

## Редакционная коллегия

### Главный редактор

**д.х.н. Кудрявцев В.Н.**

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

д.х.н. Агладзе Т.Р., Тбилиси, Грузия;  
д.х.н. Байрачный Б.И., Харьков, Украина;  
к.т.н. Буркат Г.К., Санкт-Петербург, Россия;  
д.т.н. Виноградов С.Н., Пенза, Россия;  
д.т.н. Виноградов С.С., Москва, Россия;  
д.х.н. Варенцов В.К., Новосибирск, Россия;  
д.х.н. Данилов Ф.И., Днепропетровск,  
Украина;  
д.х.н. Давыдов А.Д., Москва, Россия;  
к.т.н. Дьяченко А.В., Москва, Россия;  
к.х.н. Жарский И.М., Минск, Белоруссия;  
д.х.н. Кайдриков Р.А., Казань, Россия;  
д.х.н. Колесников В.А., Москва, Россия  
к.т.н. Окулов В.В., Тольятти, Россия;  
д.х.н. Рудой В.М., Екатеринбург, Россия;  
к.т.н. Шишкина С.В., Киров, Россия

Зав. редакцией Орехова Е.С.

Компьютерная верстка Василенко О.А.

125047, Москва, Миусская пл., д.9

Тел. редакции: 8(499)978-59-90,

факс:8(495)609-29-64

**E-mail: gtech@muctr.ru**

### Учредители

Кудрявцев В.Н.

Российский химико-технологический  
Университет им. Д.И. Менделеева

### Спонсоры

Компания "Умикор Гальванотехник",  
Швабиш-Гмюнд, Германия

Перевод абстрактов - проф. Кругликов С.С.

**Интернет-сайт Российского общества гальванотехников [www.galvanicrus.ru](http://www.galvanicrus.ru)**

## Editorial Board

### Editor-in-Chief

**prof. Kudryavtsev V.N.**

Mendeleev University of Chemical  
Technology of Russia, Moscow

Agladze T.R., Tbilisi, Georgia;  
Bajrachnyj B.J., Charkov, Ukraine;  
Burkat G.K., S. Peterburg, Russia;  
Danilov F.I., Dnepropetrovsk, Ukraine;  
Davydov A.D., Moscow, Russia;  
Dyachenko A.V., Moscow, Russia;  
Kajdrikov R.A., Kazan, Tatarstan, Russia;  
Kolesnikov V.A., Moscow, Russia;  
Okulov V.V., Togliatti, Russia;  
Rudoj V.M., Ekaterinburg, Russia;  
Schischkina S.V., Kirov, Russia;  
Varentsov V.K., Novosibirsk, Russia;  
Vinogradov S.N., Penza, Russia;  
Vinogradov S.S., Moscow, Russia;  
Zharskii I.M., Minsk, Belorussia

125047, Moscow, Miuskaya Sq.9

Tel.: 7(499)978-59-90,

Fax:7(495)609-29-64

**E-mail: gtech@muctr.ru**

### Founders

Kudryavtsev V.N.

Mendeleev University of Chemical Technology  
of Russia, Moscow

### Sponsors

"Umicore Galvanotechnik" GmbH,  
Schwaebisch Gmuend, Germany

Russian-english abstracts translator prof.Kruglikov  
S.S.

**Интернет-сайт журнала [www.galvanotehnika.info](http://www.galvanotehnika.info)**

# ГАЛЬВАНОТЕХНИКА и ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Издаётся с 1992 г.

№ 2

2012 год

том XX

## Содержание

|   |  |           |
|---|--|-----------|
| <i>Ответы<br/>на вопросы<br/>читателей</i>                      | <b>О методиках анализа электролита химического оксидирования алюминия</b>  | <b>12</b> |
|   | <b>Возможна ли коррозия нержавеющей стали?</b>   | <b>13</b> |
|   | <b>Об анодировании сплава А-Z5GU с получением пленок черного цвета</b>   | <b>14</b> |
|   | <b>О нагревателях при химическом никелировании</b>   |           |
|   | <b>Влияет ли накопление шлама в растворе фосфатирования на толщину и защитные свойства фосфатного слоя?</b>  | <b>14</b> |
| <i>Электроосаждение<br/>металлов и<br/>сплавов</i>              | <b>Электроосаждение серебра из раствора на основе 5,5-диметилгидантоина</b>  |           |
|   | <i>Новиков А.Е., Останина Т.Н., Фазлутдинов К.К.</i>   | <b>16</b> |
|   | <b>Осаждение на алюминий покрытий из пирофосфатного электролита меднения, содержащего наночастицы диоксида олова</b>   |           |
|   | <i>Насонова Д. И., Воробьева Т. Н.</i>   | <b>22</b> |
|   | <b>Исследование электроосаждения кобальтовых покрытий из разбавленных сернокислых электролитов с моноэтаноламином</b>  |           |
|   | <i>Спиридонов Б.А. Завалишин М.А.</i>  | <b>32</b> |
| <i>Экология</i>   | <b>Электроосаждение меди из виннокисло-сульфатного электролита</b>   | <b>38</b> |
|   | <i>Байрачный Б.И., Семкина Е.В.</i>  |           |
|   | <b>Электрохимическое осаждение и свойства композиционных никелевых покрытий, содержащих углеродные наноматериалы</b>   | <b>43</b> |
| <i>Кубрак П.Б., Дроздович В.Б., Жарский И.М., Чаевский В.В.</i> |  |           |
| <i>Химические<br/>покрытия</i>                                  | <b>Расчет оптимального значения рН осаждения ионов меди в виде гидроксидов при утилизации отработанных медно-аммиачных растворов травления печатных плат</b> |           |
|   | <i>Перельгин Ю.П., Зуева Т.В.</i>  | <b>50</b> |
| <i>Персоналии</i>   | <b>Получение, свойства Ni-P-TiO<sub>2</sub> покрытий и их электрохимическая активность в реакции выделения водорода</b>                                      |           |
|   | <i>Петухов И. В., Медведева Н. А., Субакова И. Р.</i>  | <b>53</b> |
|   | <b>Профессору Алексею Дмитриевичу Давыдову 70 лет</b>  | <b>61</b> |

Интернет-сайт Российского общества гальванотехников

[www.galvanicrus.ru](http://www.galvanicrus.ru)

# ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT

Published since 1992

№ 2

2012

V.XX

## Contents

|  |   |              |
|--|---|--------------|
| <i>Answers for reader questions</i>        | <b>On the analytical methods used for the control of chemical anodizing of aluminium baths</b>  | <b>12</b>    |
|  | <b>Is corrosion of stainless steel possible?</b>  | <b>13</b>    |
|  | <b>Information on anodizing A-Z5GU alloy producing black finishing</b>  | <b>14</b>    |
|  | <b>Information on heating devices used in electroless nickel plating</b>  | <b>14</b>    |
|  | <b>Is there any effect of sludge built-up in phosphating solutions on the thickness and protective properties of phosphating film?</b>  | <b>14</b>    |
| <i>Electroplating of metals and alloys</i> | <b>Electrodeposition of Silver from the Bath Based on 5,5-Dimethylhydantoin</b><br><i>Novikov A. Ye., Ostanina T.N., Fazlutdinov C.K.</i>   | <b>16</b>    |
|  | <b>Copper Electroplating on Aluminium from Pyrophosphate Solution Containing SnO<sub>2</sub> Nanoparticles</b><br><i>Nasonova D. I., Vorobyova T. N.</i>  | <b>22</b>    |
|  | <b>A Study of the Electrodeposition of Cobalt Coatings from Diluted Sulfate Baths Containing Monoethanol Amine</b><br><i>Spiridonov B.A., Zavalishin M.A.</i>   | <b>32</b>    |
|  | <b>Electrodeposition of Copper from Tartaric-Sulfamic Solution</b><br><i>Bayrachniy B.I., Semkina E. V.</i>   | <b>38</b>    |
|  | <b>Electrodeposition of Composite Coatings Containing Carbon-based Nanomaterials and Properties of Coatings Obtained</b><br><i>Kubrak P.B., Drozdovich V.B., Zharski I.M., Charvski V. V.</i>                                 | <b>43</b>    |
|  | <b>Selectivity of Electrochemical Ionization of L-62 (Cu<sub>62</sub>Zn) in Chloride-Type Solutions</b><br><i>Larin V.I., Egorova L.M., Hobotova E.B.</i>   | <b>50</b>    |
| <i>Environmental Problems</i>              | <b>Calculation of Optimum pH Value for the Precipitation Copper Ions in the Form of Hydroxides in the Utilization of Spent Copper-Ammonia Etchants Used in the Manufacture of PCBs</b><br><i>Perelygin Yu.P., Zueva T. V.</i> | <b>50</b>    |
|  | <b>Deposition of Ni-P-TiO<sub>2</sub> Coatings, their Properties and Electrochemical Activity in the Hydrogen Evolution Reaction</b><br><i>Petukhov I. V., Medvedeva N.A., Subakova I.R.</i>                                  | <b>53</b>    |
| <i>Personality</i>                         | <b>Prof. Alexei Davydov celebrates his 70th anniversary</b>   | <b>61</b>    |
| <i>Information</i>                         | <b>Congressess, Conferences, Meetings</b>   | <b>66,68</b> |

Internet-site Russian Society of Platers  
[www.galvanicrus.ru](http://www.galvanicrus.ru)



# Совершенные поверхности наша страсть

Озеро Мэтесон в Новой Зеландии имеет идеальную поверхность. Природа и окружающие горы отражаются в нем один к одному. Совершенство природы является идеальным образцом для подражания при создании наших покрытий.

«Умикор Электроплатинг» является мировым лидером в создании процессов электролитов и анодов, используемых для облагораживания поверхностей. Будь то ювелирные изделия, автомобильная индустрия или коммуникационные технологии (электроника, печатные платы и т.п.) - мир функциональных покрытий и покрытий благородными металлами предлагает бесконечные возможности.

[www.umicore-galvano.com](http://www.umicore-galvano.com)



**umicore**  
Electroplating

The world of noble  
and functional surfaces





Для нее  
- это удобная «молния».

Для нас  
- это функциональное покрытие.

Основное назначение металлических покрытий состоит в эстетическом и функциональном совершенствовании поверхностей, на которые они наносятся. «Юмикор Электроплатинг» является мировым лидером в создании процессов и электролитов для технологий финишной обработки поверхностей. Будь то ювелирные изделия, автомобильная индустрия или коммуникационные технологии (электроника, печатные платы и т.п.) - мир функциональных покрытий и покрытий благородными металлами предлагает бесконечные возможности.

[www.umicore-galvano.com](http://www.umicore-galvano.com)

Гальванотехника  
и обработка поверхности



The world of noble  
and functional surfaces



## All Plastic CALORPLAST Heat Exchangers Все пластмассовые теплообменники фирмы КАЛОРПЛАСТ



Shell and Tube Heat Exchanger  
Жидкостно-жидкостный теплообменник

Immersion Heat Exchanger  
Погружной теплообменник

Heat Exchangers for the Galvanic Industry made of PVDF, PP and PE  
for Heating and Cooling of all Plating Tank Fluids  
Теплообменники для гальванического производства - изготовленные из PVDF, PP или PE,  
для подогрева и охлаждения любой жидкости в гальванических ваннах.



### CALORPLAST WÄRMETECHNIK GMBH

D-47704 Krefeld · Postfach 100411 · D-47803 Krefeld · Siempelkampstr. 94  
Phone 00 49 (21 51) 87 77-0 · Fax 00 49 (21 51) 87 77-33  
E-Mail: [info@calorplast.de](mailto:info@calorplast.de) · Internet: [www.calorplast.de](http://www.calorplast.de)

Marketing organisation world-wide in A, AUS, CH, E, F, GB, I, JP, NL, ROK and USA.  
Please call us for further information

Международная сеть дистрибуторов и дилеров в Австралии, Австрии, Великобритании, Испании,  
Италии, Нидерландах, Республике Корея, США, Франции, Швейцарии и Японии.  
Позвоните нам для получения дополнительной информации.



# ГальваноТехник Лейпциг ГмбХ

вновь в России

Оборудование для всех видов  
гальванических процессов



Представительство в Москве  
Москва, ул. Каспийская, дом.2, корп.1, стр.3  
Тел: + 7 (495) 955 94 71  
Моб: + 7 (916) 990 06 49  
E-mail: [TsaryukVR@mtef.ru](mailto:TsaryukVR@mtef.ru)  
[www.galvanotechnikleipzig.de](http://www.galvanotechnikleipzig.de)

**GALVANO  
TECHNIK  
LEIPZIG**





Щелочное цинкование

Цинкамин-02 (блескообразователь)  
ДС-ЦО (очиститель)  
БНК (усилитель блеска)

Слабокислое цинкование

ЛГ-50 (А, И) ЛГ-09 (А, Б)

Цианистое цинкование

ДС-З

Осаждение сплавов

Цинкамин-ZF (цинк-железо)

Цинкамин-ZN (цинк-никель)

Никелирование

НХС-1,2,3



## Лучшая химия для гальванотехники



ХИМСИНТЕЗ

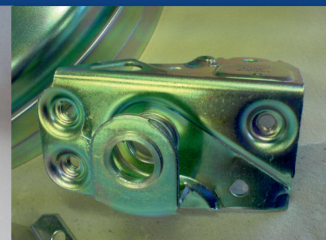
Пассивирующие концентраты (CrVI-free)  
Финишная обработка покрытий

**Ирида-ХромТри (А, В, АF, ВF, К)**

**Ирида-СилХром**

**Силатек-08 (top-coat)**

Коррозионностойкие пленки полностью свободные от шестивалентного хрома радужного, голубого и черного цветов



606008, г. Дзержинск, Нижегородская обл., а/я175; тел/факс: (8313) 25-23-46, +7-951-902-91-65  
E-mail: igor@chimsn.ru http: www.chimsn.ru





## Научно-производственное предприятие

# «ЭКОМЕТ»

Компания «ЭКОМЕТ» производит и поставляет эффективные блескообразующие до-бавки и специальные композиции для гальванических производств и химической обработ-ки металлов, а также предлагает к внедрению современные технологии, которые использую-ются многими предприятиями России и стран СНГ. Компания «ЭКОМЕТ» является эксклюзив-ным представителем в России фирмы **COVENTYA**, которая предлагает составы для гальва-нических процессов, используемые ведущими мировыми производителями.

*Предлагаем технологии и химические компоненты к ним:*

- **обезжиривание, травление, совместное обезжиривание-травление**, для всех ме-таллов, в том числе эффективные «холодные» растворы;
- **цинкование**: щелочное, слабокислое, сплавы цинка;
- **пассивация цинка**: радужная, желтая, черная, оливковая, бесцветная (голубая), **пас-сивация на соединениях хрома (III)**; пассивация без соединений хрома; составы для усиле-ния защитной способности цинковых покрытий с пассивацией;
- **никелирование**: блестящее, матовое, коррозионностойких сталей, химическое;
- **меднение (бесцианидное)**: блестящее, пирофосфатное, для защиты от цементации;
- **оловянирование**: кислое, щелочное, сплав олово-висмут;
- **хромирование**: износостойкое, декоративное, черное;
- **холодное чернение** (черное оксидирование) стали, чугуна, меди;
- **многослойные покрытия**, в том числе по алюминию;
- **обработка алюминиевых сплавов**: обезжиривание-травление (в том числе кислое), хро-матирование, бесхроматное оксидирование под окрашивание, анодирование (в том числе цветное), холодное наполнения анодного оксида, окрашивание анодных пленок, хи-миче-ская и электрополировка алюминия, матирование, травление и др.;
- **ингибиторы**: для растворов травления стали, для временной консервации деталей;
- **электрофоретические лаковые покрытия** (бесцветные и цветные);
- **покрытия драгметаллами** – бесцианидные электролиты;
- **пассивирование и электрополирование** нержавеющей сталей;
- **фосфатирование** стали и алюминия, пропитка для фосфатных покрытий (вместо масла);
- **подготовка металлов к окраске**, в том числе порошковыми материалами;
- **разработка технологий покрытий и обработки металлов** по заданию заказчика.

*Предлагаем следующее оборудование:*

- **выпрямители** (промышленные и лабораторные), в том числе выпрямители модуль-ного типа фирмы **KRAFTELEKTRONIK** (Швеция);
- **теплообменники** (погружные и выносные) фирмы **CALORPLAST** (Германия) для на-грева или охлаждения ванн;
- **ячейки Хулла** в полной комплектации;
- **фильтровальные установки и насосы**, картриджи к ним;
- **нагреватели** (ТЭНы) для ванн из различных материалов и терморегуляторы;
- **полипропиленовые ванны, резервуары и небольшие гальванические линии с руч-ным управлнием** собственного изготовления.

*Оказываем предприятиям помощь в подборе и заказе нового оборудования для современных технологических процессов. Выполняем работы по созданию новых и мо-дернизации существующих гальванических цехов и участков, очистных сооружений.*

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31, ИФХЭ РАН, «ЭКОМЕТ»  
Телефоны/факсы: (495)955-45-54, 954-86-61, 955-40-33 (офис), 545-58-56 (склад)  
Мобильные телефоны: (495) 790-82-63 (группа технологов), 8-903-758-28-90 (офис)  
**Http://** www.ecomet.ru, **E-Mail:** info@ecomet.ru



### ТЕХНОЛОГИИ И ХИМИКАТЫ ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Фирма UMICORE (Германия) - ведущий в Европе разработчик, производитель и продавец технологий и электролитов для нанесения гальванических покрытий из драгоценных и основных металлов, соединений драгоценных металлов, платинированных анодов.

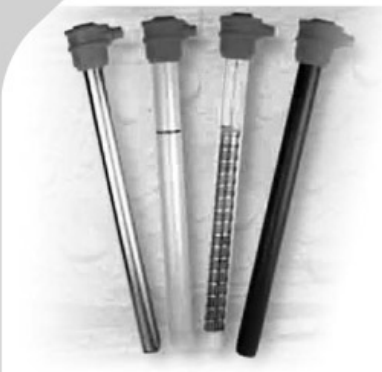


- **AURUNA®** - электролиты золочения для нанесения декоративных и функциональных покрытий. Серия AURUNA® включает следующие процессы: гальваническое, иммерсионное золочение, прямое нанесение золота на нержавеющую сталь, электролитическое золочение.
- **ARGUNA®** - разработаны и производится целый ряд электролитов серебрения для нанесения декоративных и функциональных покрытий. Покрытия из серебра обладают специальными оптическими и электрическими свойствами.
- **MIRALLOY®** - процесс нанесения сплава медь-олова и медь-олово-цинк в качестве защитного и декоративного покрытия с целью замены никелевого покрытия.
- **NIRUNA®** - процесс нанесения на печатные платы химического никеля и иммерсионного золота. Химически осажденные покрытия никеля и золота отличаются оптимальной защитой от коррозии, хорошо подвергаются паянию и бондированию.
- **AURUNA-FORM®** - процесс гальванопластики при изготовлении ювелирных изделий
- **PLATINODE®** - специальные фигурные аноды, стойкие в коррозионных средах для электроосаждения драгоценных металлов, платинированные молибденовые ленты и проволоки для светотехнической промышленности.



### ТЕПЛОЭЛЕКТРОНАГРЕВАТЕЛИ

Фирма MAZURCZAK (Германия) - одна из ведущих европейских фирм, специализирующихся на производстве теплоэлектронагревателей, в том числе для гальванического производства. Нагревательные элементы подходят для любых производственных условий и нагревают жидкости, расплавленные массы, пары и газы. Фирма MAZURCZAK предлагает широкий спектр нагревателей, датчиков, вспомогательного оборудования производимого компанией, в том числе:



- Нагреватели для ванн ROTKAPPE для нагрева всех технологических сред и для различных областей применения.
- Нагревательные стержни из PTFE GALMAFORM и GALMAFLEX предназначенные для прямого электрического нагрева в установках и резервуарах, где требуются самые маленькие размеры и отличная степень устойчивости по отношению к сильно агрессивным технологическим растворам.
- Тефлоновые нагревательные элементы GALMATERM для прямого электрического нагрева установок и резервуаров, где требуются небольшие размеры, высокая производительность и отличная степень устойчивости по отношению к агрессивным технологическим растворам.
- Патронные нагревательные элементы CALOR для прямого нагрева жидкостей, расплавленных масс, паров и газа.
- Поплавок датчики уровня жидкости, электроконтактные зонды уровня, датчики температуры и соответствующая электроника для регулирования и контроля температуры и уровня раствора.



ОФИЦИАЛЬНЫЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ ФИРМ UMICORE и MAZURCZAK В РОССИИ:  
**ЗАО "ХИМСНАБ"**  
420030, г. Казань, ул. Набережная, 4 тел.: (843) 214-52-25  
E-MAIL: INFO@CHEMPRU, WWW.CHEMPRU





Открытое акционерное общество  
"Тамбовгальванотехника имени С.И. Лившица"

392030, РФ, г. Тамбов, Моршанское шоссе, 21.

Тел./факс: 8(4752)53-25-03 (приемная);

Тел.: 8(4752)53-70-03, 53-18-89;

Факс: 8(4752)45-04-15;

E-mail: [market@tagat.ru](mailto:market@tagat.ru); [office@tagat.ru](mailto:office@tagat.ru); <http://tagat.pф>; <http://www.tagat.ru>

Открытое акционерное общество «Тамбовгальванотехника» имени С.И. Лившица основано в 1941 году, с 1961 работает в области гальванопроизводства и по сегодняшний день является единственным в стране специализированным предприятием по проектированию и изготовлению автоматических и механизированных линий, а также другого оборудования для нанесения гальванических, химических и анодизационных покрытий.

За время работы специалистами завода спроектировано, изготовлено и внедрено на предприятиях страны и за рубежом более 8000 гальванических линий. Кроме того, на предприятии выпускаются очистные сооружения для гальваностоков, системы защиты атмосферы гальванических цехов (специальные защитные камеры с вентиляционной системой) и очистки вентиляционных выбросов, позволяющие комплексно решать вопросы, связанные с сохранением экологической безопасности среды, экономией дорогостоящих материалов и водных ресурсов. Также ОАО «Тамбовгальванотехника» имени С.И. Лившица изготавливает воздуховоды для приточной и вытяжной вентиляции из различного материала (полипропилен, нержавеющая сталь, оцинкованная сталь) и различного сечения, фильтры волокнистые разной производительности для санитарной очистки аспирационного воздуха отходящего от гальванических ванн и дополнительно доукомплектовать их емкостью для гидрозатора.

За период своей деятельности при проектировании гальванического оборудования получено 84 авторских свидетельства на изобретения, 3 патента на изобретения и 6 свидетельств на промышленные образцы.

Сегодня любое изделие проектируется, изготавливается и сдается заказчику под его конкретные технические условия.

ОАО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица предлагает:

**1. Линии автооператорные автоматические и механизированные.**

**2. Линии кареточные овальные подвесочные, конвейерного типа.**

**3. Системы управления.** Режим работы – ручной, механизированный автоматический. Управление автооператорами, плавный разгон и торможение. Контроль температуры, уровня концентрации раствора в ваннах, управление выпрямителями, световая и звуковая сигнализации.

**4. Ванны для подготовки поверхности и нанесения покрытий.** В зависимости от требований процесса ванны оборудуются кожухами вентиляции, барботерами, элементами нагрева или охлаждения, токоподводящими элементами, крышками, механизмами качания штанг. В зависимости от агрессивности раствора ванны изготавливаются из сталей углеродистых или нержавеющей, титана, полипропилена, полиэтилена, футеруются поливинилхлоридным пластикатом, фторопластом.

**5. Установка хромирования длинномерных штоков УГ-4.** Размер штока: диаметр – 80-100 мм; длина – 2500-10000 мм. Производительность до 1000 шт./год. Конструкция запатентована.

**6. Комплексы для очистки сточных вод (КОС) гальванического производства** базируются на следующих методах очистки: реагентный, электрокоагуляционный, ионообменный, сорбционный, электрофлотационный. Данные методы очистки применяются в зависимости от требуемой производительности комплекса, необходимостью замкнутого или частичного водооборота, исходных концентраций загрязняющих компонентов в стоках, требований региональных природоохранных организаций по ПДК загрязняющих компонентов в очищенной воде при сбросе её в канализацию, и согласно другим требованиям заказчика.

- модуль доочистки; - вакуум-фильтр барабанного типа; - фильтр-пресс.

**7. Средства малой механизации:**

- ванны колокольные ВК-5, 10, 20, 40М. Объем колокола – 5, 10, 20, 40 литров; - установка барабанная УПН-3 для покрытия мелких деталей насыпью. Загрузка в барабан: по массе – 40 кг; по поверхности – 6 м<sup>2</sup>; - колокол наливной КН-6, 12 объем колокола – 6, 12 дм<sup>3</sup>;

**8. Автооператоры подвесные, порталные и консольные** грузоподъемностью от 50 – 1000 кг;

**9. Барабаны для нанесения гальванических и химических покрытий** различных типоразмеров и перфорацией из полипропилена, нержавеющей стали.

**10. Барабан переносной БП-2** объем – 2,3 дм<sup>3</sup>. загрузка – до 2,5 кг.

**11. Корзины титановые для анодов** различных типоразмеров и перфорацией.

**12. Сушильные камеры** с интенсивным процессом сушки, с осциллирующим барабаном для сушки мелких деталей насыпью, а также сушильные камеры и сушильные шкафы по заданию заказчика.

**13. Фильтровальные установки** для фильтрации серноокислых медных и никелевых, кислых (кроме хромовокислых), щелочных, аммиачных и цианистых электролитов от механических загрязнений.

**14. Насосы химстойкие** для перекачивания серноокислых медных и никелевых, кислых (кроме хромовокислых), щелочных, аммиачных, цианистых и нейтральных растворов.

**15. Запасные части для различных узлов гальванического оборудования.**

## Ответы на вопросы

### О методиках анализа электролита химического оксидирования алюминия *On the analytical methods used for the control of chemical anodizing of aluminium baths*

**ВОПРОС:** Подскажите, пожалуйста, методики анализа электролита химического оксидирования алюминия следующего состава:

- хромовый ангидрид 3-5 г/л;
- гидрофторид калия 1,5-2,0 г/л;
- калий железосинеродистый 0,5- 1,0 г/л.

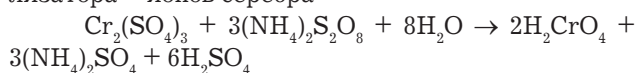
Особенно важно определить содержание хрома (VI), (III) и фторид-иона.

### **ОТВЕТ:** Определение хромового ангидрида и хрома (III) из одной навески объемным методом.

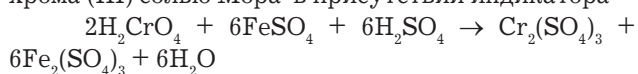
*Сущность метода.* Для определения хромового ангидрида хром (VI) восстанавливают до Cr(III) в сернокислой среде солью Мора в присутствии фенилантраниловой кислоты или п-арсенифенилантраниловой кислоты



Для определения содержания общего хрома в этом же растворе весь хром в виде Cr(III) окисляют до (VI) персульфатом аммония в присутствии катализатора – ионов серебра



После разрушения избытка персульфата кипячением хромовую кислоту восстанавливают до хрома (III) солью Мора в присутствии индикатора



Для установления полноты окисления хрома (III) вводят ионы марганца (II); появление розовой окраски раствора (марганцевая кислота) свидетельствует о полном окислении хрома. Содержание хрома (III) определяют по разности между общим содержанием хрома и содержанием хрома (VI).

*Ход анализа.* Определение хромового ангидрида. 5 мл электролита отбирают в коническую колбу емкостью 250 мл, добавляют 50 мл воды, 10 мл раствора серной кислоты (1 : 1), 10 капель индикатора и титруют солью Мора (0,05 н. раствор в 10% серной кислоте) до изменения окраски раствора с красной до зеленой (с фенилантраниловой кислотой) или с фиолетовой до зеленой (с п-арсенифенилантраниловой кислотой).

*Определение общего хрома.* В колбу, в которой оттитрован хром (VI), вводят 3 капли 1% раствора сульфата марганца, 10 мл 0,2% раствора нитрата серебра, 20 мл 10% раствора персульфата аммония, нагревают до появления розовой окраски раствора, кипятят 15 мин, добавляют 10 мл раствора соляной кислоты (1 : 3) и нагревают до исчезновения розовой окраски и осветления раствора. В охлажденный раствор добавляют 10 капель индикатора и титруют солью Мора (индикаторы и переход окраски такие же, как при определении хромового ангидрида).

*Расчет содержания хромового ангидрида:*

$$\text{CrO}_3 \text{ (г/л)} = 1,667 \cdot V_1 / m,$$

где  $V_1$  – объем 0,05 н. соли Мора, израсходованной на первое титрование, мл;  $m$  – объем электролита, взятого для анализа, мл.

*Расчет содержания хрома (III):*

$$\text{Cr}^{3+} \text{ (г/л)} = 0,8667 (V_2 - V_1) / m,$$

где  $V_1$  – объем 0,05 н. соли Мора, израсходованной на первое титрование, мл;  $V_2$  – объем 0,05 н. соли Мора, израсходованной на второе титрование, мл;  $m$  – объем электролита, взятого для анализа, мл.

### **Определение фторидов фотоколориметрическим методом**

*Сущность метода.* Метод основан на уменьшении фторидами интенсивности окраски комплекса алюминия с арсеназо 1 в результате образования бесцветного фторидного комплекса при pH 3 – 5. Интенсивность окраски измеряют на фотоколориметре. Предварительно хром (и фосфаты, если они есть в растворе) осаждают хлоридом бария в щелочной среде.

*Ход анализа.* К 5 мл раствора в мерной колбе емкостью 500 мл прибавляют 50 мл воды, 50 мл 20% раствора едкого натра и 50 мл 20% раствора хлорида бария, разбавляют до метки водой и фильтруют через сухой двойной фильтр «белая лента» в сухую коническую колбу емкостью 250 мл. К 25 мл раствора в мерной колбе емкостью 100 мл добавляют 30 мл воды, 1,5 мл (точно) арсеназо 1 и нейтрализуют соляной кислотой до перехода малиновой окраски раствора в оранжевую от одной капли HCl. Вводят 2 мл 0,01 М раствора нитрата алюминия, 30 мл ацетатного буферного раствора (pH 3,5) и разбавляют до метки водой. Через 15 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре с оранжевым светофильтром в кювете 50 мм на фоне холостой пробы (раствор реактивов без арсеназо 1).



*Расчет.* Содержание фторидов определяют методом сравнения, для чего измеряют оптическую плотность стандартных растворов фторида натрия (проведенных через все стадии анализа рабочей пробы) с различными концентрациями, охватывающими весь диапазон возможных значений в электролите оксидирования и строят калибровочную кривую.

Для определения содержания фторидов можно также использовать **фторид-селективные электроды**, потенциал которых, измеряемый с помощью иономера (рН-метра), пропорционален концентрации фторидов. В этом случае также строят калибровочный график для растворов с различными содержанием фторидов и затем сравнивают с ним результаты анализируемой пробы.

к. х. н. В. Д. Скопинцев

### **Возможна ли коррозия нержавеющей стали?**

*Is corrosion of stainless steel possible?*

**ВОПРОС:** Возможна ли коррозия нержавеющей стали

Добрый день. Мы являемся производителями полотенцесушителей из нержавеющей стали. Сталкиваемся с такими проблемами - полотенцесушители из нержавеющей стали начали протекать и ржаветь в местах течи и покрываются пятнами ржавчины (будто их съедает что то изнутри). Мы слышаны об электро коррозии (блуждающие токи) и плохая вода в системе отопления. сталь AISI 201 (12X15Г9НД).

Вода - состав не известен (по цвету светло-коричневая прозрачная). Какие способы защиты нержавеющей стали вы можете посоветовать? Фосфатирование? или при помощи протекторов?

Как делается фосфатирование? - путем погружения детали в раствор на некоторое время?

Или протектор шайба цинковая? Или есть еще другие методы?

Сразу скажу, что гальванизацию мы не осилим.

*Заранее благодарен.*

**ОТВЕТ:** Аустенитная сталь 12X15Г9НД обладает высокой коррозионной стойкостью при эксплуатации в любых умеренно агрессивных средах и не уступает по этому показателю таким популярным маркам как 12X18Н10Т. Судя по Вашей информации полотенцесушитель подключён не к системе горячего водоснабжения, а к отопительной системе. Вода, циркулирующая в отопительной системе, имеет в своём составе различные ингиби-

торы коррозии и умягчители и по-этому не является агрессивной средой для нержавеющей сталей.

Если исходным материалом для изготовления полотенцесушителей является тонкостенная электросварная труба, то протечку таких труб можно объяснить низким качеством сварного шва.

Вероятно, что в процессе полирования и шлифования полотенцесушителя дефекты сварного шва зашлифовываются и некоторое время способны удерживать давление. При эксплуатации полотенцесушителя вследствие перепадов температуры дефектный шов расходится и появляется течь. По-видимому, ржавые пятна являются не следствием коррозии трубы, а следствием высыхания просочившейся грязной воды на поверхности горячей трубы в местах её протекания.

Никакой защиты нержавеющей труб от воды системы отопления не требуется.

Фосфатирование стальных труб проводится только в том случае, если труба подлежит окраске или глубокой вытяжке.

Кроме того, нержавеющие стали фосфатированию вообще не поддаются.

Если мои предположения верны, то Вам нужно усилить входной контроль за качеством труб.

к. т. н. Мамаев В. И.

### **Об анодировании сплава A-Z5GU с получением пленок черного цвета** *Information on anodizing A-Z5GU alloy producing black finishing*

**ВОПРОС:** Дайте рекомендации по анодированию сплава 7075 (A-Z5GU) для получения пленок черного цвета с максимальной прочностью, либо последующим окрашиванием в черный цвет. Заранее спасибо!

Обозначение согласно DIN: AlZnMgCu 1,5

AFNOR: A-Z5GU

UNI: P - AlZn5,8Cu

Химический состав:

Si 0.40

Fe 0.50

Cu 1.20 - 2.00

Mn 0.30

Mg 2.10 - 2.90

Cr 0.18 - 0.28

Zn 5.10 - 6.10

Ti 0.20

**ОТВЕТ:** Рекомендую следующую технологию (промывки между операциями не указываю):

1) химическое щелочное обезжиривание-травление, температура 40-60°C;

2) осветление в азотной кислоте 300-400 г/л;

3) анодное окислирование в растворе серной кислоты (180-210 г/л) и щавелевой кислоты (10-15 г/л) при плотности тока 1-1.5 А/дм<sup>2</sup> в течение 20-30 мин;

4) окрашивание в растворе органического красителя, например, "черного для алюминия" (рН 4-5) или "кислотного черного ЗМ" (рН 5,6-6,5) с концентрацией 10-15 г/л при температуре 60-70°C в течение 15-20 мин;

5) уплотнение в кипящей воде (рН 5,5-6) в течение 20-30 мин.

*к. х. н. Скопинцев В. Д.*

### **О нагревателях при химическом никелировании**

#### *Information on heating devices used in electroless nickel plating*

**ВОПРОС:** Подскажите пожалуйста какие нагреватели лучше использовать при химическом никелировании и из какого материала должна быть основная ванна и промывочные? Так же наткнулась недавно в интернете на одну информацию, что при составе раствора химического никелирования: Никель сернокислый — 21 г/л, уксуснокислый натрий — 10 г/л, гипофосфит натрия — 24 г/л, сульфид свинца — 20 г/л, скорость осаждения никеля достигает 90 мкм/ч. Скажите неужели действительно сульфид свинца так сильно повышает скорость осаждения?

*С уважением, инженер-технолог  
Подкатова Мария*

**ОТВЕТ:** Раствор химического никелирования лучше всего нагревать по принципу "водяной бани", т.е. нагреватель устанавливается в водяной рубашке, окружающей рабочую ванну, и теплота передается от нагревателя к рабочему раствору через стенки ванны. Такой способ нагрева позволяет сделать повышение температуры более плавным и избежать наиболее распространенной неполадки, к которой склонны растворы химического никелирования - локальному выделению никеля на перегретой поверхности (нагревателя, змеевика или приближенной к ним части ванны), которое приведет к объемной реакции. Сам принцип нагрева - паром или электричеством - принципиального значения не имеет, хотя управление паровым нагревом обычно осуществить сложнее; управление электрическими нагревателями позволяет добиться более плавного изменения температуры и избежать перегрева раствора. Ванну можно изготовить из стали с футеровкой

кислотостойкой эмалью или другим органическим покрытием, стойким в кислой среде и достаточно тонким, чтобы не препятствовать теплопередаче через стенки ванны (например, тефлоном, полипропиленом). Если ванна небольшого размера, подойдет термостойкое тонкостенное стекло, но дно ванны в этом случае необходимо снабдить мягкой прокладкой на случай падения деталей. Ванны из нержавеющей стали можно использовать только при наличии ее анодной защиты.

К материалу промывочных ванн требования обычные для гальванотехники: они должны быть выполнены из химически стойкого материала во избежание загрязнения промывочных жидкостей и деталей (например, сталь с вкладышем из полипропилена).

Что касается приведенного Вами состава химического никелирования, то он обеспечивает скорость осаждения не более 15-20 мкм/час, и то при первой загрузке деталей; без корректировки состава скорость будет резко падать при последующих загрузках. К тому же этот состав не позволит провести более 3-4 корректировок, так как в нем отсутствуют компоненты, обеспечивающие накопление в растворенном виде продуктов окисления гипофосфита. Сульфид свинца использован как стабилизатор процесса, но ни в коей мере не как активатор.

*к. х. н. Скопинцев В. Д.*

### **Влияет ли накопление шлама в растворе фосфатирования на толщину и защитные свойства фосфатного слоя?**

#### *Is there any effect of sludge built-up in phosphating solutions on the thickness and protective properties of phosphating film?*

**ВОПРОС:** Для создания фосфатного покрытия на стальных деталях мы используем водный раствор концентрата КФ-7. В процессе работы образуется шлам. Влияет ли его накопление на толщину и защитные свойства фосфатного слоя? Имеет ли смысл устанавливать постоянно действующие фильтрующие установки?

*Главный металлург Алтайского завода  
прецизионных изделий Земляков С. А.*

**ОТВЕТ:** Шламообразование - процесс нежелательный, но, к сожалению, неизбежный. Процесс фосфатирования всегда сопровождается более или менее интенсивным шламообразованием. Полностью исключить шламообразование нельзя, но понизить скорость его образования возможно. Для того чтобы найти способы снижения скорости

образования шлама необходимо найти причины этого явления. Как правило, таких причин две.

1. Основная причина шламообразования заключается в понижении свободной кислотности в объёме раствора. Для снижения интенсивности шламообразования необходимо более часто корректировать свободную кислотность фосфатирующего раствора и строго поддерживать её в рекомендуемом диапазоне.

2. Интенсивность шламообразования в значительной мере зависит от температуры раствора. При повышении температуры интенсивность шламообразования существенно повышается. По этой причине на поверхности и вблизи нагревательных элементов (змеевиков или ТЭНов) шламообразование происходит очень интенсивно. Обрастание нагревательных элементов коркой шлама приводит к снижению теплопередачи и, как следствие, к увеличению времени разогрева ванны, а также к преждевременному выходу ТЭНов из строя из-за их перегрева.

Необходимо отметить, что оптимальные значения свободной кислотности и температуры взаимосвязаны. Чем ниже кислотность, тем ниже должна быть температура. Поэтому нужно внимательно следить как за кислотностью, так и за температурой. Поддерживая заданный уровень кислотности и температуры можно существенно снизить шламообразование.

В результате шламообразования свободная кислотность раствора повышается. Шлам выпадает до тех пор, пока кислотность раствора полностью не восстановится до равновесного значения. Таким образом, шламообразование является ответной реакцией раствора на отклонение кислотности и температуры от оптимальных значений. На практике пользоваться способностью раствора автоматически поддерживать кислотность за счёт шламообразования ни в коем случае нельзя!

А теперь ответ по существу вопроса.

Непосредственно шламообразование на толщину и защитные свойства фосфатной плёнки не влияет, но косвенно может оказывать очень большое влияние.

1. Шлам, оседающий на поверхности деталей в первые минуты фосфатирования, включается в фосфатную плёнку, увеличивает её пористость и шероховатость. Негативными последствиями этого явления являются снижение защитных и функциональных свойств, а также ухудшение внешнего вида.

2. В конце процесса скорость фосфатирования снижается и поэтому шлак, оседающий на детали, образует плохо сцеплённый налёт, который также является браковочным признаком.

3. Шламообразование приводит к непроизводительному расходу основных компонентов раствора и перерасходу фосфатирующего концентрата.

4. Шламообразование приводит к обростанию нагревательных элементов, затруднению теплопередачи и преждевременному выходу их из строя.

Целесообразность установки фильтровальных установок зависит от загруженности ванны фосфатирования и возможности частого (или постоянного автоматического) контроля и корректировки кислотности раствора и его температуры.

Если загрузка ванны невелика и между загрузками имеются перерывы, способствующие оттаиванию шлама на дно ванны, то можно ограничиться периодической чисткой дна ванны и нагревательных элементов от шлама. Для этого необходимо дать отстояться шламу, перекачать осветлённый раствор в запасную ёмкость, вычистить и промыть ванну, а затем перекачать раствор обратно в рабочую ванну. Эту процедуру желательно проводить хотя бы один раз в неделю.

При интенсивной эксплуатации ванны фосфатирования непрерывная фильтрация раствора целесообразна. При высоком шламообразовании для отделения основной массы крупнокристаллической фракции шлама необходимо приобретать фильтровальную установку с циклоном. Иногда используют более дешёвые и простые рукавные фильтры.

Некоторые фирмы-производители фосфатирующих концентратов принимают собранный шлак по взаимозачёту.

Р.С. Полезую информацию можно также получить из гники "Фосфатирование", авторы Григорян Н.С., Акимова Е.Ф., Ваграмян Т.А., Москва "Глобус" 2008 г.

*к.т.н. Мамаев В.И.*



УДК 621.357

## Электроосаждение серебра из раствора на основе 5,5-диметилгидантоина

Новиков А.Е., Останина Т.Н., Фазлутдинов К.К.

Ключевые слова: серебряные покрытия; комплексные соединения; константа нестойкости; кинетические параметры.

Использование электролитов, содержащих комплексные соединения серебра с органическими лигандами, актуально с точки зрения замены токсичных цианидных электролитов на более безопасные. С помощью поляризационных исследований определены кинетические параметры (ток обмена и коэффициент переноса) процесса восстановления комплексных ионов серебра из электролита, содержащего в качестве лиганда 5,5-диметилгидантоин. Значения константы нестойкости комплексного соединения серебра с 5,5-диметилгидантоином, найденные методом потенциометрии, и на основе анализа катодной и анодной поляризационных кривых оказались близки между собой, но значительно больше, чем у цианидного комплекса серебра. Показано, что использование в качестве добавки хлорида калия и предварительное серебрение из разбавленного по ионам серебра раствора позволяет получать матовые осадки серебра с хорошей адгезией к основе.

## Electrodeposition of Silver from the Bath Based on 5,5-Dimethylhydantoin

Novikov A.Ye., Ostanina T.N., Fazlutdinov C.K.

Key words: silver coatings; complex compounds; instability constant; kinetic parameters.

Kinetics of silver reduction from the solution containing silver nitrate 0,38 moles/l, 5,5-demethylhydantoin (DMH) 1 mole/l and potassium hydroxide 1,5 moles/l were studied. Polarization curves were obtained in a three-electrode cell using Solartron-1280C potentiostat. Equilibrium potential of silver in the solutions with DMH is shifted in the negative direction against its value in silver nitrate solution. It shows that complexes are formed (Fig.1). Kinetic parameters ( $i_0 = 0,9 \cdot 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>;  $\alpha = 0,2$ ) were determined from the cathodic polarization curve for the process of silver deposition from this bath. Anodic curve (Fig.3) has a maximum showing possible pas-

sivation of silver anodes in this solution. Stability of silver complex with DMH was determined both potentiometrically ( $K_H = 2,6 \cdot 10^{-9}$ ) and from the cathodic and anodic polarization curves ( $K_H = 3,5 \cdot 10^{-9}$ ). Both values coincide and are much higher than that for the cyanide complex ( $K_H = 1,4 \cdot 10^{-20}$ ). Adhesion tests showed that silver preplating for 30 s from diluted solution (AgNO<sub>3</sub> 0,5 g/l, DMH 70 g/l, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 35 g/l и KOH; pH 10 at 0,2±0,9 A/dm<sup>2</sup>) improves the adhesion. Dull coatings of good quality were obtained at 0,45±0,50 A/dm<sup>2</sup> from the bath: AgNO<sub>3</sub> 64, DMH 130, KCl 30, KOH 60±75 (pH 12).

### Введение

Гальваническое нанесение блестящих серебряных покрытий возможно только из комплексных электролитов. Осадки высокого качества получают, как правило, из цианидных электролитов [1]. Однако ввиду высокой токсичности пос-

ледних остро стоит проблема их замены на более безопасные. В качестве альтернативы предлагается использовать электролиты, содержащие комплексные соединения серебра с органическими лигандами, например, электролиты на основе 5,5-диметилгидантоина [2,3]. При этом в литера-

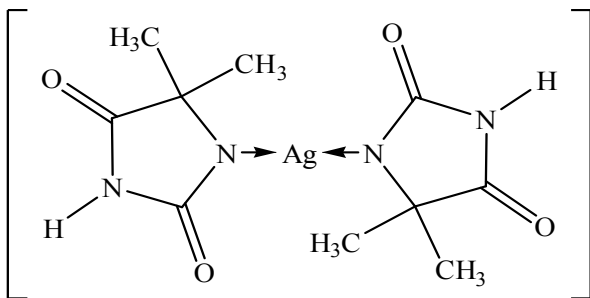
туре приводятся составы электролитов и режимы электролиза, но отсутствуют сведения о кинетике процесса восстановления ионов серебра из таких электролитов. Известно [4], что от величины поляризации электродного процесса зависят качество и структура осадков.

Цель настоящей работы состояла в исследовании кинетических закономерностей процесса восстановления ионов серебра из электролита, содержащего в качестве лиганда 5,5-диметилгидантоин.

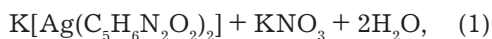
### Методика

При проведении поляризационных исследований использовали электролит, содержащий (моль/л): нитрата серебра 0,38, 5,5- диметилгидантоина (DMH) 1,0 и гидроксида калия 1,5. Комплекс серебра с DMH образуется в щелочном растворе [2], поэтому поддерживали pH 12-13. При получении гальванических осадков серебра в раствор вводили добавки хлорида калия (30 г/л) и блескообразователь 2,2' дипиридил (0,8 г/л).

Из литературы [2] известно, что в щелочном растворе 5,5-диметилгидантоина катион серебра образует устойчивые анионные комплексы с координационным числом равным двум:



В соответствии со стехиометрией реакции образования комплексного соединения серебра



были рассчитаны концентрации компонентов в растворе (моль/л):  $\text{Ag}(\text{DMH})_2$  0,38, свободной щелочи KOH 0,75, свободного 5,5- диметилгидантоина 0,26. Для определения кинетических параметров разряда серебра из исследуемого раствора и константы устойчивости комплекса были проведены потенциометрические и поляризационные исследования.

Потенциал серебра в растворе нитрата серебра и в исследуемом растворе измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения с помощью высокоомного вольтметра (мультиметр АРРА-109N).

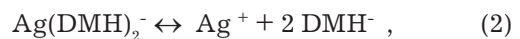
Концентрацию комплексных соединений серебра изменяли путем добавления фонового раствора, содержащего 0,26 моль/л DMH и 0,75 моль/л гидроксида калия, что позволило сохранять постоянной концентрацию лигандов в растворе.

Поляризационные исследования проводили в трехэлектродной ячейке на потенциостате Solartron-1280C при комнатной температуре. Катодные и анодные кривые снимали при скорости изменения потенциала 1 мВ/с. В качестве рабочего электрода использовали проволоку серебра диаметром 0,5 мм и высотой 6 мм. Вспомогательным электродом служила серебряная пластинка.

Значения потенциалов пересчитывали относительно стандартного водородного электрода.

### Обсуждение экспериментальных результатов

Равновесный потенциал серебра в растворе с DMH смещен в отрицательную область по сравнению с потенциалом в растворе нитрата серебра (рис.1), что связано с наличием комплексных соединений. Если предположить, что комплексный анион диссоциирует с образованием иона серебра



то константа нестойкости может быть записана следующим образом

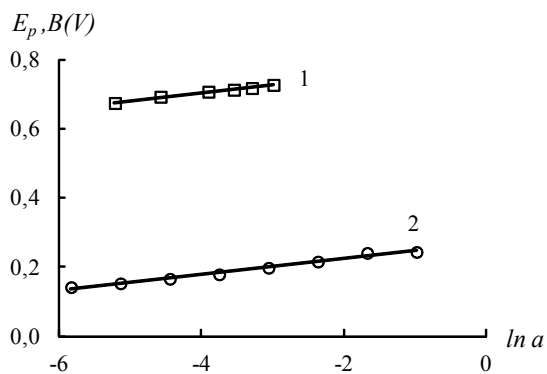
$$K_H = [\text{Ag}^+][\text{DMH}^-]^2 / [\text{Ag}(\text{DMH})_2^-] \cdot \text{St}^2. \quad (3)$$

Здесь St – стандарт концентрации, равный 1 моль/л или 1000 моль/м<sup>3</sup>.

В соответствии с уравнением Нернста равновесный потенциал зависит не только от активности комплексных соединений серебра ( $a_{\text{complex}}$ ), но также от активности свободных лигандов ( $a_x$ ) и константы нестойкости комплекса [5]:

$$E_{p,\text{complex}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + RT \cdot \ln K_H / F - n \cdot RT \cdot \ln a_x / F + RT \cdot \ln a_{\text{complex}} / F. \quad (4)$$

Экспериментальная зависимость потенциала серебряного электрода от активности комплексных ионов серебра в полулогарифмических координатах представляет собой прямую линию (рис.1), что при постоянной активности лигандов в растворе ( $a_x$ ) позволило определить константу нестойкости комплексных соединений серебра  $K_H = 2,6 \cdot 10^{-9}$ . Коэффициент активности комплексных ионов серебра находили по справочным данным [6] для соответствующих значений ионной силы исследованных растворов.

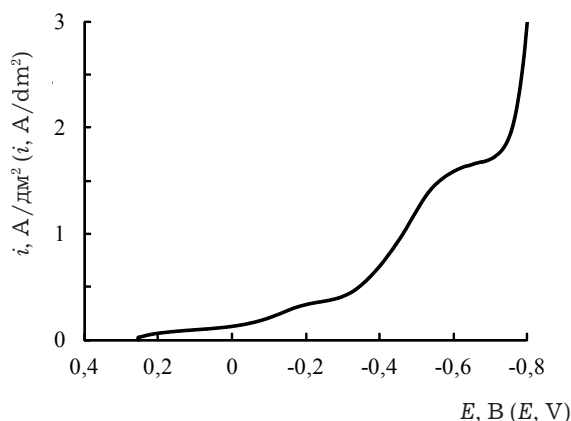


**Рис. 1.** Зависимость равновесного потенциала серебряного электрода от активности ионов серебра в растворе нитрата серебра (1) и активности комплексных ионов в растворе, содержащем 5,5- диметилгидантоин (2).

**Fig. 1.** Dependence of silver equilibrium potential on ion activity in silver nitrate solution (1) and on complex ions in the solution with 5,5-dimethylhydantoin (2)

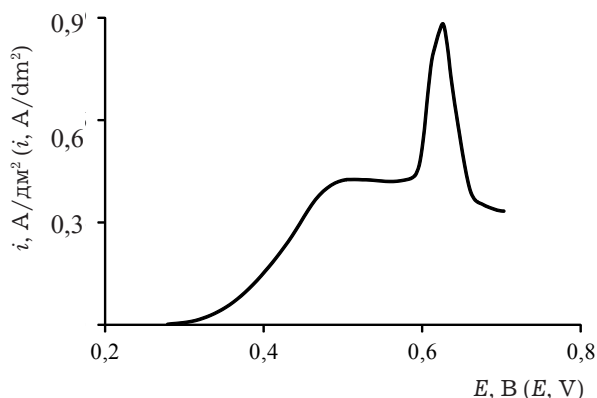
Поляризационные измерения показали, что осаждение серебра на катоде (рис.2) происходит в условиях смешанной кинетики. Предельный диффузионный ток составляет  $i_d = 1,60 \text{ A/дм}^2$ . Анодная поляризационная кривая (рис.3) характеризуется наличием максимума, что свидетельствует о возможной пассивации серебряных анодов в исследуемом растворе.

Совместный анализ анодной и катодной поляризационных зависимостей позволил определить кинетические параметры разряда комплексных ионов серебра и оценить величину константы нестойкости комплекса.



**Рис. 2.** Катодная поляризационная кривая восстановления серебра из раствора, содержащего 5,5- диметилгидантоин.

**Fig. 2.** Cathodic polarization curve for silver reduction from 5,5-dimethylhydantoin solution



**Рис. 3.** Анодная поляризационная кривая растворения серебра в растворе, содержащем 5,5-диметилгидантоин.

**Fig. 3.** Anodic polarization curve of silver dissolution in 5,5-dimethylhydantoin solution

При анализе катодной поляризационной кривой использовали уравнение смешанной кинетики

$$i_k = i_o(1 - i_k/i_d) \cdot \exp(-\alpha z F \eta / RT), \quad (5)$$

где  $\eta = E - E_{p,complex}$  перенапряжение электроодного процесса,  $i_o$  ток обмена,  $\alpha$  коэффициент переноса,  $z$  количество электронов.

Экспериментальные данные в полулогарифмических координатах  $\eta - \ln[i_k/(i_d - i_k)]$  представляют прямую линию, что позволило определить кинетические параметры процесса разряда ( $i_o = 0,90 \cdot 10^{-4} \text{ A/см}^2$  и  $\alpha = 0,2$ ). Полученное значение тока обмена в растворе с ДМН на два порядка меньше, чем ток обмена разряда ионов серебра из раствора нитрата серебра ( $i_o = 0,8 \cdot 10^{-2} \text{ A/см}^2$  [7]) при одинаковой концентрации ионов серебра в растворе. Такое существенное различие в величине токов обмена связано с тем, что в электроодном процессе участвуют комплексные анионы серебра и процессу передачи электронов предшествует реакция диссоциации комплекса.

В области активного растворения серебра анодную кривую (рис.3) можно описать с помощью уравнения замедленной ионизации:

$$i_a = K_a \cdot \exp(\beta z F E / RT). \quad (6)$$

При этом константа анодного процесса не зависит от концентрации ионов серебра в растворе [8]:

$$K_a = z F \cdot k_s^{ism} \cdot S t \cdot f_o^{\beta} \cdot \exp(-\beta z F E_{Ag^+/Ag}^o / RT), \quad (7)$$

где  $\beta$  коэффициент переноса анодного процесса;  $k_s^{ism}$  измеряемая кажущаяся гетерогенная



константа скорости электродного процесса;  $f_o^\beta$  коэффициент активности ионов серебра.

Анализ анодной поляризационной кривой в полулогарифмических координатах в соответствии с уравнением (8) позволил определить  $\beta$ ,  $K_a$  и  $k_S^{ism}$ .

$$E = -RT \ln K_a / (1-\alpha) zF + RT \ln i_a / (1-\alpha) zF. \quad (8)$$

С учетом найденной величины  $k_S^{ism}$  и зависимости тока обмена от концентрации

$$i_o = zF k_S^{ism} C_{Ag^+}^{(1-\alpha)} S t^\alpha \quad (9)$$

была рассчитана концентрация ионов серебра моль/л в растворе. Малое количество свободных катионов серебра в растворе свидетельствует о прочности комплекса, константа нестойкости которого была рассчитана по уравнению (3) и составила  $K_H$   $3,5 \cdot 10^{-9}$ .

Полученные результаты показывают, что комплекс серебра с 5,5-диметилгидантоином устойчивый, но значительно менее прочный, чем цианидный комплекс  $Ag(CN)_2^-$  ( $K_H = 1,4 \cdot 10^{-20}$  [6]).

Для выбора режима получения блестящих серебряных покрытий их осаждали из исследованного электролита с добавками хлорида калия (30 г/л) и блескообразующей добавки 2,2'-дипиридила на образцы из латуни размером 20x30мм. При комнатной температуре осаждались снежно белые матовые покрытия, легко полирующиеся до полублестящего состояния. При добавлении в раствор 0,8 г/л 2,2'-дипиридила осадки становились полублестящими, но на их поверхности образовывался желтый налет, который не растворялся в серной и разбавленной азотной кислотах, перекиси водорода, растворе гипофосфита, диметилформамиде.

Анализ прочности сцепления покрытия с основой позволил установить, что адгезия повышается, если серебрение проводить в 2 этапа. Предварительное серебрение осуществляли в течение 30 секунд из разбавленного раствора (г/л):  $AgNO_3$  0,5, ДМН 70,  $K_2SO_4$  35, КОН до pH 10 при плотности тока  $0,2 \div 0,9$  А/дм<sup>2</sup>. В растворе с низкой концентрацией ионов серебра указанная плотность тока близка к предельной диффузионной, о чем свидетельствует выделение газообразного водорода. При этом происходит значительный сдвиг потенциала в электроотрицательную область, что способствует подавлению процесса цементации серебра медной основой. Предполагают, что при таком режиме электролиза происходит образование большого количества центров кристаллизации, благодаря чему при последующем нанесении основного покрытия формируются равномерные

осадки серебра с хорошей адгезией. Матовые осадки серебра толщиной 6 мкм высокого качества получали при плотности тока  $0,45 \div 0,50$  А/дм<sup>2</sup> из электролита, содержащего (г/л):  $AgNO_3$  64, ДМН 130, КСl 30, КОН  $60 \div 75$  (pH 12).

#### Заключение

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы. Комплексные соединения серебра с 5,5-диметилгидантоином в качестве лигандов имеют меньшую прочность, чем цианидные комплексы. В связи с этим электролит на основе ДМН может быть использован для получения матовых осадков серебра. Для получения блестящих осадков требуются дополнительные исследования по подбору блескообразующих добавок.

#### Список литературы

1. Буркат Г.К. Серебрение, золочение, палладирование и родирование. – М.: Машиностроение, 1984. – 86 с.
2. Asakawa T., Yarita S. Noncyanide Silver Plating Solution Using Hydantoin and Hydantoin Derivatives // Journal of the Surface Finishing Society of Japan. 1999.- Vol.50. №1.- P.68-71.
3. Ronald J. Morrissey. US Patent. Pub. US 2005/0183961 A1, Pub/ Date Aug. 25, 2005. Int C25D 3/46.
4. Прикладная электрохимия / Под ред. Н.Т. Кудрявцева. – М.: Химия, 1975. – 552 с.
5. Кравцов В.И. Электродные процессы в растворах комплексов металлов. – Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1969. – 192 с.
6. Ю.Ю. Лурье. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия. 1971. – 454 с.
7. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488с. (С.177).
8. Останина Т.Н., Рудой В.М., Останин Н.И. Изучение кинетики электродных процессов в растворах с малой электропроводимостью. – Екатеринбург, 1998. – 18 с. Деп. ВИНТИ 11.03.98, № 728-В98

#### Сведения об авторах

**Новиков Алексей Евгеньевич** - старший преподаватель, кафедра ТЭХП, Федеральное гос. автономное образовательное учреждение высшего проф. образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»,

химико-технологический институт, 620078  
Екатеринбург, ул. Мира, 28. Россия, телефон:  
(343)374-59-91 e-mail: redox61@mail.ru.

**Останина Татьяна Николаевна** – профессор, д.х.н., телефон: (343)358-10-86, 8(922)6121734; e-mail: ostni@mail.ru

**Фазлутдинов Константин Камильевич** – студент.

**Novikov Alexey E.** – senior lecturer, Dept. of Electrochemical Eng. Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Professional Education «Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin», Ekaterinburg, tel: (343)374-59-91 e-mail: redox61@mail.ru

**Ostanina Tatiana N.** Prof., doctor of technical science, tel:(343)358-10-86, 8(922)6121734; e-mail: ostni@mail.ru

**Fazlutdinov Constantin K.** - student



## **ЗАО «Регенератор»**



**предлагает бессточную систему малоотходной технологии (МОТ) с замкнутым циклом использования промывных вод процессов покрытий на установке регенерации промывных вод (УРПВ) с уникальным минерально-углеродного сорбента (МУС)**

МУС – это сферические гранулы чёрного цвета, приготовленные по определённой технологии, не токсичен, имеется токсикологический паспорт и сертификат, регенерируется легко со 100 %-м восстановлением первоначальных свойств. Сорбирует: хром, медь, кадмий, олово, свинец, висмут, серебро, золото, никель, цинк, ртуть. Разлагает циан в доли секунды с образованием газов азота и окиси (двуокиси) углерода при комнатной температуре.

Для процессов с использованием шестивалентного хрома – МУС работает без появления хрома в стоках не менее 1 года, а затем необходимо провести регенерацию в течение 16 часов (аналогично регенерации ионообменных смол). После регенерации МУС вновь работает не менее года и так далее: регенерация – работа – регенерация свыше 100 лет со 100 %-й активностью (данные ускоренного метода, практические данные – 24 года), до полного физического износа (следовательно, нет проблемы утилизации отработанного сорбента).

УРПВ из двух колонок (УРПВ-2) ёмкостью 40 л, высотой до 2 метров, весом около 200 кг, занимает площадь 0,25 м кв., монтируется в непосредственной близости от промывной ванны и используется для рабочей ванны, например, Хромирования, Пассивации, Меднения, Оловянирования, Кадмирования, объёмом 0,8-1,2 м куб. Для ванн 0,4 м куб. – УРПВ-1.

Мы гарантируем проектирование, изготовление, доставку, монтаж и ввод в эксплуатацию в течение 3-х месяцев с даты перечисления денежных средств на Р/сч НПК «Регенератор».

Стоимость УРПВ-2 со склада - 20 тыс. у.е. (по России) и 50 тыс. у.е. (для других стран) с гарантийным авторским надзором в течение года.

Затраты на внедрение УРПВ окупаются за 1-2 года. При этом полностью прекращается сброс стоков не только в городскую канализацию, но и на очистные сооружения завода.

Для внедрения бессточной технологии необходимо иметь трёхступенчатую промывку и работать только на дистиллированной (деминерализованной) воде.

Аналогичные системы лучших мировых фирм стоят в три раза дороже, а межрегенерационный цикл составляет не более 0,5 месяца при гарантии срока работы всей системы не более 5 лет.

Бессточная технология НПК «Регенератор» внедрена на многих предприятиях бывшего СССР и России. В 1990 году выигран международный конкурс с фирмой «Блайсберг».

**РАЗРАБОТЧИКИ: к.т.н., с.н.с. Нечаев Б.Н., инженер Нечаев И.Б., инженер Нечаев А.Б.**

**Тел. \ факс (495) 305-70-51; 706-44-28; 777-59-92. 111399, г. Москва, Мартеновская 7-51 .**



производство выпрямителей

# ПУЛЬСАР

Надежное оборудование для  
современных технологий

**Качество покрытия** – ровная, без пульсаций, форма тока на выходе позволяет получать более качественное, равномерное покрытие деталей;

**Защищенность** – герметичная, полностью экранированная конструкция позволяет устанавливать выпрямители непосредственно у ванны;

**Надежность** – высокая степень защиты от перегрева, перегрузок и короткого замыкания;

**Удобство эксплуатации** – невысокие масса и габариты, отсутствие водяного охлаждения позволяют упростить обслуживание выпрямителя;

**Автоматизация процессов** – управление и программирование от компьютера, либо от пульта;

**Экономичность** – более низкое потребление электроэнергии по сравнению с тиристорными выпрямителями, высокий КПД во всем рабочем диапазоне от 85 до 93%;

**Эргономичность** – интуитивно понятная система управления и индикации режимов работы.



Ведущие производители гальванических линий  
выбрали выпрямители “Пульсар”

150007, Россия, г. Ярославль, ул. Университетская, 21

Телефон: (4852) 741-121, 741-567

e-mail: [commerce@navicom.yar.ru](mailto:commerce@navicom.yar.ru)

[www.navicom.yar.ru](http://www.navicom.yar.ru)





УДК 669.24:546.814-31

## Осаждение на алюминий покрытий из пирофосфатного электролита меднения, содержащего наночастицы диоксида олова

Насонова Д. И., Воробьёва Т. Н.

Ключевые слова: электроосаждение; медь; алюминиевая подложка; наночастицы диоксида олова; пирофосфатный электролит.

Показана возможность и подобраны условия электроосаждения на алюминий композиционных покрытий Cu-SnO<sub>2</sub> из слабощелочного пирофосфатного электролита меднения. Введение в электролит 1 г/л частиц SnO<sub>2</sub> с размерами 10–50 нм позволяет получать покрытия с хорошей адгезией к алюминиевой подложке без нанесения промежуточных слоев. Скорость осаждения 11 мкм/ч при плотности тока ~1,0 А/дм<sup>2</sup>, выход по току 93±7 %. Коррозия образцов алюминия с покрытиями Cu-SnO<sub>2</sub> в кислых, щелочных средах и в растворе хлорида натрия замедляется приблизительно в 2–4 раза.

## Copper Electroplating on Aluminium from Pyrophosphate Solution Containing SnO<sub>2</sub> Nanoparticles

Nasonova D. I., Vorobyova T. N.

Key words: electrodeposition; copper; aluminium substrate; tin(IV) oxide nanoparticles; pyrophosphate solution.

Composite coatings Cu-SnO<sub>2</sub> were obtained electrochemically on Al base metal without any underlayers. Optimum conditions for this process have been found. Pyrophosphate bath containing 1 g/l of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> with particles size of up to 50 nm (Fig.1) and average particles size 13 nm being stable in the solution. Method for the preparation of particles was developed, which insured high quality of coatings, high current efficiency and good adhesion of the coating (Table 1). Copper electrodeposition rate from solution with and without SnO<sub>2</sub> at c.d. of ~1 A/dm<sup>2</sup> is equal to 11 μm/hr and current efficiency is

close to 93±7 %. At 1.5 A/dm<sup>2</sup> SnO<sub>2</sub> retards the deposition process. It was shown by means of voltammetry, that the addition of SnO<sub>2</sub> reduces the slope of the polarization curve at potentials more negative than -0,8 V and also reduces the anode current density and the electric charge consumed by the oxidation of Al in this solution (Fig.4,5,6 and Table 3). As a result, fine-grain dense coatings with good adhesion are obtained (Fig.3) which retard the corrosion of copper-coated Al specimens in acid alkaline and common salt solutions as compared with the specimens prepared in the absence of SnO<sub>2</sub> particles (Table 2).

### Введение

Электроосаждение металлических покрытий на изделия из алюминия и его сплавов используется в производстве фурнитуры, деталей машин, самолётов, электроприборов, для изготовления токоведущих кабелей и соединительных элементов. Эти процессы конкурируют с анодированием, фосфатированием и хроматированием алюминия,

поскольку в отличие от них позволяют получить токопроводящие, не накапливающие статического электричества изделия с высокой износ- и коррозионной стойкостью. Наиболее часто на алюминий осаждают медь, никель, хром. Медь на стадии финишной обработки подвергается оксидированию для придания определённой окраски и устойчивости к атмосферной коррозии [1–3].



Непосредственное осаждение металлов из водных растворов на алюминий практически невозможно в связи с отрицательным электродным потенциалом этого металла и его быстрой коррозией как в кислых, так и в щелочных электролитах, интенсифицирующейся в присутствии хлорид-ионов [1, 4, 5]. По этой причине перед электроосаждением на поверхность алюминия обычно наносят промежуточный подслои контактным вытеснением цинка (цинкатная обработка) или химическим осаждением никеля из специальных растворов. Иногда методом электрохимического оксидирования создают пористый слой оксида алюминия, на который можно осаждать медные или никелевые покрытия с хорошей адгезией [1, 5–9]. Электроосаждение медных покрытий с достаточной адгезией на алюминий без подслоя невозможно даже из, казалось бы, мало агрессивных по отношению к алюминию слабощелочных пиррофосфатных растворов, которые применяются для осаждения меди на сталь [5, 10, 11].

Одним из способов модифицирования микроструктуры и свойств покрытий, описанным в ряде обзорных работ и монографий [12–16], является осаждение из электролитов-суспензий, содержащих частицы оксидов металлов. Улучшение свойств покрытий может быть обусловлено индивидуальными свойствами оксидов или же специфическими особенностями микроструктуры полученного в их присутствии осадка. Перспективно осаждение из электролитов, содержащих устойчивые к агрегации или растворению наночастицы оксидов, которые имеют высокую удельную поверхность и повышенную, по сравнению с частицами микронных размеров, реакционную способность [17].

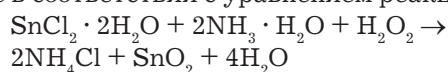
Использование ультрадисперсных частиц оксида олова (IV) для электроосаждения композиционных покрытий на основе никеля описано в [18]. Известно, что покрытия из малооловянистой бронзы, имеющие повышенную коррозионную стойкость, содержат в своем объеме мизерные количества (~2 мол. %) соединений олова с кислородом [19, 20]. Предполагается, что их образование обусловлено адсорбцией на катоде продуктов гидролиза соединений олова, образующихся в процессе электроосаждения.

Цель данного исследования заключалась в изучении возможности и определении условий осаждения медных покрытий на алюминий из пиррофосфатного электролита, содержащего наночастицы оксида олова (IV), а также в установлении особенностей протекания катодных и анодных процессов на алюминии в присутствии этих частиц и их влияния на скорость осаждения, выход по току, микроструктуру и коррозию образцов алюминия с медными покрытиями.

Пиррофосфатный электролит был выбран, поскольку в литературных источниках имеются разрозненные рекомендации по его использованию для осаждения меди на алюминий и его сплавы [5, 10]. Предполагалось, что введение в него специально синтезированных устойчивых к агрегации и растворению наночастиц SnO<sub>2</sub> положительным образом повлияет на кинетику катодных и анодных процессов, микроструктуру и свойства медных покрытий.

#### **Методика эксперимента**

Оксид олова (IV) получали окислением Sn (II) пероксидом водорода в водно-аммиачном растворе в соответствии с уравнением реакции:



Использовали три варианта методики. Образец I синтезировали растворением 4,52 г SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O в 200 мл этанола до образования прозрачного золя с последующим окислением Sn(II) путём приливания при перемешивании смеси 8 мл 25 %-го водного раствора аммиака и 1 мл пероксида водорода (85 %). Полученный гель отфильтровывали и сушили до полного испарения воды при 80°C. Для образования высокодисперсных частиц оксида осадок прокаливали в течение 2 ч при 400°C согласно рекомендациям в работе [21]. Для синтеза образца II дигидрат хлорида олова, сильно гидролизующийся в водных растворах, сначала растворяли в 2 мл концентрированной HCl для предотвращения гидролиза, а затем полученный раствор смешивали с этанолом. Окисление Sn(II), сушку и прокаливание образца проводили так же, как и в предыдущем случае. Образец III получали по такой же методике, но температура прокаливания составляла 500°C.

Покрытия осаждали на алюминиевую фольгу (99 % Al). Образцы фольги размером 2.3x2.3 см<sup>2</sup> обезжиривали в ацетоне и активировали в растворе состава (г/л): NaOH 15; NaNO<sub>3</sub> 10; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15 согласно методике в работе [9]. Композиционные покрытия Cu–SnO<sub>2</sub> осаждали из пиррофосфатного электролита состава (г/л): CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O 40; K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 200; C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>Na (сульфосалицилат натрия) 20; pH 8,0±0,5; температура 50±2°C [22]. Данный электролит выбран по причинам его простого состава, отсутствия агрессивных по отношению к алюминию компонентов, близости его среды к нейтральной, что важно для предотвращения нерегулируемого окисления алюминия на начальных этапах электроосаждения. Концентрация частиц SnO<sub>2</sub> в электролите составляла 1 г/л. При большем содержании частиц скорость осаждения существенно уменьшалась, осаждались рыхлые покрытия.

Аноды - медные пластины (99,9 ат.% меди) с площадью поверхности, вдвое превышающей площадь образцов алюминиевой фольги. Объем электролита 400 мл. Покрытия осаждали при плотности тока  $1,0 \div 1,5$  А/дм<sup>2</sup>. Образцы загружали в электролит под током для предотвращения контактного осаждения меди и окисления алюминия в начальный момент контакта с электролитом. Раствор перемешивали магнитной мешалкой. Электролит сохранял стабильность pH в течение всего эксперимента. При таких условиях осаждались полублестящие покрытия с хорошей адгезией к подложке, которые не отслаивались при перегибах фольги и при нанесении сетки царапин. Увеличение плотности тока выше  $1,5$  А/дм<sup>2</sup> приводило к появлению на покрытиях сероватого налёта и к снижению выхода по току.

Толщину покрытий определяли расчетным путем по разности массы образцов ( $\Delta m$ ) до и после осаждения покрытий\*. Выход по току меди определяли общепринятым способом [1, 8]. Поправкой на совместное с медью осаждение SnO<sub>2</sub> можно пренебречь из-за малого содержания оксида в покрытиях (менее 1 %).

Фазовый состав покрытий и частиц определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0. Съёмку рентгенограмм проводили со скоростью 1 град/мин с использованием CuK<sub>α</sub>-излучения ( $\lambda = 1,54060$ ) при изучении SnO<sub>2</sub> и CoK<sub>α</sub>-излучения ( $\lambda = 1,78896$ ) при изучении покрытий. Для идентификации линий использовали данные картотеки JSPDS. Области когерентного рассеяния рассчитывали по формуле:  $D = \lambda / \beta \cos \Theta$ , где D размер области когерентного рассеяния в Å,  $\lambda$  длина волны CuK<sub>α</sub>, равная  $1,54060$  Å,  $\beta$  уширение рефлекса в радианах (на половине высоты пика),  $\Theta$  половина угла дифракции.

Форму и размеры частиц оксида олова в синтезированных порошках определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), использовали электронный микроскоп ЭМ-125 с разрешением 2 нм. Образцы препарировали нанесением сухого порошка SnO<sub>2</sub> или его водной суспензии на коллодиевую подложку, полученную из 1 % раствора коллодия в амилацетате. Для сравнения отбирали также пробы свежеприготовленного и хранившегося 7, 30 дней пирофосфатного электролита меднения с введенным в него порошком нанодисперсного оксида олова. В этих случаях коллодиевые подложки с высушенным слоем электролита промывали водой для удаления кристаллизующихся солей.

\* Предполагалось, что осадок равномерен по толщине на всей поверхности образца

Морфологию поверхности покрытий изучали, используя сканирующий электронный микроскоп LEO 1420. Микрорентгеноспектральный анализ покрытий проводили на приборе LEO 1420 с приставкой Roentec для EDX-анализа. Коррозионную стойкость покрытий оценивали по уменьшению массы образцов с покрытиями в результате взаимодействия алюминия с компонентами раствора сквозь поры. Испытания проводили в 0,1 М растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или NaOH, а также в 3 % растворе NaCl при 50°C в течение 30 мин в соответствии с рекомендациями [23, 24]. После обработки в указанных растворах образцы промывали разбавленной серной кислотой для удаления продуктов коррозии, затем дистиллированной водой и высушивали до прекращения изменения веса.

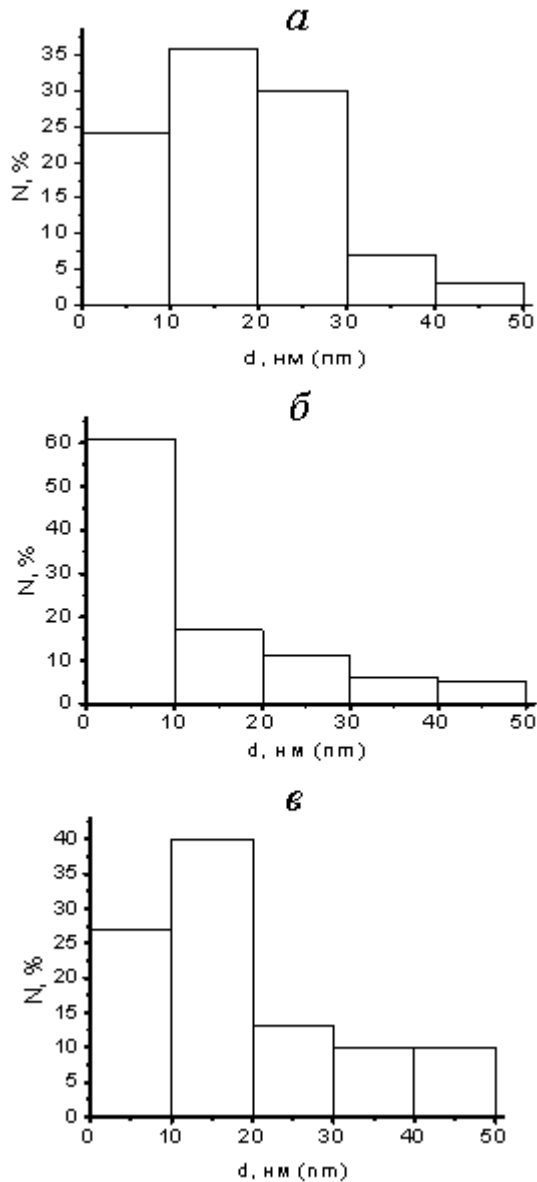
Влияние частиц SnO<sub>2</sub> на катодные и анодные процессы при осаждении композиционных покрытий оценивали методом циклической вольтамперометрии. Измерения проводили в трёхэлектродной ячейке. Все потенциалы приведены относительно хлоридсеребряного электрода сравнения ( $E = +0,202$  В относительно с.в.э.). Электроды (1 см<sup>2</sup>) изготавливали как из медной фольги, так и из х.ч. (99 %) алюминия. Медную фольгу (99,9 % Cu) обезжиривали и активировали в соляной кислоте. Нерабочие участки электродов изолировали химически стойким лаком ХСЛ. Использовали как указанный выше электролит, так и фоновый электролит состава (г/л): K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 200; C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>Na (сульфосалицилат натрия) 20, pH 8,2. Циклические поляризационные кривые получали в потенциодинамическом режиме на потенциостате ПИ 50-1 с программатором ПР-8 в диапазоне от -1150 до +250 мВ, начиная от потенциала погружения. Скорость развёртки потенциала составляла 50 мВ/с. При меньшей скорости значительная часть меди успевала восстанавливаться на алюминии по механизму контактного вытеснения, что приводило к изменению реальной площади поверхности электрода. Отметим, что столь высокая скорость используется при проведении электрохимических исследований [25]. Регистрацию потенциометрических кривых осуществляли с помощью лабораторного двухкоординатного самописца ЛКД 4-003.

### **Результаты и их обсуждения**

По данным ПЭМ синтезированные порошки SnO<sub>2</sub> состоят из отдельных нанодисперсных частиц, не превышающих 50 нм и имеющих средние размеры 18, 13 и 19 нм в случае образцов I, II, и III, соответственно (рис. 1). Имеются также агломераты этих частиц с размерами 70–160 нм. Чем ниже температура прогрева оксида олова, тем выше дисперсность образца, что согласуется с литературными данными [26]. При помещении порош-



ка в электролит доля агломератов незначительно уменьшается в результате их частичного диспергирования, в то время как размеры первичных наночастиц не меняются (проверено через месяц). Этот эффект может быть обусловлен адсорбцией на поверхности частиц оксида олова, прошедших термическую обработку, одноименных ионов из электролита.



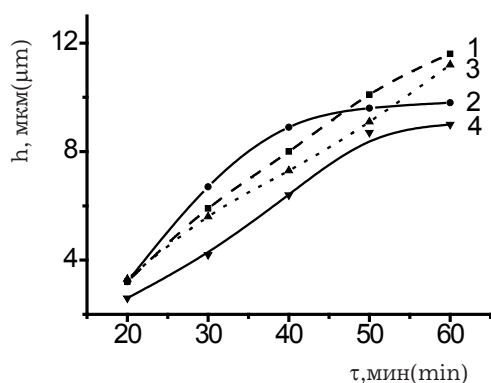
**Рис. 1.** Гистограммы, характеризующие распределение по размерам частиц диоксида олова в синтезированных порошках:  
а, б, в – образцы I, II, III, соответственно  
**Figure 1.** SnO<sub>2</sub> particles size distribution in the synthesized powders:  
а, б, в – samples I, II, III respectively

Судя по результатам рентгенофазового анализа, все три образца представляют собой кристаллический SnO<sub>2</sub>. Образцы I–III различаются лишь относительными интенсивностями пиков на рентгенограммах, что свидетельствует о различной морфологии частиц диоксида олова. Повышение температуры прогрева образцов с 400 до 500°C приводит к дополнительной кристаллизации оксида олова (IV), о чем свидетельствует появление дополнительных пиков. Расчёт размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) выполнен в предположении, что главной причиной уширения пиков являются малые размеры частиц. Полученные результаты показывают, что наиболее нанодисперсным является образец II. Для него характерны размеры ОКР ~ 6 нм, в то время как в образцах I и III размеры ОКР составляют 9 и 14 нм. После месяца пребывания частиц в электролите их суммарная масса не изменяется. Без перемешивания частицы оксида олова медленно выпадают в осадок, однако в результате перемешивания они вновь переходят во взвешенное состояние. Судя по данным ПЭМ исследования проб перемешиваемого электролита, при его хранении в течение трех месяцев заметных изменений гранулометрического состава частиц не происходит.

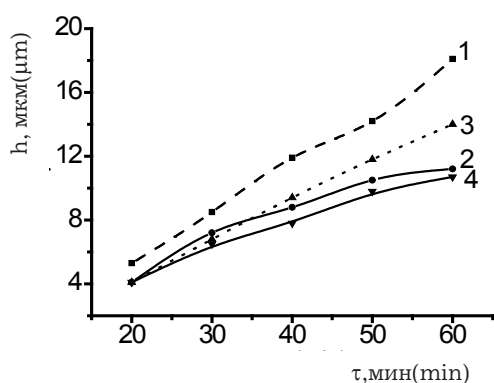
Введение SnO<sub>2</sub>(II) в электролит почти не влияет на скорость осаждения при плотности тока 1,0 А/дм<sup>2</sup> (рис. 2), которая в обоих растворах равна ~11 мкм/ч. При плотности тока 1,5 А/дм<sup>2</sup> в присутствии добавки II скорость осаждения покрытия меньше, чем в электролите без добавки (13 против 18 мкм/ч).

Скорость осаждения покрытий из электролитов, содержащих SnO<sub>2</sub>(I) и особенно III, ниже, чем из раствора без добавок, что сильнее сказывается при большей плотности тока. Более того, скорость осаждения покрытий Cu–SnO<sub>2</sub> из этих электролитов снижается после 50 мин, что свидетельствует об уменьшении выхода по току (ВТ).

В табл. 1 приведены усредненные значения ВТ за 1 час осаждения. Эти результаты свидетельствуют о зависимости ВТ от плотности тока, наличия частиц оксида олова в электролите и их происхождения, а в случае добавления в электролит SnO<sub>2</sub>(I) и (III) еще и от длительности осаждения. Так, при осаждении меди из пиррофосфатного электролита в отсутствие частиц диоксида олова и при введении в него образца II при  $i$  1,0 А/дм<sup>2</sup> ВТ имеют довольно близкие значения (91±3 % и 93±7 %, соответственно). В присутствии в растворе SnO<sub>2</sub>(I) и (III) ВТ ниже и составляют 87±10 и ~80±11 %, соответственно. Воспроизводимость значений ВТ при осаждении из растворов в присутствии SnO<sub>2</sub> (образцы I и III) существенно меньше.



a



б

**Рис. 2.** Зависимость толщины покрытий на алюминиевой фольге от времени электроосаждения при плотностях тока: а – 1,0 А/дм<sup>2</sup>, б – 1,5 А/дм<sup>2</sup>; 1. – Cu; 2, 3, 4. – Cu-SnO<sub>2</sub>, образцы I, II и III, соответственно.

**Fig. 2.** Thickness of coatings on aluminium foil in dependence of deposition time at C.D.: а – 1.0 A/dm<sup>2</sup>, б – 1.5 A/dm<sup>2</sup>; curves: 1. – Cu; 2, 3, 4. – Cu-SnO<sub>2</sub>, samples I, II, III respectively

При повышении плотности тока до 1,5 А/дм<sup>2</sup> ВТ во всех случаях уменьшается и составляет 87–82 % при осаждении покрытий из растворов в отсутствие SnO<sub>2</sub> и с SnO<sub>2</sub>(II). Особенно заметно снижение ВТ с ростом плотности тока при использовании SnO<sub>2</sub>(I) и (III).

Данные рентгенофазового анализа покрытий Cu-SnO<sub>2</sub> свидетельствуют о наличии лишь

одной кристаллической фазы меди. Отсутствие пиков оксида олова указывает либо на очень малое содержание его в покрытиях, либо на высокую дисперсность и аморфность частиц оксида. Положение и высота пиков меди на рентгенограммах образцов, осажденных из растворов, содержащих разные образцы SnO<sub>2</sub>, практически не различаются. Небольшое различие в ширине пиков этих образцов свидетельствует о влиянии добавки оксида олова на размер областей когерентного рассеяния и, соответственно, на микроструктуру покрытий. По данным EDX-анализа доля SnO<sub>2</sub> в покрытиях составляет менее 1 %, что не позволяет надежно определить его содержание в матрице меди.

На рис. 3 представлены полученные методом СЭМ фотографии поверхности медных покрытий, осажденных из электролита в отсутствие добавки оксида олова и с добавками I, II, III. На поверхности покрытий из пиррофосфатного раствора без добавок отчетливо различимы зёрна округлой формы с размерами в пределах 2–10 мкм при среднем размере 6 мкм (рис. 3 а). Рельеф поверхности композиционных покрытий, полученных из электролита с добавками I или III, более неоднородный (рис. 3 б, г). Наблюдаются как мелкие зёрна, так и их крупные агломераты; присутствуют также очень мелкие частицы, предположительно, агрегаты наночастиц оксида олова. Пределы размеров зёрен и их агломератов, наблюдаемых на поверхности покрытий, осажденных из электролита с добавками I и III шире, чем в случае покрытий, осажденных в отсутствие добавок, и составляют 1–30 мкм. В электролите с SnO<sub>2</sub>(II) осаждаются более мелкозернистые покрытия (рис. 4 в). Размеры наиболее крупных зёрен не превышают 8 мкм, а средние размеры составляют 4 мкм. Несмотря на ничтожно малое содержание SnO<sub>2</sub> в композиционных покрытиях, этот оксид сильно влияет на их микроструктуру.

Для проведения коррозионных испытаний покрытия осаждали на толщину ~6 мкм, поскольку покрытия такой толщины нередко используют, например, в производстве фурнитуры из сплавов алюминия. В случае более толстых покрытий коррозия алюминия сквозь поры меди происходит менее заметно вследствие зарастания пор и труднее уловить различия между образцами. Результаты коррозионных испытаний в растворах кислоты, щёлочи и хлорида натрия представлены в табл. 2.

**Таблица 1.** Выход по току меди, % при разных плотностях тока  
**Table 1.** Copper C. E. at different C.D

| Образец (sample)                             |     | Cu   | Cu-SnO <sub>2</sub> (I) | Cu-SnO <sub>2</sub> (II) | Cu-SnO <sub>2</sub> (III) |
|--|-----|------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|
| i, А/дм <sup>2</sup><br>(A/dm <sup>2</sup> ) | 1,0 | 91±3 | 87±10                   | 93±7                     | 80±11                     |
|  | 1,5 | 87±5 | 66±12                   | 82±3                     | 70±6                      |

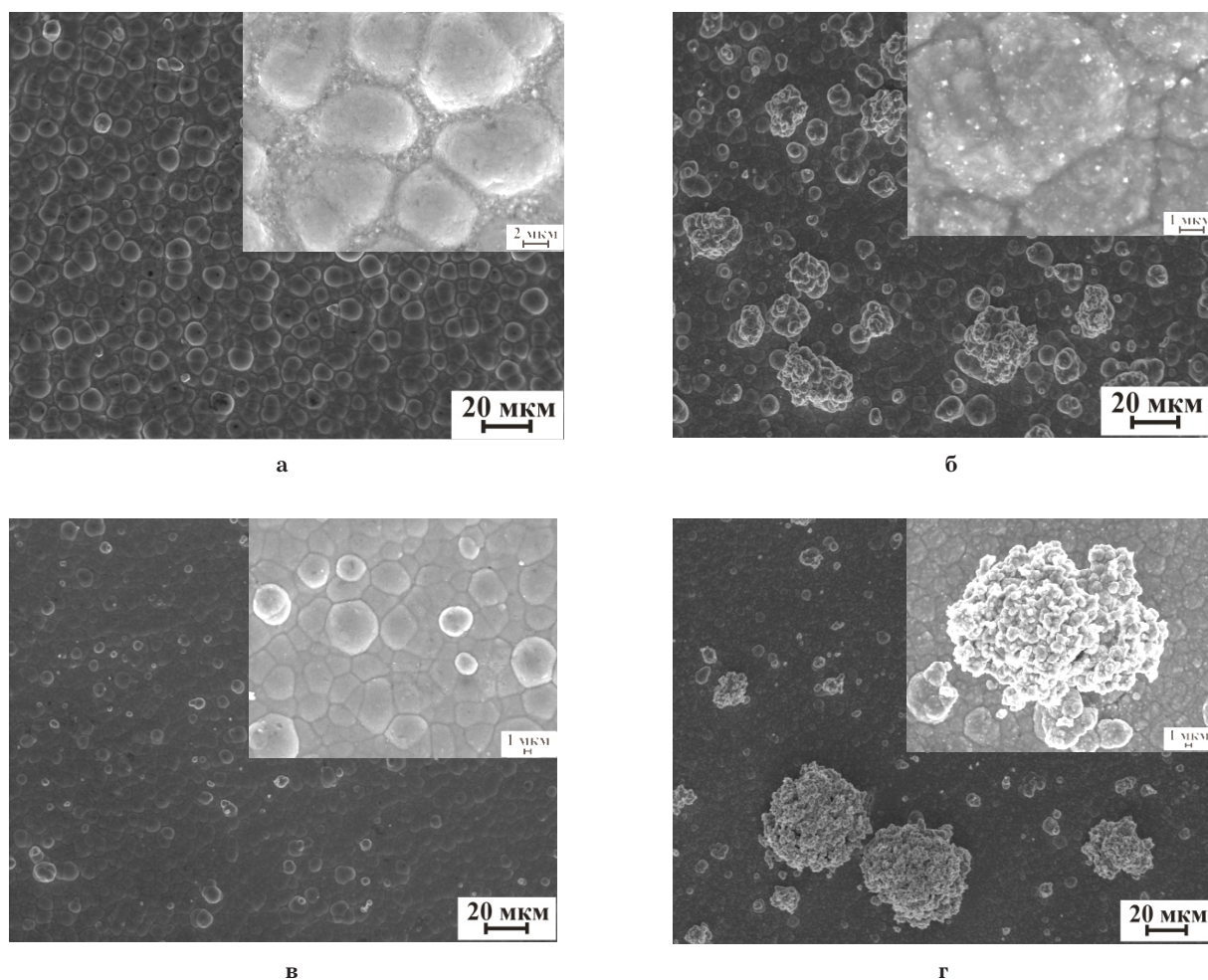


Рис. 3. СЭМ фотографии поверхности покрытий толщиной ~6 мкм:  
а – Cu, б, в, г – Cu-SnO<sub>2</sub>, образцы I, II и III, соответственно.

Fig. 3. SEM micrographs of coatings surface: а – Cu, б, в, г – Cu-SnO<sub>2</sub>;  
samples I, II, III respectively

Таблица 2. Потеря массы образцов при коррозионных испытаниях в течение 30 мин.

Покрyтия Cu и Cu-SnO<sub>2</sub> осаждены на алюминиевые подложки.

Table 2. The loss in the samples weight at corrosion tests during 30 min.

Coatings are deposited on aluminium substrates from pyrophosphate solution

| Коррозионная среда<br>(Composition of corrosion media) | $\Delta m/S, \text{ г/м}^2 (\text{g/m}^2)$ |   |
|--|--|---|
|  | Cu   | Cu-SnO <sub>2</sub> (образец II)<br>(sample II) |
| 0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                   | 0,35                                       | 0,08  |
| 0,1 M NaOH   | 0,11                                       | 0,05  |
| 3 % раствор (solution) NaCl                            | 0,37                                       | 0,22  |



Убыль массы образцов в результате образования растворимых продуктов коррозии наблюдалась во всех испытанных коррозионных средах. В результате выдерживания в растворах NaOH и NaCl более длительное время масса образцов иногда увеличивалась в результате образования продуктов коррозии, трудно растворимых или прочно удерживаемых в порах покрытий. Во всех средах убыль массы образцов с покрытиями, осажденными из электролита в присутствии SnO<sub>2</sub> меньше, чем в отсутствие добавки. Введение SnO<sub>2</sub> в электролит обеспечивает повышение устойчивости образцов к коррозии в кислой, щелочной среде и в растворе хлорида натрия в 4,4, 2,2 и 1, 7 раза, соответственно. Данный факт может быть обусловлен структурными особенностями покрытий Cu-SnO<sub>2</sub>, которые, судя по результатам СЭМ исследования, отличаются малыми размерами зерен и их плотной упаковкой.

Методом вольтамперометрии изучены катодные и анодные процессы, протекающие на алюминиевом и медном электродах, погруженных в пиррофосфатный электролит меднения в отсутствие и в присутствии наночастиц диоксида олова, образец II (рис. 4 и 5). Вклад восстановления водорода в суммарный катодный ток в изученной области потенциалов (вплоть до -1150 мВ) не превышает 5 % от суммарной плотности тока (рис. 6). Этот факт согласуется с отсутствием визуально наблюдаемого выделения газа на катоде как при получении покрытий, так и при проведении вольтамперометрических исследований.

Катодный ток восстановления меди при записи обратной ветви поляризационной кривой как в отсутствие, так и в присутствии SnO<sub>2</sub> в электролите выше, чем при записи прямой ветви (табл. 3), а потенциал начала восстановления меди на обратной ветви сдвинут в обоих электролитах в область менее отрицательных значений. Плотности тока на медном и алюминиевом электродах вплоть до потенциала -800 мВ близки между собой, но в более отрицательной области потенциалов, начиная с -1000 мВ, анодный ток на алюминиевом электроде в 3-5 раз выше, чем на медном.

Введение частиц SnO<sub>2</sub> в электролит приводит к сдвигу потенциала начала восстановления меди в область менее отрицательных значений (рис. 5, табл. 3). Сдвиг составляет 250 мВ для 1-го цикла и ещё более заметен (550 мВ) для 2-го цикла. Тем не менее, плотность катодного тока восстановления меди в присутствии SnO<sub>2</sub> ниже, чем в случае электролита без добавки диоксида олова. Эффект уменьшения катодного тока примерно в 1,5 раза сказывается при довольно больших абсолютных значениях потенциалов отрицательнее -800 мВ (табл. 3). Уменьшение угла наклона

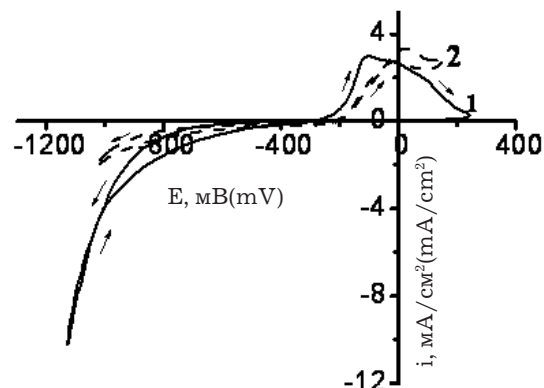


Рис. 4. Поляризационные кривые, характеризующие поведение алюминиевого (1) и медного (2) электродов в пиррофосфатном электролите без добавок.  
Fig. 4. The CV curves illustrating the behavior of aluminium (1) and copper (2) electrodes in pyrophosphate solution without SnO<sub>2</sub>

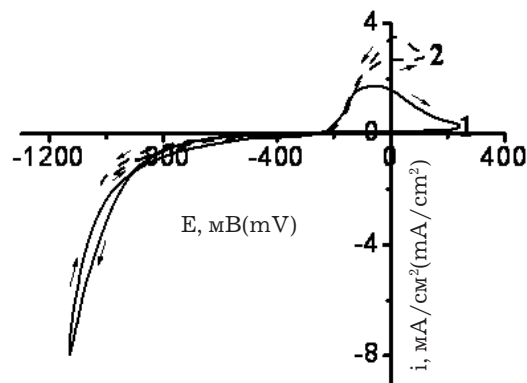


Рис. 5. Поляризационные кривые, характеризующие поведение алюминиевого (1) и медного (2) электродов в пиррофосфатном электролите с добавкой частиц SnO<sub>2</sub> (II).  
Fig. 5. The CV curves illustrating the behavior of aluminium (1) and copper (2) electrodes in pyrophosphate solution with SnO<sub>2</sub> (II)

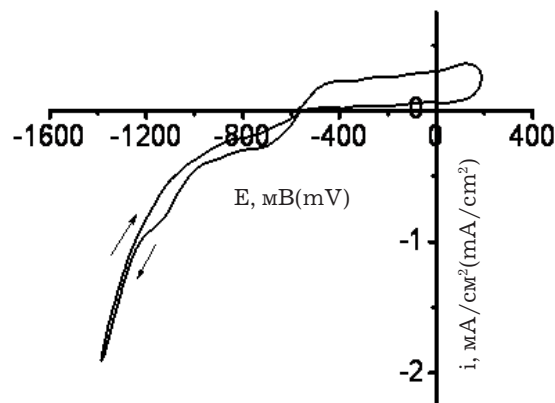


Рис. 6. Поляризационная кривая, характеризующая поведение алюминиевого электрода в фоновом электролите без добавок.  
Fig. 6. The CV curve illustrating the behavior of aluminium electrode in the background solution without SnO<sub>2</sub>

катодной ветви поляризационных кривых в этой области (рис. 4 и 5, табл. 3), наблюдаемое при введении SnO<sub>2</sub> в электролит, согласуется с наблюдаемым изменением морфологии покрытий, которые становятся более мелкозернистыми.

При анодной поляризации медного электрода в растворе меднения медь частично окисляется в области от -250 мВ до +250 мВ без пассивации электрода, максимальный анодный ток соответствует потенциалу +45 мВ (рис. 4). Анодное окисление алюминиевого электрода, покрытого тонкой

пленкой катодно осажденной меди, начинается раньше, при -330 мВ, и максимальный анодный ток наблюдается при -100 мВ. Начиная с -240 мВ, ток падает и при обратном скане анодное окисление не происходит. Сдвиг пика анодного окисления в электролите меднения в область отрицательных потенциалов по сравнению с медным электродом может свидетельствовать о частичном анодном окислении алюминия сквозь поры осажденной пленки меди, а пассивация электрода предположительно обусловлена формированием продукта

**Таблица 3.** Результаты вольтамперометрического исследования поведения алюминиевого электрода в пирофосфатном электролите:  $E_{нач}$  – потенциал начала катодного

восстановления или анодного окисления;  $i_{800}$ ,  $i_{1000}$  – плотность катодного тока

при потенциалах -800 и -1000 мВ;  $i_{100}$  – плотность анодного тока при потенциале -100 мВ. Потенциалы -800, -1000 и -100 мВ выбраны для удобства сопоставления

**Table 3.** Characteristics of aluminium electrochemical behavior in pyrophosphate solution:  $E_{begin}$  – potential of cathodic reduction or anodic oxidation beginning;  $i_{800}$ ,  $i_{1000}$  – cathodic current density at potentials -800 and -1000 mV and  $i_{100}$  – anodic current density at potential -100 mV. Potentials -800, -1000 and -100 mV are chosen for the accessibility of comparison

| Измеряемая величина<br>(Measured value)   | Электролит<br>без добавки<br>(Solution<br>without SnO <sub>2</sub> ) | Электролит с добавкой<br>SnO <sub>2</sub> (II)<br>(Solution with SnO <sub>2</sub> (II)) |
|---|--|---|
| $E_{нач}$ (катодная ветвь, прямой ход), мВ<br>$E_{begin}$ (cathodic branch, direct direction) mV                                    | -600   | -350  |
| $E_{нач}$ (катодная ветвь, обратный ход), мВ<br>$E_{begin}$ (cathodic branch, reverse direction) mV                                 | -390   | -250  |
| $i_{800}$ (катодная ветвь, прямой ход), мА/см <sup>2</sup><br>$i_{800}$ (cathodic branch, direct direction) mA/cm <sup>2</sup>      | -0,8   | -0,8  |
| $i_{800}$ (катодная ветвь, обратный ход), мА/см <sup>2</sup><br>$i_{800}$ (cathodic branch, reverse direction) mA/cm <sup>2</sup>   | -1,4   | -0,9  |
| $i_{1000}$ (катодная ветвь, прямой ход), мА/см <sup>2</sup><br>$i_{1000}$ (cathodic branch, direct direction) mA/cm <sup>2</sup>    | -4,0   | -3,0  |
| $i_{1000}$ (катодная ветвь, обратный ход), мА/см <sup>2</sup><br>$i_{1000}$ (cathodic branch, reverse direction) mA/cm <sup>2</sup> | -4,0   | -2,4  |
| $E_{нач}$ (анодная ветвь, прямой ход), мВ<br>$E_{нач}$ (anodic branch, direct direction) mV   | -355   | -255  |
| $i_{100}$ (анодная ветвь, прямой ход), мА/см <sup>2</sup><br>$i_{100}$ (anodic branch, direct direction) mA/cm <sup>2</sup>         | +3,1   | 1,7   |
| Количество электричества (q), мКл,<br>пик анодного окисления<br>Quantity of electricity (q, mC)                                     | 16,3   | 9,4   |

окисления алюминия, поскольку на медном электроде не наблюдается.

Начало кривой анодного окисления алюминиевого электрода в электролите меднения примерно на 240 мВ сдвинуто в анодную область по сравнению с пиком, соответствующим анодному окислению алюминия в фоновом электролите, когда алюминий не защищен медью (осажденной при записи вольтамперограммы). Данный факт свидетельствует, что пленка меди на поверхности алюминия частично предохраняет его от коррозии.

Введение  $\text{SnO}_2$  в электролит меднения приводит к сдвигу потенциала начала растворения алюминия в анодную область (от -330 мВ до -255 мВ), а площадь под пиком анодного растворения при этом ощутимо уменьшается от 16,3 до 9,4 мКл (табл. 3). Наблюдаемое при введении частиц оксида олова в электролит уменьшение плотности анодного тока и количества электричества, затрачиваемого на процесс окисления, свидетельствует о том, что в присутствии этих частиц анодное окисление алюминия затруднено. Эти данные находятся в корреляции с результатами коррозионных испытаний, описанными выше.

Интересно отметить, что в случае анодной поляризации медного электрода в пирофосфатном электролите меднения введение частиц оксида олова в раствор также приводит к уменьшению площади под пиком анодного окисления в 1,3 раза (рис. 4 и 5).

#### **Выводы**

1. Разработаны условия электроосаждения на алюминий композиционных покрытий  $\text{Cu-SnO}_2$  из слабощелочного пирофосфатного электролита меднения без нанесения на подложку промежуточных слоев. Подобрана методика синтеза порошка нанокристаллического  $\text{SnO}_2$  со средними размерами частиц 13 нм (величина областей когерентного рассеяния 6 нм), устойчивых в среде электролита, основанная на окислении  $\text{SnCl}_2$  пероксидом водорода.

2. Установлено, что при введении в электролит 1 г/л нанокристаллического  $\text{SnO}_2$  на алюминиевой фольге осаждаются с хорошей адгезией полублестящие медные покрытия с содержанием  $\text{SnO}_2$  менее 1 %. Они обеспечивают замедление коррозии алюминия в растворах кислот, щелочей и хлорида натрия по сравнению с коррозией образцов, получаемых в отсутствие  $\text{SnO}_2$ , и отличаются мелкозернистой плотной микроструктурой: при толщине покрытий ~6 мкм средние размеры зерен составляют 4 мкм против 6 мкм в отсутствие  $\text{SnO}_2$ .

3. При плотности тока ~1,0 А/дм<sup>2</sup> покрытия осаждаются со скоростью 11 мкм/ч как из электролита с наночастицами  $\text{SnO}_2$ , так и без них с вы-

ходом по току  $93 \pm 7$  %. При повышении плотности тока до 1,5 А/дм<sup>2</sup> ВТ уменьшается и добавка  $\text{SnO}_2$  замедляет осаждение покрытий.

4. Методом вольтамперометрии показано, что введение наночастиц  $\text{SnO}_2$  в пирофосфатный электролит меднения приводит к уменьшению наклона катодной ветви поляризационных кривых в области потенциалов отрицательнее -800 мВ, а также к снижению плотности анодного тока и количества электричества, затрачиваемого на окисление алюминия в этом электролите, что положительно влияет на микроструктуру и адгезию осаждаемых покрытий.

#### **Литература**

1. Прикладная электрохимия: [под ред. А. П. Томилова]. М.: Химия, 1981. – 520 с.
2. Ямпольский А. М., Ильин В. А. Краткий справочник гальванотехника / Л.: Машиностроение, 1981. – 269 с.
3. Воробьева Т. Н., Рева О. В., Врублевская О. Н., Лавринович Е. А. Электроосаждение защитно-декоративных покрытий на основе оксо- и гидроксосоединений меди // Гальванотехника и обработка поверхности. 2002. – Т. 10, № 3. – С. 31–40.
4. Djokic S. S. Cementation of Copper on Aluminum in Alkaline Solutions // J. Electrochem Soc. 1996. – Vol. 143, № 4. – P. 1300–1305.
5. Лукомский Ю. Я., Прияткин Г. М., Мулина Т. В., Ополовников В. Р., Киселева В. Л., Кольчугин А. В., Носкова О. Л. Электролитическое осаждение металлов на алюминий и его сплавы // Успехи химии. 1991. – Т. 60, вып. 5. – С. 1077–1103.
6. Какарека А. С., Врублевская О. Н., Воробьева Т. Н. Химическое осаждение пленок Ni-W-P и Ni-P на алюминий как способ защиты алюминия от коррозии // Вестник БГУ, сер. 2. Химия, биология, география. 2011, – № 1. – С. 18–23.
7. Воробьева Т. Н., Степанова Л. И., Пуровская О. Г., Рухля В. А. О составе и свойствах черных покрытий, образующихся путем химического окисления металлов в растворах // Известия АН Беларуси. Сер. хим. наук. 1993. – № 4. – С. 91–97.
8. Гальванотехника для мастеров: [под редакцией А. Ф. Иванова]. М.: Металлургия, 1990. – 208 с.
9. Беленький М. А., Иванов А. Ф. Электроосаждение металлических покрытий. М.: Металлургия, 1988. – 288 с.



10. Пурин Б. А. Электроосаждение металлов из пиррофосфатных электролитов. Рига: Знание, 1975. – 187 с.
11. Капочюс В. А., Стяпоновичюс А. А., Вишомирскис Р. М. Влияние некоторых условий электролиза пиррофосфатных растворов на скорость выделения Cu // Труды АН Литовской ССР. 1974. – Сер. Б. Т. 3 (82). – С. 17–30.
12. Свиридова Т. В., Свиридов Д. В. Синтез оксидных нано- и микрофаз и металл-матричных композитов на их основе: сб. ст. / Свиридовские чтения. Минск: БГУ, 2010. – Вып. 6. – С. 33–37.
13. Сайфуллин Р. С. Неорганические композиционные материалы. М.: Химия, 1983. – 348 с.
14. Сайфуллин Р. С. Композиционные покрытия // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 1988. – Т. 33. – С. 138–146.
15. Сайфуллин Р. С. Физико-химия неорганических, полимерных и композиционных материалов. М.: Химия, 1990. 240 с.
16. Антропов Л. И., Лебединский Ю. М. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев, 1986. – 400 с.
17. Кудрявцева И. Д., Селиванов В. Н. Высокопроизводительные мало-отходные технологии электроосаждения металлов из электролитов-коллоидов // Гальванотехника и обработка поверхности. 1993. – Т. 2, № 4. – С. 33–36.
18. Свиридова Т. В., Свиридов Д. В. Синтез и свойства ультрадисперсных частиц  $\text{MoO}_3/\text{SnO}_2$  и металл-матричных композитов на их основе: сб. ст. / Свиридовские чтения. Минск, БГУ, 2011. – Вып. 7. – С. 85–92.
19. Воробьева Т. Н., Бобровская В. П., Рева О. В. Процессы диффузии и фазовых превращений в электрохимически осажденных сплавах Cu–Sn, Cu–Zn, Ni–Sn // Гальванотехника и обработка поверхности. 1997. – Т. 5, № 3. – С. 26–35.
20. Kuznetsov V. V., Vorobyova T. N. Electrochemical deposition and investigation on copper–tin coatings containing amorphous phase // Trans. Inst. Met. Finish. 2006. – Vol. 84, № 3. – P. 159–161.
21. Treadwell W. Effect of polyethylene glycol addition on the microstructure and sensor characteristics of  $\text{SnO}_2$  thin films prepared by sol-gel method // Helv. Chim. Acta. 1983. – Vol. 6. – P. 468–478.
22. Орехова В. В., Андрущенко Ф. К. Полилигандные электролиты в гальваностегии. Харьков: Вища школа, 1981. – 143 с.
23. Maciel J. M., Agostinho S. M. L. Use of rotating cylinder electrode in corrosion studies of a 90/10 Cu–Ni alloy in 0.5 mol l<sup>-1</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  media // J. Appl. Electrochem. 2000. – Vol. 30. – P. 981–985.
24. Badawy W. A., Ismail K. M., Fathi A. M. Effect of Ni content on the corrosion behavior of Cu–Ni alloys in neutral chloride solutions // Electrochem. Acta. 2005. – Vol. 50. – P. 3603–3608.
25. Healy J. P., Healy J. P., Pletcher D., Goodenough M. The chemistry of the additives in an acid copper electroplating bath. Part I. Polyethylene glycol and chloride ion // J. Electroanal. Chem. 1992. – Vol. 338. – P. 155–165.
26. Иванов, В. В. Получение порошков  $\text{SnO}_2$  разложением термически нестабильных соединений / В. В. Иванов, И. А. Сидорак, А. А. Шубин, Л. Т. Денисова // Инженерия и технология. 2010. – № 2. – С. 189–213.

**Сведения об авторах**

**Воробьева Татьяна Николаевна** – доктор химических наук, профессор, кафедра неорганической химии, химический факультет, Белорусский государственный университет, Беларусь, 220030 Минск, ул. Ленинградская, 14; тел.: (017) 209 51 79; факс: (017) 226 46 96; e-mail: vorobyova@gmail.com.

**Насонова Дарья Игоревна** – студентка

**Vorobyova Tatyana N.** doctor of chemical science, prof. Dept. of Inorg. Chemistry, Belarusian State University, Belarus, 220030 Minsk, Leningradskaya str., 14, tel. (017) 209 51 79; fax: (017) 226 46 96; e-mail: vorobyova@gmail.com.

**Nasonova Darya I.** student

УДК 621. 357. 7.

## Исследование электроосаждения кобальтовых покрытий из разбавленных сернокислых электролитов с моноэтаноламином

Спиридонов Б.А. Завалишин М.А.

Ключевые слова: кобальтовые покрытия, импульсный реверсивный ток, сернокислый электролит, моноэтаноламин, кинетика, поляризация, внутренние напряжения, структура, морфология.

Исследовано влияние режимов постоянного и импульсного реверсивных токов на процесс электроосаждения кобальтовых покрытий из разбавленных сернокислых электролитов с моноэтаноламином (МЭА). Установлено, что из разбавленного электролита без МЭА кобальт практически не осаждается, а на поверхности катода образуется пленка из гидроксида кобальта. При введении МЭА в электролит пленка исчезает. Рентгеноструктурным методом установлено, что из электролитов при pH 1,0 и 1,7 осаждается  $\beta$ -кобальт, а при pH 3,0 – в основном  $\alpha$ -кобальт. Покрытия имеют большие внутренние напряжения (ВН), которые возрастают с увеличением плотности тока ( $i_k$ ). На импульсном реверсивном токе осаждаются блестящие и мелкозернистые покрытия с меньшими ВН. С увеличением постоянного тока  $i_k$  от 1 до 4 А/дм<sup>2</sup> микротвердость возрастает в 1,7 раза, а при повышении до 8 А/дм<sup>2</sup> возрастает еще на 30%. После отжига при 300°C микротвердость снижается почти вдвое.

## A Study of the Electrodeposition of Cobalt Coatings from Diluted Sulfate Baths Containing Monoethanol Amine

Spiridonov B.A., Zavalishin M.A.

Key words: Co coatings, pulse plating, diluted sulphate solution, monoethanol amin, internal stress, structure, morfology, polarization curves.

Effects of direct and pulse currents on the electrodeposition process of cobalt from diluted sulfate bath containing monoethanol amine (MEA) was studied. Kinetics of cobalt electrodeposition from baths containing CoSO<sub>4</sub> 2, 10, 30 and 100 g/l; NaCl 5 g/l; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 15 g/l; MEA 0,5÷3 ml/l; t 20-25°C; pH 2-2,1 was studied by potentiodynamic method (2 mV/s). At lower concentrations of CoSO<sub>4</sub> polarization curves shift towards more negative potentials (Fig.1). In the absence of MEA cobalt metal is not deposited and higher polarization is caused by a film of cobalt hydroxide formed on the cathode surface (curve 1, Fig.2). Due to the addition of MEA polarization curves are shifted in the positive direction and the film disappears from the cathode surface due to the formation of a complex [Co<sub>2</sub>(МЭА)<sub>3</sub>(НМЭА)<sub>3</sub>][CoCl<sub>4</sub>]-Cl·H<sub>2</sub>O. At higher MEA concentrations, i.e. above 2-3 ml/l the polarization curve shifts in the

negative direction probably due to the MEA adsorption on active areas of the cathode which causes a retardation of cobalt deposition process. It was shown by X-ray analysis that at pH value 1.0 and 1,7  $\beta$ -cobalt is deposited and at pH 3,0 – mainly  $\alpha$ -one (Fig.3). The coatings have high internal stress which is increasing at higher current density ( $i_k$ ). For example if  $i_k$  changes from 4 up to 8 А/дм<sup>2</sup>, the internal stress is increasing by 1.6 times (Fig.4). Using pulse current at lower  $\tau_k/\tau_a$  ratio (i.e. at longer anodic times) the stress is decreasing appreciably. For example, change of  $\tau_k/\tau_a$  from 20/1 to 20/3 (at  $i_k$  8 А/дм<sup>2</sup>) the stress is decreasing by 25% (Fig.5). Bright and fine grained coatings are formed, if pulse current is used (Fig.6). At d.c. from 1 to 4 А/дм<sup>2</sup> microhardness of deposits increases by 1,7 times and by rising current density up to 8 А/дм<sup>2</sup> it increased additionally by 30% and after annealing at 300°C falls down by nearly 2 times.

### Введение

Благодаря комплексу ценных физико-химических свойств кобальт применяется в авиации, радиотехнике, оружейном производстве, военной химии и др. и поэтому относится к стратегическим металлам. Специфические свойства кобальта используют при получении твердых, жаростойких, магнитных и кислотоупорных сплавов, катализаторов и красок [1]. Электролитические кобальтовые покрытия также нашли применение, например, в машиностроении при производстве изделий, для которых к покрытию предъявляются требования высокой твердости и коррозионной стойкости. Магнитные свойства кобальтовых покрытий используют в космической и компьютерной технике, а высокую отражательную способность – при изготовлении рефлекторов и зеркал [2-7].

По некоторым физико-химическим свойствам кобальт занимает промежуточное положение между железом и никелем, приближаясь к последнему. Это обусловлено близостью электронных конфигураций и стандартных электродных потенциалов [8].

В настоящее время разработано большое число электролитов для получения кобальтовых покрытий. Наиболее широкое применение получили сернокислые, хлоридные, трилонатные, сульфаминовые [6]. Из простых по составу электролитов кобальтовые покрытия осаждаются матовыми или полублестящими и только после полировки приобретают блеск. Кобальтовые покрытия характеризуются большей твердостью, чем никелевые, что обусловлено не только природой металла, но и тем, что их можно осаждать при более высоких плотностях тока. Например, из электролита с концентрацией сульфата кобальта 500 г/л твердые покрытия осаждаются при плотности тока  $i_k > 10$  А/дм<sup>2</sup> [2]. Твердые кобальтовые покрытия осаждаются из смешанного сульфатно-форматного электролита, при этом они имеют прочное сцепление с основой и высокую износостойкость [6]. При введении в электролит кобальтирования органических кислот (лимонной, винной, бензойной и др.) возрастает блеск покрытий, но при этом снижается выход по току [9].

Одним из существенных недостатков кобальтовых покрытий является развитие в них в процессе электролиза больших внутренних напряжений (ВН), которые способствуют растрескиванию и отслаиванию осадков от основы. ВН зависят от природы электролита и режима электролиза. Например, из комплексных трилонатных электролитов кобальтовые покрытия осаждаются с существенно меньшими ВН, чем из сульфатных [6]. С повышением плотности тока ВН в покрытиях возрастают за счет включения в них

основных соединений кобальта и увеличения наводороживания. Для снижения ВН в кобальтовых осадках, полученных в пирофосфатных электролитах, рекомендуется использовать асимметричный переменный ток [5]. Проведение электролиза на асимметричном токе промышленной частоты позволяет получать блестящие осадки кобальта с выровненной поверхностью и повышенной микротвердостью (до 450 кг/мм<sup>2</sup>) [10]. При введении в пирофосфатный электролит аминокислоты и при электролизе на асимметричном токе увеличивается рассеивающая способность электролита и повышается его стабильность.

Для снижения ВН в осадках кобальта их, как правило, термообработывают при 300°C. При этой температуре рекристаллизация еще не происходит, но процессы возврата структуры уже проявляются, что находит отражение в восстановлении структурного совершенства покрытий. Возврат характеризуется перераспределением и уменьшением концентрации точечных дефектов и дислокаций, не связанных с образованием и движением границ зёрен (кристаллитов).

Известно, что металлический кобальт существует в двух аллотропных модификациях:  $\alpha$ -кобальт имеет гексагональную кристаллическую структуру (с параметрами решетки  $a = 2,5063$  и  $c = 4,0795$  Å) и  $\beta$ -кобальт - кубическую ( $a = 3,5441$  Å). Превращение одной модификации в другую происходит при температуре около 450°C. При температурах выше 477°C стабильным является  $\beta$ -кобальт [8]. Электролитический кобальт содержит обе эти модификации, при этом физико-химические свойства покрытий зависят от количества каждой фазы и их соотношения [4]. Преобладание одной фазы над другой зависит от pH, температуры, состава электролита и от плотности тока, при которых получен осадок. Например,  $\alpha$ -Co осаждается из электролита, содержащего 500 г/л  $\text{CoSO}_4$  и 45 г/л  $\text{H}_3\text{BO}_3$  при pH 5, температуре 60°C и  $i_k$  1,5 А/дм<sup>2</sup>. При разбавлении вдвое этого электролита и подкислении до pH 1,3-1,9, температуре 20°C и  $i_k$  10 А/дм<sup>2</sup> осаждается  $\beta$ -Co. Эти модификации характеризуются различными физико-механическими свойствами. Установлено, с  $\beta$ -Co легче проводить такие операции как вытягивание, и т.п. С другой стороны  $\alpha$ -Co имеет более низкий коэффициент трения.

Для осаждения кобальта и его сплавов применяют сернокислые электролиты с большой концентрацией сульфата кобальта [2, 3], что удорожает технологию. Поэтому проблема электроосаждения кобальтовых покрытий из разбавленных растворов является актуальной. Ранее проведенные исследования показали, что при введении МЭА в сернокислый электролит в оп-



ределенном интервале  $i_k$  осаждаются блестящие кобальтовые покрытия [11, 12].

Цель работы – изучить влияние режимов постоянного и импульсного реверсивного токов на процесс электроосаждения из разбавленных сернокислых электролитов с МЭА кобальтовых покрытий и на некоторые их свойства.

#### Методика эксперимента

Кобальт осаждали из электролитов состава (г/л):  $\text{CoSO}_4$  2, 10, 30 и 100;  $\text{NaCl}$  5;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  15, МЭА 0,5÷3 мл/л,  $t$  20–25°C, pH 2–2,1. Аноды  $\text{Co}$ , катоды  $\text{Cu}$ . Выход по току (ВТ) определяли гравиметрическим методом с применением медного кулонометра. Катодную поляризацию изучали потенциодинамическим методом (2 мВ/с) на потенциостате П-5827М, используя самопишущий потенциометр КСП. При снятии поляризационных кривых для компенсации омической составляющей катод из меди ( $S_k$  0,5 см<sup>2</sup>) соединяли с хлоридсеребряным электродом сравнения через электролитический ключ, соединенный со стеклянным капилляром ( $d$  8мм), проходящим через отверстие в центре катода, при этом кончик капилляра находился в одной плоскости с внешней поверхностью катода. Не рабочую поверхность катода покрывали эпоксидной смолой [13]. Платиновый электрод использовался в качестве вспомогательного. Электроосаждение в нестационарном режиме осуществляли на установке, состоящей из понижающего трансформатора и блока теристоров, обеспечивающих выпрямление однофазного переменного тока промышленной частоты и подачу напряжения на электролитическую ячейку. Схема состоит из синхронизирующего генератора импульсов напряжения, регулирующего величину напряжения и тока на ячейке; синхронного генератора импульсов, регулирующего длительность положительного и отрицательного напряжения; блока управления теристорами положительных и отрицательных напряжений. Частота импульсов 100 Гц, амплитуда задавалась по напряжению и составляла 15 В на нагрузку [14]. Соотношение катодной и анодной составляющих задавали амплитудами отрицательных и положительных импульсов тока, их длительностью и частотой следования и варьировали как  $\tau_k/\tau_a = 20/1-5$ , где  $\tau_k$  – длительность катодного импульса,  $\tau_a$  – длительность анодного. Структуру покрытий изучали на дифрактометре ДРОН-2. Микротвердость определяли на ПМТ-3 при нагрузке на индентор 100 г. Морфологию исследовали на микроскопе JSM – 638 LV. Внутренние напряжения измеряли методом гибкого катода, оценивая их по углу отклонения  $\alpha_{cp}$  от начального положения (до электроосаждения) тонкой медной фольги длиной 10 см.

#### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены поляризационные кривые, полученные в электролитах с МЭА 2 мл/л при различных концентрациях  $\text{CoSO}_4$ .

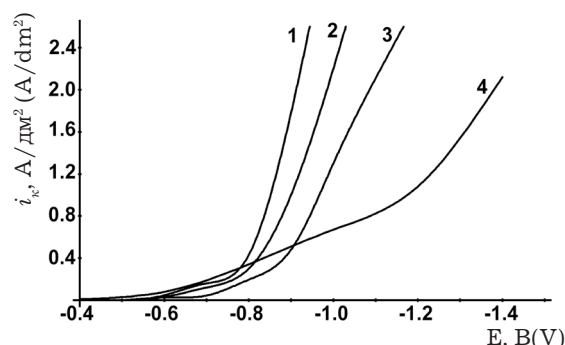


Рис. 1. Потенциодинамические кривые, полученные в электролите, содержащем 2 мл/л МЭА; pH 2,1.

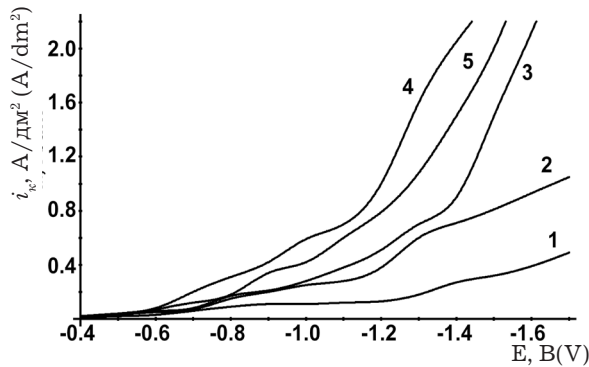
Концентрация  $\text{CoSO}_4$  (г/л):  
1. – 100; 2. – 50; 3. – 20; 4. – 2.

Fig.1. Potentiodynamic curves obtained in the bath containing 2 ml/l of MEA; pH 2.1; concentration of  $\text{CoSO}_4$  (g/l): 1. – 100; 2. – 50; 3. – 20; 4. – 2

Видно, что с уменьшением концентрации  $\text{CoSO}_4$  в электролите поляризационные кривые смещаются в отрицательную область потенциалов. Например, при снижении концентрации  $\text{CoSO}_4$  от 100 до 2 г/л и при  $i_k$  2 А/дм<sup>2</sup> смещение потенциала ( $\Delta E$ ) составляет 0,46 В.

Поляризационные кривые снимали также в разбавленном электролите (2 г/л  $\text{CoSO}_4$ ) без и в присутствии МЭА (рис.2). Из электролита без МЭА кобальт не осаждается, а повышенная поляризация (рис. 2, кривая 1) обусловлена образованием на поверхности катода визуально наблюдаемой пленки гидроксида кобальта ( $\text{PP Co(OH)}_2$   $1,6 \cdot 10^{-15}$ ) [15]. При введении МЭА в электролит происходит смещение поляризационных кривых в менее отрицательную область потенциалов. Например, при увеличении концентрации МЭА от 1,0 (кр. 3) до 2 мл/л (кр. 4), деполяризация составляет  $\Delta E \approx 0,22$  В при  $i_k$  1 А/дм<sup>2</sup>. При этом поверхность катода очищается от гидроксида кобальта, что возможно обусловлено комплексобразованием при взаимодействии его в кислой среде с аминогруппой МЭА. МЭА в растворах, содержащих соединения солей кобальта (II), образует комплекс  $[\text{Co}_2(\text{МЭА})_3(\text{НМЭА})_3][\text{CoCl}_4] \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  [16]. Возможность внедрения аминогруппы во внутреннюю сферу комплексного иона можно представить на примере взаимодействия о-фенилендиамина  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  с хлоридом кобальта, приводящего к образованию комплекса  $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$  [8].

Таким образом, в присутствии МЭА становится возможным осаждение кобальта на катоде. С увеличением концентрации МЭА улучшается качество кобальтовых покрытий, появляется блеск



**Рис. 2.** Потенциодинамические поляризационные кривые, полученные в электролите, содержащем 2 г/л  $\text{CoSO}_4$ , pH 2,1. Концентрация МЭА (мл/л): 1.- без МЭА; 2. – 0,5; 3. – 1,0; 4. – 2,0; 5. – 3,0.

**Fig.2.** Potentiodynamic polarization curves obtained in the bath containing 2 g/l of  $\text{CoSO}_4$ , pH 2.1. Concentration of MEA (ml/l): 1. – 0; 2. – 0,5; 3. – 1,0; 4. – 2,0; 5. – 3,0

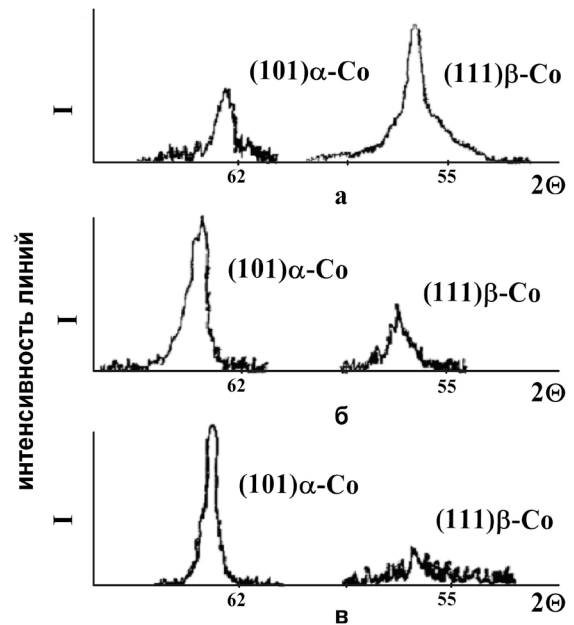
и исчезает подгар на краях катода, а диапазон  $i_k$  для получения блестящих осадков расширяется от 1 до 4  $\text{A}/\text{dm}^2$ . При увеличении концентрации МЭА от 2 до 3 мл/л (рис. 2, кр. 5) поляризационная кривая смещается в отрицательную область потенциалов, что может быть связано с адсорбцией МЭА на активных участках катода и блокировкой (торможением) процесса осаждения кобальта. Всё это сопровождается снижением ВТ Со и ухудшением качества покрытий.

Из электролита с концентрацией  $\text{CoSO}_4$  100 г/л в присутствии 2 мл/л МЭА при увеличении  $i_k$  от 2 до 8  $\text{A}/\text{dm}^2$  ВТ Со возрастает от 45 до 62% (время 30 мин, pH 2,1). С уменьшением концентрации  $\text{CoSO}_4$  до 50 г/л, ВТ Со снижается до 31% ( $i_k$  2  $\text{A}/\text{dm}^2$ , время 30 мин, pH 2,1). Блестящие покрытия осаждаются в интервале 2-4  $\text{A}/\text{dm}^2$ . При более высоком pH (2,5) покрытия осаждаются полублестящие, а при pH > 3 – матовые.

Исследовали структуру и фазовый состав кобальтовых покрытий, осажденных из электролита с концентрацией  $\text{CoSO}_4$  100 г/л и МЭА 2 мл/л. Рентгеноструктурными исследованиями установлено, что в Со-покрытиях, полученных при различных pH (1,0; 1,7; 3,0) как на постоянном, так и на реверсивном импульсном токе присутствует  $\alpha$ -модификация кобальта (рис.3), имеющая ГПУ решетку. Кубическая модификация ( $\beta$ -Со) присутствует в покрытиях, полученных из более кислых электролитов (pH 1,0 и 1,7).

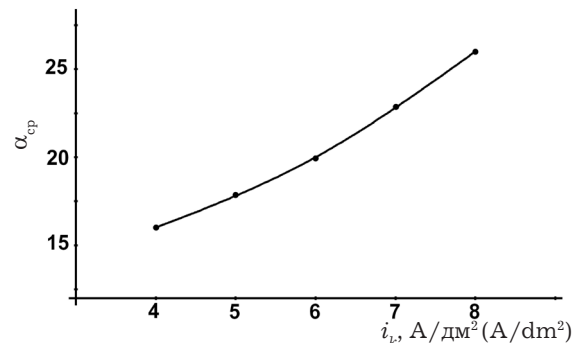
Из рис.3 видно, что в покрытиях, полученных из электролита при pH 1,7, количество  $\beta$ -фазы Со меньше, чем в покрытиях, полученных при pH 1,0, а при повышении pH электролита до 3,0 эта фаза еще менее заметна, что видно из снижения интенсивности линий для  $\beta$ -Со.

Из электролита в интервале pH 2,5-3,0 при концентрации  $\text{CoSO}_4$  100 г/л осаждаются полуб-



**Рис. 3.** Фрагменты дифрактограмм, содержащих линии  $\alpha$ - и  $\beta$ -Со, полученных в сернокислых электролитах при разных значениях pH, концентрация  $\text{CoSO}_4$  100 г/л и МЭА 2 мл/л. а. – 1,0; б. – 1,7; в. – 3,0.

**Fig.3.** Diffractogram areas, containing  $\alpha$ - и  $\beta$ -Со lines for the bath containing  $\text{CoSO}_4$  100 g/l; MEA 2 ml/l; at different pH values: а. – pH 1,0; б. – pH 1,7; в. – pH 3,0



**Рис. 4.** Зависимость ВН ( $\alpha_{cp}$ ) от катодной плотности тока  $i_k$ . Концентрация  $\text{CoSO}_4$  100 г/л и 2 мл/л МЭА.

**Fig.4.** Effect of current density  $i_k$  on the deposits thickness ( $\alpha_{cp}$ );  $\text{CoSO}_4$  100 g/l; MEA 2 ml/l

лестящие кобальтовые покрытия, а при pH > 4 по краям катода появляется подгар. Повышение ВН сопровождается снижением качества покрытий. Из рисунка 4 видно, что при проведении электролиза на постоянном токе с увеличением  $i_k$  от 4 до 8  $\text{A}/\text{dm}^2$  ВН возрастают в 1,6 раза, что можно объяснить включением гидроксида кобальта в катодный осадок, что особенно заметно при  $i_k$  от 6 до 8  $\text{A}/\text{dm}^2$ . Подобная зависимость ВН от  $i_k$  была установлена и при электроосаждении сплава хром-кобальт [17].

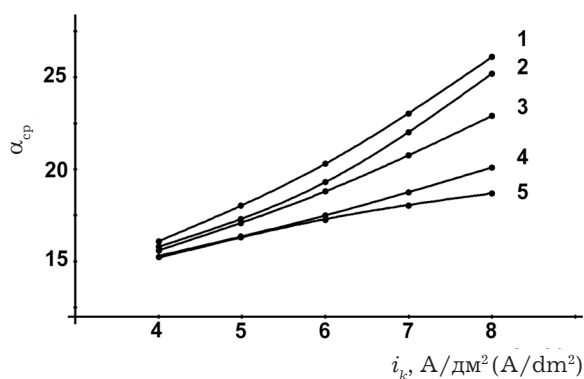


Рис. 5. Зависимость  $\alpha_{cp}$  от плотности тока в режиме реверсивного тока при  $\tau_k/\tau_a$ : 1. – пост. ток; 2. – 20/1; 3. – 20/2; 4. – 20/4; 5. – 20/5.

Fig.5. Dependence of  $\alpha_{cp}$  on current density at various current modes: 1. – d.c.  $\tau_k/\tau_a$ ; 2. – 20/1; 3. – 20/2; 4. – 20/4; 5. – 20/5

Благоприятное влияние на ВН осадков оказывает их электроосаждение на реверсивном импульсном токе (рис.5). Из рисунка 5 видно, что с уменьшением соотношения  $\tau_k/\tau_a$ , т.е. с увеличением времени анодной составляющей ВН заметно снижаются. Например, при изменении соотношения  $\tau_k/\tau_a$  от 20/1 к 20/3 ВН в покрытиях снижаются на ~ 25% ( $i_k$  8 А/дм<sup>2</sup>).

В момент анодного импульса вероятными являются процесс образования комплекса кобальта с хлоридом  $Co + 4Cl^{-/sup} = [CoCl_4]^{2-} + 2e^-$  и окисление МЭА до нейтрального соединения (глицина).

Увеличение анодного времени  $\tau_a > 4$  нецелесообразно, поскольку одновременно снижается ВТ Со. Например, для покрытий, полученных на постоянном токе, ВТ Со 69 % ( $i_k$  8 А/дм<sup>2</sup>), а на реверсивном импульсном токе ( $\tau_k/\tau_a = 20/5$ ) ВТ снижается до 40%. Одной из причин снижения ВТ Со являются более сильные диффузионные ограничения выделения кобальта по сравнению с выделением водорода [18]. Кроме этого в присутствии моноэтаноламина возможно усиление ингибирования процесса выделения кобальта. С увеличением концентрации МЭА от 2 мл/л (рис. 2, кр. 4) до 3 мл/л (рис. 2, кр. 5) заполнение поверхности катода возрастает, увеличивается поляризация при выделении кобальта и влияние реверсивного импульсного тока снижается.

Кобальтовые покрытия, полученные на реверсивном импульсном токе, характеризуются более мелкозернистой морфологией поверхности по сравнению с покрытиями, полученными в стационарном режиме. Из рис. 6 видно, что после термообработки наиболее мелкозернистая морфология поверхности с изолированными включениями в виде сфероидов образуется в более кислых рас-

творах (рН 1,0). С увеличением рН электролита до 1,7 поверхность покрытий становится более грубой, количество сфероидов увеличивается, а при повышении рН до 3,0 вся поверхность становится бугристой, что сопровождается увеличением шероховатости и снижением отражательной способности покрытий. Для измельченной морфологии характерно повышение концентрации вакансий [19]. Появление избыточных вакансий в решетке  $\alpha$ -Со приводит к ее сжатию, уменьшению межплоскостных расстояний и возникновению в ней упругих напряжений. В результате деформации происходит перестройка решетки и образуется кубическая модификация  $\beta$ -фазы кобальта. Это согласуется с данными по влиянию рН электролита на фазовый состав. Как было отмечено выше, в более кислых растворах (рН 1,0; 1,7) присутствует  $\beta$ -Со. При увеличении анодного времени в импульсе рН прикатодного слоя снижается и создаются условия для возникновения  $\beta$ -фазы и получения мелкозернистых Со-покрытий.

Изучена зависимость микротвердости осадков от катодной плотности тока. При увеличении  $i_k$  от 1 до 8 А/дм<sup>2</sup> микротвердость увеличивается от  $0,83 \cdot 10^5$  до  $1,69 \cdot 10^5$  МПа, т.е. в ~ 2 раза. После отжига твердость кобальтовых покрытий снижается почти вдвое.

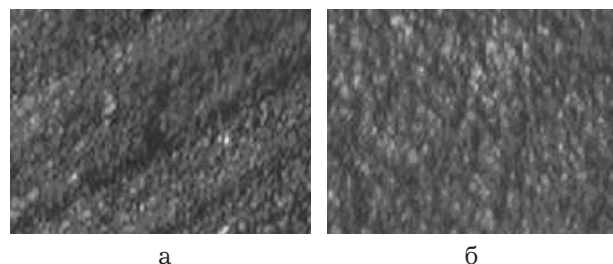


Рис. 6. Поверхность кобальтовых покрытий, полученных в режиме реверсивного тока ( $\tau_k/\tau_a = 20/4$ ) после отжига при 300°C (x1200); а. – рН 1,0; б. – рН 3,0.

Fig.6. Surface of cobalt coatings obtaining using pulse plating ( $\tau_k/\tau_a = 20/4$ ), subjected to annealing at 300°C (x1200); а. – рН 1,0; б. – рН 3,0

На основании полученных данных можно заключить, что для получения блестящих и твердых кобальтовых покрытий из разбавленных сернокислых электролитов (100 г/л  $CoSO_4$ ) с добавкой моноэтаноламина (2 мл/л) следует проводить электролиз на реверсивном импульсном токе в режиме  $\tau_k/\tau_a = 20/2-4$ .

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «НЭНТП», в рамках госконтракта №16.552.11.7048.



**Список литературы**

1. Перельман Н.В. Кобальт. М.: Металлургия, 1988.- 152 с.
2. Лайнер В.И., Кудрявцев Н.Т. Основы гальванотехники. – 3-е изд., ч.2.-М.: Изд-во Черной и цветной металлургии. 1957. – 647 с.
3. Прикладная электрохимия /Под ред. Н.Т. Кудрявцева.- М.: Химия, 1975. – 552 с.
4. Moral F.R. Electroplating of cobalt and cobalt alloys a review // Plating.- 1967.-Vol. 5, № 6.- P.693-701.
5. Березина Н.Н., Горгалова Т.А., Сагеева Р.М. Электролит кобальтирования //А.с. СССР № 916612. 1982. Бюлл. № 12.
6. Левинзон А.М. Электролитическое осаждение металлов подгруппы железа.-М.: Машиностроение, Ленингр. отд., - 1983. - 96 с.
7. Елинек Т.В. Успехи гальванотехники // Гальванотехника и обработка поверхности.- 2004. – Т.12. № 1.- С.16-18.
8. Реми Г. Курс неорганической химии. – М.: Мир, - 1996. - Т.2. – 836 с.
9. Пурин Б.А., Цера В.А., Озола Э.А., Витиня И.А. Комплексные электролиты в гальванотехнике. – Рига: Лиесма, - 1978. – 267 с.
10. Киселев О.Б., Пурин Б.А., Озол-Калнин. Способ электролитического кобальтирования //А.с. СССР № 374382. 1973. Бюлл. № 15.
11. Спиридонов Б.А., Березина Н.Н., Битюцкая Л.А., Соколов Ю.В. Свойства электролитических кобальтовых покрытий // Современная электротехнология в промышленности центра России. Сб. научн. тр. – Тула, 2006. – С. 97-100.
12. Березина Н.Н., Спиридонов Б.А., Федянин В.И. Способ электролитического осаждения кобальта //Патент РФ № 2340709. – 2008. Бюлл. № 24
13. Спиридонов Б.А. Бобряшов А.И. Фаличева А.И. Влияние органических добавок на электроосаждение алюминия из м-кислотного электролита // Защита металлов. – 1988. – Т.ХХIV, №2. С. 316-320.
14. Воронин Ю.А., Кондауров В.П., Спиридонов Б.А., Литвинов Ю.В. Совершенство-важные технологии электрорафинирования золота //Металлург. – 2003. - № 4. – С. 49-50.
15. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия.-1979.-480 с.
16. Михайленко Ю.А., Зубов К.С., Черкасова Т.Г. Координационные соединения хлорида кобальта (II) с S-капролактамом и моноэтанололамином //Известия Вузов. Химия и хим. техол. – 2008. – Т.51, №11. – С.7-10.
17. Спиридонов Б.А. Исследование процесса электроосаждения покрытий сплавом

хром-кобальт из сульфатных растворов // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т.76. – С. 67- 72.

18. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. –М.: Янус-К. – 1997. – 384с.

19. Поветкин В.В., Ковенский И.М. Структура электролитических покрытий. – М.: Металлургия. – 1989. – 136 с.

**Сведения об авторах**

**Спиридонов Борис Анатольевич** - доцент, к.т.н, кафедра химии; Воронежский государственный технический университет, г.Воронеж, 394026, Московский пр-кт, 14. тел.: 8 (4732) 521939; e-mail: chemvstu@mail.ru;

**Spiridonov Boris A.** - PhD, Ass. Prof., Department of Chemistry, Voronezh State Technical University, Voronezh; tel. 8 (4732) 5219398; e-mail: chemvstu@mail.ru

**Завалишин Максим Алексеевич** – мл. н. с. НИСа,; тел.моб.: 89102486268, e-mail: kfmn@mail.ru;

**Zavalishin Maxim A.** - The junior scientist; tel. 8-910-2486268; e-mail: kfmn@mail.ru

УДК 621.357.7

## Электроосаждение меди из виннокисло-сульфаматного электролита

Байрачный Б.И., Семкина Е.В.

Ключевые слова: электролит меднения; винная кислота; поляризационные кривые; лимитирующая стадия; рассеивающая способность; буферная емкость; прочность сцепления.

Исследованы кинетика и механизм электровосстановления меди в виннокислом электролите, содержащем ионы сульфаминовой кислоты. Установлено, что лимитирующей стадией катодного процесса является стадия химических превращений. Рассчитаны параметры, характеризующие процесс контактного обмена при максимальной скорости его протекания. Приведены технологические параметры электролиза и получаемого покрытия.

## Electrodeposition of Copper from Tartaric-Sulfamic Solution

Bayrachniy B.I., Semkina E.V.

Key words: copper plating solution; tartaric acid; polarization curves; limiting stage; throwing power; buffer capacity; adhesion.

Kinetics and mechanism of copper deposition from the solution containing copper sulfate 30-50 g/l, copper sulfamate (or sulfaminic acid) 20-30 g/l. Rochelle salt 140-220 g/l at pH 9-10 were studied. Analysis of semilogarithmic polarization curves (Fig.1) and the effects of potential-sweep rate on limiting current density and on the product  $i_{lim} * V^{-1/2}$  (Figs. 2,3) leads to a conclusion that chemical stage (namely the destruction of the tartaric complex) is a rate-determining step of the whole process. Anodic reaction over the working range of conditions proceeds without any retardation. Cathodic characteristics of copper deposition on copper substrate were

studied in order to study the contact copper deposition on an electronegative base metal, and also the anodic curves on steel were taken in the absence of the ligand (Fig.4). Parameters were calculated which are realized at maximum contact exchange rate. Maximum contact exchange rate was equal to 0,848 mA/cm<sup>2</sup>. Operating conditions and coatings characteristics are given. Throwing power of the bath is characterized by metal distribution curves, the best one being observed at c.d. 0,5 A/dm<sup>2</sup>. The coatings obtained are fine grained, have good adhesion to the substrate, have low porosity and the bath is stable and has good buffering power.

### Введение

Электрохимические покрытия медью широко используются при электрохимической обработке различных изделий в машино-, приборостроении, электронной и электротехнической промышленности, как антикоррозионные покрытия при получении химических продуктов в горячих средах, для создания композиционных покрытий, в качестве катодных материалов в органическом синтезе.

Медные покрытия пластичны, при соблюдении ряда условий имеют прочное сцепление как с основой, так и с другими покрытиями, поэтому применяются в качестве промежуточного слоя в многослойных покрытиях, их наносят на участки стальных деталей, предназначенные под пайку, для улучшения притирочных свойств, защиты от науглераживания при цементации [1, 2]. Качество сцепления зависит от предварительной подготовки деталей перед осаждением, в случае присутс-

твия на поверхности слоя металла, контактно вытесненного из раствора более электроотрицательной основой, надежного сцепления получить не удастся.

Для осаждения меди используют большое количество растворов – сернокислые, нитратные, пиррофосфатные, цианидные, аммиакатные, лимоннокислые и др. [3]. Использование электролита может быть ограничено нестойкостью в эксплуатации, наличием контактного обмена, токсичностью лигандов или продуктов их преобразования, дефицитностью компонентов и пр.

Для нанесения медных покрытий на электроотрицательную основу применяют комплексные растворы, в которых стационарный потенциал меди сдвигается в сторону отрицательных значений, при которых контактных явлений не наблюдается. Основываясь на экспериментальных данных и данных о константе нестойкости комплексных ионов, для исследований был выбран виннокислый электролит, в котором в щелочной среде образуются преимущественно комплексы состава  $[\text{Cu}(\text{OH})_2\text{Tart}]^{2-}$  с константой нестойкости  $7,3 \cdot 10^{-20}$  [4]. При отсутствии в электролите дополнительной стабилизирующей добавки с течением времени без тока в нем выпадает осадок металлической меди. Поэтому для повышения стабильности раствора вводили соединение, содержащее атомы азота и серы – сульфаминовую кислоту  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  (или ее медную соль).

В настоящей работе приведены результаты исследования кинетики и механизма электроосаждения меди на стальную подложку из комплексного электролита на основе винной кислоты, содержащего сульфамат-ионы. Установлены технологические параметры, позволяющие осаждать покрытия, прочно сцепленные с основой.

#### Методика экспериментов

Использовали модельные растворы с содержанием моль/л (г/л): медь сернокислая 0,1-0,4 (25-100); медь сульфаминовокислая 0,1-0,3 (25-75); калий-натрий виннокислый 0,2-0,7 (50-220) при различном значении pH (корректировали едким натром), температура 20-40 °С.

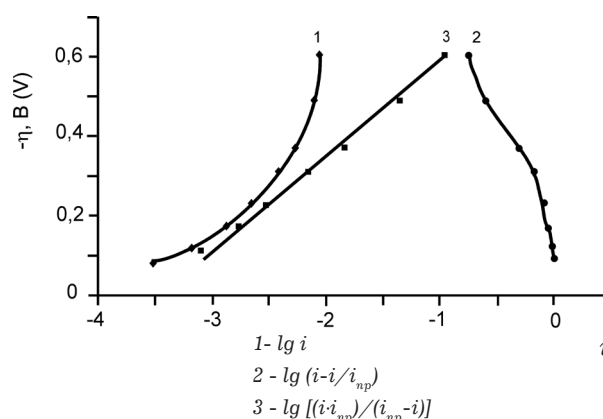
Зависимость скорости восстановления меди от концентрации компонентов, pH и температуры электролита изучали в трехэлектродной ячейке путем анализа поляризационных кривых, полученных с помощью потенциостата ПИ-50-1. Катод – образец из меди или стали 08кп (1 см<sup>2</sup>), анод – медная пластина марки МО или М1. Электрод сравнения – хлоридсеребряный (х.с.э.). Изучение процесса контактного вытеснения меди стальной основой исследовали по методике, описанной в [5]. Предварительную подготовку образцов осуществляли по общепринятой методике [1].

Рассеивающую способность исследовали в ячейке Хулла с разборным катодом, состоящим из восьми фольгированных стеклотекстолитовых пластин. Выхода по току определяли гравиметрически. Пористость покрытий и прочность сцепления осадков с основой проверяли методами, предусмотренными ГОСТ 9.302-88, которые включают нанесение сетки царпин (метод рисок), а также метод нагрева.

#### Результаты экспериментов и их обсуждение

Предварительно полученные данные показали, что из виннокислого раствора можно осаждать медные покрытия на электроотрицательную основу. При этом качество осадков, прочность сцепления покрытия с основой и стабильность электролита зависели от соотношения концентраций  $\text{Cu}^{2+} : \text{Tart}^{2-}$ , pH и температуры. Путем исследования влияния указанных факторов, а также основываясь на анализе катодных и анодных поляризационных кривых осаждения и растворения меди, для дальнейших исследований был определен следующий состав виннокислого электролита моль/л, (г/л): медь сернокислая 0,1 (25); медь сульфаминовокислая 0,1(25); KNa виннокислый 0,6 (180); pH 9,5, температура 25-30 °С.

Для изучения механизма разряда ионов меди в комплексном электролите провели анализ потенциодинамических зависимостей восстановления  $\text{Cu}^{2+}$  в координатах электрохимической, диффузионной и смешанной кинетик (рис. 1). Из рис. 1 видно, что при значениях перенапряжений 0,25 - 0,7 В линейная зависимость реализуется в координатах смешанной кинетики, когда на электрохимическую стадию может накладываться стадия химических превращений.



**Рис. 1.** Поляризационные кривые восстановления меди в координатах электрохимической (1), диффузионной (2) и смешанной (3) кинетики.

**Fig. 1.** Polarization curves of copper reduction in coordinates electrochemical (1), diffusive (2) and admixed (3) kinetics



Для определения лимитирующей стадии были проанализированы поляризационные зависимости выделения меди, полученные при различных скоростях развертки потенциала. Полученные кривые перестраивали в виде зависимости предельной плотности тока  $i_{\text{пр}}$  от скорости развертки потенциала  $V$  [6]. Функция  $i_{\text{пр}} \cdot V^{-1/2} - V$  (рис. 2) носит нелинейный характер и уменьшается с ростом скорости развертки, что указывает на наличие в электродном процессе химической стадии. Функция  $\lg i_{\text{пр}} - \lg V$ , представленная на рис. 3, имеет линейный характер с  $\text{tg}$  угла наклона, равным 0,38, что также свидетельствует о необратимости катодного восстановления меди и наличии в электродном процессе химической стадии. Это также подтверждают данные, полученные температурно-кинетическим методом [7].

При электроосаждении возможна пассивация растворимых медных анодов, на которых образуется трудно растворимый оксидный или солевой слой сложного состава. В этом случае

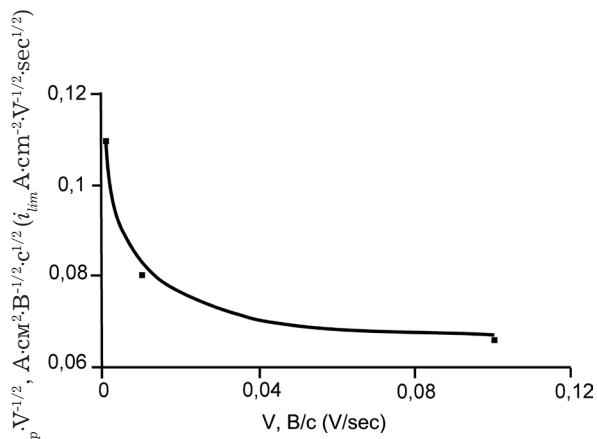


Рис.2. Зависимость функции  $i_{\text{пр}} V^{-1/2}$  от скорости развертки потенциала.

Fig.2. Dependence function  $i_{\text{lim}} V^{-1/2}$  on rate of scanning potential

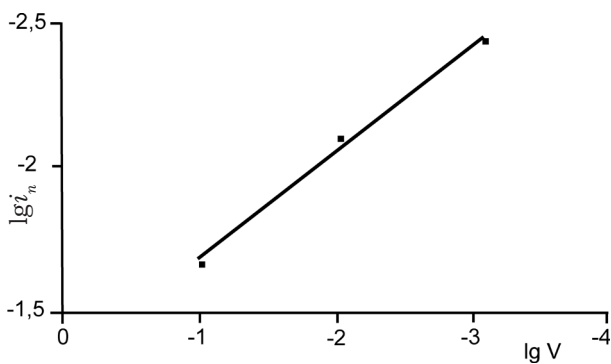


Рис.3. Зависимость предельной плотности тока от скорости развертки потенциала.

Fig.3. Dependence of limiting current density maximum on rate of scanning potential

медленной может оказаться анодная стадия переноса, которая и будет определять скорость процесса в целом. Максимальная скорость анодного растворения наблюдается при значениях pH электролита от 8 до 10, то есть в том диапазоне, в котором рекомендуется вести электроосаждение. Максимальное значение катодной предельной плотности тока составляет  $2,9 \text{ A/дм}^2$  (pH 9). Наименьшая предельная анодная плотность наблюдалась в сильно щелочной области (pH 13) и составляла  $0,53 \text{ A/см}^2$ . Растворы, имеющие  $\text{pH} < 6$ , не рассматривали, так как в этой области отмечается значительное контактное вытеснение меди электроотрицательной основой.

Скорости контактного обмена оценивали, основываясь на катодных поляризационных кривых, полученных в основных растворах ( $\text{CuSO}_4$  0,2 моль/л;  $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$  0,1 моль/л при содержании  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  0,5; 0,6 и 0,7 моль/л и при различных pH раствора) и на анодных, полученных на образцах из железа в растворах без комплексообразователя. Кривые приведены в полулогарифмических координатах (рис. 4).

Расположение частных поляризационных кривых соответствует случаю, когда анодный процесс лимитируется электрохимической стадией, а катодный – диффузионной и электрохимической [5]. При таком характере кривых были рассчитаны максимальная плотность тока контактного обмена  $i_{\text{к.о.макс}}$ , скорость катодной ( $i_{\text{к}}$ ) и анодной ( $i_{\text{а}}$ ) реакций, площадь поверхности стальной подложки, покрытой медью ( $S_{\text{к}}$ ), и площадь поверхности

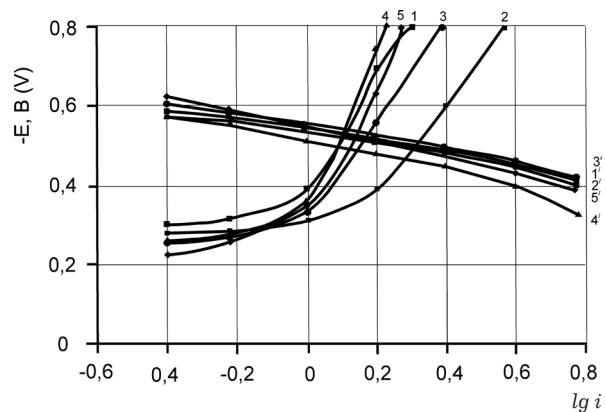


Рис.4. Поляризационные кривые выделения меди (1-5) и растворения железа (1' - 5') в растворах (моль/л):  $\text{Cu}^{2+}$  (кр. 1-5) 0,3;  $\text{Tart}^{2-}$  (кр. 2, 4, 5) 0,6; 1 ÷ 0,5; 3 ÷ 0,7; pH: кривая 1 -  $9,4 \div 9,5$ ; кривая 3 -  $5,0 \div 8,5$ .

Fig.4. Polarization curves for copper deposition (1-5) and iron dissolution (1' - 5') in solutions (M/l):  $\text{Cu}^{2+}$  (fig. 1-5) 0,3;  $\text{Tart}^{2-}$  (fig. 2, 4, 5) 0,6; 1,0 ÷ 0,5; 3,0 ÷ 0,7; pH: curve 1-  $9,4 \div 9,5$ ; curve 3-  $5,0 \div 8,5$

$S_a$ , не занятой медью (при максимальной скорости контактного обмена).

Значение  $i_{к.о.маx}$  в исследуемом растворе максимально при содержании калия-натрия виннокислого 0,5 моль/л и pH раствора 8,5. В сернокислом электролите состава (г/л):  $CuSO_4$  180,  $H_2SO_4$  75, в котором наблюдается высокая скорость контактного обмена, максимальное значение  $i_{к.о.маx}$  составляет 73,8 мА/см<sup>2</sup>, что существенно выше значений в виннокислом растворе, что объясняет осаждение покрытий, достаточно прочно сцепленных с основой из исследуемого электролита при pH 9 и содержании  $KNaC_4H_4O_6$  0,6-0,7 моль/л.

О равномерности осаждения покрытия судили по кривым распределения металла на поверхности электрода (рис. 5). Для сравнения приведена кривая в сернокислом растворе при плотности тока 0,6 А/дм<sup>2</sup>. Известно, что чем меньший наклон имеет кривая в приведенных координатах, тем более равномерно распределяется осадок по основе. Рассчитанная РС сернокислого электролита имеет значение 34,7 %, тогда как в виннокислом при той же плотности тока она составила 56,1 %. Наиболее равномерное распределение (72%) реализуется при 0,5 А/дм<sup>2</sup>.

Важным параметром покрытий, используемых в качестве подслоя, является отсутствие пор. При изменении толщины осадка с 1,5 до 13 мкм пористость уменьшается с 16 до 1 поры/дм<sup>2</sup>, а при толщинах свыше 15 мкм осадки становятся беспористыми.

Качество сцепления проверяли путем нагревания при температуре 300 °С в течение 1 часа стальных образцов с покрытием, нанесенным из электролита, содержащего (г/л): медь сернокислая 35, медь сульфаминовокислая 20, КNa виннокислый 180, pH 9,5, толщиной 15 мкм, а также

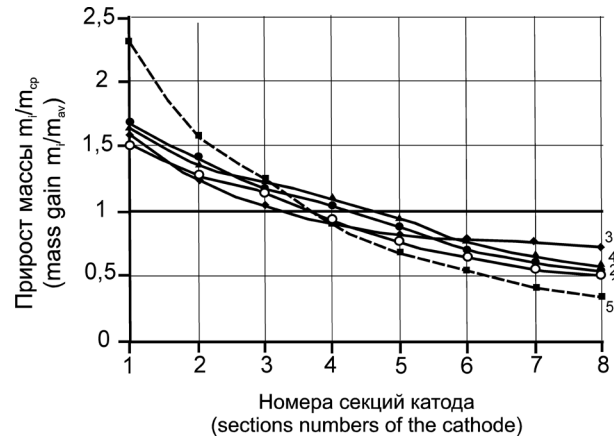


Рис. 5. Кривые распределения металла на поверхности катода при плотностях тока (А/дм<sup>2</sup>): 1. - 0,4; 2. - 0,5; 3. - 0,6; 4. - 0,7; 5. - 0,6 (сернокислый электролит).

Fig.5. Distributing curves of metal on a cathode surface at C.D. (A/dm<sup>2</sup>): 1. - 0,4; 2. - 0,5; 3. - 0,6; 4. - 0,7; 5. - 0,6 (sulfate solution)

толщиной 2 мкм с дальнейшим наращиванием до 15 мкм из сернокислого электролита.

После охлаждения на покрытиях не было обнаружено ни вздутий, ни отслаивания. Для улучшения сцепления рекомендуется загрузка образцов (деталей) в электролит под током, в 1,5 раза превышающим рабочее значение.

Устойчивость электролита в процессе эксплуатации определяли путем оценки его буферных свойств методом потенциометрического титрования в области pH 8,8 – 10,5. Исследуемый электролит обладает хорошей буферной емкостью, значение которой составило 11,2. Для подтверждения полученных результатов проводили проработку электролита в течение 40 А·ч/дм<sup>3</sup> при

Табл.1. Параметры, определяющие процесс контактного обмена  
Tabl.1. Parameters, determining the process of contact exchange

| Концентрация<br>$KNaC_4H_4O_6$ ,<br>(моль/л)<br>Concentration<br>$KNaC_4H_4O_6$ ,<br>(M/L) | pH  | $i_{к.о.маx}$ ,<br>мА/см <sup>2</sup><br>$i_{с.е.маx}$ ,<br>мА/см <sup>2</sup> | $i_{к}$ при<br>$i_{к.о.маx}$ ,<br>мА/см <sup>2</sup><br>$i_c$ at $i_{с.е.маx}$ ,<br>мА/см <sup>2</sup> | $i_a$ при<br>$i_{к.о.маx}$ ,<br>мА/см <sup>2</sup><br>$i_a$ at $i_{с.е.маx}$ ,<br>мА/см <sup>2</sup> | $S_k$ , см <sup>2</sup><br>$S_c$ , см <sup>2</sup> | $S_a$ , см <sup>2</sup><br>$S_a$ , см <sup>2</sup> |
|--|-----|--|--|--|--|--|
| 0,5  | 9   | 0,848  | 2,716  | 10,236   | 0,917  | 0,083  |
| 0,6  | 9   | 0,718  | 8,351  | 3,884  | 0,815  | 0,185  |
| 0,7  | 9   | 0,746  | 3,062  | 7,739  | 0,904  | 0,096  |
| 0,6  | 8,5 | 0,793  | 2,439  | 10,586   | 0,925  | 0,075  |
| 0,6  | 9,5 | 0,798  | 2,267  | 9,573  | 0,917  | 0,083  |

$i_{с.е.маx}$  – max. exchange current

плотности тока  $0,5 \text{ А/дм}^2$ . Соотношение анодной и катодной площадей поверхностей составляло 2 : 1. Также проводили анализ на содержание основных компонентов. Осаждаемые в данных условиях покрытия характеризовались мелкокристаллическостью, равномерностью распределения по поверхности образца, были светло-розового цвета, матовые, анодный процесс протекал без осложнений. В процессе электролиза раствор оставался прозрачным, его цвет не изменялся, выпадение осадков или появление взвешенных частиц в объеме не наблюдалось. Концентрация компонентов изменилась незначительно, сопоставимо с ее изменением за счет уноса электролита с деталями.

#### **Выводы**

1. Показана возможность осаждения меди на электроотрицательную основу из комплексного электролита, содержащего в качестве лиганда соль винной кислоты с добавлением стабилизирующего компонента – сульфаминовой кислоты.

2. На основании полученных зависимостей можно сделать вывод, что катодный процесс определяется стадией переноса заряда и предшествующей ей химической стадией разряда комплексного иона.

3. Определены основные параметры процесса контактного обмена при максимальной скорости его протекания,  $i_{\text{р.о.макс}} 0,718 \text{ мА/см}^2$ .

4. Установлены технологические параметры осаждения медного покрытия из электролита следующего состава г/л (моль/л): медь сернокислая 30–50 (0,1–0,2); виннокислый калий–натрий 140–220 (0,5–0,7); медь сульфаминовокислая 20–30 (0,08–0,12); рН 9,5. Рассчитаны и определены технологические показатели работы электролита и качества покрытия – рассеивающая способность, буферная емкость, пористость, прочность сцепления.

#### **Список литературы**

1. Ажогин Ф.Ф. Гальванотехника: справ. изд. / Ф.Ф. Ажогин, М.А.Беленький, И.Е.Галль и др. – М.: Металлургия, 1987. – 736 с.
2. Технічна електрохімія. ч.3. Гальванічні виробництва: Підручник/за ред. Б.І.Байрачного – Харків: НТУ «ХПІ», 2006. – 272 с.
3. Орехова В.В. Теоретические основы гальваностегических процессов / В.В.Орехова, Б.И. Байрачный – К.: Выща школа, 1988. – 208с.
4. Подчайнова В.Н. Медь (Аналитическая химия элементов) / В.Н. Подчайнова, Л.Н. Симонова – М.: Наука, 1990. – 279 с.
5. Антропов Л.И., Донченко М.И. Исследование кинетики контактного выделения меди

на железе из кислых сульфатных растворов // Журн.прикл.химии. – 1972. – т. 45, N 2.– С. 275–280.

6. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа – М.: Мир, 1974. – 552с.

7. Семкина Е.В., Байрачный Б.И. Исследование процесса восстановления меди из тартратного электролита // Молодіжний електрохімічний форум / Тези доповідей науково-технічної конференції. – Харків: НТУ «ХПІ», 2010 г., с.79.

**Байрачный Борис Иванович**, д.т.н., проф., заведующий кафедрой технической электрохимии, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», 61002 Украина, г. Харьков, ул. Фрунзе, 21, тел. 8(057)707-63-95, e-mail: tgg@kpi.kharkov.ua.

**Bayrachniy B. I.**, Doctor of Technical Science, Prof., Head of Department of Technical Electrochemistry, National Technical University «Kharkov Polytechnical Institute», 61002 Ukraine, Kharkov, str. Frunze, 21, tel. 8(057)707-63-95, e-mail: tgg@kpi.kharkov.ua.

**Семкина Елена Владимировна**, инженер кафедры, тел. (057)707-67-91, e-mail: syomk-elena@yandex.ru.

**Semkina Elena Vladimirovna**, engineer, Department of TE, tel. (057)707-67-91, e-mail: syomk-elena@yandex.ru.



УДК 546.36:546.155:541.127.3

## **Электрохимическое осаждение и свойства композиционных никелевых покрытий, содержащих углеродные наноматериалы**

**Кубрак П.Б., Дроздович В.Б., Жарский И.М., Чаевский В.В.**

Ключевые слова: композиционные покрытия; наноуглерод; никель; перенапряжение; водород.

Композиционные покрытия (КЭП) никеля с включением углеродных наноматериалов (УНМ) в качестве дисперсной фазы электрохимически осаждали из электролита Уоттса с добавками 1,4-бутиндиола, сахарина, фталимида и УНМ в количестве 2,5–5,0 г/дм<sup>3</sup>. УНМ представляли собой черный порошок насыпной плотностью 0,18 г/см<sup>3</sup>, состоящий из смеси многостенных углеродных нанотрубок 40–80 нм в диаметре, углеродных нановолокон 150–500 нм в диаметре и неструктурированного углерода (до 30 мас.%). Установлено, что при формировании КЭП сначала осаждается слой никеля толщиной до 3,5 мкм и только затем УНМ внедряется в покрытие. Методом циклической вольтамперометрии с задержкой потенциала установлено, что полученные КЭП обладают развитой поверхностью и проявляют высокую активность к реакциям выделения водорода и кислорода. Последнее позволяет в 5,6М КОН при плотностях тока 0,1–0,2 А/см<sup>2</sup> снизить перенапряжение выделения водорода на 0,25–0,3 В и кислорода на 0,3–0,36 В по сравнению с серосодержащим никелевым покрытием.

## **Electrodeposition of Composite Coatings Containing Carbon-based Nanomaterials and Properties of Coatings Obtained**

**Kubrak P.B., Drozdovich V.B., Zharski I.M., Chaevski V.V.**

Key words: composite coatings; carbon nano-tubes; nickel; overvoltage; hydrogen.

Operating conditions have been developed for the electrodeposition of composite coatings based on Ni matrix and carbon nanoparticles “УНМ”, which consist of mixtures of nano-tubes  $\varnothing$  40–80 nm, nano-fibres  $\varnothing$  150–500 nm and non-structured carbon (up to 30 wt.%). The coatings 10–30 mm thick were deposited on steel from Watt's type bath containing 1,4-butanediol, saccharine, phthalimide and УНМ 2.5–5.0 g/l at pH 4.0–4.8 and  $t$  55°C. First pure Ni layer up to 3.5 mm thick does not contain of УНМ. Then УНМ particles started to be incorporated into the deposit as single and aggregated agglomerates of nanotubes (Fig.1). Analysis of the material has shown that Ni content was equal to 54 wt.%, sulfur content was up to 3% and oxygen up to 24 wt.%, the rest being carbon (Fig.2). As was shown by cyclic voltammetry, hydrogen and oxygen overvoltage measured on the com-

posite is lower by 0,25–0,3 V than that on a smooth Ni coating (Fig.3) thus pointing to an increased electrocatalytic activity of Ni-УНМ-composite. At higher coating thicknesses from 10 to 20 mm the overvoltage was lower due to the effect of expanding true surface area. Using voltammetry with stopping potential for 10–50 s (Fig.5) high hydrogen-sorption capacity was shown for Ni-УНМ composite (Table 1). A value of the electrochemically active surface area was shown to be greater than a visible area by more than two orders of magnitude thus demonstrating a considerable enlargement of the true surface area of Ni coating due to the incorporation of УНМ (Table 1). Higher activity of Ni-УНМ composite is explained by the enlargement of the surface area and by the cathodic activity of Ni particles deposited on УНМ.

### **Введение**

Определяющее влияние на свойства и структуру композиционных электролитических покрытий (КЭП) в первую очередь оказывают природа и размеры частиц инертной фазы. КЭП, содержащие наноразмерные частицы, имеют существенно более развитую поверхность по сравнению с гладкими гальваническими покрытиями [1-5]. Наряду с этим, наличие границы между непрерывной фазой (матрицей) и дисперсной фазой (включениями) на поверхности КЭП способствует формированию электрокаталитически активных центров. Оптимальный выбор компонентов дисперсной фазы и металлической матрицы позволяет получать высокоэффективные электрокатализаторы.

Одним из перспективных способов улучшения электрокаталитических свойств и развития поверхности никелевых электрокатализаторов для получения водорода и кислорода в щелочном электролизе является введение в состав активного покрытия электродов наноразмерной дисперсной фазы [1-5]. В последнее время особый интерес представляет получение композиционных никелевых покрытий, содержащих агломераты углеродных наноматериалов (УНМ) на основе нанотрубок и нановолокон [6, 7].

Целью данной работы было получение композиционных никелевых покрытий, содержащих УНМ, и исследование их электрокаталитических и водородсорбционных свойств в щелочной среде.

### **Методика эксперимента**

Углеродные наноматериалы получены в Государственном научном учреждении «Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси» из метано-воздушной смеси (при соотношении метана и воздуха 2:1) по усовершенствованному методу Смолли в результате обработки смеси в неравновесной плазме высоковольтного разряда при атмосферном давлении. Углеродные наноматериалы представляли собой черный порошок насыпной плотностью  $0,18 \text{ г/см}^3$ , удельной поверхностью  $120\text{-}140 \text{ м}^2/\text{г}$ , состоящий из смеси многостенных углеродных нанотрубок диаметром  $40\text{-}80 \text{ нм}$ , углеродных нановолокон диаметром  $150\text{-}500 \text{ нм}$  и неструктурированного углерода (до  $30 \text{ масс.}\%$ ).

Композиционные покрытия серосодержащего никеля с включением УНМ (КЭП Ni-УНМ) осаждали на Ст3 из электролита Уоттса следующего состава, г/л:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  250-360,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  50-60,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  25-40, добавки 1,4-бутиндиола, сахараина, фталимида и УНМ в количестве  $2,5\text{-}5,0 \text{ г/л}$ , pH  $4,0\text{-}4,8$ ,  $t$   $55^\circ\text{C}$ . Плотность тока  $2\text{-}8 \text{ А/дм}^2$ , толщина покрытия  $10\text{-}30 \text{ мкм}$ . Электролит перемешивали при помощи механической мешалки, число оборотов которой регулировали в пределах  $400\text{-}600 \text{ об/}$

мин. С целью улучшения равномерности распределения УНМ в электролите и уменьшения размеров агломератов электролит предварительно обрабатывали в ультразвуковой ванне УЗВ-3/10-ТН с частотой  $20 \text{ кГц}$ . В качестве анода использовали никелевую пластину площадью  $0,2 \text{ дм}^2$ .

Химический состав и морфологию поверхности КЭП Ni-УНМ определяли методом сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным химическим анализом с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL. Морфологию и распределение элементов по глубине композиционных покрытий исследовали на поперечных шлифах электродов методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) путем измерения интенсивностей характеристического рентгеновского излучения ( $K_\alpha$  - линий никеля и железа) на установке Rontec, сопряженной с растровым электронным микроскопом LEO-1455VP. Режим работы установки: ускоряющее напряжение  $20 \text{ кВ}$ , ток зонда  $5 \cdot 10^{-7} \text{ А}$ , время записи спектра не менее  $300 \text{ с}$ . Относительная погрешность при содержании в изучаемом образце более  $10 \text{ масс.}\%$  элемента составляла менее  $5\%$ .

Исследование электрохимических свойств КЭП Ni-УНМ в реакциях выделения водорода и кислорода в щелочном растворе ( $5,6 \text{ М KOH}$ ) проводили в гальваностатическом и потенциодинамическом режимах (скорость развертки потенциала –  $0,005; 0,05; 0,1$  и  $0,2 \text{ В/с}$ ) при помощи потенциостата IPC-Pro MF v.8.704. Для сравнения исследовали свойства образцов с покрытием серосодержащего никеля, полученного из электролита Уоттса без УНМ, а также никелевой фольги. Электродные потенциалы измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения при температуре опытов и пересчитывали в шкалу стандартного водородного электрода.

Водородсорбционные свойства композиционных электродов с развитой поверхностью исследовали потенциодинамическим методом с задержкой потенциала [8, 9]. На исследуемый электрод подавали катодный поляризующий сигнал со скоростями развертки  $0,05; 0,1$  и  $0,2 \text{ В/с}$  до достижения определенного потенциала задержки, при котором происходила потенциостатическая поляризация электродов в течение  $10\text{-}50 \text{ с}$ . После этого на исследуемый образец подавали анодную потенциодинамическую развертку, скорость которой составляла  $0,05; 0,1$  и  $0,2 \text{ В/с}$ . Анодная развертка потенциалов происходила в докислородной области, т.е. не допускалось электрохимического окисления КЭП. По величине количества электричества, полученного интегрированием анодного хода потенциодинамических кривых в области потенциалов  $-0,8 \div +0,2 \text{ В}$ ,

определяли количество десорбированного водорода  $n_H$  (моль/см<sup>2</sup>) по формуле

$$n_H = Q \cdot F / S_B, \quad (1)$$

где  $Q$  – количество электричества, рассчитанное из площади под пиком десорбции водорода до потенциала +0,2 В, Кл;  $F$  – число Фарадея, Кл/моль;  $S_B$  – видимая площадь электродов, см<sup>2</sup>.

Для определения электрохимически активной рабочей поверхности КЭП ( $S_p$ ) использовали формулу

$$S_p = Q/K, \quad (2)$$

где  $Q$  – количество электричества, Кл;  $K$  – количество электричества соответствующее монослою адсорбированного водорода на единице поверхности гладкого электрода, Кл/см<sup>2</sup>. Учитывая, что большинство исследователей приравнивают никель по электрохимическому поведению в реакции выделения водорода к металлам подгруппы платины, то для расчета  $S_p$  приняли  $K = 2,1 \cdot 10^{-4}$  Кл/см<sup>2</sup> [10, 11].

### Экспериментальная часть

Внедрение УНМ в серосодержащее никелевое покрытие происходило при электроосаждении никеля при оптимальном содержании УНМ в электролите 5 г/дм<sup>3</sup> и плотности тока 3 А/дм<sup>2</sup>.

Микрофотографии поверхности КЭП Ni-УНМ показывают, что частицы УНМ внедряются в никелевое покрытие в виде отдельных и сросшихся агломератов углеродных нанотрубок. Срастание отдельных зерен никелевой матрицы позволяет закрепить частицы УНМ в поверхностном слое (рис. 1), обеспечить надежный контакт с подложкой и друг с другом.

Состав гладкого серосодержащего никелевого покрытия (масс.%): Ni 94,3-96,2; S 1,3-1,6; O 2,4-2,6; Fe 1,5-2,5. Присутствие железа в данном случае, наиболее вероятно, связано с коррозией стальной основы в порах никелевого покрытия.

Энергодисперсионным химическим анализом участка покрытия (рис. 1, область А) установлено, что на поверхностных частицах УНМ содержание никеля составляет более 54 масс.%, серы до 3 масс.%, кислорода до 24 масс.%, остальное углерод. Таким образом, при получении КЭП Ni-УНМ происходит осаждение никеля как на подложке электрода, так и непосредственно на агломераты УНМ, уже внедренные в покрытие.

Исследование распределения элементов по толщине КЭП Ni-УНМ покрытий (рис. 2) показало наличие равномерного гальванического подслоя никеля толщиной до 3,5 мкм, не содержаще-

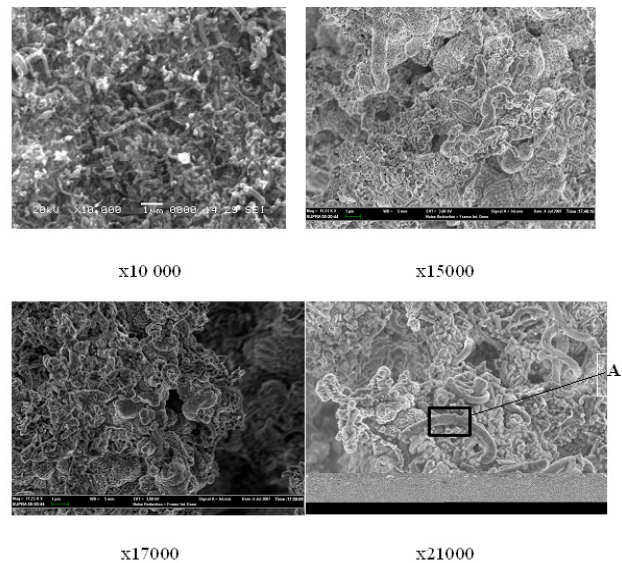


Рис. 1. Морфология поверхности КЭП Ni-УНМ.  
Fig. 1 SEM images of composite coating surface

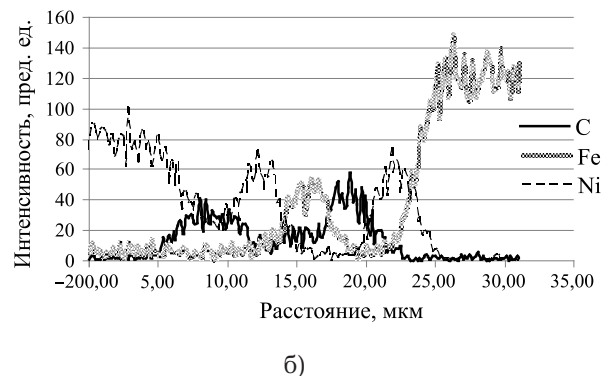
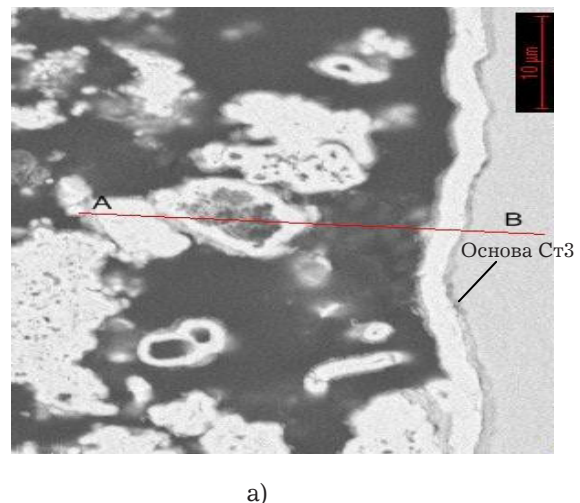


Рис. 2. РЭМ-изображение поперечного шлифа при увеличении 5000 раз (а) и распределение характеристического рентгеновского излучения Ni, Fe и C вдоль линии АВ (б) для Ni-КЭП, содержащих УНМ, на стали Ст3.  
Fig. 2. a) Cross-section microstructure composite coatings Ni (multiplied x5000); b) EDXA Ni, Fe, and C elements along AB line

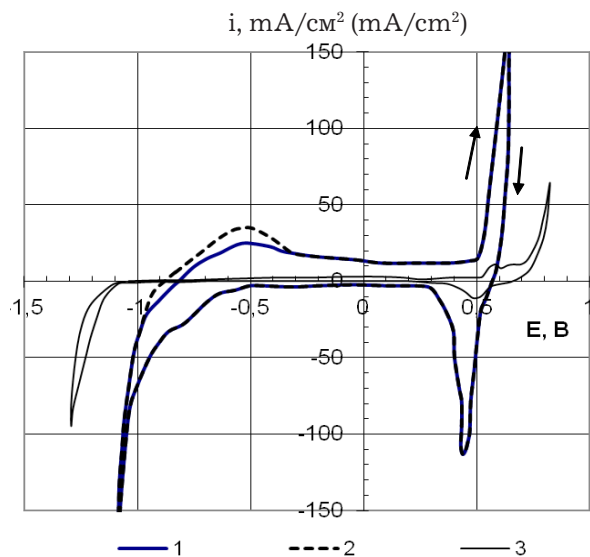


го УНМ. Предполагается, что этот слой является матрицей, в которую затем включаются частицы УНМ (рис. 2 а).

Более того, УНМ в покрытии присутствуют как в виде отдельных агломератов, так и в виде обширных структурных образований, распространяющихся на всю толщину покрытий. Таким образом, можно заключить, что включение УНМ способствует значительному развитию истинной поверхности КЭП.

Методом циклической вольтамперометрии установлена более высокая активность КЭП Ni-УНМ в водородной и кислородной областях в щелочных растворах (рис. 3) по сравнению с гладким никелевым серосодержащим покрытием. Как следует из потенциодинамической *iE*-кривой, для КЭП Ni-УНМ при потенциалах положительнее  $-0,65$  В анодные токи, достигающие  $3 \text{ mA/cm}^2$ , свидетельствуют о десорбции небольших количеств водорода.

В кислородной области на КЭП Ni-УНМ при  $+0,4$  В начинается выделение кислорода с более низким перенапряжением по сравнению с гладким гальваническим серосодержащим никелем (рис. 3). Электрод с гальваническим никелевым серосодержащим покрытием в области потенциалов  $-0,6 \div +0,3$  В практически инертен (рис. 3). В области потенциалов выделения водорода и кислорода перенапряжение этих процессов на КЭП Ni-УНМ на  $0,25-0,3$  В ниже по сравнению с глад-



5,6 М КОН,  $t$  20°C,  $v$  0,05 В/с (V/s)

**Рис. 3.** Потенциодинамические циклические *iE*-кривые для: 1. – гальванического серосодержащего никеля толщиной 10 мкм; 2. – КЭП Ni - УНМ толщиной 10 мкм, первый цикл поляризации; 3. – КЭП Ni - УНМ толщиной 10 мкм, второй цикл поляризации.

**Fig. 3.** Cyclic potentiodynamic *iE*-curves of Ni coatings: 1. - Ni 10  $\mu\text{m}$  thick; 2. - Ni -УНМ, first polarization cycle; 3. - Ni - УНМ, second polarization cycle

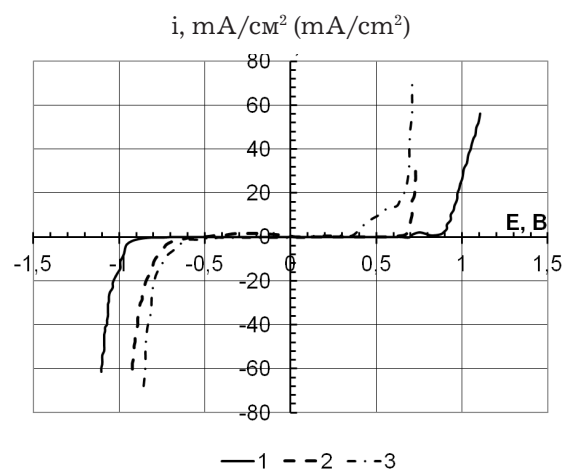
ким никелевым покрытием (рис. 3), что указывает на повышенную электрокаталитическую активность КЭП Ni-УНМ.

В кислородной области, при анодной поляризации наиболее вероятно происходит окисление и увеличение дефектности поверхностных структур. В водородной области при катодной поляризации возможно образование активных центров восстановления водорода. Пик катодного тока при обратной развертке потенциала обусловлен восстановлением поверхностных оксидов никеля (рис. 3).

Увеличение толщины КЭП Ni-УНМ от 10 до 20 мкм приводит к снижению перенапряжения катодных и анодных процессов (рис. 4), что, наиболее вероятно, обусловлено развитием истинной поверхности КЭП.

По поляризационным зависимостям в тафелевских координатах определены кажущиеся токи обмена выделения водорода для исследуемых КЭП Ni-УНМ ( $2,13 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ), серосодержащего никелевого покрытия ( $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ) и никелевой фольги ( $1,93 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ), которые также указывают на высокую электрокаталитическую активность электродов с КЭП Ni-УНМ.

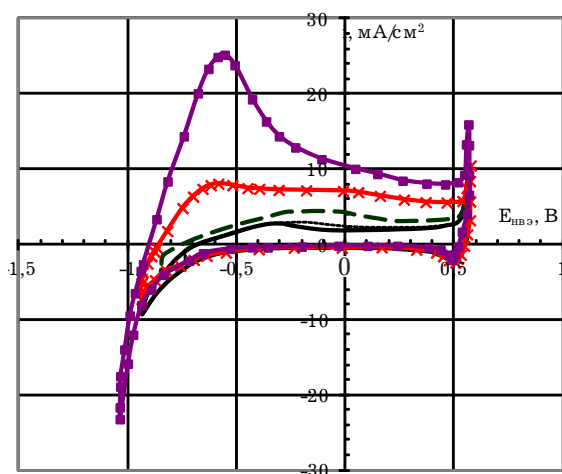
На рис. 5 представлены ЦВА *iE*-кривые с задержкой потенциала вблизи равновесного потенциала выделения водорода, по которым определена поверхностная водородсорбционная емкость КЭП Ni-УНМ, площадь электрохимически активной поверхности.



5,6 М КОН,  $t$  20°C,  $v$  0,005 В/с (V/s)

**Рис. 4.** ЦВА *iE*-кривые для: 1. – гальванического никеля толщиной 20 мкм; 2. – КЭП Ni - УНМ толщиной 10 мкм; 3. – КЭП Ni -УНМ толщиной 20 мкм.

**Fig. 4.** Cyclic potentiodynamic *v*-curves of Ni coatings: 1. - Ni 20  $\mu\text{m}$  thick; 2. - Ni -УНМ, 10  $\mu\text{m}$  thick; 3. - Ni -УНМ, 20  $\mu\text{m}$  thick



— без задержки (without stopping of potential)  
 —■— задержка при  $-0,8$  В (stopping of potential at  $-0,8$  V)  
 - - - задержка при  $-1,0$  В (stopping of potential at  $-1,0$  V)  
 - - - задержка при  $-0,7$  В (stopping of potential at  $-0,7$  V)  
 —x— задержка при  $-0,9$  В (stopping of potential at  $-0,9$  V)  
 5,6 М КОН;  $t$  20°C,  $v$  0,05 В/с (V/s)

Рис. 5. ЦВА iE-кривые КЭП Ni - УНМ с задержкой потенциала.

Fig. 5. Cyclic potentiodynamic iE-curves of composite Ni coatings with carbon nanomaterials on mild steel (5,6 M KOH solution with maintaining of potential at constant value during 10 to 50 s)

Для электродов, наводороженных при потенциалах  $-0,9$  и  $-1,0$  В, анодные пики на ЦВА iE-кривых, наиболее вероятно соответствующие окислению слабосвязанного молекулярного и атомарного водорода на КЭП Ni-УНМ, располагаются при потенциале  $-0,6$  В (рис. 5). На ЦВА iE-кривой, соответствующей задержке потенциала  $-0,9$  В, наблюдается площадка предельных токов в области потенциалов  $-0,5 \div +0,5$  В, а для iE-кривой, соответствующей задержке  $-1,0$  В, предельные токи находятся при потенциалах  $+0,3 \div +0,5$  В, что указывает на диффузионные ограничения процесса десорбции водорода [12, 13]. В то же время на ЦВА iE-кривых для КЭП Ni-УНМ, наводороженных при  $-0,8$  В, наблюдается размытый максимум анодных токов в интервале потенциалов  $-0,25 \div -0,1$  В. Следует отметить, что при потенциале задержки  $-0,8$  В молекулярный водород еще не образовался, а процесс наводороживания, наиболее вероятно, обусловлен адсорбцией атомарного водорода на электрохимически активной поверхности КЭП Ni-УНМ. Учитывая тот факт, что КЭП содержит включения УНМ со значительной удельной поверхностью, при оценке электрохимически активной поверхности можно пренебречь влиянием процесса растворения водорода в никеле и использовать для этого значение количества электричества, рассчитанного из ЦВА iE-кривой при задержке потенциала  $-0,8$  В (рис. 5).

Табл. 1. Зарядно-разрядные характеристики КЭП Ni · УНМ в потенциодинамическом режиме с задержкой потенциала.  
 Table 1. Charge-discharge characteristics of composite Ni coatings at cyclic potentiodynamic iV-curves with stopping potential for 50 s

| Скорость раз-вертки потенциала, В/с<br>Scan V/s | Потенциал задержки, В<br>Stopping of potential, V | $Q_3$ , Кл<br>Charge, coulombs | $Q_p$ , Кл<br>Discharge, coulombs | $Q_p/Q_3$ | Электроката-литически активная поверхность КЭП, см <sup>2</sup><br>Electrocatalitic active surface, cm <sup>2</sup> | Количество водорода в КЭП при разряде, моль/см <sup>2</sup><br>Hydrogen quantity in coating at discharge Mol/cm <sup>2</sup> |
|---|---|--------------------------------|-----------------------------------|-----------|---|--|
| 0,05  | -0,7  | 0,015                          | -                                 | -         | -   | -  |
|   | -0,8  | 0,061                          | 0,035                             | 0,57      | 167   | $3,6 \cdot 10^{-7}$  |
|   | -0,9  | 0,294                          | 0,176                             | 0,6       | -   | $1,8 \cdot 10^{-6}$  |
|   | -1,0  | 1,152                          | 0,32                              | 0,28      | -   | $3,3 \cdot 10^{-6}$  |
| 0,1   | -1,1  | 3,2                            | 0,41                              | 0,13      | -   | $4,3 \cdot 10^{-6}$  |
|   | -0,8  | 0,072                          | 0,042                             | 0,58      | 200   | $4,3 \cdot 10^{-7}$  |
| 0,2   | -0,9  | 0,315                          | 0,214                             | 0,68      | -   | $2,2 \cdot 10^{-6}$  |
|   | -0,8  | 0,072                          | 0,036                             | 0,5       | 171   | $3,8 \cdot 10^{-7}$  |
|   |   | 0,328                          | 0,194                             | 0,6       | -   | $2,0 \cdot 10^{-6}$  |

Примечание: 5,6 М КОН,  $t$  20°C, площадь образца 1 см<sup>2</sup>, толщина КЭП Ni · УНМ 20 мкм, время задержки потенциала 50 с

Основные результаты потенциодинамических исследований КЭП Ni-УНМ представлены в табл. 1. Максимальное отношение количества электричества при десорбции водорода ( $Q_p$ ) к количеству электричества при задержке потенциала ( $Q_z$ ) наблюдается при потенциалах задержки -0,9 В (табл. 1).

При потенциале задержки -1,1 В водородосорбционная емкость КЭП наибольшая (табл. 1), что может указывать на сорбцию атомарного водорода не только на поверхности электрода, но и в объеме КЭП. Смещение потенциала задержки в область отрицательнее -1,1 В практически не влияет на значение водородосорбционной емкости, в этой области преимущественно протекает процесс поверхностного выделения водорода.

Величина электрохимически активной поверхности КЭП Ni-УНМ более чем на два порядка превосходит величину видимой поверхности, что указывает на существенное развитие истинной поверхности никелевого покрытия при внедрении в него частиц УНМ (табл. 1).

Таким образом, на основании полученных данных о составе и морфологии поверхности покрытия можно предположить, что высокая активность КЭП Ni-УНМ в сравнении с серосодержащим никелевым покрытием обусловлена развитием поверхности электрода в результате включения УНМ в КЭП и каталитическим действием частиц никеля, осажденных на УНМ. В то же время для анодной реакции основную роль в снижении перенапряжения выделения кислорода, наиболее вероятно, определяет увеличение истинной поверхности электрода.

В щелочных растворах электроды с КЭП Ni-УНМ проявляют высокую активность в кислородной и водородной областях, что позволяет снизить перенапряжение выделения водорода на 0,25-0,3 В, кислорода на 0,3-0,36 В при плотностях тока 0,1-0,2 А/см<sup>2</sup> по сравнению с серосодержащим никелевым покрытием. Следует отметить, что электрохимическое получение КЭП Ni-УНМ возможно из заводских электролитов Уоттса с добавлением УНМ. При этом обеспечивается надежное закрепление УНМ в виде мелкодисперсных включений в никелевой матрице, что позволяет увеличить ресурс работы электродных пар щелочных электролизеров. Электрохимическое осаждение КЭП Ni-УНМ может быть использовано для восстановления изношенных электродных пар щелочных электролизеров СЭУ, ФВ и др.

#### **Литература**

1. Катод для получения водорода. Пат. РФ 2018543 С25В11/00 Нидола Антонио[ИТ]

Де Нора Пермелек С.п.А. (ИТ) 4028022/26 - 12.08.1986; 30.08.1994.

2. M.Shinsaku, S.Teruhito, K. Hiroki, K.Asahi, S.Takashi, A.Katsuhiko, H.Koji. Electrodeposited Ni-Fe-C cathodes for hydrogen evolution. //J.Electrochem.Sos. - 2000. - V.147. №8. - P.2003-2009.

3. Композиционный Co-WC электрод для процесса выделения водорода в щелочном растворе. //Chin.J.Appl.Chem.-1999.-V.16, №4 -С.108-110.

4. Yu-Min Tsou. Reinforced composite-reductively deposited catalytic coating for hydrogen evolution. //J.Electroanal.Chem. - 2001. - V.498.№1-2. - P.223-227.

5. Miousse D., Lasia A. Hydrogen evolution reaction on RuO<sub>2</sub> electrode in alkaline solution. //J.New Mater. Electrochem. Syst. - 1999. - V.2. №1. - P.71-78.

6. Соколов, В. И. Фуллерены – новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства / В. И. Соколов, И. В. Станкевич // Успехи химии. – 1993. – Т.62 (5). – С. 455.

7. Hydrogen absorption of carbon nanotubes / A. Bouza [et al.] // Renewable Energy: abstr. of Trans. World Congress VIII, Denver, 6-7 Sep. 2004. / Int. Soc. Energy. – Denver, 2004. – P. 46 – 47.

8. Кубрак П. Б. Электрокаталитические и водородосорбционные свойства никелевых пористых электродов // Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2010. - №3 - С. 5-9.

9. Коровин Н. В., Савельева О. Н., Доганова Т. Л., Удрис Е. Я. Исследование электрокатализаторов катодного выделения водорода на основе малоуглеродистой стали. // Электрохимия, 1987. - Т. 23, № 5.- С. 707-709.

10. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику: Учеб. пособие для студентов хим. спец ун-тов. М.; Высшая школа, 1983. – 400 с.

11. Хрущева Е. И., Тарасевич М. Р. Развитие электрохимического метода определения площади поверхности металлов. // Успехи химии, 1978. - Т. XLVII. – С. 804-818.

12. Маршаков, И. К. Механизм гидрирования малеат-ионов в щелочном растворе в присутствии никеля. 1. Подготовка никеля к испытаниям / И. К. Маршаков, Н. В. Гаврилова, И. В. Протасова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2006. – Т. 8. – С. 226-230.

13. Маршаков, И. К. Механизм гидрирования малеат-ионов в щелочном растворе в



присутствии никеля. 2. Каталитическая активность никеля при гидрировании малеат-иона в щелочном растворе / И. К. Маршаков, Н. В. Гаврилова, И. В. Протасова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2006. – Т. 8. – С. 231-236.

**Сведения об авторах:**

**Кубрак Павел Борисович**, ассистент, кафедра химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники, Белорусский государственный технологический университет, 220050, Минск, ул. Свердлова, 13а. тел.:(37517)-226-02-82. E-mail: pashak81@mail.ru

**Kubrak Pavel B.**, assistant, Dept. of Chemistry, Technology of Electrochemical Eng. and Materials for Electronics, Belorussia state University of Technology, 220050, Minsk, Sverdlova str. 13a. phone.:(37517)-226-02-82. E-mail: pashak81@mail.ru;

**Дроздович Валерий Брониславович**, доцент, тел.:(37517)-226-02-82.

**Drozdvovich Valeriy B.**, PhD, Ass. Prof. -(37517)-226-02-82.

**Жарский Иван Михайлович**. Профессор, зав. кафедрой, тел.:(37517)-226-02-82.

**Zharski Ivan M.**, Professor, Head of Dept.,-(37517)-226-02-82.

**Чаевский Вадим Витальевич**, к.ф.-м.н., доцент, кафедра физики, тел.:(37517)-226-02-82.

**Chaevskiy Vadim V.**, Ass. Professor, PhD, Dept. of Physics: (37517)-226-02-82.



# ГРАНИТ-М

СОВРЕМЕННОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ  
ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ АВТООПЕРАТОРНЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЛИНИИ**

**ОЧИСТНЫЕ СООРУЖЕНИЯ К НИМ**

**КОЛОКОЛЬНЫЕ И БАРАБАННЫЕ УСТАНОВКИ**

**ЗАПОРНАЯ АРМАТУРА И НАСОСЫ ДЛЯ АГРЕССИВНЫХ СРЕД**

**ЁМКНОСТНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ЛЮБЫХ ТИПОРАЗМЕРОВ**

**СИСТЕМЫ ВЕНТИЛЯЦИИ ПО ТЗ ЗАКАЗЧИКА**

**ПОЛИМЕРНЫЕ ЛИСТЫ И ТРУБЫ**

**Наш адрес:**

392462, Тамбовская обл., г. Уварово,  
ул. Большая Садовая, 29  
Тел./факс: (47558) 4-67-17, 4-68-98

**Тамбовское представительство:**

392036, г. Тамбов, ул. Лаврова, 5, к. 1  
Тел./факс: (4752) 72-97-52  
E-mail: granit@tamb.ru www.granit-m.ru  
granit-m@mail.ru



УДК 628. 543.3/9

## **Расчет оптимального значения pH осаждения ионов меди в виде гидроксидов при утилизации отработанных медно-аммиачных растворов травления печатных плат**

**Перельгин Ю.П., Зуева Т.В.**

Ключевые слова: расчет pH осаждения ионов меди, аммиачный раствор.

Получено уравнение для определения остаточной концентрации меди в растворе в зависимости от pH и концентрации аммиака. С повышением pH остаточная концентрация меди в растворе первоначально снижается, затем возрастает и в дальнейшем, снова снижается, т.е. имеется два значения pH, при которых остаточная концентрация меди имеет минимальное значение. С повышением концентрации аммиака в растворе остаточная концентрация меди возрастает.

## **Calculation of Optimum pH value for the Precipitation Copper Ions in the Form of Hydroxides in the Utilization of Spent Copper-Ammonia Etchants Used in the Manufacture of PCBs**

**Perelygin Yu.P., Zueva T.V.**

Key words: calculation of pH for the precipitation of copper ions; ammonia solution.

An equation has been obtained for the determination of residual copper concentration in the ammonia-copper etchant used in the manufacture of PCBs as a function of pH and ammonia concentration. At higher pH the residual concentration is firstly decreasing, then it is increasing and decreasing again. Thus there are two pH values which correspond to minimum residual concentration of copper. At higher ammonia concentration the residual concentration is also increasing.

### **Введение**

Растворы, содержащие хлорид меди и аммиак, широко используются при изготовлении печатных плат [1, 2]. Отработанные медно-аммиачные растворы перед сбросом на локальные очистные сооружения необходимо утилизировать не только для защиты водных объектов и микроорганизмов городских очистных сооружений, но и по экономическим соображениям, связанным с необходимостью снижения потерь меди.

Отработанные высококонцентрированные медно-аммиачные растворы подвергаются различным способам обработки с целью утилизации меди: реагентная очистка известью, электроэкстракция, ионный обмен, внутренний электролиз

и цементация, химический метод, метод высаливания, жидкостная экстракция с последующим электролитическим выделением меди и другие [3÷8]. Внедрение данных методов на действующих очистных сооружениях требует значительных капитальных затрат, связанных с установкой дополнительного оборудования.

Ранее [9] показана возможность извлечения из сточных вод аммиака путем его перевода в малорастворимое соединение магнийаммонийфосфат. Однако стадия очистки отработанного раствора от аммиака должна предшествовать стадия выделения меди [10]. Таким образом, вопрос определения оптимального значения pH, при котором концентрация ионов меди в растворе будет иметь

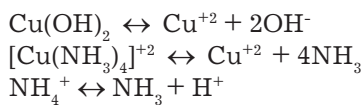
минимальное значение, остается не решенным, что и послужило целью проведения данной работы.

**Расчётная часть**

Расчет оптимального значения pH осаждения ионов меди в виде гидроксидов вызывает интерес не только в случае выделения ионов меди из раствора реагентным методом, но и при использовании метода электрофлотации [11, 12].

Известный [13] метод расчета концентрации иона меди в присутствии лигандов в растворе в зависимости от pH достаточно сложен, т.к. требует знания большого количества констант нестойкости комплексных соединений и других постоянных. Поскольку в области pH, при которой наблюдается наименьшая растворимость веществ, содержащих медь, концентрация ионов меди в растворе значительно меньше концентрации аммиака, то, в первом приближении, можно предположить, что в растворе образуется только один комплекс [6]. В нашем случае это  $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ .

Таким образом, в системе, состоящей из раствора, содержащего аммиак и осадок гидроксида меди, устанавливаются следующие равновесия:



Концентрацию иона меди в растворе  $[Cu^{+2}]$  над осадком гидроксида меди  $Cu(OH)_2$  можно определить, зная произведение растворимости гидроксида меди ( $ПР=5,6 \cdot 10^{-20}$  [14]), по уравнению:

$$[Cu^{+2}] = ПР / [OH^-]^2 \quad (1)$$

В то же время концентрацию иона меди в растворе можно определить, зная константу нестойкости аммиачного комплекса меди ( $K=1,26 \cdot 10^{-13}$  [14]) по уравнению:

$$[Cu^{+2}] = K [Cu(NH_3)_4^{+2}] / [NH_3]^4 \quad (2)$$

Совместное решение этих уравнений позволяет определить концентрацию аммиачного комплекса меди в растворе над осадком гидроксида меди:

$$[Cu(NH_3)_4^{+2}] = ПР [NH_3]^4 / [OH^-]^2 K \quad (3)$$

Общая концентрация меди (с) в растворе над осадком равна сумме концентраций ионов меди и аммиачного комплекса меди

$$\begin{aligned} c &= [Cu^{+2}] + [Cu(NH_3)_4^{+2}] \text{ или} \\ c &= ПР / [OH^-]^2 + ПР [NH_3]^4 / [OH^-]^2 K \quad (4) \end{aligned}$$

Согласно материальному балансу общая концентрация аммиака ( $c_{об}$ ) в растворе равна сумме концентраций  $[NH_3]$ ,  $[NH_4^+]$  и  $4 \cdot [Cu(NH_3)_4^{+2}]$ :

$$c_{об} = [NH_3] + [NH_4^+] + 4[Cu(NH_3)_4^{+2}]. \quad (5)$$

Поскольку концентрация ионов меди в растворе над осадком очень мала и она несоизмеримо меньше общей концентрации аммиака в растворе, то концентрацией меди можно пренебречь, а концентрация аммиака связана с концентрацией иона аммония уравнением:

$$K_1 = [NH_3][H^+] / [NH_4^+], \quad (6)$$

где  $K_1$  – константа кислотности иона аммония, равная  $5,75 \cdot 10^{-10}$  [14].

Найдя из уравнения (6) концентрацию иона аммония, и, подставив его в уравнение (5), получим уравнение, которое позволяет определить концентрацию аммиака в растворе:

$$[NH_3] = K_1 \cdot c_{об} / \{ [H^+] + K_1 \}. \quad (7)$$

Подставив полученное уравнение в уравнение (4), и, принимая во внимание, что  $[OH^-] = K_b / [H^+]$  ( $K_b$  – ионное произведение воды, равное  $10^{-14}$ ), получим уравнение, которое позволяет рассчитать общую концентрацию меди (моль/л) в растворе над осадком в присутствии аммиака:

$$\begin{aligned} c &= ПР [H^+]^2 / K_b^2 + \\ & ПР [H^+]^2 (K_1 c_{об})^4 / K_b^2 K ([H^+] + K_1)^4 \\ & \text{или (мг/л)} \\ c &= 63,55 \cdot 10^{-3} ПР [H^+]^2 / K_b^2 + \\ & 63,55 \cdot 10^{-3} ПР [H^+]^2 (K_1 c_{об})^4 / K_b^2 K ([H^+] + K_1)^4 \end{aligned}$$

В таблице приведены значения общей концентрации меди в растворе над осадком при различных pH раствора при общей концентрации аммиака 0,1 и 1,0 моль/л, вычисленные по последнему уравнению. Как видно из таблицы, с повышением pH остаточная концентрация меди в растворе первоначально снижается, затем возрастает и в дальнейшем, снова снижается, т.е. имеется два значения pH, при которых остаточная концентрация меди имеет минимальное значение. С повышением концентрации аммиака в растворе при равном значении pH остаточная концентрация меди возрастает.

Приведенные в таблице оптимальные значения pH 6÷6,5 практически совпадают с экспери-



**Таблица.** Расчетная остаточная концентрация меди в растворе в зависимости от pH.

**Table.** Calculated residual copper concentration in the solution as a function of pH

| Концентрация соединений азота, моль/л<br>Nitrogen compounds, mol/l | Расчетная остаточная концентрация меди (мг/л) при pH раствора<br>Calculated residual Cu concentration (mg/l) at solution pH |    |     |      |    |      |      |      |      |
|--|---|----|-----|------|----|------|------|------|------|
|  | 5,5   | 6  | 6,5 | 7    | 8  | 11   | 12   | 13   | 14   |
| 0,1  | -   | 36 | 3,7 | 0,64 | 20 | 0,26 | 0,03 | 0    | 0    |
| 1,0  | 359   | 66 | 313 | 3050 | -  | -    | 283  | 2,83 | 0,03 |

ментальными величинами (pH 6-7) [10], а в щелочной области pH 13 – 14 с данными, приведенными в [6], что свидетельствует о допустимости принятых упрощений при выводе последнего уравнения и о возможности его использования для расчетов.

Таким образом, отделение ионов меди в виде гидроксидов из раствора, содержащего аммиак, можно проводить в слабокислом или в сильно щелочном растворе. При концентрации аммиака более 1 моль/л осаждение гидроксида меди полнее происходит в сильно щелочном растворе. Однако, при таких значениях pH происходит интенсивное выделение аммиака в воздух не только рабочей зоны, но и в атмосферу.

#### Литература

- Ильин В.А. Химические и электрохимические процессы в производстве печатных плат. – М.: ПИК ВИНТИ, 1994. – 142 с.
- Медведев А. М. Технология производства печатных плат. – М.: Техносфера, 2005. – 360 с.
- Кучеренко В.Т. Разработка принципов замкнутой технологии «Травление-регенерация и их реализация в производстве печатных плат»: Автореферат дис. ... док. тех. наук. – М., 1983. С 36.
- Терешкин В., Фантгоф Ж., Григорьева Л. Травление печатных плат и регенерация травильных растворов.//Технологии в электронной промышленности. – 2007. – №3. – С. 24-27.
- Хоботова Э.Б., Зареченский В.М. Регенерация промывных аммиачных медьсодержащих растворов.// Гальванотехника и обработка поверхности. – 1997. – Т. - 5, №3. – С. 43-49.
- Пестриков С.В., Зельдова А.И. Утилизация отработанных медноаммиачных растворов травления печатных плат. - Уфа: ГУП РБ «Уфимский полиграфкомбинат», 2009. – 100 с.
- Шатунова В.И. Очистка сточных вод в гальваническом производстве: Аналит. обзор. – М.: ВНИИТЭМР. 1989. – 32 с.
- Губин А.Ф., Гусев В.Ю., Колесников В.А., Ильин В.И. Производство меди из вторичного сырья//XIX Менделеевский съезд по

общей и прикладной химии. Тезисы докладов. Т. 3. С. 338.

9.Перельгин Ю.П. Зуева Т.В., Зорькина О.В. Очистка сточных вод гальванических цехов от аммонийного азота.//Гальванотехника и обработка поверхности. – 2006. – Т. 14, №2. – С. 19-21.

10. Перельгин Ю.П., Флягин А.А., Зуева Т.В., Зорькина О.В. Технология утилизации концентрированных растворов, содержащих ионы цинка, кадмия или меди и аммония // Водочистка. 2010. – №6. – С. 62-65.

11. Воробьева О.И., Колесников В.А., Вараксин С.О. Извлечение ионов меди из аммиачных и тартратных растворов методом электрофлотации.// Гальванотехника и обработка поверхности. – 2011. – Т.19, №2. – С. 58-64.

12. Бродский В.А., Колесников В.А. Оптимизация электрофлотационного процесса извлечения труднорастворимых соединений меди из сточных вод путем регулирования pH среды.// Гальванотехника и обработка поверхности.- 2011. – Т.19, №3. – С. 35-40.

13. Булатов М.И. Расчёты равновесий в аналитической химии. – Л.: Химия, 1984. – 184 с.

14. Константы неорганических веществ: справочник. / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко; под ред. Р.А. Лидина. – М.: Дрофа, 2006. – 685 с.

#### Сведения об авторах

**Перельгин Юрий Петрович** – д.т.н., профессор, зав. кафедрой химии; Пензенский Государственный университет, 40, ул. Красная, Пенза, 440026, Россия. Тел. раб. (841-2)-36-82-70. E-mail: pyp@pnzgu.ru

**Pereygin Yuriy.** Doctor of Technical Science, Professor, Head of Chemistry Dept., Penza State University. 40, Krasnaya street, Penza, 440026, Russia Phone: (841-2)368270. E-mail: pyp@pnzgu.ru

**Зуева Татьяна Владимировна** – аспирантка, тел. раб. (841-2)-36-82-70.

**Zueva Tatiana** – post graduate student, Phone: (841-2) 368270. E-mail: pyp@pnzgu.ru

УДК 621.793.3

## Получение, свойства Ni-P-TiO<sub>2</sub> покрытий и их электрохимическая активность в реакции выделения водорода

Петухов И. В., Медведева Н. А., Субакова И. Р.

Ключевые слова: химическое никелирование; Ni-P-TiO<sub>2</sub> покрытия, реакция выделения водорода (РВВ).

Методом химического осаждения получены Ni-P-TiO<sub>2</sub> покрытия. Увеличение содержания диспергированных частиц TiO<sub>2</sub> в растворе приводит к увеличению их содержания в покрытии. Включение частиц TiO<sub>2</sub> в Ni-P - матрицу приводит к увеличению микротвердости покрытий с 5,4±0,2 до 6,0±0,4 ГПа, вызывает ускорение реакции выделения водорода (РВВ) на Ni-P-TiO<sub>2</sub> покрытиях в кислой среде. Такой эффект может быть связан как с каталитической активностью частиц, так и с развитием поверхности при катодной поляризации. В щелочной среде это явление не наблюдается. Включение частиц TiO<sub>2</sub> в покрытия повышает растворимость в них водорода, который может накапливаться на границах раздела Ni-P-TiO<sub>2</sub>.

## Deposition of Ni-P-TiO<sub>2</sub> Coatings, their Properties and Electrochemical Activity in the Hydrogen Evolution Reaction

Petukhov I.V., Medvedeva N.A., Subakova I.R.

Key words: electroless nickel plating; Ni-P-TiO<sub>2</sub> coatings; hydrogen evolution reaction (HER).

Ni-P-TiO<sub>2</sub>-coatings were obtained in an electroless Ni plating bath, containing TiO<sub>2</sub> particles with 200 to 300 nm in size. Agitation was arranged bubbling air through the bath. For an additional stabilization of the solution thiourea was added. Unlike bright Ni-P coatings Ni-P-TiO<sub>2</sub> coatings have dull surface. The particles were incorporated into the deposit as aggregates with the size 2-3 μm (Fig.1), and TiO<sub>2</sub> content in the coatings varied from 1,3 to 3,5%. As a result microhardness raised from 5,4±0,2 to 6,0±0,4 GPa and hydrogen evolution was accelerated. At maximum TiO<sub>2</sub> content (3,5 wt.%) hydrogen

evolution was 5 times higher than using Ni-P cathode when 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> served as the electrolyte and 2,5 to 5 times in 1M KOH (Fig.2, Table 1). In an acid media acceleration effect may be caused by greater true surface area as well as by higher catalytic activity of the surface unlike the effect in the alkaline solution. Hydrogen absorption by the coating was studied by measuring the electric charge consumed by the oxidation of adsorbed hydrogen. Incorporation of TiO<sub>2</sub> into the coatings increased the solubility of hydrogen in the coatings (Table 2), which could be accumulated at Ni-P-TiO<sub>2</sub> boundaries.

### Введение

Известно, что Ni-P-покрытия характеризуются низким перенапряжением выделения водорода [1-4]. Для увеличения каталитической активности Ni-P покрытий в реакции выделения водорода (РВВ) предложено вводить в покрытия

частицы TiO<sub>2</sub> [5]. Диоксид титана является катализатором фотолитического разложения воды [6], катализатором окисления и электроокисления органических соединений, в том числе, на Ni-P-электроде, содержащем добавки частиц TiO<sub>2</sub> [7]. Каталитическая активность в реакциях окисле

ния увеличивается с ростом содержания частиц  $\text{TiO}_2$  в покрытиях.

Свойства покрытий в значительной степени зависят от размеров частиц  $\text{TiO}_2$  и равномерности их распределения в Ni-P-матрице. Для равномерного распределения частиц  $\text{TiO}_2$  в покрытии предложено вводить их в раствор химического никелирования в виде золя [8]. Включённые частицы имели размеры порядка 15 нм и не образовывали агрегатов из частиц, в отличие от традиционного способа введения  $\text{TiO}_2$  в раствор химического никелирования, при котором образуются конгломераты размером до 500 нм.

Значительное снижение перенапряжения выделения водорода было обнаружено в работе [5]: включение частиц  $\text{TiO}_2$  вызывало уменьшения значений  $b_k$  с 0,12 В до 0,04 В и приводило к увеличению количества поглощенного водорода в покрытиях.

Несмотря на имеющиеся публикации, ряд существенных вопросов, касающихся каталитической активности покрытий в РВВ, остается недостаточно освещенным. Этому аспекту электрохимического поведения Ni-P- $\text{TiO}_2$  покрытий посвящена данная статья.

#### Методика эксперимента

Композиционные покрытия Ni-P- $\text{TiO}_2$  получали из раствора следующего состава, г/л:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  25;  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  20;  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  15;  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  20. Раствор стабилизировали тиомочевинной (ТМ) – 1 мг/л. Рабочее значение pH ~5,3 доводили 25% раствором аммиака. В раствор вводили частицы порошка  $\text{TiO}_2$  с размерами 200-300 нм производства компании Evonic-Degussa в количестве – 0,5 г/л и 1 г/л. Для поддержания частиц во взвешенном состоянии в процессе осаждения покрытий через раствор барботировали воздух. Перед осаждением покрытий раствор с частицами перемешивали магнитной мешалкой в течение 1 ч для измельчения крупных агломератов частиц.

Покрытия осаждали на прямоугольные образцы из никелевой фольги НО (99,96%) толщиной 80 мкм. Перед покрытием поверхность фольги обезжиривали венской известью, промывали дистиллированной водой, активировали в растворе HCl (1:1) в течение 30 с. Плотность загрузки – 1,0-1,5  $\text{дм}^2/\text{л}$ . Осаждение проводили при  $85 \pm 1^\circ\text{C}$ . Содержание фосфора в покрытиях – 7,5-8,0%. Толщина покрытий не менее 15 мкм.

Содержание диоксида титана в покрытиях определяли с использованием гравиметрического метода анализа [9]. Микротвердость покрытий определяли при нагрузке 100 г при помощи микротвердомера ПМТ-3.

Электрохимические исследования на Ni-P- $\text{TiO}_2$  покрытиях проводили в стандартной элек-

трохимической ячейке ЯСЭ-2 в растворах 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1 М KOH с использованием потенциостата Р-30I (ООО «Элинс»). Электрод сравнения – хлорид серебряный, вспомогательный электрод – платиновый. Катодные кривые получали потенциодинамическим методом, скорость развертки потенциала – 0,2 мВ/с. После установления стационарного потенциала (потенциала свободной коррозии) образцы катодно поляризовали в течение 5 мин током не менее 2,6 А/дм<sup>2</sup> (в кислой среде до смещения потенциала в катодную область на 0,2-0,25 В, в щелочной среде до смещения потенциала в катодную область на 0,7-0,8 В). После этого задавалась развертка потенциала со смещением его в анодную область. Все потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода. Электрохимические исследования проводили в атмосфере аргона, который предварительно пропускался через раствор в течение 1 ч.

Наводороживание Ni-P- $\text{TiO}_2$  покрытий оценивали методом электрохимической экстракции водорода [10, 11]. Полученные покрытия перед проведением экспериментов по электрохимической экстракции выдерживали в течение суток в эксикаторе. Предварительное наводороживание покрытий осуществляли путем поляризации электрода катодным током (3,0 А/дм<sup>2</sup>) в течение 5 минут в 1 М растворе KOH (осч).

Экстракцию растворенного водорода производили в этом же растворе при потенциале -0,20 В в инертной атмосфере при температуре  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Количество экстрагируемого водорода находили интегрированием  $I, \tau$ -кривой за вычетом количества электричества, полученного умножением остаточного тока на время экстракции ( $\tau_s$ ):

$$Q_H^* = \int_0^{\tau_s} Idt - I_\phi \cdot \tau_s, \quad (1)$$

где  $Q_H^*$  – количество электричества, затраченное на окисление экстрагированного водорода,  $I_\phi$  – остаточный ток.

Окончательное количество электричества ( $Q_H$ ), соответствующее количеству водорода, поглощенного единицей площади поверхности покрытия:

$$Q_H = Q_H^* / S, \quad (2)$$

где S – площадь рабочей поверхности Ni-P электрода в ходе экстракции.

Количество водорода, поглощенного покрытием ( $V_H$ ), выражали в  $\text{см}^3/\text{см}^2$ , что соответствует объему поглощенного водорода, отнесенного к единице массы покрытия, а также в г-ат/см<sup>2</sup> ( $C_H$ ), что соответствует количеству водорода, отнесенного к единице площади поверхности покрытия.



Эксперименты по электрохимической экстракции были также проведены с исходными покрытиями для определения концентрации диффузионно-подвижного водорода, образовавшегося непосредственно при осаждении. Для учета этого водорода из кривой электрохимической экстракции, полученной после наводороживания, вычитали кривую электрохимической экстракции, полученную на исходном покрытии.

Морфологию поверхности покрытий, их состав, а также изменения состава поверхности после катодной поляризации исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа "Hitachi S 3400N" с приставкой для энергодисперсионного (микрорентгеноспектрального) анализа.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Тиомочевина ТМ широко используется для повышения стабильности растворов химического никелирования [12]. Использование ТМ приводит к включению небольших количеств серы в покрытие, что может повышать каталитическую активность сплава в РВВ [13]. Кроме того, растворы химического никелирования можно дополнительно стабилизировать барботированием воздуха. В процессе химического никелирования в объеме раствора накапливаются дисперсные металлические частицы, что является причиной снижения «стабильности» раствора химического никелирования. Растворенный кислород, интенсивная подача которого к поверхности взвешенных частиц обеспечивается благодаря барботированию и эффекту нелинейной диффузии, предотвращает их рост в объеме раствора химического никелирования [14]. Также с помощью барботирования дисперсные частицы  $TiO_2$  удерживаются во взвешенном состоянии.

Введение дисперсных частиц  $TiO_2$  и барботирование раствора не приводит к заметным изменениям в скорости осаждения покрытий в исходном растворе, которая составляла 13,3 мкм/ч. В растворе с частицами  $TiO_2$  (0,5 г/л) в условиях барботирования скорость осаждения составляла 12,6 мкм/ч.

В исходном растворе по результатам микрорентгеноспектрального анализа осаждались покрытия с содержанием фосфора ~7,9%, после введения частиц  $TiO_2$  содержание фосфора значительно снижалось до ~7,5%. Раствор химического никелирования в непосредственной близости к покрываемой поверхности заметно подкислялся [15]. Перемешивание за счет барботирования снижает это подкисление и может приводить к некоторому снижению содержания фосфора в покрытиях.

Покрытия, осаждаемые в исходном растворе, имели блестящую поверхность. После введения частиц  $TiO_2$  поверхность покрытия стано-

вилась матовой. Частицы  $TiO_2$  (светлые частицы и агломераты из них на поверхности покрытия) включались в осадок неравномерно (рис.1). Идентификация частиц  $TiO_2$  на поверхности покрытия проводили посредством регистрации изображений в характеристическом излучении титана. Частицы, имеющие исходные размеры в 0,2-0,3 мкм образуют агломераты размером 2-3 мкм, которые, зарастая, включаются в покрытие.

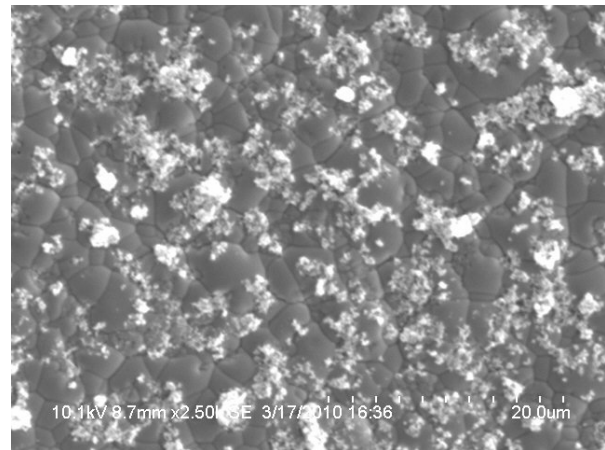


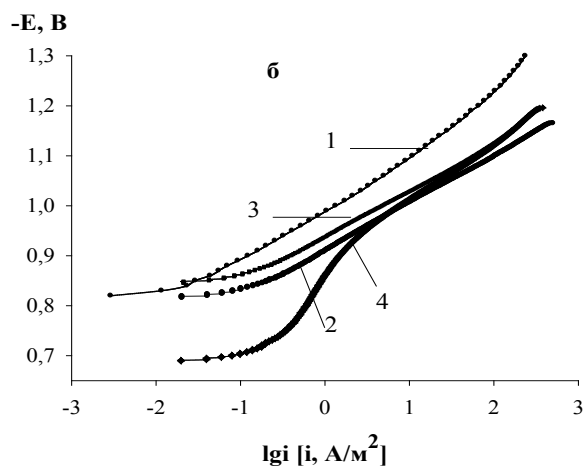
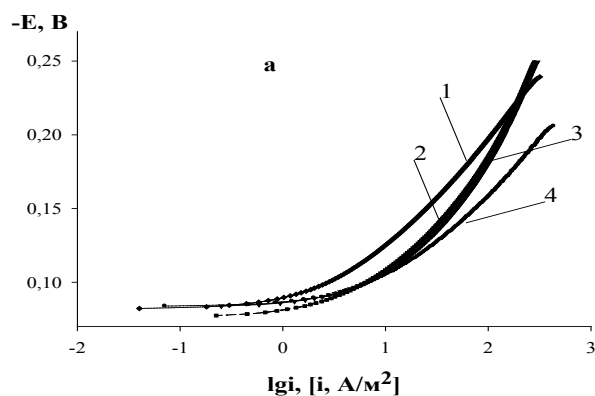
Рис.1. Микрофотография поверхности Ni-P- $TiO_2$  покрытия.  
Fig.1. Micrograph of the Ni-P- $TiO_2$  coating surface

Содержание дисперсной фазы в покрытиях, получаемых из раствора без ТМ, составило 1,3 мас. %. Даже такое незначительное включение частиц  $TiO_2$  приводило к увеличению микротвердости Ni-P покрытий с  $5,4 \pm 0,2$  до  $6,0 \pm 0,4$  ГПа, что обусловлено затруднениями в распространении процесса пластической деформации в присутствии частиц  $TiO_2$ .

Добавление ТМ в раствор химического никелирования приводит к увеличению скорости осаждения и включению серы в покрытие, повышению стабильности раствора, а также пассивации поверхности покрытия кислородом, интенсивно поступающим в раствор в результате барботирования. Толщина покрытия, образовавшегося в течение двух часов осаждения в присутствии ТМ, увеличивается в ~1,5 раза. Об увеличении скорости осаждения покрытий при использовании ТМ сообщалось ранее [16, 17]. Вместе с увеличением скорости осаждения увеличивается содержание  $TiO_2$  в покрытиях до 2,1%. Поскольку гидродинамический режим у растущей поверхности покрытия не изменяется, увеличение содержания частиц  $TiO_2$ , вероятно, связано со снижением пассивности поверхности покрытия и изменением заряда поверхности растущего покрытия в результате адсорбции тиомочевины и продуктов ее превращения. Эти факторы способствуют удержанию частиц дисперсной фазы, ударяющихся о поверхность покрытия, и облегчают включение их в осадок.

Для увеличения содержания частиц  $\text{TiO}_2$  в покрытиях их концентрация в растворе (с добавкой ТМ) была увеличена до 1 г/л. Более значительное увеличение содержания  $\text{TiO}_2$  при осаждении покрытий в таком режиме нецелесообразно, поскольку при данной концентрации часть добавки в процессе осаждения находилась на дне стакана в виде осадка. Увеличение содержания добавки в растворе в два раза привело к увеличению содержания  $\text{TiO}_2$  до 3,5 %.

Была проведена оценка каталитической активности полученных покрытий в РВВ. Для сравнения каталитических свойств покрытий Ni-P и Ni-P-TiO<sub>2</sub> были сняты катодные потенциодинамические кривые в растворе 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рис. 2 а)



**Рис. 2.** Катодные кривые Ni-P и Ni-P-TiO<sub>2</sub> покрытий в 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (а) и 1,0 М KOH (б). Покрытия получены в исходном растворе (кривые 1, 2) и с добавкой ТМ (кривые 3, 4).

Концентрация  $\text{TiO}_2$ , г/л: 1. – 0; 2, 3 – 0,5; 4. – 1,0.

**Fig. 2.** Cathodic curves of Ni-P and Ni-P-TiO<sub>2</sub> coatings in 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (а) and 1,0 М KOH (б). Coatings obtained in initial solution (curves 1, 2) and in solution with thiourea (curves 3, 4). Concentration of  $\text{TiO}_2$ , г/л: 1. – 0; 2, 3. – 0,5; 4. – 1,0

Из сравнения катодных кривых можно сделать заключение об ускорении РВВ на покрытиях Ni-P-TiO<sub>2</sub>. Анализ поляризационных кривых при  $E = -0,15$  В указывает, что добавление в раствор  $\text{TiO}_2$  в количестве 0,5 г/л для получения покрытий приводит к ускорению реакции выделения водорода в 2-3 раза (рис.2 а, кривые 2, 3). На покрытиях, полученных при содержании  $\text{TiO}_2$  1,0 г/л, скорость РВВ увеличивается в ~ 5 раз (рис.2 а, кривая 4). На ускорение РВВ указывают и коэффициенты уравнения Тафеля (табл. 1). Тафелевские участки были непротяженные, поскольку увеличение катодной поляризации вызывало очень быстрый рост тока, из-за чего область регистрации катодной кривой не превышала 0,3-0,35 В. На Ni-P покрытиях протяженность тафелевских участков составляла 0,10-0,12 В, в случае Ni-P-TiO<sub>2</sub> покрытий протяженность была равна 0,05-0,07 В.

Из табл. 1 следует, что для покрытий Ni-P-TiO<sub>2</sub> в 0,5 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  отмечается некоторое снижение как  $a_k$ , так и  $b_k$ . Поскольку частицы  $\text{TiO}_2$  не проводят электрический ток, они не могут принимать непосредственного участия в электрохимических стадиях. Ускорение РВВ может быть обусловлено увеличением шероховатости поверхности покрытия при включении частиц дисперсной фазы. Никель-фосфорные покрытия, осажденные на хорошо отполированную поверхность, характеризуются низкими значениями шероховатости  $R_a$  – 16-25 нм при толщине покрытия 20-25 мкм [18]. Это связано с тем, что Ni-P покрытия при осаждении точно копируют профиль подложки. Заращение частиц  $\text{TiO}_2$  и агломератов должно вызывать увеличение шероховатости поверхности покрытия. На это косвенно указывает то, что покрытия с добавками  $\text{TiO}_2$  являются матовыми, в отличие от блестящих покрытий, получаемых в исходном растворе. Также ранее было показано [19], что после катодной поляризации Ni-P покрытий (покрытия были получены из ацетатного раствора химического никелирования) в 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  их первоначально светлая блестящая поверхность становится темной. На развитие поверхности указывают результаты электронной микроскопии и изменение величины  $R_a$  с  $44 \pm 22$  нм до  $163 \pm 58$  нм после катодной поляризации покрытий. Однако снижение коэффициента  $b_k$  для Ni-P-TiO<sub>2</sub> покрытий не связано с развитием поверхности покрытия.

Диоксид титана является материалом, на котором протекает процесс фотокаталитического разложения воды. В кислых средах РВВ на Ni-P сплавах протекает по маршруту «разряд-электрохимическая десорбция» с лимитирующей стадией – электрохимической десорбции [4]. Вероятно, частицы  $\text{TiO}_2$  могут оказывать каталитическое воздействие на эту стадию.

**Таблица 1.** Коэффициенты уравнения Тафеля РВВ для Ni-P и Ni-P-TiO<sub>2</sub> покрытий.  
**Table 1.** Tafel equation coefficients of HER for the Ni-P and Ni-P-TiO<sub>2</sub> coatings

| Раствор химического никелирования<br>Electroless nickel bath                                      | Содержание TiO <sub>2</sub> в покрытиях, масс. %<br>TiO <sub>2</sub> content in the coating, wt.% | Коэффициенты уравнения Тафеля РВВ в 0,5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>Tafel equation coefficients of HER in 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |                       | Коэффициенты уравнения Тафеля РВВ в 1,0 М КОН<br>Tafel equation coefficients of HER in 1.0 M KOH |                       |
|---|---|--|-----------------------|--|-----------------------|
|   |   | a <sub>к</sub> , В, V  | b <sub>к</sub> , В, V | a <sub>к</sub> , В, V  | b <sub>к</sub> , В, V |
| исходный<br>initial   | -   | 0,34   | 0,065                 | 0,55   | 0,10                  |
| с добавкой 0,5 г/л TiO <sub>2</sub><br>with 0.5 g/l TiO <sub>2</sub>                              | 1,3   | 0,30   | 0,055                 | 0,48   | 0,10                  |
| с добавкой ТМ и 0,5 г/л TiO <sub>2</sub><br>the addition of thiourea and 0.5 g/l TiO <sub>2</sub> | 2,1   | 0,31   | 0,054                 | 0,51   | 0,11                  |
| с добавкой ТМ и 1,0 г/л TiO <sub>2</sub><br>the addition of thiourea and 1.0 g/l TiO <sub>2</sub> | 3,5   | 0,29   | 0,056                 | 0,50   | 0,11                  |

Поляризационные кривые на Ni-P и Ni-P-TiO<sub>2</sub>, полученные в 1 М растворе КОН, представлены на рис. 2 б. Введение частиц TiO<sub>2</sub> в осадок приводит к менее заметному ускорению РВВ в щелочной среде - при потенциале -1,05 В рост катодного тока не превышает 2-2,5 раз. Другой отличительной особенностью является ощутимый сдвиг стационарного потенциала в анодную область, особенно, в случае Ni-P-TiO<sub>2</sub> с наибольшим содержанием частиц дисперсной фазы.

Поляризационные кривые имеют более протяженные тафелевские участки (их протяженность ≥ 0,2 В). Коэффициенты уравнения Тафеля представлены в таблице 1. Их анализ позволяет сделать заключение о слабом влиянии частиц дисперсной фазы на тафелевские наклоны поляризационных кривых. Некоторое снижение коэффициента a<sub>к</sub>, возможно, связано с развитием поверхности за счет включения в покрытие частиц TiO<sub>2</sub>.

В ходе РВВ часть атомарного водорода, образующегося на поверхности катода, может поглощаться покрытием. Методом электрохимической экстракции были изучены абсорбционные свойства

получаемых покрытий. Типичная кривая электрохимической экстракции приведена на рис. 3.

Для учета диффузионно-подвижного водорода, поглощенного при осаждении покрытий дополнительно были сняты кривые электрохимической экстракции исходных покрытий, не подвергшихся катодной поляризации. Результаты обработки этих кривых в соответствии с уравнением 1 представлены в табл. 2. Из нее следует, что непосредственно после осаждения покрытия содержат небольшое количество диффузионно-подвижного водорода.

Результаты обработки кривых электрохимической экстракции после наводороживания покрытий (рис. 3) за вычетом кривых электрохимической экстракции исходных покрытий приведены в табл.2.

Из табл. 2 следует, что Ni-P и Ni-P-TiO<sub>2</sub> покрытия поглощают заметное количество водорода: ~2 см<sup>3</sup> на 1 г покрытия. При этом Ni-P покрытия, полученные из раствора без добавок и с добавлением ТМ, поглощают примерно одинаковое количество водорода.



Включение частиц  $\text{TiO}_2$  в осадок приводит к некоторому увеличению количества поглощенного водорода. Увеличение содержания дисперсной фазы в покрытиях не вызывает заметных изменений в концентрации поглощенного водорода.

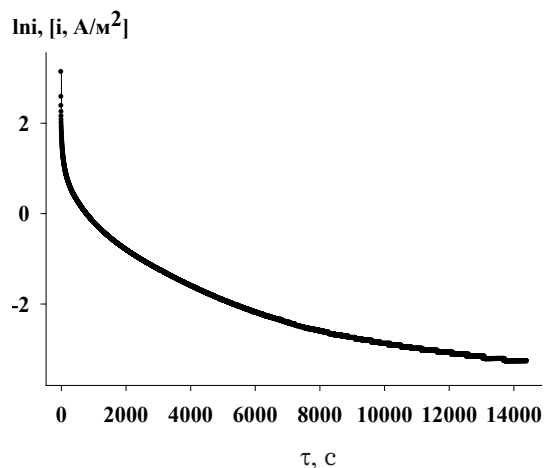


Рис.3. Кривая электрохимической экстракции водорода из Ni-P покрытий в 1 М растворе KOH в полупологарифмических координатах.

Fig.3. Curve of the hydrogen electrochemical extraction from the Ni-P coatings in 1 M KOH solution in a semi-logarithmic coordinates

Можно предположить, что увеличение содержания водорода в композиционных Ni-P- $\text{TiO}_2$  покрытиях связано с наличием на границах раздела «дисперсная частица – Ni-P матрица» областей с повышенной концентрацией дефектов кристаллической решетки.

Таким образом, сравнение катодного поведения сплавов Ni-P- $\text{TiO}_2$  в кислой и щелочной средах позволяет утверждать о преимущественном ускорении РВВ в кислых средах. В кислой среде эффект ускорения может быть связан как с каталитической активностью самих частиц, так и с развитием поверхности в ходе катодной поляризации. Последнее явление не наблюдается в щелочной среде. Включение частиц  $\text{TiO}_2$  увеличивает растворимость водорода в покрытиях при катодной поляризации.

### Заключение

Включение частиц  $\text{TiO}_2$  оказывает слабое влияние на скорость осаждения и содержание фосфора в покрытиях. Благодаря включению частиц увеличивается микротвердость. При наибольшем содержании  $\text{TiO}_2$  в покрытиях (3,5 мас.%) РВВ ускоряется в кислой среде в ~ 5 раз, а в щелочной 2-2,5 раза по сравнению с Ni-P покрытием. Включение частиц  $\text{TiO}_2$  повышает растворимость водорода в покрытиях при катодной поляризации, который возможно может накапливаться на границах раздела Ni-P- $\text{TiO}_2$ .

Таблица 2. Содержание поглощенного водорода, полученное интегрированием кривых электрохимической экстракции.

Table 2. The content of absorbed hydrogen, obtained by integrating the electrochemical extraction curves

| Раствор химического никелирования<br>Electroless nickel bath                                  | Содержание $\text{TiO}_2$ , мас. %<br>$\text{TiO}_2$ content, wt. % | Содержание водорода<br>The content of hydrogen             |   |  |   |
|---|---|--|---|--|---|
|   |   | В исходных покрытиях<br>In the original coating            |   | После катодной поляризации<br>After cathodic polarization  |   |
|   |   | $V_H$ , $\text{cm}^3/\text{г}$ ,<br>$\text{cm}^3/\text{g}$ | $C_H \cdot 10^4$ , $\text{г-ат}/\text{cm}^2$ ,<br>$\text{g-at}/\text{cm}^2$ | $V_H$ , $\text{cm}^3/\text{г}$ ,<br>$\text{cm}^3/\text{g}$ | $C_H \cdot 10^4$ , $\text{г-ат}/\text{cm}^2$ ,<br>$\text{g-at}/\text{cm}^2$ |
| исходный<br>initial   | -   | 0,034  | 0,24  | 1,77   | 12,7  |
| с добавкой ТМ<br>the addition of thiourea   | -   | 0,046  | 0,33  | 1,65   | 11,9  |
| с добавкой 0,5 г/л $\text{TiO}_2$<br>the addition of 0,5 g/l $\text{TiO}_2$                   | 1,3   | 0,038  | 0,27  | 2,06   | 14,9  |
| с добавкой ТМ и 0,5 г/л $\text{TiO}_2$<br>the addition of thiourea and 0,5 g/l $\text{TiO}_2$ | 2,1   | 0,019  | 0,14  | 2,18   | 15,4  |
| с добавкой ТМ и 1 г/л $\text{TiO}_2$<br>the addition of thiourea and 1 g/l $\text{TiO}_2$     | 3,5   | 0,023  | 0,17  | 2,38   | 16,6  |

**Список литературы**

1. Lu G., Evans P., Zangari G. Electrocatalytic Properties of Ni- Based Alloys Toward Hydrogen Evolution Reaction in Acid Media.// J. Electrochem. Soc. 2003. Vol. 150. №5. A551-A557.
2. Burchardt T., Hansen V., Valand T. Microstructure and catalytic activity towards the hydrogen evolution reaction of electrodeposited NiP<sub>x</sub> alloys// Electrochim. acta. 2001. - Vol. 46. №18. - P. 2761-2766.
3. Долгих О.В., Кравцова Ю.Г., Соцкая Н.В. Влияние состава электроосажденных Ni-P сплавов на скорость реакции выделения водорода. Электрохимия. 2010. - Т. 46. - № 8. - С. 977-984.
4. Медведева Н.А. Электрохимические, электрокаталитические и микроструктурные аспекты процесса химического осаждения Ni-P покрытий. дис. канд. хим. наук. Пермь, ПГНИУ, 2011. - 184 с.
5. Shibli S.M.A., Dilimon V.S. Effect of phosphorous content and TiO<sub>2</sub>-reinforcement on Ni-P electroless plates for hydrogen evolution reaction// International J. of Hydrogen Energy. 2007. - Vol. 32. №. 12. - P. 1694 - 1700.
6. Dholam R., Patel N., Adami M., Miotello A. Physically and chemically synthesized TiO<sub>2</sub> composite thin films for hydrogen production by photocatalytic water splitting// Int. J. Hydrogen Energy. 2008. - Vol. 33. №. 23. - P. 6896 - 6903.
7. Abdel Aal A., Hassan Hanaa B., Abdel Rahim M.A. Nanostructured Ni-P-TiO<sub>2</sub> composite coatings for electrocatalytic oxidation of small organic molecules// J. Electroanal. Chem. 2008. - Vol. 619-620. - P. 17-25.
8. Chen W., Gao W., He Y. A novel electroless plating of Ni-P-TiO<sub>2</sub> nano-composite coatings// Surf. Coat. Technol. 2010. - Vol. 204. №. 15. - P. 2493-2498.
9. Лучинский Г.П. Химия титана. М.: Изд-во Химия, 1971. - 474 с.
10. Крапивный Н.Г. Определение кинетических параметров стадии проникновения водорода в металлы нестационарным электрохимическим методом // Электрохимия. 1981. - Т. 17, №5. - С. 672-677.
11. Крапивный Н.Г. Применение метода электрохимической экстракции к изучению системы Pd-H // Электрохимия. 1983. - Т. 19, №1. - С. 36-40.
12. Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А., Галль И.Е. и др. Гальванотехника: Справочное издание. М.: Металлургия, 1987. - 736 с.
13. Петухов И.В., Щербань М.Г., Скрыбина Н.Е., Малинина Л.Н. Коррозионно-электро-

химическое поведение Ni-P покрытий в 0,5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>// Защита металлов. 2002. - Т. 38. №4. - С. 419-425.

14. Ляуконис Ю.Ю., Юсис З.З. Исследования анодной поляризации никель-фосфорного электрода в ацетатном растворе химического никелирования. // Исследования в области осаждения металлов. Вильнюс. Минтис, 1986. - С. 156-161.

15. Jacobs J.W.M., Rikken I.M. Oxygen-diffusion-size effect in electroless metal deposition// J. Electrochem. Soc. 1988. - Vol. 135. № 11. - P. 2822-2827.

16. Петухов И.В. Адсорбция тиомочевины на никелевом электроде// Защита металлов. 1999. - Т. 35, №1. - С. 92-94.

17. Xu H., Brito J., Sadik O.A. Mechanism of Stabilizer Acceleration in Electroless Nickel at Wirebond Substrates.// J. Electrochem. Soc. 2003. - Vol. 150, №. 11. - С. 816-822.

18. Петухов И.В. Влияние концентрации компонентов раствора химического никелирования на процесс формирования на топографию и микрорельеф Ni-P покрытий // Электрохимия. 2008. - Т. 44, №2. - С. 110-118.

19. Петухов И.В., Медведева Н.А., Субакова И.Р., Шестакова А.А. Изучение катодной реакции выделения водорода на Ni-P и Ni-P-TiO<sub>2</sub> сплавах. Материалы V Всерос. конф. «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2010), Воронеж, 2010. - С. 140-141.

**Сведения об авторах**

**Петухов Игорь Валентинович**, доцент, к.х.н., старший научный сотрудник. Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990, Пермь, ул. Букирева, 15, тел. 8(342) 2396671, E-mail: Petukhov-309@yandex.ru

**Petukhov Igor**, Associated Professor, Ph.D, State National Research University of Perm, 614990, Perm, Bukirev st. 15, tel. 8(342) 2396671, E-mail: Petukhov-309@yandex.ru

**Медведева Наталья Александровна**, к.х.н. старший преподаватель, E-mail: natakladova@yandex.ru

**Medvedeva Natalia**, Senior Lecturer, Ph.D, E-mail: nata-kladova@yandex.ru

**Субакова Ильзира Рашидовна**, аспирант, кафедра физической химии, E-mail: llz88@mail.ru

**Subakova Ilzira**, Post graduate student, Physical Chemistry Department, E-mail: llz88@mail.ru

**«Предприятие «РАДАН» (ООО)**  
**190103, г. Санкт-Петербург, ул. 8-я Красноармейская,**  
**20 (а/я 179)**  
**т. +7 (812) 251-4917. т/ф +7 (812) 251-1348**  
**E-mail: radan2000@mail.ru & radan@fromru.com**

-----  
**Предприятие «РАДАН» является инжиниринговой компанией и 17 лет специализируется на проектировании и монтаже с поставкой оборудования, проведению пусконаладочных работ и запуском в эксплуатацию:**

- гальвано-химических производств и производств печатных плат на отечественном или импортном оборудовании
- очистных сооружений промышленных сточных вод от гальвано-химических производств, печатных плат, в том числе с полным или частичным возвратом воды в производство на повторное использование
- линий подготовки изделий под порошковые покрытия
- систем получения деминерализованной воды для любых производств

**Работы выполняются при капитальном ремонте, реконструкции, техническом перевооружении, новом строительстве объектов промышленности.**

**Возможны взаимодействия с отраслевыми (головными) проектными институтами и различными структурами по данной специализации.**

**Также выполняется экспертиза действующих технологических решений (существующих проектов, технических предложений и др.) по гальвано-химическим производствам и очистным сооружениям. Разрабатываются Технологические регламенты (эксплуатационная документация) по гальвано-химическим линиям и очистным сооружениям.**

При выборе технологических решений, учитываются экологические и экономические аспекты реконструируемого предприятия, и все проблемы решаются на условиях организации **гальвано - химического производства и очистных сооружений, как единого комплекса**. При реализации проектов используется как отечественное, так и зарубежное оборудование (Швеция, Италия, Польша, Чехия, Германия, Финляндия и т.д.), которое отвечает требованиям экологической безопасности на территории России.

Практика работы показывает, что значительное улучшение качества очистки стоков можно добиться за счет оптимизации работы существующих очистных сооружений и организации, отдельных дополнительных узлов доочистки стоков.

Выбор технологической схемы очистных сооружений определяется жесткими нормативными требованиями региона к качеству сбрасываемой воды. В этих случаях необходимо предусматривать схемы с частичным возвратом воды в производство. Применение бессточных схем, требующих значительных капитальных затрат, целесообразно только после предварительного сокращения расхода воды, что в свою очередь определяется использованием гальванических линий, отвечающим требованиям экологической безопасности.

**Комплексный подход по организации (реконструкции) гальвано - химического производства и очистных сооружений позволяет максимально снизить капитальные и эксплуатационные затраты и решить экологические проблемы для предприятий различных отраслей в любом регионе.**

Руководитель предприятия  
Главный технолог

Пальцев Владимир Алексеевич  
Мазур Валентина Алексеевна



## Профессору Алексею Дмитриевичу Давыдову 70 лет



Исполнилось 70 лет доктору химических наук, профессору Алексею Дмитриевичу Давыдову – заместителю главного редактора журнала «Электрохимия», заведующему Лабораторией физической электрохимии Института физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук.

Научная деятельность Алексея Дмитриевича началась после окончания Московского химико-технологического института имени Д. И. Менделеева по специальности "Технология электрохимических производств" в 1965 г. в Институте электрохимии Академии наук СССР (позже Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН). Он прошел классический путь ученого-исследователя: работал инженером, младшим научным сотрудником, старшим научным сотрудником, заведующим Лабораторией электрохимии металлов и полупроводников, заместителем директора по научной работе.

Работы А. Д. Давыдова и многочисленные научные публикации посвящены исследованиям в областях, связанных с электрохимическими методами обработки материалов, коррозией металлов, теорией массопереноса в электрохимических системах. По этой тематике им опубликован ряд обзоров, рассматривающих: механизм нарушения пассивности металлов, теорию электрохи-

мического формообразования, лазерно-электрохимическую обработку металлов, естественную конвекцию, конвективную неустойчивость в электрохимических системах, методы повышения производительности электрохимических процессов, эволюцию шероховатости поверхности электродов при анодном растворении и катодном осаждении металлов. Его работы опубликованы в отечественных и международных журналах, сборниках, энциклопедических изданиях: он автор более 300 статей, нескольких книг по электрохимической размерной обработке металлов: А.Д. Давыдов, Е. Козак «Высокоскоростное электрохимическое формообразование», М.: Наука, 1990; Е.М. Румянцев, А.Д. Давыдов «Технология электрохимической обработки металлов», М.: Высшая школа, 1984.

Для Алексея Дмитриевича характерно удачное соединение теоретических и экспериментальных исследований, фундаментальных и прикладных работ. Он плодотворно сотрудничает со многими университетами и фирмами в нашей стране и за рубежом: ЭНИМС (Москва), Санкт-Петербургский технический университет, РХТУ имени Д. И. Менделеева (Москва), Институт прикладной физики АН Республики Молдова, Тульский государственный университет, Ивановский химико-технологический университет, НИИ скорой помощи имени Н. В. Склифосовского, Институт физической химии Польской академии наук, Варшавский технический университет, Glasgow Caledonian University (Великобритания), фирма Extrude Hone (США), фирма Philips (Нидерланды).

В течение многих лет Алексей Дмитриевич является членом редколлегий журналов «Электрохимия», «Гальванотехника и обработка металлов», рабочей группы Инженерная электрохимия Европейской Федерации инженерной химии, Научного совета по электрохимии Академии наук (СССР, России). Он также является членом редколлегии международного журнала "Corrosion Science", активным членом Международного электрохимического общества, экспертного совета по неорганической химии Высшей аттестационной комиссии Минобрнауки России, диссертационных советов в ряде ведущих научных учреждений, двух комиссий по присуждению главных наград Международного электрохимического общества.

Внимательное и доброжелательное отношение к коллегам, увлеченность работой, ответственность, чувство юмора и самокритичность – эти

черты помогают Алексею Дмитриевичу поддерживать в коллективе атмосферу творчества, взаимопомощи и товарищества, принесли ему уважение сотрудников. Он пользуется большим авторитетом среди коллег в нашей стране и за рубежом.

Желаем Алексею Дмитриевичу крепкого здоровья, дальнейших успехов в работе и большого счастья.

*Коллеги А. Д. Давыдова*

### **70th Anniversary of Prof. Alexei Davydov**

Prof. A.Davydov graduated from the Mendeleev University of Chemical Technology in 1965 and since that is working at the A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry (Russian Academy of Sci.). His research included most important topics: electrochemical treatment of materials, mass transport, electrochemical machining, passivity, and many others. He published over 300 papers and few monographies. A.Davydov has close cooperation with educational and research institutions both in Russia and abroad. For many years he is a member of editorial boards (including this magazine) several journals and member of few councils. His colleagues wish him good health and further success in his work.

**MPL - Buffoli Impianti (Италия)** проектирует и производит «под ключ» линии для нанесения гальванических покрытий на металл и пластик в соответствии с нормами охраны окружающей среды. Каждая линия проектируется под определенные требования Заказчика с учетом особенностей производства.



**Обработка алюминия и легких сплавов:** анодирование, твердое анодирование, полирование, химическое окрашивание и электроокрашивание профилей и арматуры для судостроительной, строительной и машиностроительной промышленности.

**Аэрокосмическая промышленность:** химическое преобразующее покрытие, оксидирование легких сплавов, химическое травление алюминиевых и титановых конструкций самолетов.

**Военная промышленность:** различные виды финишных покрытий, в том числе воронение, фосфатирование, анодирование и покрытие с нанесением твердого хрома.

**Телекоммуникационная, электротехническая и электронная промышленность:** линии для нанесения покрытий на соединители, печатные платы, выключатели низкого и высокого напряжения.

**Сантехническая промышленность:** линии для нанесения никелево-хромового покрытия (на изделия из латуни, ABS и ЦАМа) гарантируют максимальную производительность с минимальной площадью, необходимой для размещения линии.

**Автомобильная промышленность:** линии проектируются и разрабатываются в соответствии с техническими условиями автомобильной отрасли.

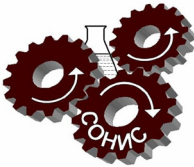
**buff**GROUP

MPL - Buffoli Impianti входит в группу компаний Buffoli group

Официальный представитель  
MPL - Buffoli Impianti в РФ

 **Kovintrade**  
SLOVENIA

Москва, ул.Мясницкая, 15, офис 4  
тел. (495) 363-43-80, факс (495) 363-43-81  
e-mail: info@kovintrade.ru <http://www.kovintrade.ru>



## ООО «СОНИС»

Современные химико-гальванические технологии  
Москва ▪ Тел.: (495) 545-76-24, 517-46-51, (499) 272-24-08 (факс)  
<http://www.sonis-co.ru> ▪ E-mail: [info@sonis-co.ru](mailto:info@sonis-co.ru)

*Мы помогаем  
цеховым  
технологам  
находить  
оптимальные  
решения!*



Скляренко Андрей Викторович  
Исполнительный директор ООО «СОНИС»

ООО «СОНИС» поставляет  
блескообразующие и другие  
добавки, специальные  
химические композиции  
для различных процессов

- ОБЕЗЖИРИВАНИЕ
- ТРАВЛЕНИЕ
- ЦИНКОВАНИЕ (Zn)
- ХРОМАТИРОВАНИЕ
- МЕДНЕНИЕ (Cu)
- НИКЕЛИРОВАНИЕ (Ni)
- ХРОМИРОВАНИЕ (Cr)
- ФОСФАТИРОВАНИЕ
- ХОЛОДНОЕ ЧЕРНЕНИЕ

## ВОДОПОДГОТОВКА И ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД

**Более 20 лет на рынке свыше 2000 внедренных установок**

- получение высококачественной питьевой воды
- водоподготовка для объектов различных отраслей промышленности
- биологические очистные сооружения населенных пунктов
  - очистка сточных вод постов мойки автотранспорта, ливневой канализации промплощадок, АЗС, нефтебаз и др.
  - очистка сточных вод гальванических производств
  - регенерация отработанных травильных растворов
  - очистка сточных вод предприятий металлургии и машиностроения, легкой, пищевой, химической промышленности и т.п.
- очистные сооружения дренажных вод полигонов ТБО



**Проектирование Изготовление Монтаж Сервис**

г. Владимир, ул. Элеваторная, 6  
Тел.: (4922) 52-23-43, 52-23-53  
Факс: (4922) 52-23-52, 52-23-14  
E-mail: [vladimir@vladbmt.ru](mailto:vladimir@vladbmt.ru)

<http://www.vladbmt.com/>

ЗАО «БМТ»



г. Владимир



## **Курсы повышения квалификации специалистов в области гальванотехники и гальвано-химической обработки поверхности металлов**

**МОСКОВСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА  
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА**

*Главному инженеру предприятия*

Приглашаем принять участие в работе курсов повышения квалификации  
специалистов в области

### **ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ И ГАЛЬВАНО - ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ**

Курсы проводятся высококвалифицированными специалистами по двум направлениям.

Основное содержание программ:

#### **Курсы повышения квалификации специалистов в области гальвано - техники и гальвано - химической обработки поверхности металлов.**

Общие закономерности и особенности процессов электрохимического и химического нанесения металлических и конверсионных покрытий. Зависимость свойств и качества покрытий от состава электролитов, условий электролиза, рассеивающей и кроющей способности электролитов.

Современные технологии и оборудование отечественных и зарубежных производителей.

Процессы электрохимического нанесения цинка, кадмия, никеля, хрома, меди, олова, драгметаллов и их сплавов, многослойные и композиционные покрытия, а также нанесения оксидных, хроматных и фосфатных покрытий на металлы и сплавы.

Принципы управления и контроля процессами нанесения покрытий. Основные причины выхода из строя растворов и электролитов. Совершенствование и модификация процессов в условиях действующего производства.

Экология гальванического производства. Организация водопотребления. Системы локальной очистки сточных вод и воздуха. Регенерация технологических растворов.

*Для повышения качества обучения, результативности и эффективности курсов желательно, чтобы слушатели хорошо знали свои техпроцессы и подготовили вопросы по проблемам производства.*

#### **Курсы повышения квалификации специалистов в области аналитического контроля.**

Объекты химико-аналитического контроля. Аналитическое обеспечение современного гальванического производства и новых технологий.

Химический анализ технологических растворов, методы определения основных и неосновных компонентов, примесей и микропримесей: титриметрия, фотометрия, гравиметрия, тест-методы. Корректировка составов электролитов на основе аналитических данных, устранение типичных неполадок в работе электролитов.

Специфика химико-аналитического контроля сточных вод и воды, поступающей в цех; особенности анализа микроколичеств веществ.

Современные инструментальные методы анализа: атомная абсорбция и эмиссия, инверсионная вольтамперометрия, ионная хроматография. Анализ приоритетных органических загрязняющих веществ.

Выбор метода анализа для решения конкретных задач.

Качество результатов химического анализа, аттестация методик. Аккредитация и сертификация аналитических лабораторий. Основные положения ГОСТ Р ИСО 5725-(1-6)-2002.

**Слушателям выдаются государственные свидетельства о повышении квалификации**

**Курсы повышения квалификации специалистов в области гальванотехники и гальвано - химической обработки поверхности металлов**

Сроки проведения и условия участия во 2-м полугодии 2012 года

**Курсы повышения квалификации специалистов в области гальванотехники и гальвано-химической обработки поверхности металлов**

| Группа (шифр)       | Дата проведения         | Стоимость, руб. |
|---------------------|-------------------------|-----------------|
| Группа № 24 (КГ-24) | 15 октября - 19 октября | 13300-00        |
| Группа № 25 (КГ-25) | 19 ноября-23 ноября     | 13300-00        |

**Курсы повышения квалификации специалистов в области аналитического контроля**

| Группа (шифр)        | Дата проведения          | Стоимость, руб. |
|----------------------|--------------------------|-----------------|
| Группа № 10 (АКГ-10) | 22 октября - 26 октября* | 13300-00        |

\* - посещение 4-ой Международной выставки "Аналитическое и лабораторное оборудование. Лабораторная мебель и посуда" ("ХИМ-ЛАБ-АНАЛИТ").

В стоимость обучения входят информационные материалы и научно-техническая литература. **Стоимость обучения НДС не облагается.** Оплата перечислением.

Регистрация слушателей в день начала курсов с 11-00 до 13-00 часов на кафедре технологии электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева по адресу: 125047, г. Москва, 1-ая Миусская ул., д. 3, РХТУ им. Д.И. Менделеева. **Проезд:** м. «Новослободская», м. "Менделеевская".

Участникам курсов бронируются места:

- в гостинице «Вега» (Измайловский гостиничный комплекс). **Проезд:** м. «Партизанская». Поселение в гостиницу в комнате 609 корпуса «Вега» (6 этаж). Стоимость одного места проживания составит 2000-4000 руб. в сутки.

- в студ. общежитии РХТУ. **Проезд:** м. «Планерная», далее авт. № 88 или № 96 до ост. «97-я поликлиника» (Стоимость проживания от 700 до 1000 руб./сутки).

**Платежные реквизиты МОО МХО им. Д. И. Менделеева:**

**ИНН 7710056339, р/сч. 4070381030000000060 ОАО Банк ВТБ, г. Москва**

**Кор/сч. 30101810700000000187, БИК 044525187, КПП 770201001**

В графе «назначение платежа» следует указать соответствующий **шифр**.

Прибывшие на курсы должны предоставить копию платежного поручения с отметкой банка об оплате.

Об участии в курсах следует заявить по телефону не позднее, чем за 3 дня до начала занятий, указав потребность в гостинице, дату и время приезда.

Телефоны для подачи заявок и справок:

тел/факс: (495) 625-86-00, 742-04-22—МХО им. Д.И. Менделеева.

(495) 302-80-00 – Ябурова Галина Алексеевна.

e-mail: [mho@asvt.ru](mailto:mho@asvt.ru) ; <http://www.mmho.ru>

(499) 978-59-90 – РХТУ им. Д.И. Менделеева

**e-mail:** [gtech@mufr.ru](mailto:gtech@mufr.ru); [www.galvanicrus.ru](http://www.galvanicrus.ru); [www.mufr.ru](http://www.mufr.ru)

## Календарь выставок, конференций и семинаров 2012 года Exhibitions, Conferences, Seminars

1. IV Международная научно-технической конференция «**Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии**», г. Плес Ивановской обл. 1-5 октября 2012 г. <http://elchem.isc-ras.ru>.

2. XV Международное совещание «**Совершенствование гальванических покрытий**», г. Киров, 2-4 октября 2012 г., 610000, г. Киров, ул. Московская, 36, ФГБОУ ВПО «Вят-ГУ», кафедра ТЭП, Оргкомитет Шишкиной С.В. Тел. 833-2-32-14-86, Факс 833-2-64-02-47 e-mail: [vgu\\_tep@mail.ru](mailto:vgu_tep@mail.ru).

3. Международная научно-практическая конференция "**Покрытия и обработка поверхностей**", г. Санкт-Петербург, 17-18 октября 2012 г.; ООО "Примэкспо", тел. +7(812) 380 6017, факс: +7(812) 380 6001, e-mail: [coating@primexpo.ru](mailto:coating@primexpo.ru), Римма Мангушева. Подробнее с информацией о конференции можно ознакомиться на [www.galvanicrus.ru](http://www.galvanicrus.ru).

4. 13-е Научно-техническое совещание "**Современное оборудование и технологии гальванопокрытий, очистка сточных вод**" 2-я половина октября 2012 г., ОАО "Тамбовгальванотехника" г. Тамбов, тел. 8(4752)53-25-03; 53-70-03; факс: 8(4752)55-04-14; e-mail: [market@tagat.ru](mailto:market@tagat.ru);

5. 11-е Международное научно-практическое совещание "**Оборудование цехов гальванического производства, очистка сточных вод, технологические процессы нанесения покрытий**" ноябрь 2012 г., ООО "Гранит" 392036, г. Тамбов, ул. Лаврова, 5, к., тел./факс: 8(4752)72-97-52, e-mail: [granit@tamb.ru](mailto:granit@tamb.ru).

6. II Международная научно-практическая конференция «**Теория и практика современных электрохимических производств**» 7 - 9 ноября 2012 г., Санкт-Петербург (Технический университет). Подробнее на [www.galvanicrus.ru](http://www.galvanicrus.ru)

### “СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ”

#### XV МЕЖДУНАРОДНОЕ СОВЕЩАНИЕ

**2 – 4 октября 2012 г.  
г. Киров**

XV Международное совещание “Совершенствование технологии гальванических покрытий” (с публикацией тезисов) будет проведено на базе Вятского государственного университета **2 – 4 октября 2012 г.**

#### Проблематика совещания:

- новые перспективные гальванические покрытия, электролиты, технологии;
- новое в технологии лакокрасочных и полимерных покрытий;
- новое оборудование цехов покрытий;
- экологические аспекты гальванотехники;
- применение ионообменных и мембранных технологий в гальваническом производстве;
- современные технологии защиты металлов от коррозии;
- технология переработки отходов гальванических производств.

*Оргкомитет отбирает доклады для публикации в журнале «Гальванотехника и обработка поверхности».*

**Адрес для переписки:** 610000, г. Киров, ул. Московская, 36, ФГБОУ ВПО «Вят-ГУ», кафедра ТЭП, Оргкомитет совещания “Совершенствование технологии гальванических покрытий”. Шишкиной С.В.  
Тел. 833-2-32-14-86 Факс 833-2-64-02-47 E-mail: [vgu\\_tep@mail.ru](mailto:vgu_tep@mail.ru)

Подробнее с информацией о совещании можно ознакомиться на **[www.galvanicrus.ru](http://www.galvanicrus.ru)**



**Семинар - практикум в Чехии  
«Европейское оборудование и технологии получения покрытий»**

21 – 27 ноября 2011 г. состоялся очередной семинар-практикум в Чехии, организованный Московским химическим обществом им. Д. И. Менделеева. Проведение таких семинаров стало уже традицией научно-практических связей российских и чешских специалистов. Принимающей стороной со стороны Чехии были фирмы «KOVOFINIS KF s.r.o.», основанная в 1951 году, и «AQUACOMP HARD s.r.o.» развивающаяся с 1991 года.

Для российских специалистов знакомство с фирмами Чехии имеет особое значение, т.к. Чехия, будучи еще в недалеком прошлом членом СЭВ, имела аналогичную с СССР плановую систему хозяйствования и близкую нормативно-техническую документацию, обеспечивающую единую техническую политику. В настоящее время Чехия, являясь членом ВТО и ЕС, ориентируется на Европейские Директивы и Международные документы по стандартизации. Эти документы направлены, в первую очередь, на решение экологических проблем, экономические требования рыночной экономики и оценку качества продукции с целью повышения ее конкурентоспособности. Знакомство руководящего технического персонала российских предприятий с опытом работы чешских коллег в этих направлениях является весьма ценным.

Принимающие фирмы обеспечили участникам семинара возможность ознакомиться с линиями и оборудованием этих фирм, работающих на различных предприятиях Чехии. Российские специалисты ознакомились с линией оксидирования и установкой очистки сточных вод на заводе «RECYDE» в г. Жданице; линией фосфатирования и установкой очистки сточных вод на метизном заводе в г. Кьёв; линией оксидирования и строительством лакокрасочного цеха на заводе «AIRCRAFT INDUSTRI» в г. Куновице; линией оловянирования на заводе РВС в г. Бенешове; линиями цинкования, никелирования, нанесения лакокрасочного покрытия.

Несмотря на очень насыщенную программу, участники семинара смогли познакомиться с достопримечательностями и красотами Чехии.

В целом, участники семинара-практикума очень высоко оценили организацию проведения такого насыщенного мероприятия как со стороны МХО им. Д.И. Менделеева, так и со стороны принимающих чешских фирм. Важность и целесообразность продолжения проведения подобных семинаров подтверждается реально наметившимся, дальнейшим сотрудничеством российских и чешских специалистов.

*Майорова Н.В., Богачев Н.Н.  
Московское химическое общество им. Д.И. Менделеева*

**КНИГИ  
Books**

**Виноградов С.С. Организация гальванического производства. Оборудование, расчет производства, нормирование.** Изд. 2-е, переработанное и дополненное. Под ред. В.Н. Кудрявцева. - М.: «Глобус», 2005. - 248 с. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Электронная версия. Цена - 130 рублей.

**Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство.** Под ред. В.Н. Кудрявцева. Изд. 2-е, переработанное и дополненное. - М.: «Глобус», 2002. - 352 с. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Электронная версия. Цена - 100 рублей.

**Виноградов С.С. Промывные операции в гальваническом производстве** Под ред. В.Н. Кудрявцева. - М.: «Глобус», 2002. - 157 с. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Электронная версия. Цена - 100 рублей.

**Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н. Электролитическое хромирование** (справочное пособие). М.: «Глобус», 2008. - 192с. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Цена - 130 руб.

**Окулов В.В. ЦИНКОВАНИЕ. Техника и технология** Под ред. В.Н. Кудрявцева. - М.: «Глобус», 2008. - 157 с. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Цена - 170 рублей.

**Григорян Н.С., Акимова Е.Ф., Ваграмян Т.А. Фосфатирование** М.: «Глобус», 2008. - 157 с. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Цена - 130 рублей.

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
(ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

II Международная научно-практическая конференция

**«ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА СОВРЕМЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ»**  
**7 - 9 ноября 2012 года**

Санкт-Петербург

НАУЧНАЯ ТЕМАТИКА КОНФЕРЕНЦИИ:

- Теоретические аспекты современной электрохимии
- Электрохимическая энергетика: электродные процессы и материалы ХИТ и суперконденсаторов
- Гальванотехника и обработка поверхности
- Технология производства печатных плат
- Электролиз расплавов
- Электролиз без выделения металлов
- Мембранный электролиз
- Электрохимия гидрометаллургических процессов
- Электрохимическая размерная обработка
- Современные технологии защиты металлов от коррозии в природных условиях и нефтегазовой промышленности
- Ионопроводящие системы и методы их исследования

**Председатель** Нараев Вячеслав Николаевич проректор по развитию и корпоративным связям СПбГТИ(ТУ), заведующий кафедрой ТЭП  
'раб. (812) 316 14 65, моб. +7 921 942 26 06. (812) 494 92 55. e-mail: [naraev@lfti-gti.ru](mailto:naraev@lfti-gti.ru)

Сопредседатели:

Буркат Галина Константиновна доцент кафедры ТЭП СПбГТИ(ТУ) ' раб. 8 (812) 316 14 65  
моб.+7 921 909 33 73 ; e-mail : [burkat@lfti-gti.ru](mailto:burkat@lfti-gti.ru)

Кравцов Валерий Ильич профессор кафедры электрохимии СПбГУ

**Ученый секретарь** Агафонов Дмитрий Валентинович доцент кафедры ТЭП  
'раб. 8 (812) 316 14 65. моб.+7 921 887 23 60. e-mail : [phti@lfti-gti.ru](mailto:phti@lfti-gti.ru)

Для участия в конференции необходимо **пройти предварительную он-лайн** регистрацию на сайте <http://technolog.edu.ru/kv/tep/default.aspx>.

На сайте будет размещаться вся оперативная информация о конференции. Зарегистрировавшиеся участники конференции получают подтверждение о регистрации на свой электронный адрес с паролем для дальнейшего входа на свою регистрационную страницу.

На сайте можно будет забронировать гостиницу, питание, экскурсии, трансферы, подать тезисы, а также оплатить все вышеуказанные услуги.

**По всем вопросам регистрации и оплаты обращаться к менеджеру конференции Муратовой Светлане: Тел. (812)335-20-55, факс. (812)335-20-39. E-mail: [elchem@onlinereg.ru](mailto:elchem@onlinereg.ru)**

**Условия участия в конференции:**

| <b>Тип участия</b>                                    | <b>Ранняя регистрация<br/>До 15.07. 2010</b> | <b>Поздняя регистрация<br/>16 .07-05. 11. 2010</b> | <b>Оплата взноса во<br/>время конференции</b> |
|---|--|--|---|
|   | <b>Руб.</b>                                  | <b>Руб.</b>  | <b>Руб.</b>                                   |
| Представители промышленных и коммерческих предприятий | 3000   | 4000   | 4500  |
| Преподаватели ВУЗов и сотрудники НИИ                  | 1500   | 2000   | 2200  |
| Аспиранты   | 500  | 700  | 800   |
| Реклама в сборнике материалов конференции             | 3000 руб./стр.                               |  |   |

В организационный взнос входит: участие во всех заседаниях конференции, пакет участника (сборник тезисов, блокнот, ручка, нагрудный именной знак, участие в приветственном фуршете).

При аннулировании участия в конференции до 01 августа 2010 года возвращается 70% оплаченного взноса, после 01 августа 2010 года – организационный взнос не возвращается.

**КЛЮЧЕВЫЕ ДАТЫ КОНФЕРЕНЦИИ**

15 июля 2010 года - ранняя регистрация;

15 июля 2010 года – крайний срок подачи тезисов докладов

- 01 августа 2010 года - крайний срок извещения авторов о принятии докладов
- 05 ноября 2010 года - поздняя регистрация
- 7 - 9 ноября 2010 года - проведение конференции.

Место проведения конференции :

Санкт-Петербург, Московский проспект, д.26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Проезд: **ст. метро «Технологический институт»**

Адрес оргкомитета для переписки:

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д.26, СПбГТИ(ТУ),

Кафедра технологии электрохимических производств (ТЭП), Оргкомитет научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств»

**БОЛЕЕ ПОДРОБНО см. интернет-сайт РОССИЙСКОГО ОБЩЕСТВА ГАЛВАНОТЕХНИКОВ  
[www.galvanicus.ru](http://www.galvanicus.ru)**





## ООО «СОНИС»

Современные химико-гальванические технологии  
Москва • Тел.: (495) 545-76-24, 517-46-51, (499) 272-24-08 (факс)  
<http://www.sonis-co.ru> • E-mail: [info@sonis-co.ru](mailto:info@sonis-co.ru)

### Бесцианистое щелочное меднение нового поколения

#### Процесс «ЭПИ-Бесцианмедь»!

➤ Все необходимые для электроосаждения меди вещества содержатся в трёх фирменных добавках

➤ Медь поступает в высокостабильный электролит за счет растворения анодов и может осаждаться на сталь, алюминиевые сплавы, нержавеющую сталь, ЦАМы и пр., на подвесках и в барабанах

➤ Процесс используют для нанесения: а) тонких (~ 5 мкм) подслоёв; б) толстых (~ 50 мкм) покрытий для защиты при местной термообработке; в) медных слоёв под пайку



## Новые решения для Вашего производства

- ТВЕРДОЕ ИЗНОСОСТОЙКОЕ ХРОМИРОВАНИЕ
- БЕСПОРИСТОЕ ХРОМИРОВАНИЕ
- МНОГОСЛОЙНОЕ ХРОМИРОВАНИЕ

### Технологии и оборудование «под ключ»

а также любой этап цикла:  
проектирование, изготовление,  
авторский надзор, поставка,  
шефмонтаж, запуск в эксплуатацию,  
обучение персонала

Более подробную информацию Вы можете получить  
на нашем сайте: [www.galvanochrom.ru](http://www.galvanochrom.ru)  
по электронной почте: [manager@galvanochrom.ru](mailto:manager@galvanochrom.ru)  
по телефону: +7 (812) 336-93-82

**Нестандартные задачи и их решение - это наш профиль!**

ГАЛЬВАНОХРОМ  
GALVANOCHROME  
Санкт-Петербург

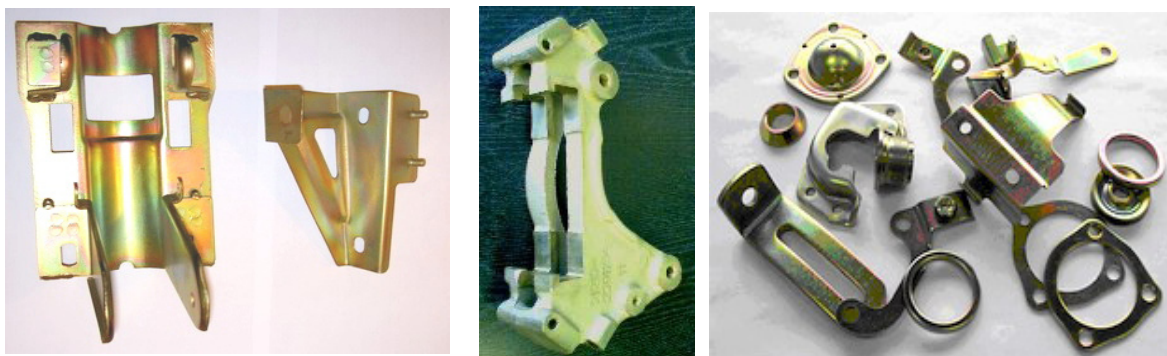


## ООО «АРБАТ»

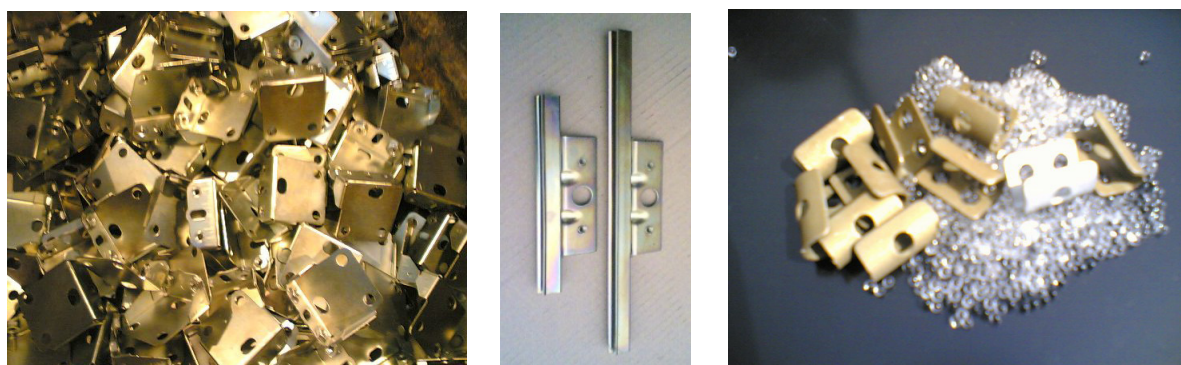
445017, г. ТОЛЬЯТТИ, Молодежный бульвар 22-110,  
тел/факс 8482-254632, факс 8482-220352

### ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ, БЛЕСКООБРАЗУЮЩИЕ ДОБАВКИ, ХИМИЧЕСКАЯ ПРОДУКЦИЯ ДЛЯ ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ

Примеры гальванических покрытий для автомобилестроения:



Цинкование в щелочном и слабокислом электролитах



Хромирование без Cr(VI)

Механическое цинкование

Наша химическая продукция:

**НТЦ-Р** - блескообразующая добавка для щелочного цинкования,

**Дипо-цинк А и Б** - добавки для слабокислого цинкования;

Добавки **ЦМ-1А** и **ЦМ-2А** для механического цинкования;

**Хромит-1А** и **Хромит-2А** - композиции для бесцветного и радужного пассивирования (хромирования) цинковых покрытий **без Cr(VI)**;

**Смесь БФЦ-А** для хроматирования алюминия;

**Фосфатирующие концентраты**

**Стеарат СФ-А** для пропитки «мылом» фосфатированных заготовок перед холодным выдавливанием.

Другие химические продукты для машиностроения - более 30 видов

**Свыше 40 предприятий применяют продукцию фирмы «АРБАТ»**

Подробнее на: [www.galvanicrus.ru](http://www.galvanicrus.ru)





ООО ПКФ  
"КЭМЗ СВАРКА"

Представительство в России  
111141 г. Москва, ул. Плеханова 7, оф. 18  
код 495, тел./факс 721-18-81/67/97  
e-mail: temp-moscow@yandex.ru

ОАО "ТЕМП"



Разработчик-изготовитель ОАО "Темп"  
Украина 29015 г. Хмельницкий, пр-т Мира 99-101  
код 8-10-380382, тел. 63-04-85, 63-08-51, факс 63-00-27  
e-mail: temp-marketing@ukr.net  
http: www.temp-mash.com.ua

Машиностроительный завод «Темп» основан в 1977 г. министерством радиопромышленности СССР. Основная номенклатура выпускаемой продукции - гальваническое оборудование, станции очистки и нейтрализации стоков, оборудование для производства печатных плат, трубосварочное оборудование для магистральных нефте и газопроводов и другая металлопродукция различного назначения.

#### Специальное технологическое оборудование для производства печатных



#### Конвейерные модульные линии для химической обработки печатных плат

- щелочное и кислотное травление;
- снятие металлизатора, фоторезиста;
- химическая подготовка перед нанесением фоторезиста;
- химическая подготовка перед лужением;
- химико-механическая очистка ПП с просверленными отверстиями;
- химическая очистка после лужения;
- проявление фоторезиста, маски.

#### Оборудование для очистки и нейтрализации сточных вод гальванического производства (по техническому заданию заказчика)



#### Автооператорные линии химико-гальванической металлизации печатных плат

- химическая металлизация;
- гальваническая металлизация;
- перманганатная очистка ПП перед металлизацией;
- прямая металлизация;
- оксидирование слоев МПП перед прессованием;
- финишные покрытия ПП (иммерсионное золочение, серебрение, оловянирование).







ООО ПКФ  
"КЭМЗ СВАРКА"

Представительство в России  
111141 г. Москва, ул. Плеханова 7, оф.18  
код 495, тел./факс 721-18-81/67/97  
e-mail: temp-moscow@yandex.ru

ОАО "ТЕМП"



Разработчик-изготовитель ОАО "Темп"  
Украина 29015 г. Хмельницкий, пр-т Мира 99-101  
код 8-10-380382, тел. 63-04-85, 63-08-51, факс 63-00-27  
e-mail: temp-marketing@ukr.net  
http: www.temp-mash.com.ua

### Гальваническое оборудование



- автоматизированные и механизированные линии нанесения гальванопокровтий
- линии стационарных ванн ручного обслуживания
- полипропиленовые ванны
- ванны барабанные;
- гальванические барабаны;
- установки колокольные;
- установки сушильные;
- автооператоры порталные;
- установки регенерации электролита;
- установки гальванопластики
- полипропиленовые воздухопроводы
- бортотсосы
- гальванические ванны с оснащением по ТЗ заказчика (хромирование, никелирование, анодирование, оксидирование, электрополировка и т.д.)





# enthone

## Процессы пассивации цинка **Perma Pass** на основе Cr (III):

- возможность работы при температурах до +5°C
- возможность длинных периодов погружения (для медленных линий)
- возможность получения покрытий, сравнимых по коррозионной стойкости с пассивациями на основе Cr (VI)

## Процессы слабокислого цинкования **Enthobrite**:

- экономичный расход добавок (носитель не расходуется при нормальном уносе)
- возможность снижения расхода цинка на 20%
- высокая точка помутнения – выше 80°C
- повышенная кроющая и рассеивающая способность

## Процессы твёрдого хромирования **Ankor**:

- отсутствие фторидов
- выход по току на 60% выше, чем у традиционных аналогов
- возможность получения блестящих покрытий на всём диапазоне рабочих плотностей тока
- трещиноватость – до 400 трещин/см<sup>2</sup>

## Процессы никелирования **Elpelyt**:

- возможность отдельного управления рассеивающей и выравнивающей способностью
- отсутствие загрязнения продуктами разложения блескообразователей

## Добавки для травильных растворов **Actane**:

- возможность обезжиривания в ваннах травления
- ускорение снятия окалины и ржавчины
- предотвращение перетравливания поверхности
- продление срока службы травильных растворов

## Процессы удаления покрытий **ENSTRIP**:

- минимальное подтравливание подложек
- высокая скорость снятия

Адрес Российского представительства  
107258, г. Москва, ул. 1-я Бухвостова, д. 12/11, корп. 53  
тел./факс: (495) 225-35-49, 661-49-35  
<http://www.galvanit.ru>; e-mail: [marketing@galvanit.ru](mailto:marketing@galvanit.ru)





Промышленные выпрямители  
для гальваники фирмы  
Krafterlektronik (Швеция)

Насосы, фильтровальные  
установки и системы  
маслоулавливания фирмы  
Siebec (Франция)



- Термоизоляционные поплавки из PP и PVDF для укрытия зеркал ванн никелирования, хромирования, обезжиривания, травления, горячик промывок
- Гальванотехнические ленты для изоляции подвесок и участков деталей
- Ячейки Хулла из оргстекла и фторопласта
- Фильтровальные картриджи (PP, полиэстер, уголь)
- Терморегуляторы Trafag (Швеция)

---

107258, г. Москва, ул. 1-я Бухвостова, д. 12/11, корп. 53  
тел./факс: (495) 225-35-49 (многоканальный)  
<http://www.galvanit.ru>; e-mail: [info@galvanit.ru](mailto:info@galvanit.ru)



## Адреса организаций и фирм, поместивших рекламу

### **ООО "АРБАТ" (стр. 71)**

445012, г. Тольятти, Молодежный бульвар 22-110,  
тел/факс (8482) 25-46-32, факс (8482) 22-03-52,  
E-mail: arbat00@mail.ru

### **ЗАО "БМТ" (стр. 63)**

600036 г. Владимир, а/я 60  
E-mail: vladimir@vladbmt.ru, www.vladbmt.ru  
тел: (4922) 38-61-11, 24-74-31; факс: (4922)38-12-44

### **ООО "ГАЛЬВАНИТ" ("Enthone") (стр.74,75)**

107258 Москва,  
ул. 1-я Бухвостова, 12/11, корп.53;  
E-mail: info@galvanit.ru; www.galvanit.ru  
тел/факс: (495)225-35-49 (многоканальный)

### **ГальваноТехник Лейпциг ГмБХ (стр. 7)**

Представительство в Москве: Г. Москва, ул. Каспийская,  
д.2, к.1, стр.3;  
тел: +7(495)955-94-71, Моб. +7(916)990-06-49  
E-mail: TsaryukVR@mtf.ru; www.galvanotechnikleipzig.de

### **ЗАО "ГАЛЬВАНОХРОМ" (стр. 70)**

195248, Санкт-Петербург, Уманский пер., д. 71  
E-mail: manager@galvanochrom.ru; www.galvanochrom.ru  
тел/факс: +7(812)336-93-82, +7(812)226-03-63

### **ООО "ГРАНИТ-М" (стр. 49)**

393462 г.Уварово, Тамбовской обл.,  
ул.Б.Садовая, 29, тел/факс (47558) 467-17; 468-98  
г.Тамбов тел/факс (4752) 72-97-52

### **КАЛОРПЛАСТ. CALORPLAST (стр.6)**

D-47724 Krefeld Postfach 2428 D-47803 Krefeld Siem-  
pelkampstr.94 Phone 0049 (2151) 8777-0  
Факс 0049 (2151)8777-33

### **Kovintrade SLOVENIA**

Официальный представитель **MPL - Buffoli Impianti** в РФ  
**(стр.62)** Москва, ул. Мясницкая, 15, офис 4  
тел (495)363-43-80, факс (495)363-43-81  
E-mail: info@kovintrade.ru; www.kovintrade.ru

### **НАВИКОМ (ПУЛЬСАР)(стр. 21)**

1500007, г. Ярославль, ул. Университетская д.21  
тел (4852)741-121, 741-567  
E-mail: commerce@navicom.yar.ru;  
www.navicom.yar.ru

### **"Предприятие "РАДАН" ООО (стр. 60)**

190103 Санкт-Петербург, ул. 8-я Красноармейская, 20  
(а/я 179);E-mail: radan2000@mail.ru; www.radan@fromru.  
com;тел/факс: +7(812)251-13-48, тел +7(812)251-49-17

### **ЗАО "РЕГЕНЕРАТОР" (стр. 20)**

Москва, ул. Мартеновская 7-51;  
тел/факс (495) 777-59-92, р05-70-51, 706-44-28.

### **Компания "СОНИС" (стр. 63,70)**

109240, Москва, ул. Яузская, 8, стр.2  
тел:(495)545-76-24, 517-46-51; факс: 8(499)272-24-08  
E-mail:bmb@sonis-co.ru; www.sonis-co.ru

### **ОАО ПКФ "КЭМЗ СВАРКА" , ОАО**

#### **"ТЕМП"(стр.72,73)**

Представительство в России 111141, Москва, ул.  
Плеханова 7, оф.18, код 495, Тел./факс: 721-18-81;  
E-mail: temp-moscow@yandex.ru

### **ОАО "ТАГАТ" ТАМБОВГАЛЬВАНОТЕХНИКА**

#### **(стр.11)**

392030, Тамбов, Моршанское шоссе, 21.  
Тел./факс:8(4752)53-25-03 (приемная);  
Тел.: 8(4752)53-70-03, 53-18-89; Факс:8 (4752)45-04-15;  
E-mail: market@tagat.ru; office@tagat.ru ;  
http://tagat.pф; http://www.tagat.ru

### **"УМИКОР ГАЛЬВАНОТЕХНИК" (стр. 4.5)**

Klarenbergstrasse 53-79. D-73525  
Schwaebisch Gmuend.Germany  
e-mail:karin.barth@umicore.com;  
www.umicore-galvano.com

### **ООО "ХИМСИНТЕЗ" (стр. 8)**

606037, г. Дзержинск  
Нижегородской обл., а/я 175,  
тел/факс: (8313) 25-23-46, +7(951)902-91-65;  
e-mail: chimsn@kis.ru

### **ЗАО "ХИМСНАБ" (стр.10)**

420030, г.Казань,  
ул. Набережная, 4. тел: (843)214-52-25,  
E-mail: info@chemp.ru, www.chemp.ru

### **ЗАО "ЭКОМЕТ" (стр. 9)**

119071, Москва, Ленинский пр., д.31, стр.5, ИФХ и Э  
РАН,тел: (495) 955-40-33; тел/факс (495) 955-45-54  
e-mail:info@ecomet.ru; www.ecomet.ru

## Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности»

### К сведению подписчиков!

Подписка на журнал производится через местные почтовые отделения  
и в редакции журнала.

Журнал включен в Объединенный каталог «Пресса России» 2012/2; каталог стран СНГ 2012/1; Каталог Украины 2012/2; адресный каталог «Библиотечный каталог» 2012/2, Интернет каталог 2012/2 Агентство АРЗИ. **Индекс 87867.**

**В редакции можно приобрести**

| Журнал "Гальванотехника и обработка поверхности" и книги   | Цена, руб |
|--|-----------|
| 2012 год (4 номера)  | 680       |
| 2011 год (4 номера)  | 680       |
| 2010 год (4 номера)  | 620       |
| 2009 год (4 номера)  | 616       |
| 2008 год (4 номера)  | 616       |
| 2007 год (4 номера)  | 572       |
| 2006 год (4 номера)  | 528       |
| <b>Цинкование. Техника и технология. Окулов В.В.</b>   | 170       |
| <b>Фосфатирование. Григорян Н.С., Акимова Е.Ф., Ваграмян Т.А.</b>  | 130       |
| <b>Электролитическое хромирование. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н.</b>  | 130       |
| <b>Экологически безопасное гальваническое производство. (Изд. 2-е, дополн. и перераб.) Электронная версия. Виноградов С.С.</b> | 100       |
| <b>Промывные операции в гальваническом производстве. Электронная версия. Виноградов С.С.</b>                                   | 100       |
| <b>Организация гальванического производства. Электронная версия. Виноградов С.С.</b>   | 130       |

Все цены включают стоимость пересылки; НДС не облагается.

ООО "Гальванотех" находится с 01.01.08 на УСНО, уведомление № 16-22/191 от 18.12.2007 г.

Адрес редакции: 125047 г. Москва, Миусская пл, д.9, РХТУ им. Д.И. Менделеева

Кафедра ТЭП. Гл. редактор - **Кудрявцев В.Н.**

**Тел:** (499) 978-59-90; **Факс:** (495) 609-29-64; **E-mail:** [gtech@muctr.ru](mailto:gtech@muctr.ru)

**Интернет-сайт журнала:** [www.galvanotehnika.info](http://www.galvanotehnika.info)

За вышеуказанные журналы и книги деньги перечислять на р/с журнала. Ниже приведен образец заполнения платежного поручения:

Банк плательщика

|  |             |                                   |
|--|-------------|-----------------------------------|
| Сбербанк России, г. Москва, Марьино-рощинское ОСБ 7981<br><b>Банк получателя</b> | БИК<br>Сч.№ | 044525225<br>30101810400000000225 |
| ИНН 7707284783 КПП 770701001<br>ООО "Гальванотех"<br><b>Получатель</b>           | Р/с         | 40702810838320101984              |

**Назначение платежа:** и **полный** почтовый адрес предприятия (для рассылки)

Заказ № 9671. Тираж 700 экз.

Отпечатано в типографии "Тисо Принт"  
г. Москва, ул. Складочная, д.3, стр.6  
Тел/факс: (495)504-13-56, Сайт: [www.tiso.ru](http://www.tiso.ru)