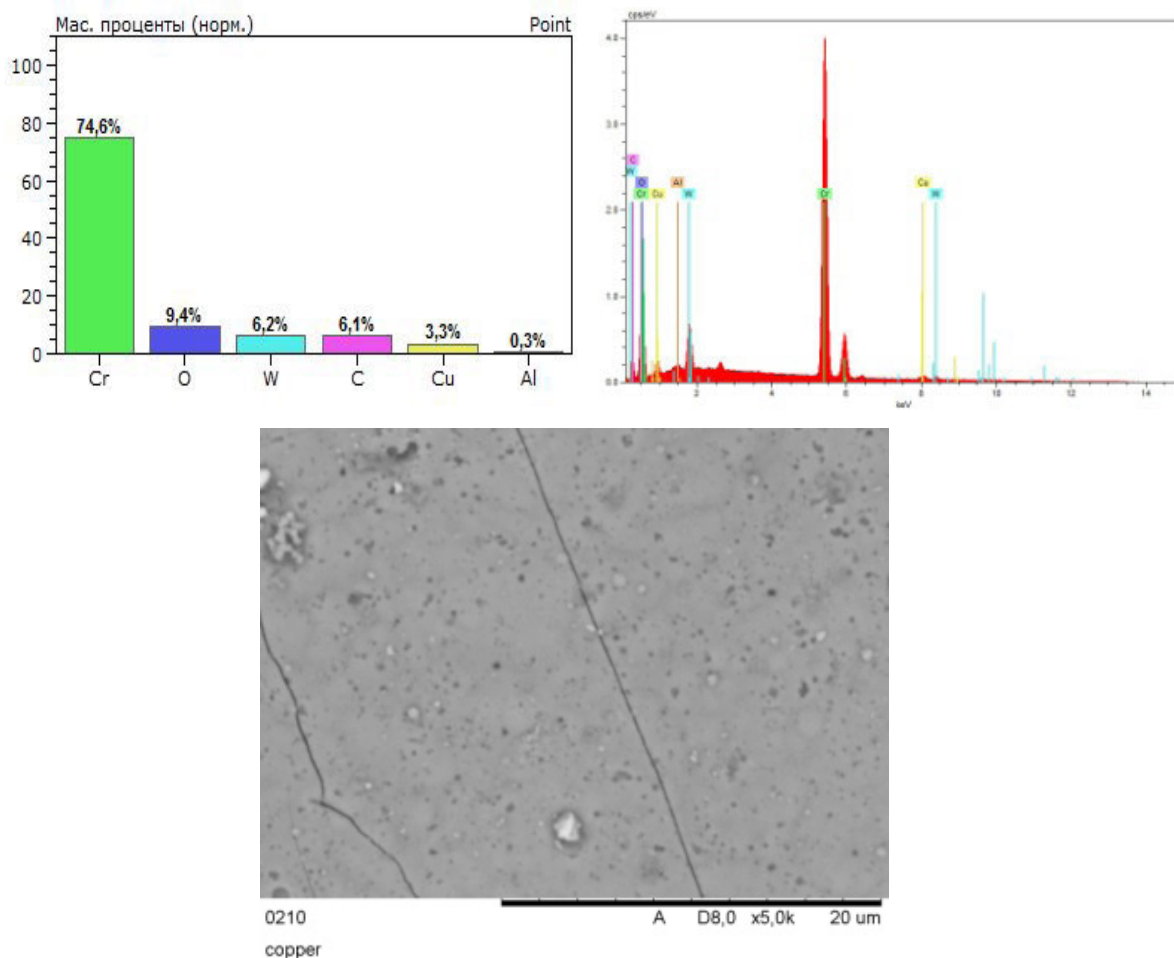
Павлов Л.Н., Кузнецов В.В., Винокуров Е.Г.

*Российский химико-технологический университет  
им. Д. И. Менделеева 125047, Москва, Миусская пл., 9; тел. 8-499-  
978-5990; e-mail: vitkuzn1@mail.ru*

Покрытия сплавом Cr-W представляют интерес как коррозионно-стойкие, устойчивые к действию соляной, азотной, серной и фтористоводородной кислот [1]. Для их нанесения предложены растворы, содержащие хромовый ангидрид [1,2]. Применяемые электролиты являются весьма токсичными, кроме того из них возможно электроосаждение сплавов, содержащих лишь до 0.5 мас. % вольфрама [2]. Для противокоррозионных приложений было бы желательно получить покрытия со значительно бóльшим содержанием W. По этим причинам представляется перспективным осуществить процесс получения гальванических покрытий Cr-W из растворов, приготовленных на основе соединений Cr(III).

В данной работе предпринята попытка электроосаждения сплава Cr-W из водно-органического электролита, содержащего диметилформамид (ДМФА). Растворы, содержащие ДМФА, были предложены для получения толстых хромовых покрытий из раствора на основе  $\text{CrCl}_3$  в [3]. Применявшийся электролит содержал (моль/л):  $\text{CrCl}_3$  - 1.0, вольфрамат натрия - 0.05; pH 1.8. Электроосаждение сплава было проведено при температурах 25 и 45°C; плотность тока составляла 12.5 и 25.0 А/дм<sup>2</sup> соответственно. При проведении электролиза на катоде были получены полублестящие хромовые покрытия толщиной до 10 мкм. Исследование покрытий, проведенное методом сканирующей электронной микроскопии (электронный микроскоп JSM-5300LV фирмы JEOL с приставкой Link (Oxford), позволяющего проводить локальный микрорентгеноспектральный анализ), показало, что они содержат в своем составе хром, вольфрам, углерод и кислород (рис. 1); распределение элементов по поверхности образца равномерное. Содержание вольфрама в катодных осадках существенно возрастает при увеличении температуры раствора: от 2 мас.% при 25°C до 5-6 % при 45°C. Полученные покрытия характеризуются микротрещиноватостью, однако количество трещин относительно не-

велико (рис. 1).



**Рис. 1.** Химический состав и морфология полученных покрытий Cr-W. Температура 45°C,  $i = 25 \text{ A/дм}^2$

### Литература

1. Гальванотехника. Справочник./ под ред. А.М. Гинберга и др. М.: Машиностроение. 1987. 317 С.
2. Шлугер М.А., Кабина А.Н. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1994. Т.3. №4. С.11-16.
3. el-Sharif M.R., Watson A., Chisholm C.U. // Trans. IMF.-1988.- V.66.-P.34-40.

# НАВОДОРОЖИВАНИЕ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ И СТАЛЬНОЙ ОСНОВЫ В ПРОЦЕССЕ ХРОМИРОВАНИЯ ИЗ СУЛЬФАТНО-ОКСАЛАТНЫХ РАСТВОРОВ Cr(III)

Паутов Д.В.<sup>1</sup>, Ляхов Б.Ф.<sup>1</sup>, Поляков Н.А.<sup>1</sup>,  
Данилов А.И.<sup>1</sup>, Ветлугин Н.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4, тел.: +7(495)9554607, e-mail: grottopna@mail.ru

<sup>2</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь 9

Высокая токсичность стандартных электролитов хромирования на основе Cr(VI), является актуальной проблемой современной гальваники. Возможной альтернативой для замены стандартных электролитов хромирования может быть сульфатно-оксалатный электролит Cr(III).

Важной характеристикой процессов хромирования является содержание водорода в хромовом покрытии и в металле основы, которая влияет на физико-механические свойства как покрытий, так и конечных изделий в целом.

Для исследования наводороживания осадков хрома и стальной основе в процессе хромирования из сульфатно-оксалатных растворов Cr(III) использовали метод вакуумной экстракции водорода при 400°C.

Наводороживание рентгеноаморфных хромовых покрытий полученных из концентрированных сульфатно-оксалатных растворов Cr(III) составляет 20-32 см<sup>3</sup>/г, что превосходит известные из литературы значения наводороживания хромовых покрытий из стандартных электролитов Cr(VI) (до 2 см<sup>3</sup>/г). С увеличением катодной плотности тока при хромировании из концентрированных сульфатно-оксалатных электролитов Cr(III) содержание водорода в хrome увеличивается.

Выявлено, что при разбавлении сульфатно-оксалатных электролитов хромирования, наводороживание полученных кристаллических осадков хрома снижается в 2-5 раз и составляет 5-14 см<sup>3</sup>/г.

Известно, что в течение относительно длительного периода времени может происходить самопроизвольное обезводороживание осадков хрома из электролитов Cr(VI). В ходе исследования зависи-

мость степени наводороживания осадков хрома, полученных из концентрированного сульфатно-оксалатного электролита Cr(III) и выдержанных при комнатной температуре в течение разного времени, установлено, что на протяжении нескольких месяцев концентрация водорода в покрытии остается неизменной, а ее колебания находились в пределах ошибки опыта.

Для изучения наводороживания стальной основы в процессе хромирования из сульфатно-оксалатных растворов Cr(III), использовали инструментальную углеродистую сталь марки У-8.

В отличие от наблюдаемого уменьшения содержания водорода в осадках хрома при разбавлении сульфатно-оксалатных растворов Cr(III) наводороживание стальной основы в процессе хромирования в этом случае, напротив, возрастает.

Так, при нанесении хрома из концентрированного сульфатно-оксалатного раствора Cr(III) наводороживания стальной основы практически не происходит. Количество водорода в стали составляет  $0,00025...0,0005 \text{ см}^3/\text{см}^2$  и близко к пределу приборных возможностей. Такое содержание водорода в стали на 1-2 порядка ниже, чем при хромировании из стандартных электролитов Cr(VI). В то же время, наводороживание стальной основы из разбавленного сульфатно-оксалатного раствора Cr(III) находится в диапазоне  $0,007...0,01 \text{ см}^3/\text{см}^2$  и сопоставимо с наводороживанием стали в процессах хромирования из электролитов Cr(VI).

Добавление в концентрированный сульфатно-оксалатный электролит Cr(III) солей Fe или Ni уменьшает содержание водорода в покрытии, но увеличивает наводороживание стальной основы. При электроосаждении сплава Cr-Ni наводороживание осадка и стальной основы составляет 23-27  $\text{см}^3/\text{г}$  и  $0,0024-0,0054 \text{ см}^3/\text{см}^2$ , соответственно. Содержание водорода в осадке Cr-Fe составляет 19-25  $\text{см}^3/\text{г}$ , а в стальной основе при его нанесении  $0,018-0,01 \text{ см}^3/\text{см}^2$ . С увеличением концентраций Fe и Ni в сплавах, наводороживание осадков и стальной основы снижалось.

Таким образом, прослеживается зависимость содержания водорода в покрытиях и стальной основе от структуры осадков хрома из сульфатно-оксалатных растворов Cr(III).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-31767 мол\_а) и программы ОХНМ РАН №8.*

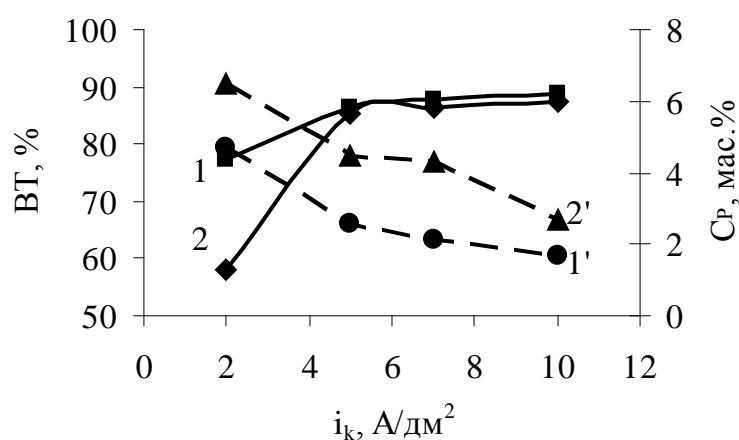
# КАТОДНЫЙ ПРОЦЕСС ВЫДЕЛЕНИЯ СПЛАВА НИКЕЛЬ-ФОСФОР

Петрушова О.Ю., Цупак Т.Е.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047, Миусская пл., д. 9;  
e-mail: tsupak@mail.ru

Изучено влияние органических добавок сахарина и лаурилсульфата натрия (ЛС) на выход по току и состав сплава никель-фосфор. Осаждение проводили из сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов (50°C, pH 2,3) при плотностях тока 2-10 А/дм<sup>2</sup>.

Все покрытия светло-серые, с питтингом при плотностях тока выше 2 А/дм<sup>2</sup>. Выход по току сплава из электролита без органических добавок находился в интервале 58-86%, с добавками 77-89%, при этом внешний вид покрытий улучшается, питтинг отсутствовал. Показано, что в присутствии ЛС и сахарина содержание фосфора в покрытии снижается (рис.1).

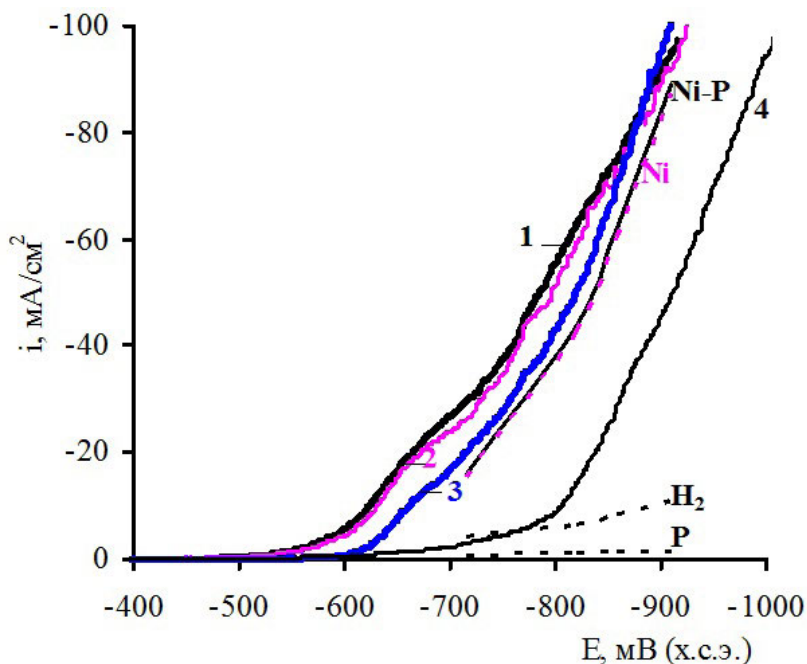


**Рис. 1.** Зависимости выхода по току (кр. 1, 2) и состава сплава (кр. 1', 2') от катодной плотности тока в электролитах с добавками сахарина и лаурилсульфата (кр. 1, 1') и без добавок (кр. 2, 2')

Поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме со скоростью наложения потенциала 2 мВ/с в электролитах с одинаковыми значениями концентраций основных компонентов в присутствии и отсутствии органических добавок.

Из рис. 2 видно, что введение в сульфатно-глицинатно-хлоридный электролит никелирования (кр. 4) гипофосфита натрия приводит к смещению суммарной поляризационной кривой в область менее от-

рицательных значений потенциала (кр. 3) в результате снижения эффективной энергии активации при сплавообразовании.



**Рис. 2.** Катодные суммарные поляризационные кривые выделения сплава Ni-P и H<sub>2</sub> из электролитов: без добавок – кр. 1, с добавкой 0,1 г/л ЛС – кр. 2, с добавками 0,1 г/л ЛС и 2 г/л сахарина – кр. 3; Ni и H<sub>2</sub> с добавками 0,1 г/л ЛС и 2 г/л сахарина – кр. 4 и парциальные поляризационные кривые выделения Ni-P, Ni, P и H<sub>2</sub> из электролита осаждения сплава Ni-P с добавками 0,1 г/л ЛС и 2 г/л сахарина

Введение ЛС в электролит для осаждения сплава никель-фосфор приводит к незначительному смещению поляризационной кривой в область более отрицательных значений потенциала (кр. 2). Совместное присутствие в электролите для осаждения сплава ЛС и сахарина (кр. 3) несколько смещает суммарную катодную поляризационную кривую в область более отрицательных значений потенциала и увеличивает поляризуемость катодного процесса. Данный эффект является положительным с точки зрения рассеивающей способности, так как приводит к увеличению показателя рассеивающей способности по току.

Парциальные поляризационные кривые выделения сплава Ni-P располагаются близко к суммарным кривым выделения сплава и водорода (кр. 3). Парциальные поляризационные кривые выделения никеля в сплав практически совпадают с парциальными поляризационными кривыми сплава. Поскольку сплав содержит от 1,7 до 4,7 мас.% P парциальные кривые выделения фосфора на данных рисунках практически совпадают с осью абсцисс.



# ТЕХНИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ REACH

Полякова Л.В., Архипова Т.А.

*Российский химико-технологический университет  
им. Д.И. Менделеева 125047, Москва, Миусская пл.д.9, тел. (8)499-  
94-25, e-mail:polyakova@muctr.ru*

**REACH** – это регламент по химическим веществам за № 1906/2006, обязательный для всех стран-членов Европейского союза, вступивший в силу с 1 июня 2007 года. Действие регламента REACH в первую очередь распространяется на европейских производителей химических веществ, а также импортеров, осуществляющих ввоз веществ на территорию ЕС. Аббревиатура REACH означает регистрацию (Registration), оценку (Evaluation), и авторизацию (Authorization) химикатов (of Chemicals).

Цель регламента REACH – обеспечение высокого уровня здравоохранения и охраны окружающей среды на всей территории Европейского Союза и одновременно повысить конкурентоспособность химической промышленности ЕС за счет высоких требований безопасности и стимулирования разработки продукции. Регламент устанавливает принципиально новую систему контроля за оборотом химических веществ на территории ЕС путем ужесточения природоохранных требований к производству химической продукции внутри ЕС, ее размещению и использованию на Европейском рынке, импорту из третьих стран.

Пути реализации поставленных целей являются:

- регистрация веществ в центральной базе данных;
- оценка отдельных веществ;
- авторизация наиболее вредных веществ;
- запреты и ограничения на производство и использование химикатов в качестве т.н. «сети безопасности».

Все химические вещества, произведенные и импортируемые в Европу, должны быть предварительно зарегистрированы в Европейском Химическом Агентстве (ECHA), расположенном в г. Хельсинки. Конечный продукт под действие REACH не подпадает, однако все входящие в него химические вещества должны быть зарегистрированы. Кроме того, если в процессе эксплуатации изделие может выделить какие-либо вещества, то они тоже регистрируются. Таким образом,

под действие REACH подпадает продукция химической (органические и неорганические вещества, лаки и краски, полимеры), нефтехимической, текстильной, электронной, целлюлозно-бумажной и автомобильной промышленности, черной и цветной металлургии и т.д.

REACH предусматривает регистрацию опасных веществ, производящихся в количестве, превышающих 1т/год, и информирование о рисках опасности в виде обязательного документа – **паспорта безопасности**.

По мнению ведущих экспертов в области регламента, REACH можно назвать глобальным регламентом. Его главное отличие от международных договоров в том, что последние связывают обязательствами государства, а REACH связывает обязательствами непосредственно компании. Однако не стоит воспринимать REACH как попытку контроля компаний. Это не контроль компаний, а рекомендации для них. В 2011 году разработан перечень химических веществ, подлежащих легализации.

По условиям Регламента REACH каждое государство-участник Евросоюза должно адаптировать свое внутреннее законодательство, для того, чтобы меры были эффективные, соразмерные и сдерживающие, в том числе и таможенное законодательство.

Следует отметить, что старая Европа по адаптации REACH в жизнь действует более оперативно и эффективно, чем Восточная Европа. Часть стран Восточной Европы является своеобразной «форточкой», которая помогает российским производителям, не выполнившим требование предварительной регистрации, продолжить экспорт. Но и эти страны, согласно директиве Еврокомиссии, обязаны разработать и внедрить меры принудительного режима исполнения требований Регламента REACH.

В России при комитете РСПП по техническому регулированию, стандартизации и оценке соответствия создан **Клуб REACH**. Его целью является изучение практического применения Европейского технического регламента REACH; его возможности влияния на экспортный потенциал российской промышленности; определения политики поддержки российских товаропроизводителей, поставляющих свою продукцию в страны ЕС, и подпадающих под действие регламента REACH.

## **ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРИБОРА КОРИАН-3**

Солодкова Л.Н.

*ИФХЭ РАН. 119991, Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4. Тел.  
(495)955-46-87; E-mail:LNS42@bk.ru*

Для улучшения структуры и функциональных свойств электролитических осадков в электролиты обычно вводят разнообразные органические вещества. Концентрация таких веществ не велика и в процессе электроосаждения металла она постоянно меняется за счет окисления и восстановления на электродах, адсорбции и включения в электролитический осадок. Эти изменения в составе электролита сказываются на структуре и свойствах металлических покрытий, а, следовательно, требуют количественного контроля. Главным недостатком известных методов контроля (оптической спектроскопии, хроноамперометрии, импедансного, хроматографического и др.) является отсутствие универсальности при определении органических веществ различной природы. Кроме того, используя эти методы, без дополнительных исследований невозможно выделить долю активной составляющей органической добавки от ее продуктов разложения и от примесей, которые не влияют (или наоборот, оказывают отрицательное действие) на структуру и свойства металлических осадков. Для контроля содержания органических добавок в электролитах в производственных условиях в настоящее время, в основном, предлагается качественный метод анализа – ячейка Жулла.

В ИФХЭ РАН был разработан количественный экспресс-метод и анализатор КОРИАН-3 органических добавок в электролитах для нанесения гальванических покрытий, который позволяет поддерживать концентрацию органики в пределах оптимального уровня. КОРИАН-3 работает с компьютером и позволяет полностью автоматизировать анализ. Анализ длится не более 5-10 минут. Результаты анализа выдаются на экране монитора в цифровом выражении и графически.

Основным условием для осуществления данного анализа является влияние органического вещества на скорость осаждения металла (ингибирование или ускорение), что делает метод универсальным, т.е. не зависящим от природы органического вещества. Прибор работает по специально разработанным программам для экспресс

- анализа конкретных типов электролитов и позволяет определять концентрации одно- и многокомпонентных органических добавок.

Метод обладает высокой чувствительностью и точностью определения концентрации органической добавки, ошибка не превышает 5%. Кроме того, метод обладает высокой информативностью и позволяет:

- осуществлять входной контроль поступающих на производство различных партий добавок; оценивать их стабильность и расход в процессе электролиза; оценить эффективность действия добавки; определять количество и периодичность дозирования добавок; производить оценку уровня органических загрязнений в электролите и его своевременную очистку; сравнивать добавки между собой по эффективности их действия.

Возможности прибора будут продемонстрированы в докладе на конкретных примерах. Кроме определения органических добавок, КОРИАН-3 имеет программу для определения сульфатов в стандартных хромовокислых электролитах хромирования. Ошибка анализа не превышает 5%, продолжительность определения не более 10 минут.

# **КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ХРОМИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ**

Солодов А.С., Солодов М.С., Соболева Е.С., Кошель С.Г.

*Ярославский государственный технический университет, 150053 г. Ярославль, Московский проспект, д. 88, тел./факс 8-4852-44-08-10, rota2@yandex.ru*

В настоящее время актуальна проблема антикоррозионной защиты металлических конструкций, находящихся длительное время в эксплуатации, а так же разработка более эффективных защитно-декоративных покрытий. Кроме того известно, что гальваническое хромовое покрытие имеет широкое распространение, т.к. отличается высокой износостойкостью, твердостью, прочностью, химической и термической устойчивостью. Осажденный на поверхность блестящих медных и никелевых покрытий хром, несмотря на малую толщину слоя, значительно повышает их коррозионную стойкость и придает поверхности изделий красивый внешний вид.

В последнее время актуальным направлением исследований в гальванотехнике является разработка трехвалентных электролитов хромирования. Основное направление использования таких электролитов – получение защитно-декоративных покрытий. Нами был разработан электролит хромирования на основе ионной жидкости. В связи с чем, представляло интерес определить коррозионную стойкость полученных хромовых покрытий.

Электроосаждение хрома осуществляли на образцы из стали марки Ст3 площадью 1 см<sup>2</sup> с использованием платиновых анодов из ионной жидкости состава 2ChCl:1CrCl<sub>3</sub> (10% масс. Н<sub>2</sub>О). Предварительная обработка образцов заключалась в механическом полировании, химическом обезжиривании и травлении в 4 М НСl. Процесс осаждения проводили при температуре от 40 до 60°С и при плотности тока 4-12 А/дм<sup>2</sup>. Толщина покрытий составляла 10 мкм.

Для улучшения коррозионной стойкости хромовых покрытий проводили дополнительную обработку, которая заключалась в анодной поляризации в растворе 0,1 М КНО<sub>3</sub> в течение 2 минут при потенциале 2 В. При этом происходит удаление из поверхностного слоя хлорид-ионов и пассивирование хромового покрытия.

Поляризационное исследование антикоррозионных свойств по-

лученных хромовых покрытий проводили в трехэлектродной ячейке на потенциостате IPC-Pro в 3% растворе NaCl. Были определены значения потенциалов и токов коррозии хромовых покрытий, полученных при разной температуре, а также после дополнительной обработки. Было установлено, что наилучшей коррозионной стойкостью обладают покрытия, полученные при температуре 50 °С. Установлено, что дополнительная обработка благоприятно влияет на коррозионную стойкость хромовых покрытий, полученных из ионной жидкости, при этом ток коррозии уменьшается примерно в 2 раза по сравнению с необработанным хромовым покрытием.

Таблица 1. Результаты поляризационных исследований

	$E_{кор}$ , мВ	$i_{кор}$ , мкА/см <sup>2</sup>
Сталь Ст3	-500	8,1
Хром, T=40°C, i=4 А/дм <sup>2</sup>	-447	7,2
Хром, T=50°C, i=6 А/дм <sup>2</sup>	-375	3,5
Хром, T=60°C, i=8 А/дм <sup>2</sup>	-468	6,3
Хром, 50°C, i= 6 А/дм <sup>2</sup> , обработка в KNO <sub>3</sub>	-407	1,8

Также было проведено анодное растворение хромовых покрытий и стали марки Ст3 в 3% растворе NaCl при скорости развертки потенциала 10 мВ/с. Было установлено, что дополнительная обработка повышает поляризацию процесса растворения хромового покрытия, затрудняя тем самым коррозионный процесс.

Кроме того было установлено влияние плотности тока в процессе электроосаждения хрома на его коррозионную стойкость. При высоких плотностях тока образуются пористые покрытия, обладающие плохими антикоррозионными свойствами. При этом при температуре 50-60 °С и при плотностях тока 5-8 А/дм<sup>2</sup> удается получать блестящие хромовые покрытия. Покрытия, полученные при T=50 °С и i=6 А/дм<sup>2</sup>, в результате исследований показали самую лучшую коррозионную стойкость. Таким образом, данные условия электролиза можно считать оптимальными для получения тонких защитно-декоративных хромовых покрытий.

В результате проведенных исследований было установлено, что хромовые покрытия, полученные электроосаждением из ионной жидкости, после дополнительной обработке обладают хорошей коррозионной стойкостью ( $i_{кор} = 1,8$  мкА/см<sup>2</sup>). Полученные данные позволяют рекомендовать процесс хромирования из ионной жидкости в качестве процесса получения защитно-декоративных покрытий.



## **СОВРЕМЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ АНОДИРОВАНИЯ**

Суслов А.

*ООО SurTec; 115432, Москва, пр-т Андропова, д.18, корп.6, оф.5-06;  
Tel/Fax: +7 495 632 02 13; Mobile phone: +7 (964) 576-20-32  
E-mail: andrey.suslov@surtec.com*

Методы предварительной обработки перед анодированием

- механические методы;
- химические (полирование, матовое травление).

Современная технология осветления алюминия перед анодированием (без азотной кислоты)

Методы обработки после анодирования

- окрашивание (адсорбционное, электрохимическое);
- уплотнение (холодное, горячее).

## СРЕДСТВА МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТОЛЩИНОМЕРОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Сясько В.А., Ивкин А.Е., Смирнов К.Н.

ЗАО «КОНСТАНТА», 198097, г. Санкт-Петербург, ул. Маршала Говорова, д. 29, лит. О, тел. (812) 372-29-04, e-mail: office@constanta.ru;  
ФГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», 125047, г. Москва, Миусская пл., 9, тел. (499) 978-5990, e-mail: nekuru-ru@yandex.ru

На отечественном рынке представлена большая номенклатура отечественных и зарубежных электромагнитных толщиномеров металлических покрытий [1], с заявляемым пределом допускаемой основной абсолютной погрешности измерения  $\Delta h \leq \pm(0,01h+1)$  мкм в области малых толщин.

В соответствии с Р50.2.006-2001 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений толщины покрытий в диапазоне 1-20000 мкм, разработанной ФГУП «ВНИИМС» [2], поверка толщиномеров осуществляется методом прямых измерений рабочих эталонов 2-го разряда. В качестве рабочих эталонов 2-го разряда применяют меры толщины покрытий в диапазоне от 2 до 1000 мкм, с пределом допускаемой абсолютной погрешности  $\delta$  не более  $(0,025T_{п}+0,1)$  мкм.

Недостатком существующей схемы является то, что в ней не нормируются электрофизические параметры покрытия и основания мер толщины, которые, однако, могут оказывать существенное влияние на результаты измерений электромагнитных толщиномеров покрытий.

Вопросы влияния технологического процесса нанесения покрытия на его электрофизические параметры (электропроводность, магнитная проницаемость) на данный момент изучены недостаточно.

Разработанная методика калибровки вихретоковых преобразователей для измерения толщины гальванических покрытий позволяет оценить электропроводность покрытия, нанесенного по неизвестному технологическому процессу и внести соответствующие поправки в результат измерения, что исключает появления дополнительной погрешности измерения.

### **Литература:**

1. Бабаджанов Л. С., Бабаджанова М. Л. Метрологическое обеспечение измерений толщины покрытий. М.: Изд-во стандартов, 2004.
2. Р 50.2.006–2001. Государственная поверочная схема для средств измерения толщины покрытий в диапазоне от 1 до 20000 мкм. Рекомендации по метрологии.

## ЦИНКСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ – НЕКОТОРЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ТЕНДЕНЦИИ

Б.М. Тилберг<sup>1</sup>, А.В. Скляренко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Фирма «Колумбия Кемикал», США

(*Brett M. Tilberg, Columbia Chemical Corp.*)

<sup>2</sup>ООО «СОНИС» РФ, 142190, Москва, Троицк, ул. Лесная, 4Б-304;

Тел.: (495) 545-76-24, 517-46-51. Факс: (499) 272-24-08

*e-mail: info@sonis-co.ru*

Главными движущими силами развития современных технологий нанесения на металлы защитных покрытий на цинковой основе, таких как гальваническое цинкование, электролитическое осаждение цинковых сплавов и ламельное цинкование, являются:

- 1) изменения экологических стандартов;
- 2) повышение требований к эксплуатационным свойствам покрытий со стороны автопрома, стройиндустрии и отраслей промышленности, производящих бытовую технику и другие товары длительного пользования.

### **Свинец, кадмий, следующий – кобальт?**

**А.** В настоящее время во многих странах законодательным образом запрещено либо резко ограничено использование ряда токсичных веществ и металлов, долгие годы широко применявшихся в гальванотехнике. В первую очередь это касается таких тяжелых металлов как свинец и кадмий. Предполагается, что следующим металлом, использование которого будет строго регулироваться, является кобальт.

Но кобальт, как известно, входит в состав композиций для хромирования – пассивирования в растворах на основе трехвалентного хрома. В связи с этим возникает необходимость в разработке новых рецептур композиций для пассивирования цинковых покрытий, в составе которых не будет не только шестивалентного хрома, но и кобальта.

### **Цинксодержащие покрытия в промышленности**

**Б.** Повышение требований к эксплуатационным свойствам цинксодержащих покрытий со стороны промышленности привело к широ-

кому внедрению в производственную практику таких технологий как ламельное цинкование и электролитическое осаждение сплава цинк-никель. Обе технологии обеспечивают получение покрытий, которые характеризуются высокими показателями коррозионной стойкости, абразивостойкости и термостойкости.

Очевидным преимуществом ламельного цинкования является то, что оно не приводит к возникновению водородной хрупкости покрываемых сталей. Однако, как показывает опыт, зачастую при механическом повреждении цинкламельные покрытия подобно лакокрасочным не в состоянии обеспечить электрохимическую защиту в дополнение к барьерной.

Этого недостатка лишены покрытия из сплава цинк-никель. Кроме того, если тщательным образом контролировать условия их осаждения, то и наводороживание при осаждении сплава можно свести к допустимому минимуму.

Вышесказанное объясняет появление устойчивой тенденции перехода на использование покрытий из сплава цинк-никель на тех деталях, на которые ранее предпочтительно наносились (окунанием с центрифугированием) цинкламельные покрытия.

**В.** В последние годы наблюдается заметное увеличение спроса на пропитки, модифицирующие механические свойства поверхности деталей с цинковыми покрытиями. Речь идет о составах, при обработке в которых на поверхности крепежной детали формируется дополнительная пленка (топ-коут), играющая роль смазки и уменьшающая коэффициент трения и, следовательно, крутящий момент, необходимый для затяжки оцинкованного крепежа. Ранее такие составы применялись лишь для обработки отдельных типов крепежных изделий, которые использовались на линиях, где сборка осуществлялась роботами, и усилие затяжки строго контролировалось. Однако теперь их применение значительно расширилось, и в такого рода пропиточных составах стали обрабатывать не только самые разные крепежные детали, но и изделия другого назначения.

# **ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ НЕРАСТВОРИМОГО АНОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА СВИНЦА И ТИТАНА В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ АЗОТНОКИСЛОГО РАСТВОРА ТРАВЛЕНИЯ ОТ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОМЕМБРАНЫМ МЕТОДОМ**

Тураев Д.Ю.

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь 9, тел: 8-905-519-74-77, e-mail: membr\_electr@mail.ru,  
membraneelectrolysis@yandex.ru,  
<http://membraneelectrolysis.narod.ru>*

В гальваническом производстве часто используются крепкие растворы азотной кислоты, например, в процессах травления меди и ее сплавов, осветления алюминия и его сплавов, снятия бракованных металлических покрытий, содержащих медный слой, с изделий из алюминиевых сплавов. Концентрация азотной кислоты в используемых производственных растворах часто бывает в пределах 300-400 г/л. По мере эксплуатации раствора его рабочие свойства ухудшаются, что связано как с падением концентрации свободной кислоты, так и с накоплением в растворе катионов тяжелых металлов.

Плохо работающий раствор часто сливается в общецеховой сток. Последующий реагентный метод обезвреживания отработанного раствора требует предварительной нейтрализации остатка азотной кислоты, что сопровождается большим расходом щелочных химикатов (щелочи, соды или извести) для осаждения катионов тяжелых металлов в виде гидроксидов, гидроксокарбонатов или карбонатов.

Часто плохо работающий раствор корректируют концентрированной азотной кислотой; в этом случае раствор можно использовать дальше, однако, в нем повышается концентрация катионов тяжелых металлов, что приводит к увеличению их выноса в промывную воду. Для снижения поступления катионов тяжелых металлов в промывную воду необходимо одновременно с корректировкой раствора травления по азотной кислоте осуществить процесс удаления катионов тяжелых металлов. Использование электролиза невозможно, поскольку на катоде, который должен быть изготовлен в этом случае из

электрохимически стойкого электропроводного материала, будет в первую очередь, преимущественно происходить процесс восстановления азотной кислоты. Для предотвращения этого процесса необходимо отделить катод от раствора с помощью ионообменной мембраны, т.е. использовать метод мембранного электролиза. Для осуществления этого процесса необходимо отметить, что раствор травления химически агрессивный, поэтому необходим электрохимически стойкий нерастворимый анодный материал. Необходимо также использовать химически стойкую катионообменную мембрану.

Для проведения процесса удаления катионов тяжелых металлов из производственного раствора травления меди объемом 125л, содержащего 270 г/л азотной кислоты, методом мембранного электролиза, в качестве нерастворимого анода был взят нерастворимый анод на основе титана и диоксида свинца с рабочей площадью  $S=1 \text{ дм}^2$ , в качестве катионообменной мембраны была взята перфторированная сульфокатионитовая мембрана марки МФ4СК,  $S=1,6 \text{ дм}^2$ . Катодное пространство было заполнено 10% раствором серной кислоты объемом 3,2 л, и имело внутри медный катод,  $S=3 \text{ дм}^2$ .

В процессе электролиза при напряжении на установке равном  $U=5-7 \text{ В}$ , анодная плотность тока была равна 10-15 А/дм<sup>2</sup>. В результате трехмесячных производственных испытаний нерастворимый анод на основе титана и диоксида свинца не получил каких-либо повреждений, электрические параметры установки поддерживались в заданных пределах без каких-либо дополнительных условий и ограничений, что подтверждает целостность нерастворимого анода и его работоспособность. За время испытаний нерастворимого анода на основе титана и диоксида свинца в растворе травления меди в азотной кислоте с помощью метода мембранного электролиза удалось извлечь из обрабатываемого раствора 83 г меди в виде рыхлого металлического осадка за счет восстановления на катоде мигрировавших в катодное пространство катионов меди. В процессе электролиза концентрация катионов меди в обрабатываемом растворе не превышала 12-15 г/л, что эквивалентно использованию раствора травления с небольшим временем эксплуатации, и, соответственно, низкой скорости поступления катионов меди в промывную воду предприятия.

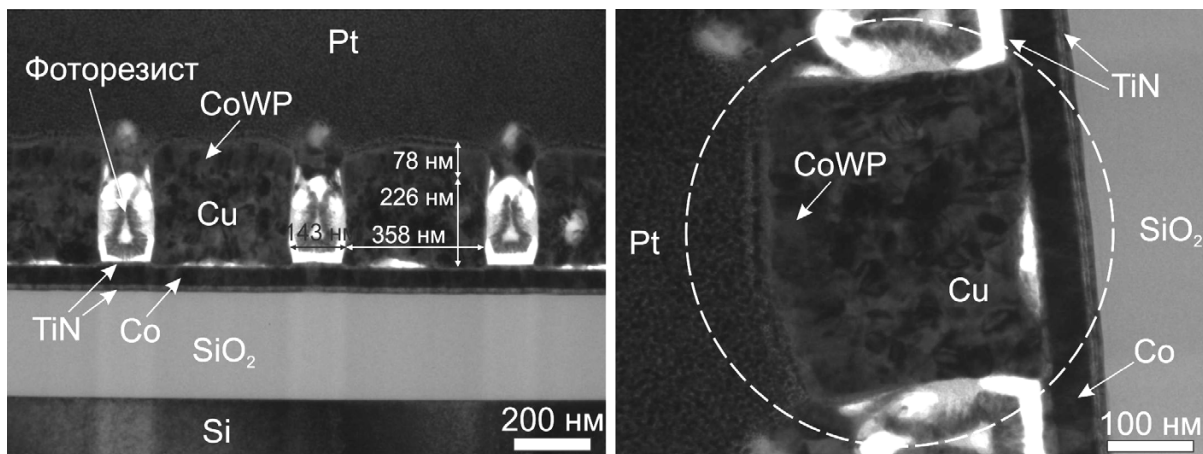


# ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕДИ, ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ НА СЛОЖНОПРОФИЛИРОВАННЫЕ МИКРОЭЛЕКТРОННЫЕ КОМПОНЕНТЫ

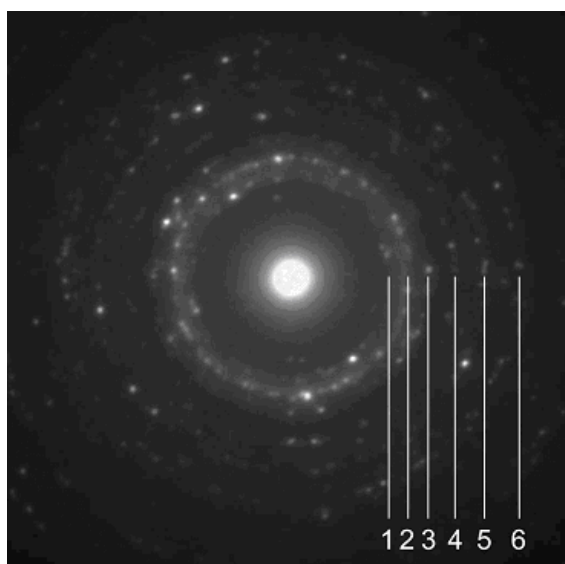
Тураев Д.Ю.<sup>1</sup>, Гвоздев В.А.<sup>2</sup>, Валеев А.С.<sup>3</sup>, Кругликов С.С.<sup>4</sup>,  
Волков Р.Л.<sup>5</sup>.

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь 9,  
тел: 8-905-519-74-77<sup>1</sup>, 8-916-616-96-99<sup>4</sup>;  
ОАО “НИИМЭ”, 124460, Москва, Зеленоград, 1-й западный проезд,  
д. 12, стр. 1, тел.: 229-70-35, факс: 229-70-35<sup>2,3</sup>;  
М.н.с. Центра коллективного пользования «Диагностика и моди-  
фикация микроструктур и нанообъектов, ЦКП “ДММН”<sup>5</sup>*

Микроэлектронные устройства содержат в себе медные проводники шириной и толщиной в десятые доли микрона. В этом случае удельное электрическое сопротивление медных проводников начинает зависеть от различных неоднородностей: локального химического состава, дефектов кристаллической решетки, ориентацией кристаллов, расположения и концентрации межкристаллических границ и т.д. Для нужд микроэлектроники необходимы медные микропроводники, состоящие из крупных кристаллов столбчатой структуры, расположенных перпендикулярно подложке, содержащие минимум посторонних примесей и кристаллических дефектов, которые можно получить электрохимическим методом из электролита состава: 0,2М  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  + 0,4М ЭДТУ +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  20 мл/л + лаурилсульфат аммония 1,0 г/л + раствор  $\text{NH}_3$  до pH=10 при  $t=18-23^\circ\text{C}$  и  $i_k=0,4-0,8 \text{ A/дм}^2$  [1]. Полученные медные проводники покрыли сверху тонким слоем сплава Co-W-P, которые препятствует диффузии атомов меди в контактирующие с медными проводниками материалы. Далее образцы были исследованы под электронным микроскопом. Для этого электронно-микроскопические образцы, приготовленные в системе с фокусированным ионным пучком (ФИП) FEI FIB 200, имели толщину около 100 нм. В процессе электронно-микроскопических исследований на микроскопе Philips CM 30 при ускоряющем напряжении 200 кВ были получены изображения приготовленных образцов в светлом (рис. 1) и темном (рис. 2) поле, а также картины микродифракции, рис. 3.



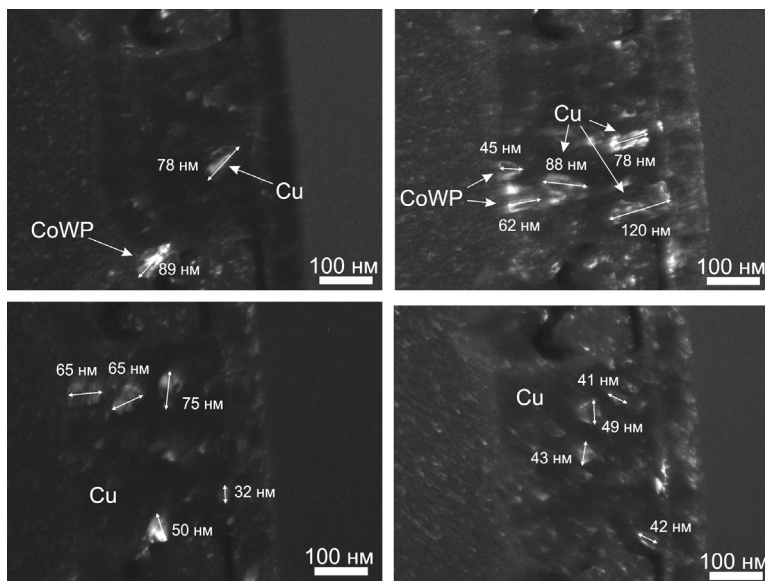
**Рис. 1.** Светлопольные электронно-микроскопические изображения сечений медной металлизации. Штриховыми контурами показана область, выделявшаяся селективной диафрагмой при получении дифракционной картины на рис. 2



**Рис. 2.** Микродифракционная картина исследованного образца. 1-6 – обозначения дифракционных колец, соответствующих межплоскостным расстояниям: 1 – 2,443 Å (CoWP), 2. – 2,097 Å ([111] Cu, Co), 3. – 1,808 Å ([200] Cu, Co), 4. – 1,515 Å (CoWP), 5. – 1,286 Å ([220] Cu, Co), 6. – 1,102 Å ([311] Cu, Co)

Для ограничения анализируемых областей использовалась селективная диафрагма минимальных размеров. В дифракционную картину образца, рис. 2, внесли вклад области, содержащие Pt, CoWP, Cu, Co и фоторезист. Картины микродифракции имеют кольцевой вид с ярко выраженными точечными рефлексами. Сплошные кольца свидетельствует о наличии в исследуемых областях поликристаллического материала, размеры структурных элементов которого значительно меньше исследуемой области, а расположенные по окружностям яркие точечные рефлексы – о кристаллитах, находящихся отражающем положении. Изучение полученных дифракционных картин свидетельствует о том, что исследуемый материал является поликристаллом без какой-либо выделенной ориентации кристаллитов.

Большинство дифракционных колец (рис. 2, кольца 2, 3, 5, 6) соответствовали межплоскостным расстояниям в кристаллах Co и Cu. По-видимому, возможно, остальные дифракционные кольца порождены соединением CoWP (рис. 2, кольца 1 и 4). Различные части дифракционных колец (преимуще-



**Рис. 3.** Темнопольные изображения, выявляющие отдельные кристаллиты (размеры даны приблизительно)

ственно наиболее яркие группы рефлексов) пропускались через объективную диафрагму для получения изображений в темном поле. На рис. 3 приведены такие изображения - светлые области соответствуют отдельным кристаллитам. Из их изучения следует, что кристаллиты вытянуты в направлении, перпендикулярном поверхности подложки. Кристаллиты с одинаковой ориентацией преимущественно располагаются друг над другом и образуют столбцы.

Медная металлическая разводка в исследованном образце (рис. 1-3) является поликристаллической с размером зерен около 50-100 нм. Кристаллиты вытянуты в направлении, перпендикулярном поверхности подложки. Кристаллиты, обладающие одинаковой ориентацией, преимущественно располагаются друг над другом в том же направлении. Проведенные исследования подтвердили получение медных микропроводников, удовлетворяющих требованиям микроэлектроники.

Медная металлическая разводка в исследованном образце (рис. 1-3) является поликристаллической с размером зерен около 50-100 нм. Кристаллиты вытянуты в направлении, перпендикулярном поверхности подложки. Кристаллиты, обладающие одинаковой ориентацией, преимущественно располагаются друг над другом в том же направлении. Проведенные исследования подтвердили получение медных микропроводников, удовлетворяющих требованиям микроэлектроники.

#### **Литература:**

1. Электролит и способ осаждения меди на тонкий проводящий подслой на поверхности кремниевых пластин. Кругликов С.С., Валеев А.С., Тураев Д.Ю., Гвоздев В.А., заявка RU №2012156094. Заявлено 25.12.2012.

*Авторы выражают благодарность работникам ОАО "НИИ-МЭ", ОАО "Микрон" и ФТИАН, предоставившим исходные образцы и фотографии под электронным микроскопом.*

*Авторы выражают благодарность работникам Центра коллективного пользования «Диагностика и модификация микроструктур и нанообъектов» (ЦКП ДММН) за электронно-микроскопические исследования кристаллической структуры медной металлизации и расшифровку полученных результатов.*

## **ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ И ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ПРОФИЛЬ СЛОЯ ЭЛЕКТРООСАЖДАЕМОЙ МЕДИ В МИКРОЭЛЕКТРОННЫХ СТРУКТУРАХ**

Тураев Д.Ю.<sup>1</sup>, Гвоздев В.А.<sup>2</sup>, Валеев А.С.<sup>3</sup>, Кругликов С.С.<sup>4</sup>

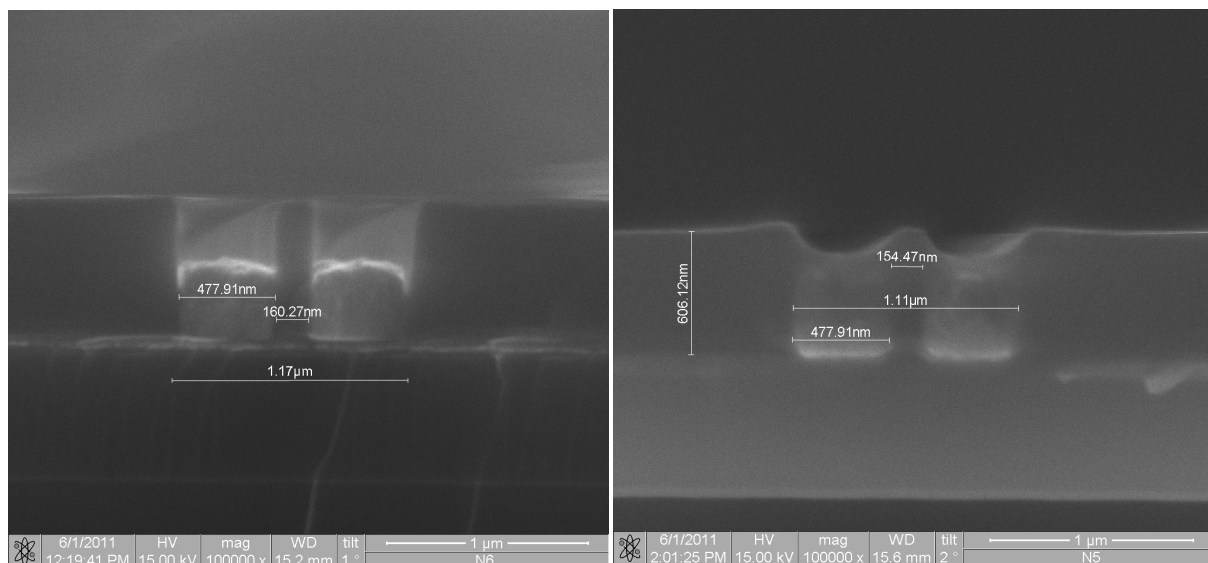
*РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь 9,  
тел: 8-905-519-74-77<sup>1</sup>, 8-916-616-96-99<sup>4</sup>;*

*ОАО “НИИМЭ”, 124460, Москва, Зеленоград, 1-й западный проезд,  
д. 12, стр. 1, тел.: 229-70-35, факс: 229-70-35<sup>2,3</sup>*

В микросхемах для создания электрического контакта между электрическими элементами необходимо использовать медные проводники поперечного сечения, желательно приближающегося к квадрату, шириной и толщиной в десятые доли микрона. Данные проводники можно получить электрохимическим осаждением меди в подготовленные профили - микроканавки. Процесс электроосаждения меди можно начинать одновременно со всех сторон – дна и стенок или только со дна. В первом случае возникает вероятность получения медных проводников, имеющих пустоты (полости) в центре, особенно в случае, когда высота (толщина) проводника превышает его ширину. Полости внутри медного проводника нежелательны, поскольку они уменьшают поперечное сечение, что приводит к снижению значения проектной токовой нагрузки, и содержат остатки электролита, который со временем приведет к коррозионному разрушению проводника. Во втором случае микроканавки заполняются металлом в направлении снизу вверх, с преимущественным ростом перпендикулярно поверхности. Для равномерного заполнения микроканавок по всей высоте металлом необходимо, чтобы по всей поверхности дна микроканавки практически одновременно образовалось большое количество зародышей кристаллов меди, которые в дальнейшем укрупнились и росли с одинаковой скоростью, вертикальная составляющая которой не должна быть слишком высокой, для предотвращения образования у стенок микроканавок пустого пространства (прослойки), заполненного электролитом.

Из электролита состава: 0,2М  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  + 0,4М ЭДТУ +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  20 мл/л + лаурилсульфат аммония 1,0 г/л + раствор  $\text{NH}_3$  до





**Рис. 1.** Поперечное сечение медных проводников полученных без применения предварительной обработки поверхности образцов (слева) и с применением после плазменного травления предварительной обработки поверхности в водном растворе до электроосаждения (справа)

pH=10 при  $t=18-23^{\circ}\text{C}$  и  $i_k=0,4-0,8 \text{ A/дм}^2$  [1] можно получить медные микропроводники, состоящие из крупных кристаллов столбчатой структуры, расположенных перпендикулярно подложке, содержащие минимум посторонних примесей и кристаллических дефектов. Из этого электролита возможно получение медных проводников, профиль поперечного сечения которых с небольшим закруглением прямых верхних углов повторяет профиль канавки, рис. 1, слева.

Микроканавки под будущие медные проводники готовят с использованием процесса травления в плазме для удаления органического слоя фоторезиста и защитного слоя из нитрида титана на дне микроканавок. Следы нитрида титана препятствуют получению медных проводников хорошего качества. Фторсодержащие вещества, используемые при плазменном травлении, а также следы вакуумного масла ухудшают смачиваемость стенок и дна микроканавок электролитом меднения. Удалить остатки нитрида титана и увеличить смачиваемость органического фоторезиста водными растворами можно, используя дополнительную очистку образцов в водном растворе обезжиривания-травления, содержащем: лаурилсульфат аммония 1,0 г/л +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  20-50 мл/л + раствор  $\text{NH}_3$  конц. 100 мл/л +  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% 20-80 мл/л. Использовали также раствор обезжиривания-травления, в который вводили поверхностно-активные вещества на основе продукта окисления раствором перекиси водорода полимерного соеди-

нения, содержащего вторичные, третичные и четвертичные аминогруппы. Последующая промывка поверхности образцов приводит к удалению раствора обезжиривания-травления, в то же время, возможно, часть поверхностно-активных веществ остается прочно адсорбированными на дне и стенках микроканалов. При последующем электроосаждении меди эти вещества расходуются и изменяют профиль поперечного сечения получаемых медных проводников, при этом в электролит меднения эти вещества попадают слабо.

***Литература:***

1. Электролит и способ осаждения меди на тонкий проводящий подслой на поверхности кремниевых пластин. Кругликов С.С., Валеев А.С., Тураев Д.Ю., Гвоздев В.А., заявка RU №2012156094. Заявлено 25.12.2012.

*Авторы выражают благодарность работникам ОАО “НИИ-МЭ”, ОАО “Микрон” и ФТИАН, предоставившим исходные образцы и фотографии под электронным микроскопом.*



## **ФОРМИРОВАНИЕ ТРЕХМЕРНЫХ СТРУКТУР МЕТОДОМ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА**

Хмыль А.А., Кушнер Л.К., Кузьмар И.И., Гиро А.М.

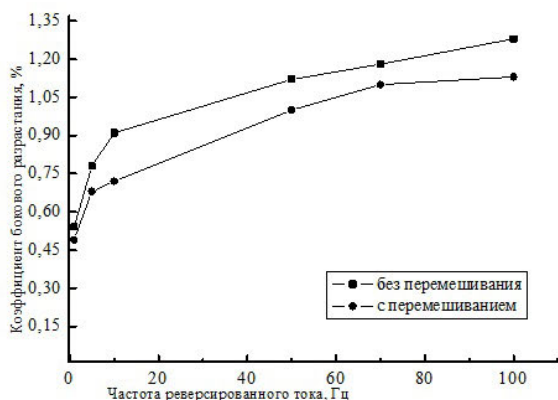
*Учреждение образования «Белорусский государственный  
университет информатики и радиоэлектроники»,  
220013, Республика Беларусь, г. Минск, ул. П. Бровки, 6  
+375172938898, kushner@bsuir.by*

Одним из актуальных и интенсивно развивающихся направлений современной гальванотехники является использование процесса электроосаждения металлов при производстве широкого круга трехмерных металлических структур, к которым относятся большие интегральные схемы, микро- и наноэлектромеханические устройства (МЕМС и НЕМС). Электрохимическое осаждение является одним из наиболее гибких и экономически эффективных технологических процессов в цикле производства интегральных схем.

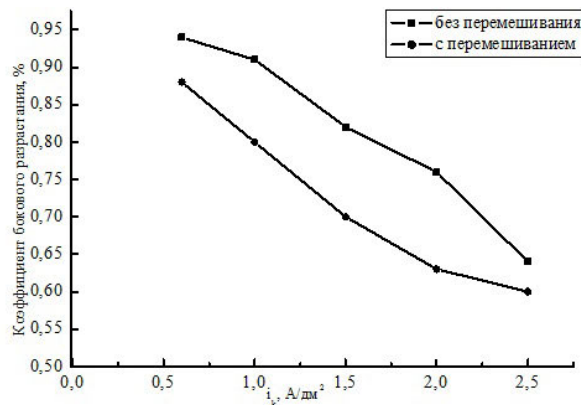
При автоматизированной сборке полупроводниковых приборов и гибридных ИМС широко применяется метод перевернутого кристалла, который позволяет без монтажной проволоки одновременно присоединить все контактные выводы кристалла к выводной металлической рамке, смонтированной на ленточном носителе, или к контактным площадкам коммутационных плат. Для осуществления этого процесса требуется изготовить столбиковые выводы высотой 30-60 мкм. Эти 3D-структуры формируются на кремниевых пластинах заранее и одновременно до разделения групповой пластины. Они должны обладать высокой электропроводностью, низким контактным электросопротивлением, минимальной разновысотностью по пластине, низкими внутренними напряжениями и высокой адгезией к коммутационному подслою.

В качестве материала для столбиковых структур выбрано серебро, что обусловлено высокой электропроводностью, стойкостью к коррозии, хорошей паяемостью и свариваемостью, а также низкой стоимостью материала. Для оптимизации параметров процесса электролиза исследовали влияние состава электролита и периодического тока на скорость и равномерность осаждения объемных серебряных выводов.

Осаждение проводили на высокочастотном источнике питания гальванической ванны импульсно-реверсным током ИП 24-5, разработанном в БГУИР. Максимальный ток нагрузки источника питания составляет 5 А; частота импульсов может задаваться от 1 до 10000

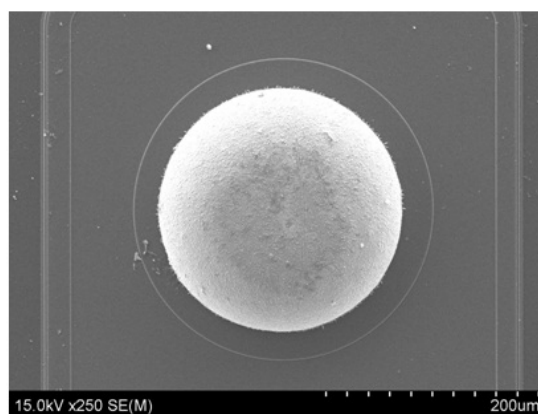
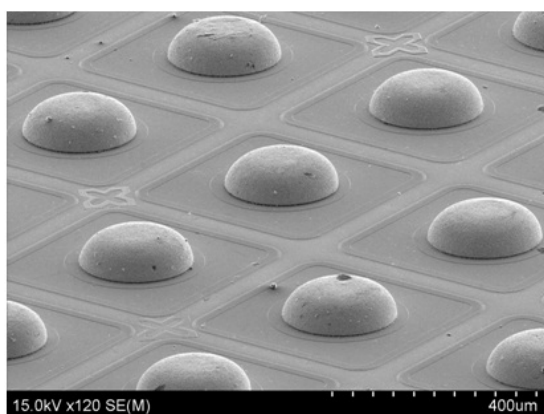


а



б

**Рис. 1.** Влияние частоты (а) и средней плотности реверсированного тока (б) на коэффициент бокового разрастания объемных серебряных выводов



**Рис. 2.** Объемные серебряные выводы на кремниевой пластине

Гц. При исследованиях частота импульсного тока изменялась от 10 до 1000 Гц, амплитудная плотность тока – от 0,5 до 5 А/дм<sup>2</sup>, длительность импульса и паузы – от 0,1 до 100 мс. Электроосаждение проводили как с перемешиванием, так и без перемешивания электролита.

В результате проведенных исследований установлено, что использование программируемых нестационарных режимов электролиза при формировании серебряных столбиковых выводов полупроводниковых приборов из нетоксичного дицианоаргентатного электролита серебрения позволило снизить их боковое разрастание и разновысотность по пластине (рис. 1), увеличить скорость осаждения, улучшить качественные характеристики изделий (рис. 2), позволяющий повысить производительность процесса.

Разработан технологический процесс формирования объемных выводов на кремниевых пластинах для полупроводниковых приборов и гибридных ИМС, позволяющий повысить выход годных изделий, обеспечить экономию драгметалла и электроэнергии.

## КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ЦИНК–УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Целуйкин В.Н., Корешкова А.А., Целуйкина Г.В.,  
Соловьева Н.Д., Неверная О.Г.

*Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского  
государственного технического университета им. Гагарина Ю.А.  
413100, Саратовская обл., г. Энгельс, пл. Свободы, д. 17  
e-mail: tseluikin@mail.ru*

Электрохимическое цинкование широко используется для защиты стальных изделий от коррозии [1]. Модифицировать гальванические цинковые осадки с улучшением эксплуатационных свойств можно путем включения в их состав различных дисперсных частиц. Для этого из электролитов-суспензий осаждают композиционные электрохимические покрытия (КЭП) [2 – 4]. В настоящее время активно исследуются КЭП, модифицированные различными наночастицами. Перспективным наноматериалом являются углеродные нанотрубки (УНТ), которые представляют собой цилиндрические молекулы, образующиеся в результате сворачивания плоских атомных слоев графита [5].

Цель настоящей работы – получить КЭП цинк–УНТ и исследовать их коррозионные свойства.

Цинковые покрытия осаждают из различных электролитов, которые условно можно разделить на следующие группы: кислые, нейтральные и слабощелочные, щелочные [1]. К последнему типу относятся цинкатные электролиты, которые просты по составу, устойчивы и позволяют достичь высокого выхода по току. При введении частиц УНТ в состав щелочного цинкатного электролита наблюдается смещение потенциалов на поляризационных кривых в область более отрицательных значений. Данный эффект указывает на протекание катодного процесса со сверхполяризацией. Токи при электроосаждении КЭП цинк–УНТ уменьшаются по сравнению с цинковыми покрытиями без дисперсной фазы. При осаждении цинковых покрытий в гальваностатическом режиме потенциалы также сдвигаются в отрицательную сторону с введением частиц УНТ в электролит, что подтверждает заключение, сделанное при анализе потенциодинамических кривых.

Можно предположить, что частицы УНТ продвигаются к поверхности катода и встраиваются в кристаллическую решетку осадка не только за счет конвекции, но и вследствие адсорбции на их поверхности катионов цинка. Адсорбированные на поверхности УНТ ионы участвуют в связывании дисперсной фазы с электродной поверхно-

Таблица 1. Ширина пассивной области ЕП, В цинковых покрытиях, полученных при различной плотности катодного тока

Покрытие \ $i_k, \text{А/дм}^2$	1	2	3	4
Цинк	0.42	0.42	0.43	0.44
КЭП цинк–УНТ	0.68	0.70	0.71	0.75

стью, что усиливает адгезию [3].

Одной из наиболее важных в практическом отношении характеристик гальванических покрытий является коррозионная стойкость. Испытания, проведенные в 3% NaCl, показали, что ширина области потенциалов пассивного состояния ЕП для КЭП в 1.6 – 1.7 раза превышает значения данной величины для чистых цинковых покрытий (табл. 1). Этот эффект может быть обусловлен несколькими факторами. Чем меньше размер дисперсных частиц в КЭП, тем более стойким является покрытие к коррозионному воздействию, т.к. при этом обеспечивается равномерное распределение коррозионного тока между центрами, препятствующими его распространению. Кроме того, влияние дисперсной фазы в композиционных покрытиях на коррозию проявляется лишь в случае образования частицами в процессе термодинамических реакций на границах фаз или по всему объему соединений, более коррозионностойких, чем металлическая матрица [4]. В противном случае развитие коррозионного процесса не прекратится, а пойдет в обход частицы. Поэтому можно достаточно уверенно предположить, что в случае КЭП цинк–УНТ происходит образование подобных соединений.

На основании проведенных исследований можно заключить, что введение УНТ в щелочной электролит цинкования способствует формированию композиционных покрытий. Частицы УНТ оказывают определяющее влияние на коррозионные свойства изученных КЭП.

**Литература:**

1. Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология. М.: Глобус, 2008. 252 с.
2. Сайфуллин Р.С. Неорганические композиционные материалы. М.: Химия, 1983. 304 с.
3. Гурьянов Г.В. Электроосаждение износостойких композиционных покрытий. Кишинев: Штиинца, 1985. 240 с.
4. Антропов Л.И., Лебединский Ю.Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев: Техника, 1986. 200 с.
5. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Университетская книга. Логос, 2006. 376 с.

# ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА ХРОМОВОГО ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ МАЛОТОКСИЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Целуйкина Г.В., Шаповалов Д.В., Целуйкин В.Н., Канафьева О.А.

*Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского  
государственного технического университета им. Гагарина Ю.А.  
413100, Саратовская обл., г. Энгельс, пл. Свободы, д. 17*

*e-mail: tseluikin@mail.ru*

Электролиты хромирования на основе соединений трёхвалентного хрома рассматриваются к применению как возможная альтернатива электролитам на основе хрома шестивалентного.

В данной работе потенциостатическим методом определены закономерности формирования хромового покрытия и изучено влияние плотности катодного тока на его свойства.

В качестве электролита хромирования использовали электролит, предложенный в работе [1] с низким содержанием Cr(III) для получения пластичных хромовых покрытий с выходом по току 30–35%. Электролит позволяет получать толстые покрытия (> 100 мкм) без трещин, в работе устойчив и требует лишь периодической корректировки по содержанию ионов хрома (III).

Состав электролита, г/л:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 50;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 100;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 35 – 40; щавелевая кислота – 10; серосодержащие ПАВ (тиомочевина) – 0,08 – 0,10. Потенциостатические исследования проводились в интервале потенциалов от -0,7 В до -1,2 В при температуре 20 и 40°C; плотности катодного тока составляли: 2, 4, 6, 8, 10 А/дм<sup>2</sup>, толщина покрытия составляла 5 мкм, для изучения свойств покрытия наносили при комнатной температуре 40°C.

Установлено, что с увеличением потенциала поляризации ( $E_k$ ) и температуры проведения процесса форма потенциостатической кривой не изменяется, скорость процесса увеличивается, процесс формирования хромового покрытия протекает с замедленной стадией электрокристаллизации через формирование двумерных зародышей, о чём свидетельствует линеоризация подъёма начального участка потенциостатических кривых в координатах  $\lg(i/t)$  от  $t^2$ .

Определено, что не отслаивающиеся осадки хромовых покрытий



формируются при плотностях катодного тока 6, 8, 10 А/дм<sup>2</sup>.

Для полученных осадков величина краевого угла смачивания и коэффициента трения уменьшаются с увеличением плотности катодного тока и лежат в пределах краевого угла смачивания от 20 до 10°; коэффициент трения от 0,33 до 0,28. Защитные свойства покрытия увеличиваются с увеличением плотности катодного тока осаждения покрытия и лежат в пределах 700÷760 мВ. Это может свидетельствовать о том, что с увеличением плотности катодного тока размеры кристаллов формируемого покрытия уменьшаются.

С увеличением плотности катодного тока скорость возникновения активных центров при формировании покрытия превышает скорость разрастания образующегося покрытия по поверхности.

#### *Литература:*

1. Едигарян А.А. Осаждение хрома из разбавленных аминокислотных растворов/А.А. Едигарян, Ю.М. Полукаров// Защита металлов. 1996 - №5 - с.504–508.



# ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ КОБАЛЬТ-НИКЕЛЬ ИЗ КОМПЛЕКСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н, Балмасов А.В.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, пр. Энгельса, 7, E-mail: ruslanfelix@yandex.ru*

Вследствие высокой катодной поляризации и незначительного перенапряжения водорода процессы электролитического осаждения никеля и других металлов подгруппы железа весьма чувствительны даже к небольшим изменениям кислотности. Чтобы предупредить резкие колебания концентрации ионов водорода, в соответствующие электролиты обычно вводят соединения, образующие буферные системы (ацетат натрия, борную кислоту и т.п.). Низкая растворимость гидроксидов металлов подгруппы железа существенно ограничивает область допустимых значений рН электроосаждения и вынуждает использовать кислые электролиты, обладающие низкой рассеивающей способностью и выходом по току. Перспективным способом увеличения рабочего интервала рН может служить введение в электролит оксалата аммония, способного образовывать с ионами d-металлов устойчивые оксалатные и аммиачные комплексы, препятствующие выпадению соответствующих гидроксидов. Немаловажными достоинствами этого соединения являются также дешевизна и возможность разложения оксалатных комплексов в сточных водах.

В настоящей работе исследованы процессы электролитического осаждения кобальта, никеля и их сплавов из сульфатных, сульфаматных и оксалатных электролитов. Разработаны составы ряда перспективных электролитов для получения кобальт-никелевых покрытий.

С целью определения оптимальных концентрационных условий электроосаждения сплавов Co-Ni выполнено моделирование ионных равновесий в системе  $\text{Co}^{2+} - \text{Ni}^{2+} - \text{C}_2\text{O}_4^{2-} - \text{CH}_3\text{COO}^- - \text{B}(\text{OH})_3 - \text{NH}_2\text{SO}_3^- - \text{NH}_3 - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}$ , и выбраны соотношения исходных компонентов, обеспечивающие стабильность рабочих электролитов в широких областях значений рН.

При экспериментальном исследовании процессов электроосаждения сплавов кобальт-никель начальная концентрация

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  варьировалась от 0 до 135 г/л,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – от 0 до 300 г/л,  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – от 0 до 380 г/л,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – от 0 до 200 г/л,  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot \text{H}_2\text{O}$  – от 0 до 10 г/л,  $\text{B}(\text{OH})_3$  – от 0 до 38 г/л,  $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – от 0 до 25 г/л,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – от 0 до 1.5 г/л,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – от 0 до 30 г/л,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – от 0 до 50 г/л,  $\text{KCl}$  – от 0 до 10 г/л. Диапазон температуры составлял от 18 до 60°C. Установка для поляризационных исследований включала импульсный потенциостат ПИ-50-1 с программатором ПР-8. Исследования проводили в потенциостатическом режиме.

Результаты выполненных исследований показывают, что при соблюдении условий, отвечающих стабильности электролитов, возможно получение доброкачественных мелкокристаллических осадков сплавов  $\text{Co-Ni}$  в интервале плотности тока от 0.5 до 3.0 А/дм<sup>2</sup> (а в некоторых случаях и более). Электроосаждение протекает с большой катодной поляризацией, способствующей получению качественных мелкокристаллических покрытий кобальт-никелевого сплава. Среди исследованных электролитов наибольшей рассеивающей способностью обладают оксалатные электролиты.

Показано, что введение в электролиты оксалата аммония также обеспечивает получение равномерных мелкокристаллических покрытий сплавами  $\text{Co-Ni}$  имеющих хорошее сцепление с основой и характеризующихся высокой износостойкостью.

Покрытия сплавами  $\text{Co-Ni}$ , полученные из оксалатного электролита, содержат до 3% углерода, что обеспечивает повышение их микротвердости до 8000 МПа.

Ряд исследованных электролитов можно рекомендовать для практического использования.

*Работа выполнена в рамках НИИ ТуК ИГХТУ.*

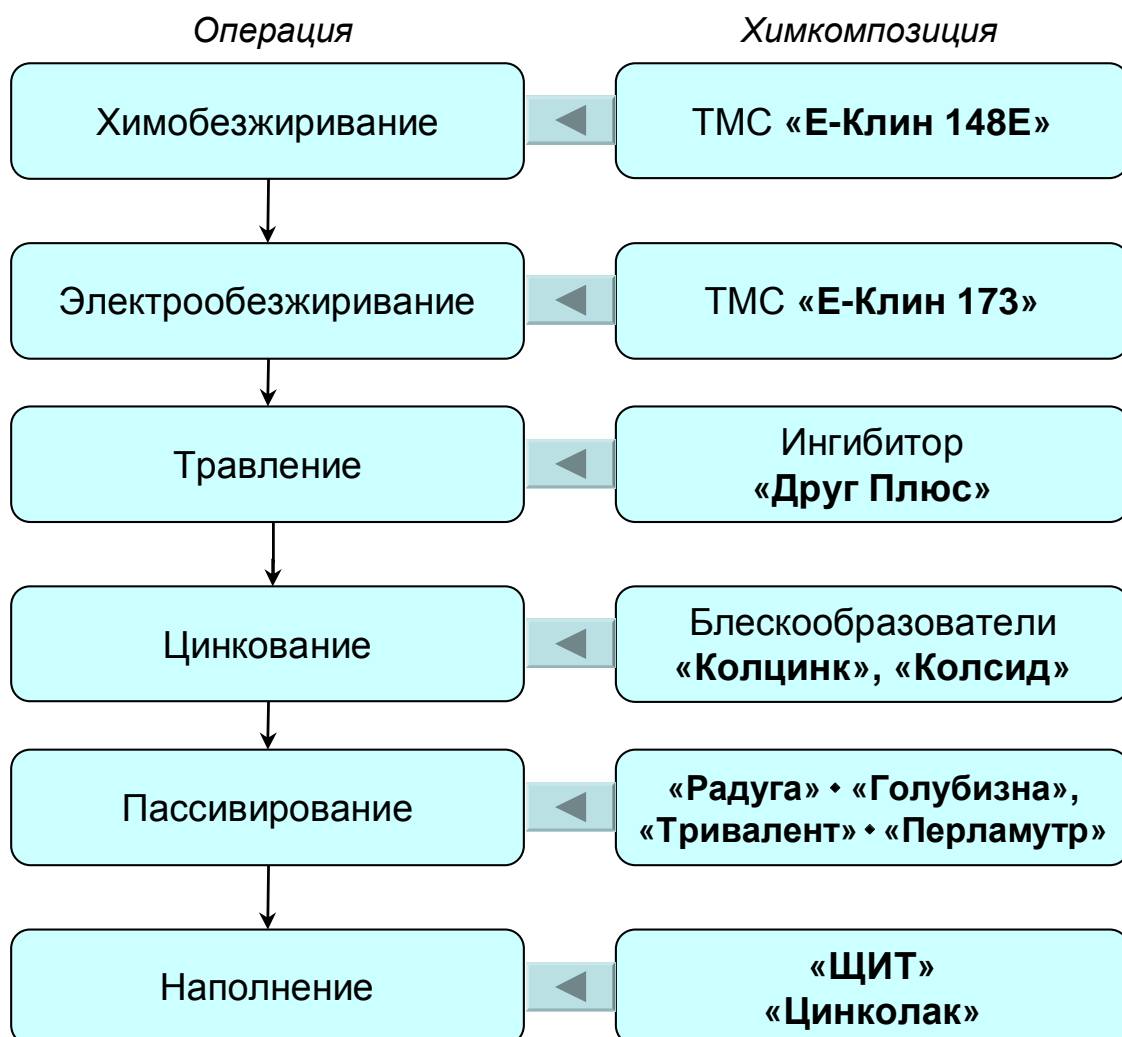


## ООО «СОНИС»

Современные химико-гальванические технологии  
Москва · Тел.: (495) 545-76-24, 517-46-51, (499) 272-24-08 (ф)  
E-mail: office@sonis-co.ru · www.sonis-co.ru

# ЦИНКОВАНИЕ БЕЗ ПРОБЛЕМ

*Для каждой операции своя композиция*



**Обращайтесь в ООО «СОНИС»**

Мы помогаем цеховым технологам находить оптимальные решения!

## АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ОБРАЗЦАХ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ

Автоматизированная система (АС) на базе прибора АСБ-1 предназначена для определения остаточных напряжений (ОН) в поверхностном слое деталей, изготовленных из различных металлов и сплавов. Методическое обеспечение АС позволяет определять ОН как в прямолинейных стержневых образцах с произвольным переменным сечением и закруткой, так и в криволинейных образцах, вырезаемых из кольцевых и цилиндрических деталей, галтелей и других концентраторов напряжений, с большой и малой кривизной и произвольным поперечным сечением (в т.ч. и кольцах подшипников).

АС в автоматическом режиме опускает исследуемый образец в ванну с электролитом, измеряет в процессе травления его деформации и производит расчёт ОН с выводом информации на экран и принтер в табличном и графическом виде. Управляющая программа АС на основе последовательного интерфейса RS-485 позволяет в многозадачном режиме управлять работой нескольких установок одновременно с непрерывным выводом на экран монитора деформационных кривых и эпюр ОН. Результаты расчёта ОН выводятся на экран и принтер в табличной и графической форме, совместимой со стандартными приложениями Word, Excel, и Notepad. АС может использоваться для изготовления образцов – эталонов для тарировки различных приборов неразрушающего контроля ОН.



В состав АС входят: прибор АСБ-1 с оснасткой (в т.ч. для поверки измерительного датчика), компьютер с системой защиты данных от потерь, лазерный принтер, источник бесперебойного питания. При необходимости может быть поставлен весь комплекс оборудования для создания лаборатории остаточных напряжений.

**ООО НАУЧНО-КОММЕРЧЕСКАЯ ФИРМА «СБК»**

152912, г.Рыбинск, Ярославской обл., ул. Зои Космодемьянской, 33-33  
тел./факс: (4855) 216504, 8-9108137542, e-mail: bukaty\_sa@mail.ru



**1-3 ОКТЯБРЯ 2014**

Место проведения:

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ  
ВК «ЛЕНЭКСПО»**

СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЙ РАЗДЕЛ

**ПОКРЫТИЯ И ОБРАБОТКА  
ПОВЕРХНОСТИ**

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ  
КОНФЕРЕНЦИЯ

**ПОКРЫТИЯ И ОБРАБОТКА  
ПОВЕРХНОСТИ.  
ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ  
В ТЕХНОЛОГИЯХ, ЭКОЛОГИИ  
И ОБОРУДОВАНИИ**

В рамках:



**XVIII МЕЖДУНАРОДНОГО ФОРУМА  
«РОССИЙСКИЙ ПРОМЫШЛЕННИК»**



Запросите условия  
участия на сайте:  
**[www.expo coating.ru](http://www.expo coating.ru)**

Организаторы:



primexpo



ITE GROUP PLC

Тел.: +7 (812) 380 6002/00,  
факс +7 (812) 380 6001,  
e-mail: [coating@primexpo.ru](mailto:coating@primexpo.ru)

При участии:



РХТУ им. Д.И. Менделеева  
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева  
Московское химическое общество им. Д.И. Менделеева  
Российское общество гальванотехников

Сборник научных трудов

# **ПОКРЫТИЯ и ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ**

**Последние достижения в технологиях,  
экологии и оборудовании**

Материал репродуцирован с оригинала автора

Составитель: Е. С. Орехова  
Компьютерная вёрстка: Е. В. Царева

Формат 60x84 1/16  
Усл. печ. л. 5,12 Уч.-изд. л. 5,1. Тираж 130 экз.  
Заказ 3

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева.  
Издательский центр  
Адрес университета и издательского центра:  
125047 г. Москва, Миусская пл., д.9