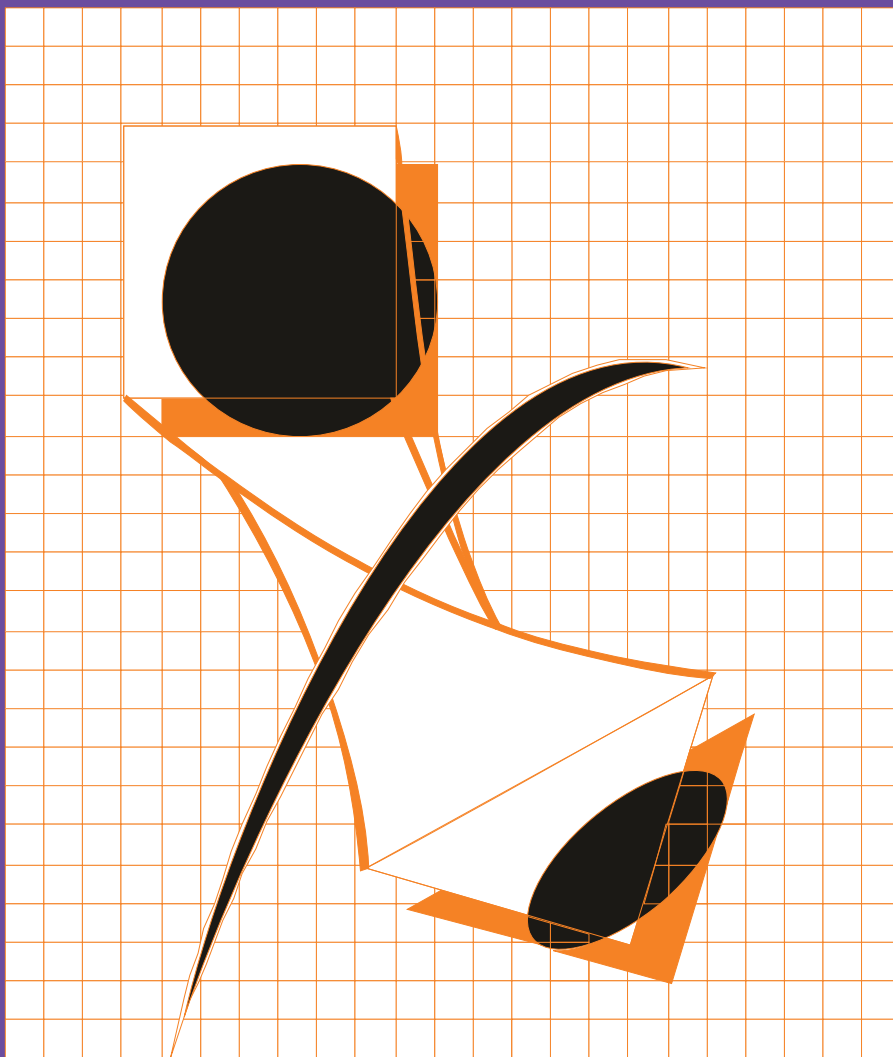


ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT



Наука
Экология
Технология
Оборудование
Печатные платы
Образование

Science
Environments
Processes
Equipment
PC boards
Training

Редакционная коллегия

Гл. редактор д.х.н. Кругликов С.С.
Российский химико-технологический
Университет им.Д.И.Менделеева, Москва

д.х.н. Байрачный Б.И., Харьков, Украина;
д.т.н. Виноградов С.С., Москва, Россия;
к.х.н. Григорян Н.С., Москва, Россия;
д.х.н. Данилов Ф.И., Днепропетровск,
Украина;
д.х.н. Давыдов А.Д., Москва, Россия;
к.х.н. Жарский И.И., Минск, Белоруссия;
д.х.н. Кайдриков Р.А., Казань, Россия;
д.т.н. Колесников В.А., Москва, Россия;
д.х.н. Кузнецов В.В., Москва, Россия;
к.т.н. **Окулов В.В.**, Тольятти, Россия;
к.т.н. Скопинцев В.Д., Москва, Россия;
к.т.н. Смирнов К.Н., Москва, Россия;
к.т.н. Шишкина С.В., Киров, Россия

Зав. редакцией Орехова Е.С.
Компьютерная верстка Царева Е. В.

125047, Москва, Миусская пл., д.9
Тел. редакции: 8(499)978-59-90,
факс:8(495)609-29-64
E-mail: gtech@muctr.ru

Основатель журнала

Кудрявцев Владимир Николаевич,
д.х.н., профессор
Российский химико-технологический
Университет им. Д.И. Менделеева

Спонсоры

Компания "Умикор Гальванотехник",
Швабиш-Гмюнд, Германия

Перевод рефератов - проф. Кругликов С.С.

Editorial Board

Editor-in-Chief prof. S. Kruglikov
Mendeleev University of Chemical
Technology of Russia, Moscow

Bajrachnyj B.J., Charkov, Ukraina;
Danilov F.I., Dnepropetrovsk, Ukraina;
Davydov A.D., Moscow, Russia;
Grigoryan N.S., Moscow, Russia;
Kajdrikov R.A., Kazan, Tatarstan, Russia;
Kolesnikov V.A., Moscow, Russia;
Kuznetsov V.A., Moscow, Russia;
Okulov V.V., Togliatti, Russia;
Schischkina S.V., Kirov, Russia;
Skopintsev V.D., Moscow, Russia;
Smirnov K.N., Moscow, Russia;
Vinogradov S.S., Moscow, Russia;
Zharskii I.M., Minsk, Belorussia

125047, Moscow, Miususkaya 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 Российского общества гальванотехников www.galvanicrus.ru

Интернет-сайт журнала www.galvanotehnika.info

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА и ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Издаётся с 1992 г.

№ 1

2017 год

том XXV

Содержание

<i>Страницы истории</i>	Из истории первых исследований по электроосаждению металлов (1800 г. — начало 1870-х гг.) Будрейко Е.Н.	8
<i>Электроосаждение металлов и сплавов</i>	Электроосаждение коррозионностойкого сплава кобальт-хром-вольфрам из водно-диметилформамидного электролита Кузнецов В.В., Тележкина А.В., Демаков А.Г., Баталов Р.С.	16
	Никелирование стали методом электронатирания Семенычев В.В.	23
	Влияние нестационарных режимов на скорость электроосаждения сплава медь-олово Глебов М.В., Киреев С.Ю., Наумов Л.В.	29
	Композиционные хромовые покрытия с ультрадисперсными частицами VN_{ворц} и WC, получаемые из электролитов на основе Cr (VI) Железнов Е.В., Кузнецов В.В.	34
<i>Вопросы теории</i>	Особенности распределения скорости электроосаждения металлов и сплавов в процессах формирования электроосажденных слоев при нанесении покрытий на компоненты электронных устройств Кругликов С.С.	41
<i>Печатные платы</i>	Исследование электроосаждения блестящих покрытий сплавом олово-висмут для процессов производства печатных плат по субтрактивной технологии Гребенчиков Р.В., Попов А.Н., Колесников В.А., Угрюмова Е.С.	55
<i>Персоналии</i>	Василий Васильевич Окулов 20.11-1941 — 05.03.2017 Скорбим и помним...	64
<i>Информация</i>	Курсы повышения квалификации	64-65
	Выставки, конференции, семинары	60

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT

Published since 1992

№ 1

2017

v. XXV

Contents

<i>Plating History</i>	Historical Review of the Origin of Electroplating <i>Ekaterina N. Budreyko</i>	8
<i>Electroplating of metals and alloys</i>	Electrodeposition of Corrosion-Resistant Cobalt-Chrome-Tungsten Alloy from Dimethylformamide Bath <i>Kuznetsov V.V., Telezhkina A.V., Demakov A.G., Batalov R.S.</i>	16
	Nickel-Brush Plating of Steel <i>Semenychev V.V.</i>	23
	Electrodeposition of Metal Layers with High Mechanical Effects of Non-steady State Conditions on Copper-Tin Electrodeposition Rate <i>Glebov M.V., Kireev S.Yu., Naumov L.V.</i>	29
<i>Problems of theory</i>	Chromium-based Composite Coatings Deposited from Cr (VI) Baths Containing Ultradispersed Particles of BN_{Wuerzie} and WC <i>Zheleznov E.V., Kuznetsov V.V.</i>	34
	Macro- and Microdistribution of the Deposition Rate in the Plating of the Components of Electronic Devices <i>Kruglikov S. S.</i>	41
<i>PC boards</i>	Study of the Electrodeposition of Bright Sn-Bi Alloy for Subtractive Technology of Manufacture of PCBs <i>Grebenchikov R.V., Popov A.N., Kolesnikov V.A., Ugrumova E.S.</i>	55
<i>Personality</i>	Okulov V.V. 20.11-1941 – 05.03.2017	64
<i>Information</i>	On the training courses for plating engineers	64-65
	Congressess, Conferences, Meetings	60

**ПРОЕКТИРОВАНИЕ, ИЗГОТОВЛЕНИЕ, МОНТАЖ, ПУСКОНАЛАДКА И
СЕРВИСНОЕ ОБСЛУЖИВАНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ
ЛЮБОЙ СЛОЖНОСТИ**

TAGAT.RU



Современный модернизированный комплекс
АО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица. 2016-2017 г.

АО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица: единственное в стране специализированное предприятие по проектированию и изготовлению оборудования для нанесения гальванических, химических и анодизационных покрытий и систем очистки сточных вод от гальваностоков.

С февраля 2012 года АО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица входит в группу компаний «АРТИ».

**Гальваническое оборудование
любой сложности
«под ключ»**



ПЛАНИРОВАНИЕ

ПРОЕКТИРОВАНИЕ

ПРОИЗВОДСТВО

РЕЗУЛЬТАТ

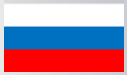
ПОДДЕРЖКА

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

- Линии автооператорные автоматические и механизированные
- Линии кареточные овалынные подвесочные, конвейерного типа
- Комплексы для очистки сточных вод гальванического производства
- Системы управления автооператорами в механизированном и автоматическом режиме
- Установка хромирования длинномерных штоков
- Средства малой механизации
- Ванны для подготовки поверхности и нанесения покрытий
- Лабораторные установки
- Автооператоры подвесные, порталные и консольные
- Барабаны для нанесения гальванических и химических покрытий
- Корзины титановые для анодов различных типоразмеров
- Сушильные камеры для сушки мелких деталей насыпью
- Фильтровальные установки для фильтрации электролитов от механических загрязнений
- Запасные части для различных узлов гальванического оборудования
- Ванны и ёмкости
- Системы приточной и вытяжной вентиляции из различных материалов



392030, Россия, г. Тамбов, Моршанское шоссе, 21
Тел.: +7 (4752) 53 70 03, +7 (4752) 53 25 03;
Факс: +7 (4752) 45 04 15
115088, Россия, г. Москва,
ул. Шарикоподшипниковская, д.13, ст.2
Тел.: +7 (495) 797 85 67, +7 (495) 797 85 68
Факс: +7 (495) 642 05 78
www.tagat.ru office@tagat.ru



Сделано в России

РТС  РТС
инжиниринг



- ✓ Разработка и производство современных гальванических линий по европейским стандартам;
- ✓ Комплексное оснащение гальванических производств;
- ✓ Поставка отдельных единиц оборудования;
- ✓ Изготовление вентиляционных систем из пластика с очисткой воздуха;
- ✓ Модернизация гальванических линий;



Сертификат ISO 9001

Декларация соответствия
Таможенного союза

Свидетельство СРО

ООО «РТС Инжиниринг»
107076, Москва, ул. Атарбекова 4 • Тел.: +7(495) 964-47-48 • Факс: +7 (495) 964-47-39
e-mail: main@rts-engineering.ru • <http://www.rts-engineering.ru>



ООО «НАВИКОМ» представляет

программное обеспечение «СМАРТ-Контроль»



Программное обеспечение «СМАРТ-Контроль» позволяет осуществлять управление выпрямительными агрегатами «ПУЛЬСАР» с удаленного персонального или промышленного компьютера.

Функциональные возможности:

1. Сбор, отображение и хранение (архивирование и выгрузка) данных о работе агрегата выпрямительного (АВ), в том числе следующих параметров:
 - ✓ Ток
 - ✓ Напряжение
 - ✓ Полярность
 - ✓ Время
 - ✓ Режим работы (ручной/по программе)
2. Управление параметрами работы:
 - ✓ Ток
 - ✓ Напряжение
 - ✓ Полярность
 - ✓ Запуск/останов
 - ✓ Запуск программы
3. Просмотр и редактирование программ (как встраиваемых в АВ, так и хранимых в ПК).
4. Протоколирование выбранных пользователем параметров АВ.
5. Ведение архива протоколов (хранение, визуализация, экспорт в файл, вывод на печать).
6. Работа с диагностическими данными (сбор, хранение, визуализация, экспорт в файл для целей удаленной диагностики, импорт из файла).
7. Возможность управления несколькими АВ одновременно.
8. Несколько уровней пользователей: оператор, технолог, администратор; управление доступом к функциональным блокам программы.

RS-485/ Ethernet/ Modbus



Способы коммуникации:

1. Подключение к АВ по выбору пользователя:
 - RS-485
 - TCP/IP
2. Подключение к нескольким агрегатам (в том числе входящим в состав выпрямительного комплекса).

Программное обеспечение «СМАРТ-Контроль» имеет демонстрационную и лицензированную версии!

Доступность полного функционала программы определяется наличием в файле-лицензии серийного номера агрегата (модуля управления). Вы можете приобрести ПО и лицензии как для управления одним выпрямителем, так и несколькими выпрямителями.

Уровни доступа пользователей

Функционал	Демо-версия	Лицензированная версия		
		Оператор	Технолог	Администратор
Редактирование списка выпрямителей	+	-	-	+
Редактирование списка пользователей	-	-	-	+
Просмотр данных с выпрямителей	+	+	+	+
Просмотр данных с силовых блоков	-	-	-	+
Выгрузка накопленных данных в файл во внутреннем формате программы	+	+	+	+
Выгрузка накопленных данных в файл в форматах txt/dbf/xls	-	+	+	+
Прямое управление выпрямителями	-	+	+	+
Управление запуском программ	-	+	+	+
Редактирование программ	-	-	+	+
Изменение настроек выпрямителя	-	-	-	+

Заказать программное обеспечение «СМАРТ-Контроль» возможно, указав данную потребность при заполнении опросного листа или обратившись в ООО «Навиком» по тел./факс: (4852) 74-11-21, 74-15-67 или на e-mail: commerce@navicom.org.

Получить информацию о возможностях программного обеспечения, ознакомиться с интерфейсом программы, скачать демо-версию ПО «СМАРТ-Контроль» и «Краткие рекомендации по настройке ПО «СМАРТ-Контроль» Вы можете в соответствующем разделе сайта нашей компании <http://www.navicom.org/>.

«Предприятие «РАДАН» (ООО)

190103, г. Санкт-Петербург, ул. 8-я Красноармейская, 20а, лит.А (а/я 179)

т. +7 (812) 251-4917, т/ф +7 (812) 251-1348

т. +7 (911) 916-0706 +7 (911) 233-7916

E-mail: info@radan.su & radan2000@mail.ru Url: www.radan.su

Предприятие «РАДАН» является инжиниринговой компанией и более 23 лет специализируется на выполнении комплекса работ по техническому перевооружению, новому строительству производственных мощностей предприятий от проектирования до ввода в эксплуатацию:

- *Гальвано-химических производств на отечественном или импортном оборудовании*
- *Очистных сооружений промышленных сточных вод от гальвано химических производств, в том числе с полным или частичным возвратом воды на повторное использование*
- *линий подготовки изделий под порошковые покрытия*

Разработка проектов

Проекты любой сложности, в том числе с прохождением государственной экспертизы, от сбора и обработки исходных данных и составлением Задания на проектирование или Технологических заданий. Взаимодействия с отраслевыми (головными) проектными институтами и различными структурами по данной специализации.

Экспертные заключения

Экспертиза технологических решений в разработанных или реализованных проектах, технических предложениях по гальвано-химическим производствам и очистным сооружениям. Эффективность и гарантии получения конечных результатов реализации принимаемых решений.

Реализация проектов. Поставка, шеф-монтаж или монтаж комплектов или единичного оборудования:

- ✓ Автоматизированные, ручные гальванические линии и очистные сооружения в полной комплектации
- ✓ Оборудование для гальванических линий и очистных сооружений (фильтры, деминерализаторы, сепараторы, холодильные установки, выпарные установки, абсорберы, емкостное оборудование, пресс-фильтры, отстойники и т.д.)

Ввод оборудования в эксплуатацию (пуско-наладочные работы)

Проведение работ высококвалифицированным персоналом, имеющих большой практический опыт в области современных требований к реализации проектных решений и к эксплуатации гальвано-химического оборудования.

Разработка эксплуатационной документации

Разработка Технологических регламентов, Руководств по эксплуатации, Технических паспортов на комплексы оборудования гальванического производства и очистных сооружений, отвечающих требованиям безопасной эксплуатации таких производств.

Комплексный подход по организации гальвано-химических производств и очистных сооружений позволяет максимально снизить капитальные и эксплуатационные затраты и обеспечить экологическую и промышленную безопасность предприятиям любых отраслей промышленности.

УДК 621.357.7(09)

Из истории первых исследований по электроосаждению металлов (1800 г. — начало 1870-х гг.)

Будрейко Е.Н.

Ключевые слова: гальванотехника, гальванопластика, гальваностегия, электрохимические покрытия, научная традиция

Рассмотрены первые опыты по электроосаждению металлов, а также начало применения электрохимических методов в процессах получения покрытий различными способами, что привело к разработке технологического процесса (технического метода) гальванотехники.

Historical Review of the Origin of Electroplating

Ekaterina N. Budreyko

Keywords: electroforming, electroplating, electrodeposited coatings, scientific tradition

Metal coatings were applied to metal and non-metal substrates since ancient times (e.g. gold amalgam process). First experiments on electrodeposition using voltaic pile started the beginning of XIX century. A major contributions at the early stage of electrodeposition of metals were made by B.Jakobi. At that period electroplating and electroforming had not formed separate branches of electrodeposition technology. A number of processes were developed in 1838-1870.

Введение

Анализ эволюции понятий «гальванотехника» и ее составных частей – гальваностегии и гальванопластики показывает следующее. Первые определение гальванопластики было дано Б.С. Якоби, который озаглавил книгу, посвящённую своему изобретению «Гальванопластика или способ по данным образцам производить медные изделия помощью гальванизма» [1]. Понятие «гальваностегия» появилось позже и вплоть до 1880-х гг. было лишено самостоятельного статуса: «Под

общим названием гальванопластики разумеют искусство покрывать посредством гальванического тока предметы металлическими оболочками... Гальванопластика разделяется... на гальванопластику в собственном смысле и гальваностегию» [2, с. 10]. По-видимому, впервые чётко отграничил понятие гальваностегии Э. Буан в 1895 г.: «Гальваностегия имеет целью покрытие металлическим слоем поверхности какого-нибудь тела для предохранения его от вредных влияний атмосферы или для придания ему более изящного вида» [3, с. 29]. Понятие «гальванотехника» появилось лишь в

1910–1920-х гг. и было связано с созданием механизированного гальванического производства.

В историко-научных работах обычно используют следующую периодизацию ранней истории гальванотехники:

I период. Электроосаждение металлов с помощью гальванических элементов (1800 – начало 1870-х гг.):

I этап (1800–1838 гг.) – опыты по выделению металлов с помощью электрического тока;

II этап (1838 г.– начало 1870-х гг.) – первые исследования по получению покрытий.

II период. Электроосаждение металлов с использованием «электромашинных генераторов» (начало 1870-х гг. – 1920-е гг.).

Интересно, что, если история гальванопластики описана достаточно подробно, то о путях возникновения гальваностегии не существует единого мнения ни у историков науки, ни у специалистов. Наиболее распространённые точки зрения можно разделить на три группы:

1. Гальваностегия как результат развития гальванопластики;
2. Гальваностегия как результат развития опытов по разложению веществ электрическим током, широко проводившихся в 1800-х гг.;
3. Гальваностегия как результат развития научных исследований по электричеству. Дж. Бернал, имея в виду практические применения электричества, возникшие на протяжении XIX в., писал: «Электричество было поистине первой наукой, создавшей свою собственную промышленность, совершенно независимую от традиций (Курсив мой – Авт.)» [4, с. 341].

Таким образом, большинство историков рассматривало возникновение гальваностегии в рамках одной – научной традиции. Этот подход следовал из узкого понимания гальваностегии, когда гальваническое производство сводилось к операции электроосаждения металлов, а развитие всей области – к совершенствованию её. Однако процесс получения покрытия представляет собой сложную технологическую цепочку, в которой стадия электролиза является основной, но не единственной. Следовательно, история разработки технологии нанесения покрытия не может быть сведена лишь к изучению стадии электроосаждения металла. В то же время уже в работах по гальваностегии, относящихся к 1840-м гг., описывается технологический процесс нанесения покрытий в целом. Возникает вопрос: откуда он появился?

Ответ можно получить, проанализировав возникновение и развитие гальваностегии, во-первых, исходя из общепринятого представления, согласно которому внедрение результатов исследований в производство в общем случае осуществляется в три этапа:

Лабораторные исследования – Технологический процесс (технический метод) – Производственный процесс

Во-вторых, с использованием модели возникновения нового в науке и технологиях при пересечении различных традиций* [5].

При построении данной модели применительно к гальванической технологии последняя рассматривалась как область, возникающая на пересечении технологии нанесения металлических покрытий различными способами и исследований, связанных с открытием «гальванического электричества». Первоначально эти направления развивались независимо друг от друга, причем электрохимическая ветвь находилась на стадии лабораторных экспериментов. Встреча традиций произошла на рубеже 1830–1840-х гг. Именно это событие и привело к зарождению технологического процесса электроосаждения металлов. Что касается гальванического производства в целом, то оно было создано в последней трети XIX века с привлечением третьей традиции – электротехники.

Для обоснования правильности предложенной гипотезы рассмотрим развитие каждой из этих традиций в отдельности в порядке их возникновения.

Эволюция ранних методов нанесения металлических покрытий

Идея улучшения внешнего вида изделий с помощью нанесения на их поверхность тонкого слоя чужеродного металла насчитывает несколько тысячелетий. Наиболее ранним из применявшихся способов облагораживания была облицовка предметов золотой фольгой. Позже (III в. до н.э.) появилось золочение путем нанесения золотого порошка, смешанного со свинцовой пылью, на поверхность обрабатываемого предмета и последующего прокаливания изделия. Амальгамное золочение и серебрение в своей простейшей форме стало известно не позже I в. до н.э. Для покрытия предметов серебром вначале применялся способ «накладного» серебрения, бывший непосредственным предшественником метода плавки, ко-

* В данном исследовании термин «традиция» используется в значении «научное направление, рассматриваемое в историческом развитии».

торый начал употребляться со второй половины XVIII в.

Старейшими защитными покрытиями являются оловянные. В первые десятилетия XVII в. получило развитие горячее лужение листового железа. Способ горячего лужения, усовершенствованный к XIX в., представляет особый интерес, т.к. в нем впервые просматривается технологическая цепочка нанесения электрохимических покрытий, которая в измененном и усовершенствованном виде сохранилась до настоящего времени.

Еще одним процессом, получившим промышленное использование к моменту возникновения гальванического производства, было горячее цинкование.

Таким образом, гальванопластика являлась не единственным возможным источником технологического процесса нанесения гальванических покрытий, поскольку к моменту ее изобретения уже существовали различные промышленные способы получения покрытий.

Первые опыты по электроосаждению металлов (1800 гг. — 1838 г.)

Другим направлением, подготовившим предпосылки создания гальванического производства, были исследования в области «гальванического электричества» (как его называли вплоть до 1833 г., когда работами М. Фарадея была окончательно установлена единая природа электрического тока, независимо от способа, которым он был получен). В отличие от практических работ по получению покрытий, эти изыскания носили вначале целиком научный характер, являясь продолжением исследований по выяснению связи между химическими и электрическими явлениями. Однако до начала XIX в. эту идею не удавалось подтвердить экспериментально, т.к. известные источники тока давали электрическую энергию высокого напряжения при малом количестве электричества. Поскольку именно от величины последнего параметра зависит возможность осуществления электрохимических процессов, то какое-то время их не удавалось зафиксировать. Успехи в этом направлении были достигнуты лишь после изобретения вольтова столба в 1800 г. Его качественным отличием от известных ранее методов была способность в течение довольно длительного времени давать медленно падающий по величине ток.

Вначале не проводили целенаправленных экспериментов по выделению металлов электри-

ческим током. Электролизом разлагали растворы кислот, щелочей, солей. Тем не менее, именно в области электроосаждения металлов были достигнуты впечатляющие успехи: за период с 1800 по 1804 г. были выделены Cu, Ag, Au, Pt, Hg, Pb, Sn, Zn, Co, Ni, Mo, сплав Cu-Fe, т.е. почти все металлы, составившие впоследствии основу гальванотехники. Правда, как отмечал в 1840 г. Б. С. Якоби, практической значимости эти исследования не представляли, поскольку металлы получали в виде самых различных случайных форм [1].

Первое десятилетие XIX в. стало своеобразным этапом в истории электроосаждения металлов, завершившимся экспериментами Г. Дэви, получившего натрий и калий из расплавов их щелочей. Подведем его итоги.

Была показана принципиальная возможность выделения металлов путем электролиза. Но тогда это не привело к созданию технологического процесса электроосаждения металлов, и попытки его разработки остались на уровне единичных экспериментов. Это объяснялось несколькими причинами.

Первая заключалась в том, что вплоть до конца 1830-х — начала 1840-х гг. в исследованиях по электроосаждению металлов не видели практической значимости, не связывая их с уже существовавшей потребностью в металлических покрытиях.* Вторая причина — неразработанность формы описания условий проведения процесса. Наконец, третьей причиной было отсутствие подходящих источников тока. Единственным доступным источником вплоть до 1830-х гг. был вольтов столб. Этот прибор был неудобен для лабораторных работ и совершенно не подходил для практических целей, т.к. давал слабый, быстро уменьшающийся по величине ток. Получение с его помощью слоя металла достаточной толщины являлось сложной технологической задачей и требовало длительного времени. Стало очевидно, что располагая лишь вольтовым столбом, особенно его первыми моделями, продвинуться дальше лабораторных опытов невозможно, поскольку, не давая воспроизводимых результатов, он не позволял наметить путь проведения процесса. Это касалось всех экспериментов с электрическим током, поэтому уже с конца 1810-х гг. внимание исследователей сосредоточилось на усовершенствовании и разработке источников тока.

* Термин «покрытие» по отношению к металлическим отложениям, полученным путем электролиза, стали употреблять на несколько десятилетий позже.

Разработка технологического процесса (технического метода) (1838 г. – начало 1870-х гг.)

Развитие электрохимических исследований

Очередной подъем исследований по электроосаждению металлов пришелся на 1830–1840 гг. Это был период, чрезвычайно плодотворный для всей электрохимии. Он начался фундаментальными теоретическими работами М. Фарадея, установившего количественные законы электролиза. Затем последовали два важных изобретения: Д. Ф. Даниель (1836 г.) – «постоянная батарея»; Б. С. Якоби (1837 г.) – гальванопластика*, тесно связанных между собой.

Изобретение гальванопластики

Изобретение гальванопластики подробно описано историками химии. Поэтому обратим внимание лишь на следующие обстоятельства:

1. Изобретение было сделано во время работы, предпринятой с целью создания медно-цинковой батареи, пригодной для практических нужд. Наличие более мощных и надежных в эксплуатации, чем вольтов столб, источников тока представляло необходимое условие продолжения исследований по электроосаждению металлов.

2. Первоначально Якоби работал с т.н. «простым гальванопластическим аппаратом» – прибором, который одновременно являлся и гальванической ванной, и источником тока. Однако уже в 1840 г. он переходит к схеме с растворимыми анодами, разделенным электролизером и источником тока. Это усовершенствование имело решающее значение для внедрения гальванопластики в практику, позволив не только увеличить скорость осаждения меди, но и покрывать предметы больших размеров и различных форм.

3. Первые работы по гальваностегии появились в 1840-х гг., сразу же после изобретения гальванопластики. По-видимому, это и дало основание историкам науки считать первое событие непосредственным следствием второго. При этом подразумевают, что гальванопластика и гальваностегия будучи созданы практически одновременно, одними исследователями, вначале развивались совместно и лишь спустя некоторое время разделились на самостоятельные области. В пользу подобного предположения говорит, казалось бы, и то, что почти весь XIX в. нанесение тонких золотых и серебряных покрытий с декоративными целями называли гальванопластикой.

Проверим правильность такого подхода, поскольку положительный ответ на вопрос об идентичности исторических корней гальванопластики и гальваностегии позволил бы провести реконструкцию возникновения технологического процесса электроосаждения металлов, оставаясь в рамках исследований по «гальваническому электричеству», и не привлекать более сложную модель пересечения традиций.

Анализ работ по электроосаждению металлов, выполненных в 1838–1841 гг., показал, что ни Б.С. Якоби, ни его последователи в этот период не занимались получением металлических осадков, хорошо сцепленных с основой. В то же время из писем Якоби, отчетов и докладов, представленных им Русскому физико-химическому обществу в 1838 г. – 1850-х гг., а также из ряда обзорных работ следует, что помимо изобретения гальванопластики, он предсказал и две другие области применения электроосаждения металлов: гальваностегию и гидроэлектрометаллургию.

Следовательно, технологический процесс получения покрытий был разработан в первые несколько лет после изобретения гальванопластики, но независимо от нее. Кем и как это было сделано?

Вернемся к допущению о возможности перехода от лабораторных опытов к технологическому процессу благодаря пересечению традиций научных исследований в области «гальванического электричества» и практических способов нанесения металлических покрытий.

Проведенное нами сравнение способа горячего лужения железных листов, относящегося примерно к концу XVIII – началу XIX в., взятого по описанию Г. Роудона [6, с. 96], с первыми гальваническими процессами: меднением, золочением и серебрением, – возникшими в середине XIX в., позволило отметить большую схожесть технологий. И в том, и в другом случае процесс состоит из ряда стандартных операций:

- травление изделий;
- покрытие их жиром (в случае горячего лужения) или, напротив, тщательное обезжиривание (в электрохимических процессах);
- нанесение металлического покрытия;
- сушка;
- полировка.

В случае гальванического процесса к этим операциям добавляются операции активации и промывки изделий.

Косвенным доказательством заимствования гальванотехникой приемов и методов, исполь-

* Так как в настоящее время понятие гальванопластики значительно шире, чем в период ее изобретения, необходимо уточнить, что в гл.1 этот термин используется в традиционном для историко-научных работ смысле, подразумевая, в соответствии с определением Б. С. Якоби «способ по данным образцам производить медные изделия из медных растворов помощью гальванизма» [1].

зовавшихся в ранних технологиях нанесения покрытий, – является то, что в первых руководствах по гальваностегии, наряду с электрохимическим, часто подробно описываются способы химического осаждения и амальгамирования. Это не могло быть случайным, т.к. в отличие от ситуации, существовавшей в начале XIX в., в 1830–х–1840–х гг. электроосаждением металлов обычно начинали заниматься люди, уже работавшие в области металлопокрытий.

Обратимся к историческим фактам и попытаемся выявить конкретные обстоятельства, при которых такое пересечение традиций могло произойти.

Первые шаги гальваностегии были связаны с процессом золочения. Это было связано с тем, что способ амальгамирования был неэкономичен, применим только для изделий определенной толщины и чрезвычайно вреден. Уже в 1810–е гг. существовал «социальный заказ» на разработку альтернативного способа золочения. В 1841 г. Комиссия по Нездоровым ремеслам Парижской Академии наук внесла предложение «...наградить внедрение в практику гальванического позолочения, применявшегося как в Англии, так и во Франции ко многим товарам, что является лучшим доказательством успеха и ценности такого позолочения» [7].

В течение 1840 г. А. де ла Риву из Женевы, бирмингемским фабрикантам Элкингтонам, А. де Рюольсу из Франции удалось добиться успеха в разработке гальванического метода золочения. Рассмотрев их вклад, Комиссия в июне 1842 г. постановила: считать первым изобретателем гальванического золочения А. де ла Рива, его первым усовершенствователем – Дж. Элкингтона, А. де Рюольса – изобретателем новых способов гальванического золочения [7].

Таким образом, установлено, кем и когда разработан первый гальваностегический процесс и заложены предпосылки для перехода ко второй стадии гальванопроизводства – технологическому процессу. Проанализируем, как это было сделано, т.е. покажем, каким образом удалось в ремесленных масштабах добиться воспроизводимости результатов и разработать устойчивый технологический процесс получения однородного слоя металла, плотно сцепленного с основой.

С целью сравнения результатов, полученных А. де ла Ривом, Дж. Элкингтоном и А. де Рюольсом, были изучены их публикации, включая патентные, Донесение Ж. Дюма Парижской Академии наук, отклики в журналах, а также выявлена область научных интересов каждого.

Было установлено, что область интересов де ла Рива относится к изучению природы «воль-

таического электричества». Статья, посвященная золочению, была единственной публикацией ученого в области электроосаждения. В ней он отмечал, что преследуя практическую цель: найти замену способу амальгамирования, – не собирался доводить процесс до внедрения, а пытался лишь найти путь к его разработке.

Особый интерес представляет фигура Дж. Элкингтона, поскольку он, во-первых, признан основателем электрохимической промышленности Англии, а во-вторых, единственный из всех награжденных примерно с 1830 г. профессионально работал в области металлических покрытий. Элкингтон был не только фабрикантом, но и занимался изучением и разработкой новых процессов покрытий.

Примерно с 1834 г. Элкингтон приступил к опытам по химическому золочению или, иначе, золочению «мокрым путем». Описание этой работы дано в Донесении и в Динглеровском политехническом журнале [8]. При разработке технологического процесса за основу был взят метод амальгамирования: «Как и процесс позолочения посредством ртути, так и способ г-на Элкингтона подразделяется на три различных операции: 1) отжиг, 2) позолочение, 3) окраска.

Отжиг происходит по известному позолотчикам и обычному для них способу. Приготовление ванны для позолочения составляет новую... часть процесса...

Когда предметы выходят из позолачивающей ванны, их еще раз моют; затем переходят к их окраске способом, употребительным при обычном позолачивании смесей (Курсив мой. – Авт.).

В этой же статье приведено описание метода золочения «посредством ртути», и на основании сравнения двух методов сделан вывод, что «предшествующие самому позолочению и последующие операции те же, что и при позолочении посредством ртути (Курсив мой. – Авт.)». Иными словами, именно из способа амальгамирования Элкингтон позаимствовал такую важную методичку, во многом определяющую успех всего процесса, как подготовка поверхности изделия перед покрытием.

На основании данных проверки, предпринятой Парижской Академией наук в 1840–1842 гг., мы определили, что толщина слоя золота, получавшегося путем химического осаждения, достигала, в среднем, 2 мкм, а способом амальгамирования – 20 мкм. Очевидно, что при таких результатах химический способ мог конкурировать с амальгамным только при условии нахождения пути увеличения толщины золотого покрытия.

И все же первоначально Элкингтон связал дальнейшие исследования с совершенствовани-

ем способов химического серебрения и золочения. Однако в дальнейшем встреча с исследователем-любителем Дж. Райтом* заставила его расширить направление работ. 25 марта 1840 г. братья Г. и Дж. Элкингтоны получили патент под названием «Способы посеребления и позолочения меди, латуни, железа и т. п.» [9], который впоследствии послужил основанием для присуждения Дж. Элкингтону премии Парижской Академии наук.

С целью выявления возможных точек пересечения традиций в исследованиях Элкингтонов приведем формулу патента так, как она была заявлена: «Первая часть... изобретения... покрытие меди, латуни и т. д. серебром, причем серебро плавится на поверхности подлежащего покрытию металла... Вторая часть... состоит в покрытии или плакировке определенных металлов серебром простым применением раствора серебра или такового в соединении с гальваническим током... Третья часть..., состоящая в покрытии или плакировке золотом как при помощи простого применения раствора золота, так и этого раствора в соединении с гальваническим током (Курсив мой. – Авт.)... Четвертая часть относится к подготовке железа... » [10].

Как следует из описания изобретения, Элкингтоны патентовали три различных процесса покрытия, причем два последних – серебрение и золочение, – заявки на которые содержатся в пп. 2 и 3 формулы, аналогичны по своей методике. Процесс серебрения по п. 1 состоит из следующих стадий:

- 1) очистка (обычным способом);
- 2) предварительное серебрение без применения гальванического тока (или по способу, запатентованному Элкингтоном 4 декабря 1837 г., или с помощью горячего раствора азотнокислого серебра);
- 3) прокаливание изделия (для удаления излишков азотной кислоты);
- 4) оплавление (в расплаве буры) с целью получения блестящего, твердого, хорошо сцепленного с медной основой покрытия;
- 5) обработка кипящим раствором серной кислоты (для удаления приставшей буры);
- 6) окончательное отбеливание покрытия (повторным прокаливанием и обработкой кипящей серной или соляной кислотой) или нанесение тонкого слоя серебра с помощью гальванического тока.

Важно подчеркнуть, что применение гальванического тока на последней стадии не имеет

самостоятельного значения. Вероятно, и сами исследователи не придавали электролизу слишком большого значения, так как *не включили эту операцию в окончательный вариант п.1 формулы* [10].

Аналогичным образом рассмотрим методики золочения и серебрения по пп. 2 и 3 формулы. При описании основной операции – нанесения покрытия – отмечено: «Если, как при обычном серебрении, *требуется только тонкий слой серебра*, то мы предпочитаем применять раствор в кипящем виде, и покрытие образуется...в несколько секунд (до одной минуты),.. *для этой степени посеребления гальванической батареи не требуется. Но если желательно более толстое серебряное покрытие...*, то мы предпочитаем тот же самый раствор применять в холодном виде, и получаем тогда более толстый слой серебра с помощью гальванического тока (Курсив мой. – Авт.)» [10].

Таким образом, анализ технологической схемы Элкингтона показывает, что применение гальванического тока в ней было необязательным и не имело самостоятельного значения. По-видимому, сделать решающий шаг в этом вопросе ему помешала слишком сильная связь с практической традицией нанесения металлических покрытий.

В то же время следует отметить, что в настоящее время понятие гальванотехники значительно расширилось по сравнению с рассматриваемым периодом и в него в качестве полноправных направлений вошли зародившиеся в XIX веке химические покрытия и контактное вытеснение металлов.

Анализ работ де Рюольса по гальваническому золочению показал, что *основная заслуга этого исследователя состоит в том, что он впервые осуществил чисто гальванический процесс*. Иными словами, он впервые предложил практическую методику получения металлических покрытий, в которой операция осаждения металла полностью основана на электрохимическом действии электрического тока.

Другая заслуга Рюольса – в том, что он также впервые показал широкие возможности электрохимического метода нанесения покрытий. Начав с золочения изделий из серебра, меди и ее сплавов, он перешел к обработке железа, стали и олова, которые предварительно покрывал тонким слоем меди. Наконец, он показал применимость электрохимического способа к получению серебряных,

* Дж. Райту приписывают приоритет открытия комплексных цианидных растворов, с введением которых в промышленную практику связывают коренной переворот как в гальванотехнике, так и в гидроэлектротехнологии.

платиновых, медных, кобальтовых, никелевых, цинковых, оловянных и свинцовых покрытий.

Характеризуя его вклад в разработку технологического процесса электроосаждения металлов, Комиссия отмечала: «Г-н Рюольс счастливым выбором составов, растворяющих металлы, превзошел... всех своих предшественников и соперников. По его методу можно гальванически осаждать почти все металлы одни на другие, ровно и прочно, и главное, удовлетворительно для всех потребностей ремесел и искусств» [7].

Таким образом, переход от лабораторных опытов по электроосаждению металлов (первая стадия) к технологическому процессу, или техническому методу (вторая стадия) произошел, как минимум, при пересечении двух традиций: исследований в области электричества и практических способов нанесения металлических покрытий.

Чем обусловлена оговорка «как минимум»? Дело в том, что описывая период зарождения гальванотехники, мы рассматривали исследования, связанные с изучением действия электрического тока и способов его генерирования как единое научное направление, поскольку вплоть до изобретения гальванопластики практически не было ученых, целенаправленно работавших исключительно в области электроосаждения металлов. Такой подход обусловлен тем, что и электротехника, и соответствующие разделы физики, и электрохимия еще не выделились в качестве отдельных наук и научных направлений.

Обычно исследователи изучали целый комплекс проблем: природу электрических явлений, механизм действия источников тока, разложение электрическим током различных веществ, занимались конструированием новых источников тока. То есть, с современной точки зрения, совмещали исследования по физике, химии, электрохимии, электротехнике. Интересно, что работы Б. С. Якоби историки науки относят, главным образом, к физике и электротехнике, исследования Д. Ф. Даниеля – к электрохимии и электричеству; работы Р. В. Бунзена, изобретателя широко используемого гальванического элемента – к химии.

Таким образом, говоря о работах по электричеству первой половины XIX в., повлиявших на зарождение гальванотехники, имеют в виду, в сущности, несколько направлений: теоретическую электрохимию, возникновение которой связывают с открытием Л. Гальвани и изобретением А. Вольта, а оформление как количественной науки – с работами М. Фарадея; исследования по электроосаждению металлов; работы, связанные с генерированием электрической энергии за счет химических процессов.

Поскольку, говоря о получении электрической энергии за счет химических процессов, мы касаемся уже области электротехники, отметим, что электротехника как наука и как промышленное производство выделилась в самостоятельную традицию в 1870–1880 гг. [4]. При этом, поскольку главным стимулом их развития стало энергетическое применение электричества *основным путем получения энергии стало преобразование в электрическую механической энергии*. Что же касается получения электрической энергии за счет химических процессов, то это направление, хотя и не потеряло своего значения, *является как бы боковой ветвью электротехники*. В связи с этим представляется правомерным отнести 1830–1870 гг. к предыстории электротехники.

Выше уже рассматривалось значение исследований в области генерирования электроэнергии для возникновения технологического процесса нанесения электрохимических покрытий. Наиболее отчетливо пересечение электрохимической и электротехнической задач просматривается при анализе изобретения гальванопластики. Так, Б. С. Якоби отмечал, что последнее было случайным следствием работы, проводившейся с целью усовершенствования для практических нужд медно-цинкового элемента Даниеля, с одной стороны, и что оно не могло быть сделано без наличия достаточно мощных и надежных источников тока, какими являлись «постоянные батареи», с другой. Пересечение традиций просматривается и в работах других ученых, внесших большой вклад в развитие гальванотехники. Например, Э. Вестон, занимавшийся химическим никелированием, и предложивший вводить в электролиты никелирования буфер – борную кислоту – одновременно является изобретателем стандартного химического элемента, носящего его имя.

Литература *References*

1. Якоби Б.С. Гальванопластика, или способ по данным образцам производить медные изделия из медных растворов помощью гальванизма // Б. С. Якоби. Работы по электрохимии. М.;Л.: Изд-во АН СССР, 1957, с. 58–95.
Iakoby, B.S. Electroforming or a way to produce copper items from copper solutions using current samples by the method of galvanism // B.S. Iakoby. Writings about electrochemistry. M.; L.: Izdatel'stvo AN SSSR, 1957, P. 58–95.
2. Биндер Ф. Руководство к гальванопластике. СПб., 1887.
Binder F. The manual to electroforming. SPb., 1887.

3. Буан Э. Гальванопластика, никелирование, золочение, серебрение и электрометаллургия. СПб. 1895.

Buan A. Electroforming, nickel plating, gold plating, silver plating and electrometallurgy. SPb. 1895.

4. Бернал Дж. Наука в истории общества. М.: Изд-во иностранной литературы, 1956.

Bernal, J.D. Science in history of society. M.: Izdatel'stvo inostrannoy literatury. 1956.

5. Розов М. А. Пути научных открытий // Вопросы философии, 1981, № 8, с. 138–147.

Rozov, M.A. Ways of scientific discoveries // Issues of philosophy. 1981, №8, P. 138–147.

6. Роудон Г. Предохранительное покрытие металлами. М.: Цветметиздат. Изд. 2, 1932.

Roudon, G. Protective covering by metals. M.: Tsvetmetizdat. Izd. 2. 1932.

7. Über die neuen Vergoldungsmethoden der HHrn. Elkington und V. Ruolz: ein der frans. Akademie der Wissenschaften von Hrn. Dumas erstatteter Bericht (aus dem Comptes rendus, Nov. 1841, Nr. 22) // Dingler Polit. J., 1842, Hft. 2, S. 125–145.

8. Über Hrn. Elkington's Vergoldung auf nassem Wege; ein der Socièté d'Encouragement von Hrn. Peligot erstatteter Bericht. (Aus dem Bulletin de

la Socièté d'Encouragement, Sept. 1841, S. 382) // Dingler Polit. J., 1841, Bd. 82, Hft. 2, S. 371–375.

9. Über Elkington's Vergoldung auf nassem Wege (Aus dem Echo du monde savant, 1841, № 666) // Dingler Polit. J., 1841, Bd. 82, Hft. 2, S. 122–124.

10. Verfahrensarten zum Versilbern und Vergolden des Kupfers, Messings, Eisens usw, worauf sich George Richards Elkington und Henry Elkington, in Birmingham, am 25 Mrz 1840 ein Patent ertheilen ließen (aus dem London Journal of Arts, September 1841, S. 83) // Dingler Polit. J., 1841, Bd. 82, Hft.2, S. 124–127.

Сведения об авторе

Екатерина Николаевна Будрейко - кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник; Институт истории естествознания и техники им. С. И Вавилова Российской академии наук, 125315, Москва, ул. Балтийская, д.14; budrejko@inbox.ru

Information about author

Ekaterina N. Budreyko - leading scientific researcher, Institute for the History of Science and Technology of the RAS, 125315, Moscow, Baltiyskaia, 14; e-mail: budrejko@inbox.ru

ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ГАЛЬВАНИКИ
НАСОСЫ ФИЛЬТРЫ НАГРЕВАТЕЛИ МЕШАЛКИ

ЭЛМА
торговый дом

ООО «ТД «Элма» Санкт-Петербург, пр. Просвещения 85
тел./факс: (812) 490-75-03; моб. тел.: (911) 921-48-02
www.td-elma.ru; info@td-elma.ru

УДК 621.357:669.2

Электроосаждение коррозионностойкого сплава кобальт-хром-вольфрам из водно-диметилформамидного электролита

Кузнецов В.В., Тележкина А.В., Демаков А.Г., Баталов Р.С.

Ключевые слова: электроосаждение, коррозионностойкий сплав, хром, вольфрам

Покрyтия Co-Cr-W были получены из водно-диметилформамидного раствора (1:1 по объему), содержащего соединения Cr(III), в гальваностатическом режиме при плотности тока 25-30 А/дм² и температуре 40±3°С. Полученные сплавы содержали 93 масс.% кобальта, 5% хрома и 1-2 % вольфрама. Покрyтия кобальт-хром-вольфрам обладали высокой коррозионной стойкостью в хлоридсодержащих средах, что вызвано обогащением их поверхности соединениями хрома и вольфрама, происходящим под воздействием коррозионной среды. Ускоренные коррозионные испытания, проведенные по международному стандарту ASS, показали, что первые очаги коррозии основы появились после 10 дней выдержки в среде кислотного солевого тумана.

Electrodeposition of Corrosion-Resistant Cobalt-Chrome-Tungsten Alloy from Dimethylformamide Bath

Kuznetsov V.V., Telezhkina A.V., Demakov A.G., Batalov R.S.

Key words: electrodeposition, corrosion resistant alloy, chromium, tungsten

Co-Cr-W coatings were deposited from water-dimethylformamide (DMF) solutions containing Cr(III) salts under galvanostatic conditions at $j = 25-30 \text{ A dm}^{-2}$ and $t 40^\circ\text{C}$. The alloys obtained by electrolysis contained (wt.%): Co - 93, Cr - 5, W - 1-2. The Co-Cr-W deposits exhibited high corrosion resistance under the anodic polarization in the solutions of both sulfuric acid and sodium chloride (Fig.1). The passive state of the alloy was observed within the region of electrode potentials 0.1-1.1 V vs. standard hydrogen electrode (SHE). The anodic currents of alloys under study did not exceed $10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ in 0.5 M H_2SO_4 and $10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ in 0.5 M NaCl. The corrosion current measured at the open-circuit potential was about $10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ in the solution of sodium chloride (Fig. 2). The corrosion current in 0.5 M H_2SO_4 cannot be found from the Evans diagram due to the proximity of the values of corrosion potential and the reversible potential of hydrogen electrode. However, the effect of corrosion inhibition caused by the incorporation of tungsten compounds into the alloy was clearly established. The surface of Co-Cr-W coating was enriched with respect to chromium and tungsten compounds on exposure to corrosive environment (Fig. 3). The porosity of Co-Cr-W coatings estimated from the values of stationary potentials of copper samples with deposited alloys became negligible when the thickness of coating was $\sim 2\mu\text{m}$ (Figs. 4, 5). The corrosion tests carried out in accordance with the international standard ASS (acid salt spray) revealed that the first corrosion damages appeared after 10 days of exposure (Fig. 6).

Введение

Сплавы, содержащие металл группы железа, хром и тугоплавкий металл (W, Mo), обладают высокой коррозионной стойкостью и износостойкостью, что вызывает интерес к ним в течение нескольких последних десятилетий. Специфическая область применения обсуждаемых материалов обусловлена их уникальными свойствами. Например, сплавы Ni-Cr-Mo и Ni-Cr-W применяются для изготовления оболочек капсул, используемых для захоронения отработанного ядерного топлива [1]. Показано, что введение молибдена и вольфрама в состав сплавов существенно увеличивает их стойкость к щелевой и питтинговой коррозии [2].

Для материалов, применяющихся в медицинских целях, например, при изготовлении хирургических и стоматологических инструментов, очень важна высокая коррозионная стойкость в биологических средах, однако использование сплавов, содержащих никель, в этих случаях совершенно недопустимо, что связано с высокой аллергенностью самого металла и токсичностью его соединений. По этой причине внимание исследователей привлекают аналогичные [1,2] системы, в которых никель заменен на кобальт [3,4]. В ряде случаев для противокоррозионной защиты и придания поверхности различных медицинских изделий желаемых физико-механических свойств целесообразно использование функциональных покрытий Co-Cr-Mo и Co-Cr-W [3,5]. Однако высокие температуры плавления молибдена (2623 °C) и вольфрама (3422 °C) вызывают необходимость применения весьма сложных способов их нанесения, таких как плазменные методы [6], магнитное распыление [7], лазерные [5,8] и порошковые технологии [9]. Электроосаждение может рассматриваться как относительно недорогой и удобный альтернативный способ получения функциональных покрытий Co-Cr-Mo и Co-Cr-W [9].

Электроосаждение сплава Co-Cr-Mo было проведено в [3], тогда как процесс электрохимического нанесения покрытий Co-Cr-W практически не разработан. В литературе отсутствуют достоверные сведения о коррозионно-электрохимическом поведении электролитических осадков Co-Cr-W. Ранее [10,11] нами была показана возможность электроосаждения сплава Cr-W из водно-диметилформамидных растворов. Полученные покрытия содержали всего ~ 0.6 ат. % вольфрама, однако уже этого небольшого количества оказалось достаточным для того, чтобы вызвать десятикратное снижение скорости коррозии в растворах 0.5 М хлорида натрия, 0.5 М серной и 1.0 М соляной кислот по сравнению с осадками хрома, полученными в аналогичных условиях [11].

Считают [11], что торможение коррозионного процесса вызвано образованием на поверхности металла тонкого (5-10 нм) слоя, обогащенного соединениями вольфрама, что было доказано методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Для еще большего по сравнению с [11] снижения скорости коррозии желательным было бы получить материалы, содержащие большее количество вольфрама. Этого можно достичь, проводя процесс совместного восстановления соединений W(VI) с кобальтом, используя процессы «индуцированного» соосаждения, позволяющие получить катодные осадки со значительным содержанием тугоплавкого металла [12].

Покрытия Cr-W, полученные нами, содержали значительное количество углерода и были рентгеноаморфными [11]. Известно [13-15], что рентгеноаморфные покрытия («металлические стекла») обладают большей коррозионной стойкостью по сравнению с кристаллическими. Кроме того, при аморфизации существенно понижается склонность к локальным видам коррозии. Подобный подход широко используется в практике противокоррозионной защиты [16]. В литературе описано применение и других аморфизаторов, например, фосфора [17,18], причем для получения покрытий Co-Cr-Mo-P возможно применение процессов бестоковой (химической) металлизации [18].

Целью настоящей работы была попытка получения коррозионностойких покрытий Co-Cr-W методами гальванотехники, изучение их коррозионно-электрохимических свойств и определение перспектив их применения для защиты от коррозии.

Методики экспериментов

Покрытие Co-Cr-W осаждали из водно-диметилформамидных растворов на поверхность медных и стальных (из низкоуглеродистых сталей) образцов с геометрической площадью поверхности $S = 2 \text{ см}^2$. Учитывая пористость получающихся покрытий (см. ниже), нанесение сплава на сталь проводили на предварительно сформированный медный подслой толщиной ~10 мкм, который получали из пиррофосфатного электролита меднения. Известно, что слои меди толщиной более 5 мкм, полученные из пиррофосфатных электролитов, являются беспористыми. В нашем случае это было доказано при изготовлении шлифов с нанесенными покрытиями.

Состав водно-диметилформамидного электролита, применявшегося для электроосаждения сплава, был следующим (моль/л): $\text{CrCl}_3 - 1.0$, $\text{Na}_2\text{WO}_4 - 0.05$. Необходимость применения водно-

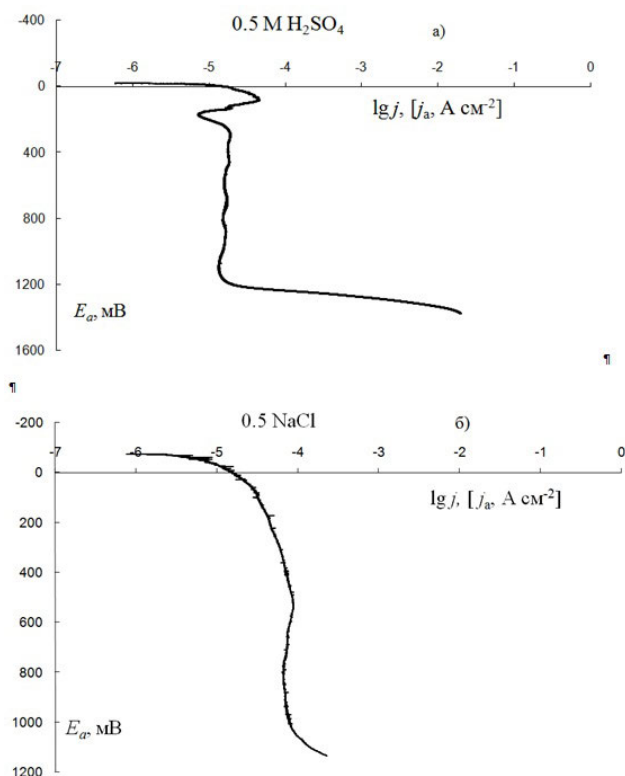


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые Co-Cr-W покрытия, нанесенного на стеклоглерод, в 0.5 М H₂SO₄ (а) и 0.5 М NaCl (б). Скорость развертки потенциала 0.167 мВ/с
Fig.1. Anodic polarization curves of Co-Cr-W coatings taken in 0.5 М H₂SO₄ (а) and 0.5 М NaCl (б) solutions. Potential sweep 0,167 mV/s

органических сред была вызвана тем, что из водных растворов, содержащих соединения Cr(III) и W(VI) не удалось получить покрытия, содержащие сколь-нибудь значимое количество вольфрама. В то же время водно-диметилформамидные электролиты достаточно перспективны для электроосаждения сплавов хрома, содержащих небольшое количество тугоплавких металлов (Mo, W) [11].

Концентрацию хлорида кобальта варьировали в интервале 0.01 - 0.05 моль/л. Объемное отношение диметилформамид: вода составляло 1:1, рН 1.6, температура 40±3°C. Детали приготовления электролита подробно описаны в [10]. Плотность тока электроосаждения покрытия составляла 25 -30 А/дм². При проведении предварительных экспериментов выяснилось, что используемый раствор обладает крайне низкой рассеивающей способностью. По этой причине возникла необходимость применения защитных экранов, улучшающих первичное распределение тока.

Морфологию полученных покрытий исследовали при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Изображения поверхности

во вторичных электронах были получены на электронном микроскопе JSM-6490LV фирмы JEOL при ускоряющем напряжении 30 кВ. Химический состав покрытий определяли при помощи микрорентгеновского анализатора Link (Oxford). Измерения были проведены не менее, чем в десяти точках поверхности; полученные данные усреднялись.

Изучение состава поверхностного слоя образцов проводили с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре HB100 (Vacuum Generators, GB) с использованием AlK_α-излучения (энергия излучения 1486.6 эВ, мощность 200 Вт). Погрешность определения положения максимума пика составляла не более 0.3 эВ. Фазовый состав полученных покрытий определяли при помощи дифрактометра X'Pert PANalytical, используя CuKα излучение.

Электрохимические измерения были проведены в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, при обработке результатов эксперимента электродные потенциалы были пересчитаны относительно стандартного водородного электрода (с.в.э.). Поляризацию рабочего электрода проводили с помощью цифрового потенциостата IPC Pro MF.

На первом этапе исследований необходимо было определить коррозионную стойкость Co-Cr-W-покрытий, полученных электролизом. Скорость коррозии была найдена из поляризационных диаграмм Эванса. Учитывая, что покрытия Co-Cr-W являются пористыми, на величину тока может влиять протекание электрохимических реакций на свободных от покрытия участках основы электрода, например, на дне сквозных пор и трещин. Чтобы минимизировать влияние материала основы, покрытия были нанесены на поверхность предварительно подготовленного стеклоглерода. При этом считали, что токи, соответствующие стеклоглеродной основе, в исследованной области потенциалов пренебрежимо малы.

На защитную способность покрытий оказывает влияние не только их коррозионная стойкость, но и их пористость. В данной работе пористость катодных осадков Co-Cr-W, нанесенных на стальную основу с медным подслоем (см. выше), была оценена по значению бестокового потенциала образца с нанесенным сплавом в среде 0.1 М хлороводородной кислоты. Среднюю толщину покрытий оценивали по результатам гравиметрических измерений.

Ускоренные коррозионные испытания образцов с нанесенными покрытиями проводили в камере солевого тумана по международному

стандарту ASS (распыление раствора, содержащего 50 г/л NaCl и уксусную кислоту, pH 3.1).

Результаты и обсуждение

При введении хлорида кобальта в раствор электролита в относительно небольшой концентрации (0.01 моль/л) количество кобальта в образующемся на катоде сплаве достигало 93.5 ± 0.7 масс.%. Образующиеся покрытия светло-серого цвета имели удовлетворительный внешний вид и характеризовались хорошей адгезией к меди. Преимущественное, по сравнению с другими металлами (Cr, W) осаждение кобальта в сплав, очевидно, вызвано значительно менее отрицательным значением его электродного потенциала. В то же время образующиеся на катоде сплавы содержали 5.5 ± 0.5 масс.% хрома и 1.0 ± 0.2 масс.% вольфрама. Содержание вольфрама в полученных покрытиях было даже несколько больше по сравнению со сплавами Cr-C-W [11]. Возможно, что это связано с "индуцированным" осаждением вольфрама с металлом группы железа (Co). Известно [12], что электрохимически осажденные сплавы вольфрама с металлами группы железа (Fe, Co, Ni) могут содержать большое количество тугоплавкого металла. Выход по току сплава был относительно мал и составлял ~ 10%. Это вызвано тем, что образующиеся сплавы являются хорошими катализаторами реакции выделения водорода.

Дальнейшее увеличение концентрации соединений кобальта в растворе, используемом для электроосаждения, было признано нецелесообразным. Катодные осадки, получаемые при $c(\text{Co}) > 0.01$ моль/л, фактически представляли собой кобальт с небольшими включениями других металлов, качество покрытий становилось неудовлетворительным и они легко осыпались с поверхности катода. По этой причине для дальнейших экспериментов была выбрана концентрация хлорида кобальта 0.01 моль/л.

Полученные покрытия были рентгеноаморфными: на дифрактограммах медных образцов с нанесенным покрытием однозначно фиксировались лишь рефлексы меди.

Хром и вольфрам, соосаждающиеся в сплав с кобальтом, существенно влияют на его коррозионно-электрохимическое поведение, вызывая торможение анодных реакций. В среде 0.5 М серной кислоты покрытия Co-Cr-W характеризовались протяженной областью потенциалов пассивного состояния (рис. 1а) от 0.3 до 1.2 В. Активного растворения сплава при потенциалах 0.0 ... 0.3 В фактически не происходило. Это позволяет надеяться на хорошие коррозионные характеристики полученного сплава не только в области анодных потенциалов, но и при потенциалах, близких к

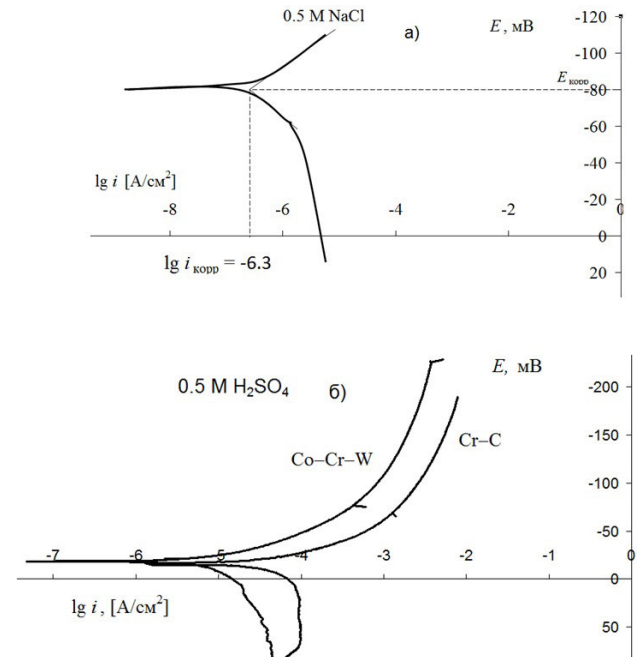


Рис. 2. Поляризационные диаграммы Эванса Co-Cr-W покрытия, нанесенного на стеклоглерод, в 0.5 М NaCl (а) и 0.5 М H₂SO₄ (б). Для сравнения на рис. 2б приведены кривые для покрытия Cr-C

Fig.2. Evans polarization diagrams for the coating deposited on carbon in 0.5 М NaCl (а) and 0.5 М H₂SO₄ (б). Curves taken on Cr-C are given for a comparison

стационарному. Для практики противокоррозионной защиты представляет интерес то, что в коррозионных средах, содержащих хлорид-ионы, пассивное состояние сплавов Co-Cr-W практически не нарушалось. На рис. 1б видно, что в растворе хлорида натрия (0.5 моль/л) не наблюдалось токов активного растворения материала покрытия вплоть до потенциала 1.0 В.

В 0.5 М растворе хлорида натрия скорость коррозии сплава Co-Cr-W составила $\sim 10^{-6}$ А/см² (рис. 2а), что сопоставимо с результатами в аналогичных системах [11]. Полученное значение плотности тока коррозии следует признать ориентировочным, поскольку область потенциалов активного растворения покрытия и, соответственно, тафелевский участок на анодной поляризационной кривой, имеет относительно малую протяженность. В растворе серной кислоты скорость коррозии по диаграммам Эванса вообще нельзя определить с приемлемой точностью (рис. 2б). Это связано с отсутствием на поляризационных кривых прямолинейных участков. Близость потенциала коррозии к равновесному потенциалу водородной реакции приводит к тому, что ток ионизации водорода вносит существенный вклад в измеряемую суммарную плотность тока. В связи с

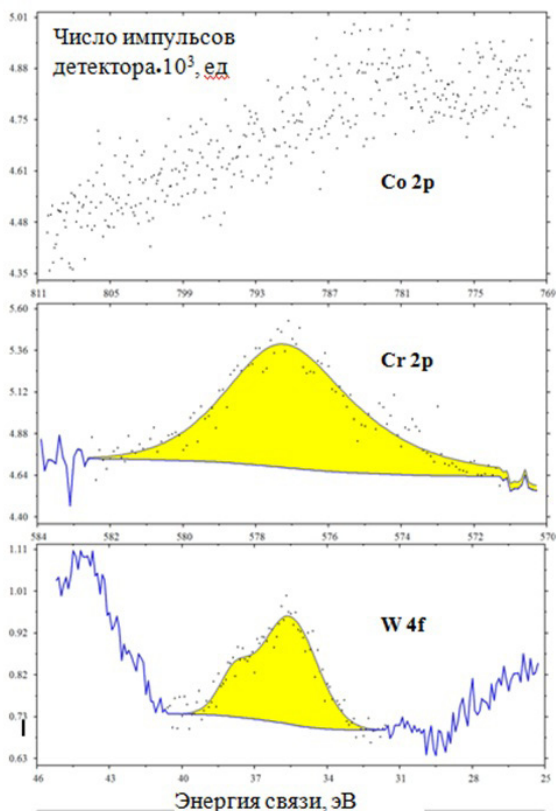


Рис. 3. Спектры РФЭС высокого разрешения поверхности Co-Cr-W покрытия после 4 дней выдержки в 1.0 М HCl
Fig.3. High-resolution XPS spectra of Co-Cr-W surface taken after 4 days of soaking in 1,0 М HCl

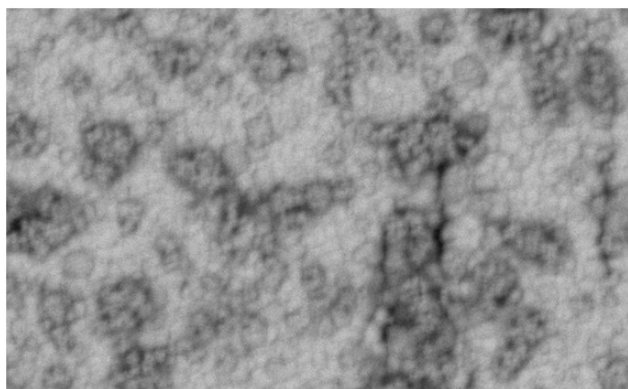


Рис. 4. Морфология Co-Cr-W покрытия, нанесенного на медный подслой (пояснения в тексте)
Fig.4. Morphology of Co-Cr-W deposited on an underlayer (see the text)

этим тафельская область на экспериментальных поляризационных кривых не наблюдается.

Несмотря на невозможность точного измерения скорости коррозии сплавов Co-Cr-W в растворе серной кислоты (0.5 моль/л) по данным поляризационных измерений, можно уверенно утверждать, что она существенно ниже по сравнению с Cr-C-покрытиями, осажденными из водно-диметилформамидного раствора в аналогичных

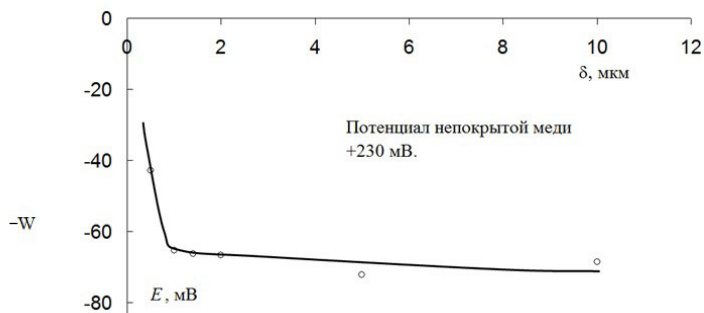


Рис. 5. Зависимость бестокового потенциала медного образца с нанесенным Co-Cr-W покрытием от средней толщины покрытия в 0.1 М HCl
Fig.5. Effect of average Co-Cr-W coating thickness on steady-state potential in 0,1 М HCl

условиях (рис. 2б). По-видимому, даже небольшое включение соединений вольфрама в состав материала приводит к существенному торможению коррозионного процесса. Это предположение согласуется с ранее полученными данными для системы Cr-C-W.

По результатам гравиметрических измерений и данным, полученным при анализе коррозионной среды после длительной (5 дней) выдержки в ней образцов стеклоуглерода с нанесенными Co-Cr-W-покрытиями, скорость коррозии в 0.5 М серной кислоте составляет $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ А/см².

Для определения причин увеличения коррозионной стойкости при введении вольфрама в состав гальванических покрытий, нами был проведен анализ изменений, происходящих в поверхностных слоях сплавов Co-Cr-W при протекании коррозионного процесса. С этой целью после выдержки в растворах серной (0.5 моль/л) и соляной (1.0 моль/л) кислот в течение 5 дней их поверхность была исследована методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Покрытия были нанесены на поверхность стальных образцов с нанесенным медным подслоем.

Результаты, полученные методом РФЭС, показали (рис. 3), что в процессе выдержки в этих коррозионных средах в поверхностных слоях покрытий происходит концентрирование соединений хрома и вольфрама, что, по-видимому, приводит к уменьшению скорости коррозии.

Для обеспечения хорошей защитной способности полученных покрытий важна не только их коррозионная стойкость, но и отсутствие сплошных трещин или пор. В самом деле, наличие сквозных пор при нанесении покрытия непосредственно на сталь приведет к ускоренной коррозии стальной основы. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 4) наличие таких пор в осадке вполне вероятно. В первом приближении величина пористости может быть оценена

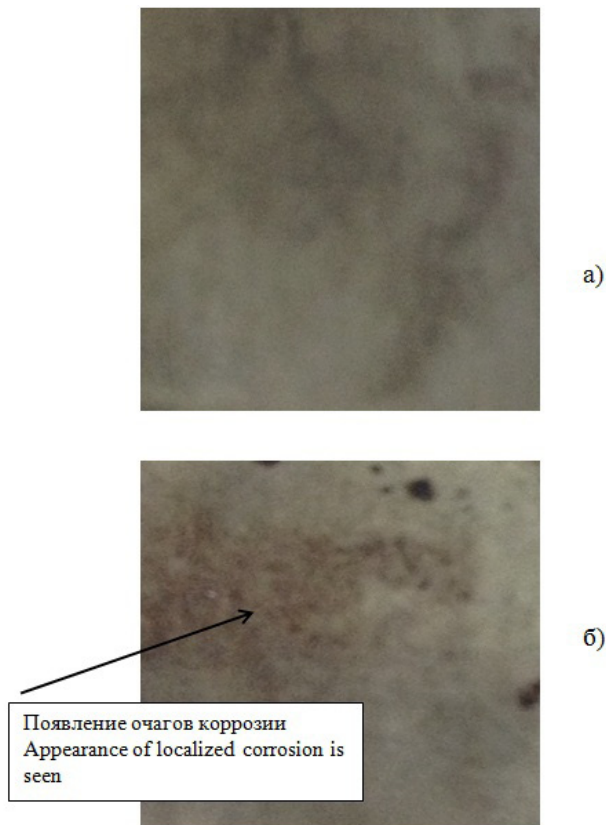


Рис. 6. Внешний вид образца с нанесенным Co-Cr-W покрытием до (а) и после (б) коррозионных испытаний в камере кислотного солевого тумана в течение 10 дней
Fig. 6. Appearance of Co-Cr-W coating prior to (а) and after (б) corrosion tests in acid-salt spray chamber (10 days)

при измерении бестокового потенциала образцов с нанесенными покрытиями различной толщины. Анализ зависимости стационарного потенциала от толщины защитного покрытия Co-Cr-W (рис.5) позволил сделать вывод, что влияние основы становится пренебрежимо малым при толщине покрытия 2 мкм. В этих условиях потенциал образца с нанесенным покрытием приближается к величинам, характерных для сплава Co-Cr-W, отделенного от основы. Это позволяет предположить, что пористость покрытий толщиной более 5 мкм является пренебрежимо малой.

Ускоренные коррозионные испытания, проведенные в камере кислотного солевого тумана, показали, что первые очаги коррозии основы появились лишь на десятый день выдержки образца с нанесенным покрытием в коррозионной среде (рис. 6), что можно считать удовлетворительным результатом.

Заключение

Установлена принципиальная возможность осаждения защитных покрытий Co-Cr-W при

электролизе водно-диметилформамидных растворов. Скорость коррозии сплавов Co-Cr-W, полученных электролизом, в 0.5 М NaCl составляла $\sim 10^{-6}$ А см⁻².

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 14-03-00813а).

Литература References

1. E.C. Hornus, M.A. Rodrigues, R.M. Carranza, C.M. Giordano, R.B. Rebak // Proc. Mat. Sci 2015. V.8. P.11-20.
2. N.S. Zadorozne, C.M. Giordano, M.A. Rodrigues, R.M. Carranza, R.B. Rebak // Electrochim. Acta. 2012. V.76. P.94-101.
3. J.A. Tesk, C.E. Johnson, D. Skrtic, M. Tung, S. Hsu in Cobalt-base Alloys for Medical Applications. ASTM Publication. 1999. Ed. J.A. Disegi et al. P.32-46.
4. S. Hiromoto, E. Onodera, A. Chiba, K. Asami, T. Hanawa // Biomaterials. 2005. V.26. P.4912-4923.
5. H. Peng, R. Li, T. Yuan, H. Wu, H. Yan // J Materials Research. 2015. V.30. P.717-726.
6. S. Sacré, L.K. Thomas // Surf. Coat. Technol. 1994. V.67. P.9-15.
7. E. Juzeliūnas, K. Leinartas, M. Samulevičienė, A. Sudavičius, P. Miečinskas, R. Juškėnas, V. LISAUSKAS // J Solid State Electrochem. 2002. V.6. P.302-310.
8. B.V. Krishna, V. Xue, S. Bose, A. Bandyopadhyay // Acta Biomater. 2008. V.4. P.697-706.
9. Z. Doni, A.C. Alves, F. Toptan, A.M. Pinto, L.A. Rocha, M. Buciumeanu, L. Palaghian, F.S. Silva // Tribology. Mat. Surf. - Interfaces 2014. V.8. P.201-208.
10. Кузнецов В.В., Павлов Л.Н., Винокуров Е.Г., Филатова Е.А., Кудрявцев В.Н. // Электрохимия. 2015. Т.51. С.174-179. V.V. Kuznetsov, L.N. Pavlov, E.G. Vinokurov, E.A. Filatova, V.N. Kudryavtsev // Rus. J Electrochem. 2015. V.51. P.174-179.
11. V.V. Kuznetsov, L.N. Pavlov, E.G. Vinokurov, E.A. Filatova, V.N. Kudryavtsev // J Solid State Electrochem 2015 V.20. P.589-595.
12. D.Landolt D. // Plating and Surface Finishing. 2001. V.88. P. 70-79.
13. C.A.C. Souza, D.V. Ribeiro, C.S. Kiminami // J Non-Crystalline Solids. 2016. V.442. P.56-66.
14. L. Liu, Y. Li, F. Wang // J. Mater. Sci. Technol. 2010. V.26. P.1-14.
15. M. Naka, M. Miyake, M. Maeda, I. Okamoto, Y. Arata // Scripta Metallurgica. 1983. V.17. P.1293-1297.

16. Amorphous Metallic Alloys. Ed. F.E. Luborsky. London. Butterworth&Co. 1983. 535 p.
17. X. Li, H. Duan, Ch. Yan, Ch. Luo // Surf. Coat. Technol. 2016 V.302 P.208–214.
18. L. Zhang, Y. Lin, B. Peng, Y. Zhang, X. Wang, Q. Yang, J. Yu // Appl. Surf. Sci. 2008. V.255. P.1686–1691.

Сведения об авторах

Кузнецов Виталий Владимирович – профессор, доктор химических наук, кафедра ОНХ; РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Мусская площадь, д. 9; телефон – 89150678349; e-mail: vitkuzn1@mail.ru/

Тележкина Алина Валерьевна – аспирантка, кафедра ТНВиЭП, телефон 89254172342; e-mail: cianic-acid@yandex.ru.

Демаков Александр Геннадьевич – кандидат технических наук, заведующий отделом ФГУП ВНИИА им. Н.Л. Духова, 127055, Москва, Суцевская ул., д.22; телефон – 89778016039; e-mail: ad83puc@gmail.com.

Баталов Роман Сергеевич – инженер, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Ми-

усская площадь, д. 9; телефон – 89039721567; e-mail: rsbatalov@yandex.ru.

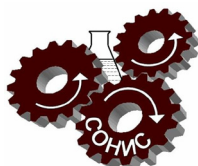
Information about authors

Kuznetsov Vitaly V. - Dr. Sc., Ph.D., Professor, General and Inorganic Chemistry Department, D.I. Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow. E-mail: vitkuzn1@mail.ru.

Telezhkina Alina V. – Ph.D. Student, Department of Inorganic Technology and Electrochemical Engineering, E-mail: cianic.acid@yandex.ru.

Demakov Alexandr G. - Ph.D., Head of Department, N.L. Dukhov Institute of Automation. E-mail: ad83puc@gmail.com.

Batalov Roman S. - Engineer, D.I. Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow. E-mail: rsbatalov@yandex.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

*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

УДК 669.248.7

Никелирование стали методом электронатирания

Семеньчев В.В.

Ключевые слова: Гальваническое никелирование, избирательное осаждение покрытий, прочность сцепления, пескоструйная обработка, склерометрия, микроскопические исследования.

На образцы из стали 30ХГСА методом электронатирания с помощью специальной установки осаждали никелевые покрытия толщиной 11-14 мкм, используя сульфаминово-кислый электролит и электролит Уоттса. Перед осаждением покрытия образцы проходили пескоструйную обработку крупным или пылеобразным песком. Влияние состава электролита на прочность сцепления никелевого покрытия со стальной подложкой оценивали с помощью лабораторного склерометра путем царапания покрытия и анализа характера образовавшейся бороздки. Установлено, что никелевое покрытие, полученное натиранием в электролите Уоттса, имеет высокую адгезию к подложке в отличие от покрытия, полученного с применением сульфаминовокислого электролита никелирования. Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17.2.: Шликерные, газодинамические и комбинированные покрытия для деталей из углеродистых сталей, в том числе высокопрочных («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

Nickel-Brush Plating of Steel

Semenychev V.V.

Keywords: nickel brush plating, adhesion, sandblasting, sclerometry.

Samples of 30KhGSA steel were sandblasted using sand coarse particles 0,2-2 mm and 0,1-0,2 mm (dusty sand). Watts plating bath and sulfamate bath were used (Table 1) and Ni coatings 11-14 microns were deposited. Their hardness ranged from 4,1 to 4,4 GPa (Table 1). Adhesion to the substrate was tested by scratching plated specimens and it was good when Watts type bath was used (Table 2). Sulfamate bath in a combination with dusty sand used for sand-blasting gave poor adhesion. Microsections of plated specimens (Figs.1-3) have shown rough substrate surface after using coarse sand and smooth one when dusty sand was used. Ni coating deposited from sulfamate bath has poor adhesion if dusty sand was used. Ni separated from steel easily as a foil (Fig.4).

Введение

Разработка новых способов осаждения гальванических покрытий обусловлена необходимостью получения функциональных покрытий с новым уровнем свойств и является важной материаловедческой задачей. При этом разрабатываемые технологические процессы должны оказывать минимальное воздействие на окружающую среду и быть так называемыми "зелеными" технологиями, ибо производство новых материалов должно щадить природу. Новые технологии должны основываться на замкнутых процессах, когда отходы или минимальны и безопасны, или вовсе отсутствуют.

В последние годы значительный интерес практиков проявляется к технологиям осаждения гальванических покрытий методом электронатирания, которые могут быть использованы как для ремонта поврежденных покрытий [1], так и для осаждения покрытий на крупногабаритные детали, превосходящие размеры гальванической ванны [2].

За любыми технологическими изменениями процесса осаждения того или другого покрытия всегда следует серия испытаний образцов с полученным покрытием для оценки влияния измененной технологии его получения на характеристики системы «материал-покрытие». Помимо стандартных методов оценки свойств покрытий в последнее десятилетие появились и другие методы, оценивающие те или иные характеристики изучаемого покрытия.

Склерометрические методы оценки покрытий предложены в работе [3], где исследовано влияние нагрузки, приложенной к индентору на характер и геометрию образовавшийся на покрытии бороздки.

Применение различных металлоорганических соединений позволило получать защитные и функциональные покрытия на сложно профильных деталях из различных материалов [4-5], но так как этот способ не является массовым, он не нашел широкого применения в производстве покрытий.

Методики экспериментов

Покрытия осаждали на образцы из конструкционной стали 30ХГСА, представляющие

собой пластины с размерами 50x30x4 мм. Осаждение никелевого покрытия осуществляли методом электронатирания, заключающемся в том, что гальваническая ванна как конструкция отсутствует, а электролит по силиконовым трубкам подается с помощью насоса к покрываемой поверхности через анод, заключенный в полипропиленовый чехол [32]. Длительность процесса натирания составляла 10 минут. Для осаждения никелевого покрытия использовали два вида электролита:

-стандартный электролит никелирования (Уоттса) в г/л: никель серноокислый 80-320, натрий хлористый 7-20, кислота борная 25-40; рН электролита 4,2-5,8;

-сульфаминовокислый электролит никелирования, в г/л: никель сульфаминовокислый 300-400, никель двуххлористый 6-водный 12-15, кислота борная 25-40, сахарин 0,5-1,5; рН электролита 3,0-4,2.

Толщину осажденного никелевого покрытия контролировали с помощью микрометра, точность измерения которого составляла 1 мкм, покрытие осаждали на одну сторону образца. В качестве основной подготовки поверхности стального образца под осаждение покрытия была выбрана пескоструйная обработка, причем для нанесения никелевого покрытия в электролите Уоттса были опробованы и крупная фракция песка (0,8-2 мм) и пылевидная (0,1-0,2 мм), а для покрытий, полученных в сульфаминовокислом электролите, использовали пылевидную фракцию.

Металлографические исследования проводили на поперечных шлифах, при этом особое внимание уделяли обнаружению дефектов покрытия, в частности наличию отслоений, сколов и дефектов адгезионного характера. Микроскопический анализ образцов проводили с помощью металлографического микроскопа «Олимпус», при оценке толщины покрытия на снимке проставлялся масштаб и значение толщины покрытия. Микротвердость покрытия определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3М, величину микротвердости покрытия оценивали на поверхности образца при нагрузке на индентор, равной 100 г.

**Таблица 1. Толщина и микротвердость никелевых покрытий
Table 1. Coating thickness and microhardness**

Электролит Bath	Толщина, мкм Thickness, μm	Микротвердость, ГПа Microhardness, GPa
Уоттса Watt's bath	11	4,1
Сульфаминовокислый Sulfamate bath	14	4,4

Таблица 2. Параметры бороздок на покрытиях
Table 2. Grooves Parameters

Электролит Bath	Размер пес- чинок, мм Sand particles size, mm	Нагрузка Load 30 Н		Нагрузка Load 50 Н	
		Ширина, мкм Width, μm	Глубина, мкм Depth, μm	Ширина, мкм Width, μm	Глубина, мкм Depth, μm
Уоттса Watt's	0,8-2	114	4,4	138	6,6
Уоттса Watt's	0,1-0,2	115	4,4	146	6,4
Сульфаминовокислый Sulfamate	0,1-0,2	112	4,2	142	6,4

В работе был использован изготовленный в подразделении склерометр, индентор которого представляет стандартный алмазный конус, угол, при вершине которого составляет 120 градусов, а радиус скругления вершины равен 0,2 мм. Грузовая платформа склерометра позволяет разместить на ней груз массой от 1 до 10 кг. В нашем случае нагрузка на индентор составляла 30 и 50 Н, а скорость его перемещения составляла 1 мм/с. Глубину, образованной индентором царапины, определяли по разнице показаний нониуса при наведении резкости на поверхность покрытия и на дно бороздки. Ширина бороздок приведена на фотоснимках, как результат инструментального измерения, реализующего возможности микроскопа.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В таблице 1 приведены сведения о толщинах и значениях микротвердости никелевых покрытий, полученных методом электронатириания в различных электролитах.

Результаты, представленные в таблице 1, свидетельствуют о том, что скорость осаждения никелевого покрытия в сульфаминовокислем элек-

тролите несколько выше, чем в электролите Уоттса, так как время осаждения составляло 10 минут для обоих электролитов. Это вполне сопоставимо и для никелевых покрытий, полученных по стандартным технологиям при погружении образцов в ванны с названными электролитами (ГОСТ 9.305-84).

В таблице 2 представлены результаты измерений геометрических характеристик бороздок, полученных на осажденных покрытиях при различных уровнях нагружения индентора.

Анализируя данные экспериментов, сведенные в таблицу 2, нетрудно заметить, что геометрические характеристики бороздок на покрытиях, полученных в разных электролитах, мало отличаются друг от друга, различие отмечено лишь в геометрии бороздок, образованных при разных усилиях на индентор. Сопоставимость результатов по ширине и глубине бороздок объясняется сопоставимостью величин микротвердости никелевых покрытий (см. табл. 1), сформированных в разных электролитах.

На рисунке 1 показаны фотоснимки бороздок при нагрузке на индентор 30 Н на никелевых покрытиях, осажденных в электролите Уоттса на

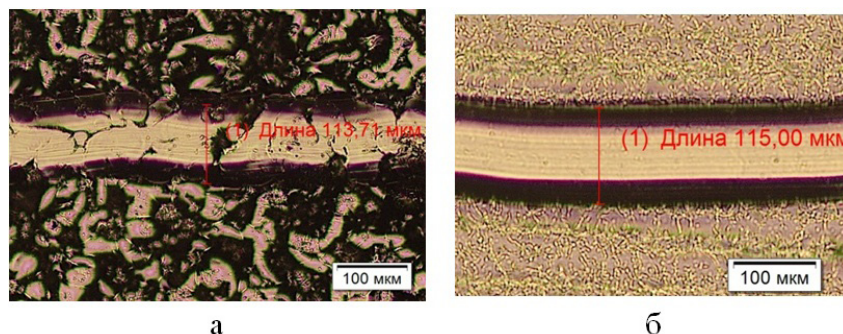


Рис. 1. Участки никелевого покрытия (электролит Уоттса) с бороздками, обработка стали крупным песком (а) и пылевидным песком (б)

Fig.1. Areas of the surface of nickel coating with scratches: а. – pretreated with coarse sand particles; б. – pretreated with dusty sand particles

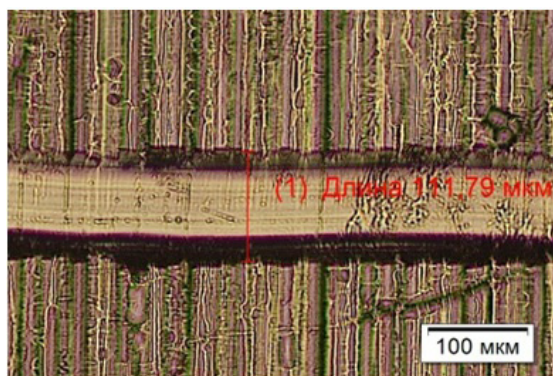


Рис. 2. Никелевое покрытие (сульфаминовокислый электролит) с бороздкой, обработка стали пылевидным песком

Fig.2. Nickel coating (sulfamate bath) with the scratch treated with dusty sans

пескоструенную крупным (а) и пылевидным (б) песком сталь.

Покрытие, осажденное на образец, обработанный крупным песком, имеет сильно развитую поверхность, вследствие чего бороздка имеет неровные, а порой и рваные берега. Морфология поверхности обработанной крупным песком такова, что фрагменты образовавшихся узоров поверхности соизмеримы с шириной бороздки. Поверхность никелевого покрытия, осажденного на сталь, обработанную пылевидным песком гладкая, а края бороздки ровные. Из приведенных изображений бороздок видно, ширина бороздкина обоих образцах одинакова, отслоений и сколов никелевого покрытия не отмечено. Несколько другая картина наблюдается на образце с покрытием, осажденным в сульфаминовокислом электролите (Рис. 2), где на границе берега бороздки и плоскости покрытия отмечены сколы покрытия в сочетании с его растрескиванием.

Обнаружение по берегу бороздки на никелевом покрытии, осажденном в сульфаминовокислом электролите, дефектов в виде отдельных сколов и трещин привело к необходимости проведения металлографического анализа попереч-

ных шлифов. На рисунке 3 показаны фотографии микрошлифов образцов с никелевым покрытием, осажденным в электролите Уоттса (а и б) и в сульфаминовокислом электролите (в) на стальную подложку, обработанную крупным (а) и пылевидным (б и в) песком.

Металлографические исследования позволили установить, что никелевое покрытие, полученное методом электронатирания в электролите Уоттса, независимо от используемой фракции песка (0,1-0,2 мм или 0,8-2 мм) имеет высокую прочность сцепления со сталью 30ХГСА, отслоений, сколов и растрескивания не отмечено. При этом никелевое покрытие идеально копирует рельеф поверхности подложки; на рис. 3а видно, что перепады высот и впадин от проведенной пескоструйной обработки составляют до 30 мкм.

Металлографический анализ образцов с никелевым покрытием, осажденном в сульфаминовокислом электролите подтвердил результаты микроскопических исследований зон бороздки, где были отмечены отслаивания покрытия. На рис. 3в показан фрагмент отслоившегося от стальной подложки никелевого покрытия, что свидетельствует о низкой прочности сцепления покрытия с подложкой, поэтому осаждение никелевого покрытия в сульфаминовокислом электролите методом электронатирания не оправдано.

Исключение пескоструйной обработки перед осаждением никелевого покрытия методом электронатирания в сульфаминовокислом электролите привело к полному отсутствию адгезии. На рисунке 4 показан образец с легко отделяемым никелевым покрытием.

Таким образом, проведенные исследования показали, что метод нанесения царапин является весьма чувствительным методом для оценки прочности сцепления никелевого покрытия и конструкционной стали 30ХГСА. Увеличение нагрузки на индентор с 30 до 50 Н (в 1,6 раза) отражается на геометрии бороздки, глубина которой увеличивается в 1,5 раза, а ширина – в 1,2 раза. Осаждение

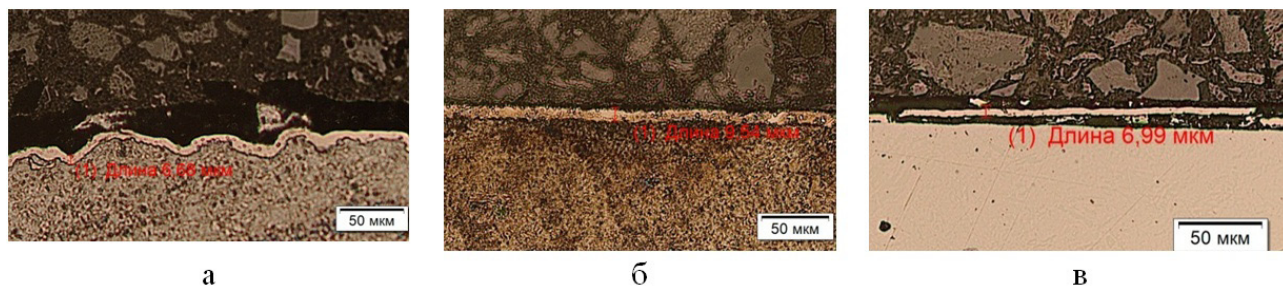


Рис. 3. Микрошлифы образцов с никелевыми покрытиями: а. – крупный песок, электролит Уоттса; б. – пылевидный песок, электролит Уоттса; в. – пылевидный песок, электролит сульфаминовокислый.

Fig.3. Microsections of nickel-plated specimens: а. – course sand, electrolyte Watt's bath; б. – dusty sand, electrolyte Watt's bath; в. – dusty sans, sulfamate bath

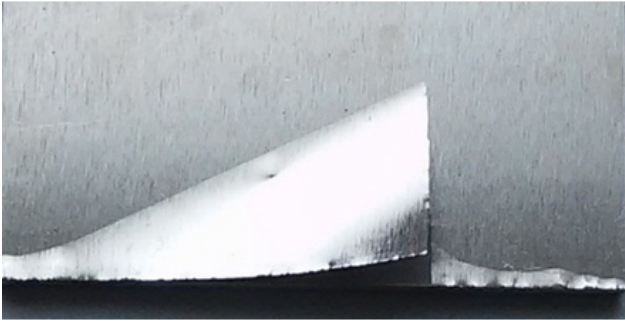


Рис. 4. Никелевое покрытие на образце из стали 30ХГСА без пескоструйной обработки

Fig.4. Nickel coating deposited on 30 ХГСА steel without sandblasting

никелевого покрытия на стальную подложку методом электронатирания показало, что электролит Уоттса вполне применим для этой цели, в отличие от сульфаминовокислого электролита, использование которого приводит к формированию покрытия с неприемлемыми адгезионными свойствами. Использование крупной фракции песка для обработки стальной поверхности сильно сказывается на шероховатости поверхности никелевого покрытия, которая может достигать 30 мкм.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что из двух опробованных электролитов никелирования для осаждения покрытий методом электронатирания может быть рекомендован только электролит Уоттса, применение сульфаминовокислого электролита не рекомендуется из-за низкой адгезии покрытия к стальной подложке. Склерометрические методы оценки прочности сцепления покрытия с материалом подложки являются весьма чувствительными и позволяют дать дополнительную измеряемую информацию о покрытии.

Литература

References

- 1 Ильин В.А., Тюриков Е.В., Семенычев В.В., Смирнова Т.В. Ремонт повреждений цинкового и хромового покрытия методом локального осаждения электронатиранием. //Волжский технологический вестник. 2004-2005. № 6. С. 7-10.
Il'in V.A., Turikov E.N., Semenychev V.V., Smirnova T.B. Repairing of damaged Zn and Cr coatings by local brush-plating. Volzhskiy Technologicheskii Vestnik. 2004-2005, №6. P. 7-10.
- 2 Налетов Б.П., Сысоев Е.К., Тюриков Е.В. Локальные методы нанесения гальванических покрытий. //Известия Самарского научного центра РАН. Специальный выпуск. 2008. Т. 1. С. 33-37.

Naletov B.P., Sysoev E.K., Turikov E.V. Local methods of brush-plating. Izvestiya Samarskogo nauchnogo Zentra. 2008. v.1, P. 33-37.

3. Семенычев В.В., Панарин А.В. Применение склерометрии для повышения информативности измеряемых характеристик хромовых и никелевых покрытий //Новости материаловедения. Наука и техника. 2016. №5. С. 5.

Semenychev V.V., Panarin A.V. The use of sclerometry for better information of the characteristics of Ni and Cr coatings. Nauka I tekhnika. 2016, № 5, P.5.

4. Кошелев В.Н., Семенычев В.В., Панарин А.В. Экологически безопасный технологический процесс нанесения защитных пиролитических алюминиевых покрытий без наводороживания стальной подложки //Известия Самарского научного центра Российской академии наук. Спец. выпуск. 2008. Том 1. С. 18-23.

Koshelev V.N., Semenychev V.V., Panarin A.V. Environment alloy safe for the plating of pirolitic Al coatings without hydrogenation of steel substrate. Izvestiya Samarskogo nauchnogo zentra RAN. 2008, v.1, P.18-23.

5. Семенычев В.В., Панарин А.В. О возможности осаждения карбидохромового покрытия на магниевые сплавы //Перспективные материалы. 2016. №8. С. 16-21.

Semenychev V.V., Panarin A.V. On the possibility of applying chrom-carbide coating on magnesium alloys. Perspektivnyye materialy. 2016, №8, P.16-21.

6. Салахова Р.К., Ильин В.А., Семенычев В.В., Тюриков Е.В. Избирательное нанесение защитных электрохимических покрытий //Гальванотехника и обработка поверхности. 2008. Т. XVI. №4. С. 36-40.

Salakhova R.K., Il'in V.A., Semenychev V.V., Turikov E.V. Selective plating of protective electrochemical coatings. Electroplating and Surface Treatment. 2008, v. XVI, №4, P. 36-40.

Сведения об авторах

Семенычев Валентин Владимирович - кандидат технических наук, главный научный сотрудник; Ульяновский научно-технологический центр Всероссийского института авиационных материалов (УНТЦ ВИАМ); г. Ульяновск, ул. Врача Михайлова, 34. Тел.: 8 (8422) 52-04-98. E-mail: lab2viam@mail.ru.

Information about authors

Semenychev Valentin Vladimirovich - Candidate of technical science, Chief Scientist employee of USTC VIAM. RF, 432010, Ulianovsk, Vrach Mikhailova str., 34. Tel. 8 (8422) 52-04-98; e-mail: lab2viam@mail.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 бондеризации.
- **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.
- Поплавковые 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@CHEMP.RU, WWW.CHEMP.RU

УДК 621; 66.087.7

Влияние нестационарных режимов на скорость электроосаждения сплава медь-олово

Глебов М.В., Киреев С.Ю., Наумов Л.В.

Ключевые слова: сплав медь-олово; нестационарные режимы электролиза; вибрация катода; магнитное поле; технологические параметры; плотность тока; выход по току; состав сплава

подавляющее большинство разработанных электролитов для нанесения сплава медь-олово обладают низкой скоростью электроосаждения и низким выходом по току. Для интенсификации процесса электроосаждения сплава медь-олово применены вибрация катода и наложение на электролит магнитного поля. Для электроосаждения сплава медь-олово был предложен электролит на основе щавелевой кислоты (табл.1). Проведенные исследования по выявлению влияния состава электролита на состав и качество покрытий сплавом медь-олово, а также на выход по току, показали, что довольно заметное влияние оказывает концентрация ионов олова в электролите. Из щавелевоокислого электролита благодаря нестационарным режимам электролиза осаждаются покрытия сплавом медь-олово с широким спектром содержания олова в сплаве.

Effects of Non-steady State Conditions on Copper-Tin Electrodeposition Rate

Glebov M.V., Kireev S.Yu., Naumov L.V.

Key words: copper-tin alloy; non-stationary electrolysis; cathode vibration; magnetic field; technological parameters; current density; current efficiency; alloy composition

Electrodeposition of Cu-Sn alloy from oxalate bath (Table 1) was studied. Effects of magnetic field and cathode vibration were demonstrated (Table 2). Deposition rate is increased a little by applying magnetic field – from 8 to 10 $\mu\text{m/hr}$. In all cases Sn content in the alloy increases at higher current density and higher concentration of SnSO_4 in the bath without magnetic field (Fig.1) and with it (Fig.2) as well as when cathode vibration was used (Fig.3). On overall range of Sn content in the coatings – from 5-10% at lower current densities (0,2 A/dm^2) without vibration up to 30-35% with vibration and higher current densities – 2-2,5 A/dm^2 . Bright coatings were obtained with wide range of tin content in the deposit.

Введение

Покрyтия сплавом медь-олово, содержащие 20-30% олова, обладают достаточно высокой микротвёрдостью и низким коэффициентом трения. Такие покрyтия применяются в качестве защитно-декоративных в различных областях промышленности. Высокая износостойкость, наряду с низким значением переходного электросопротивления позволяет использовать их в радиоэлектронной аппаратуре [1-3].

Разработано значительное количество электролитов для электроосаждения сплава медь-олово, однако подавляющее большинство из них обладают низкой скоростью электроосаждения и низким выходом по току [4, 5].

Для интенсификации процесса электроосаждения сплава медь-олово применены вибрация катода и наложение на электролит магнитного поля. Применение таких режимов позволило повысить скорость электроосаждения за счет интенсификации массопереноса, увеличивая рабочую плотность тока, а также улучшить качество и физико-механические свойства покрyтий [6].

Методы исследования

Наложение на электролит электромагнитного поля осуществлялось с помощью установки, состоящей из катушки, подключенной к источнику тока, которая расположена под гальванической ванной. В катушке помещён стальной «С» – образный сердечник, служащий так же опорой для катушек. При подключении катушки к источнику напряжения в сердечнике создается переменное или постоянное магнитное поле в зависимости от источника тока [7].

Вибрация катода создавалась на установке, состоящей из двух катушек на магнитопроводе с небольшим воздушным зазором. В зазоре между катушками располагается железный сердечник, являющийся одновременно катододержателем.

Каждая катушка питается через однополупериодный выпрямитель. Один конец катододержателя крепится к корпусу магнитопровода с помощью шарнирного соединения. При подаче напряжения на катушки, магнитное поле, возникающее в них, вызывает колебания катододержателя [7].

Для электроосаждения сплава медь-олово были применены щавелевокислые электролиты, отличающиеся большей стабильностью, малой концентрацией компонентов и малой токсичностью [8].

В качестве исходных реактивов для приготовления электролита использовались сульфат меди, сульфат олова и аммоний щавелевокислый, натрий уксуснокислый, желатин, ванилин. Электролит готовили из реактивов марки «Ч» и «ХЧ» на дистиллированной воде. рН электролита измеряли рН-метром-милливольтметром рН-150М, с чувствительностью 0,01 и основной абсолютной погрешностью ± 0,05%.

Исследование технологических закономерностей электроосаждения сплава медь-олово проводилось в стеклянной термостатированной ячейке емкостью 0,25 л. В качестве анодов использовали бронзовые пластины (20 % Sn, 80% Cu). Катоды – образцы размером $2 \cdot 10^{-6} \times 6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$, изготовленные из меди марки М00. Выработка электролита по ионам металлов не превышала 3-4%. Концентрацию металлов в электролите в процессе работы корректировали по данным химического анализа. Качество покрyтий оценивали в соответствии с требованиями ГОСТ 9.301-86 [9].

Для исследования химического состава сплава использовали образцы из нержавеющей стали марки 10Х. Изменение массы катода определяли на аналитических весах AND HR-200 с точностью ± 0,0001 г. Силу тока измеряли миллиамперметром электромагнитной системы второго класса точности, с основной абсолютной погрешностью ± 0,5%.

Содержание меди в сплаве определяли фотоэлектроколориметрическим методом (КФК-3),

**Таблица 1. Состав электролита и режим осаждения (в г/л)
Table 1. Bath composition and operating conditions (g/l)**

CuSO ₄ ·5H ₂ O	20-25
SnSO ₄	3-10
Аммоний щавелевокислый Ammonium oxalate	45-55
Ацетат натрия Sodium acetate	15-25
Желатин Jelatine	0,1-0,2
Ванилин Vaniline	0,05-0,1
Катодная плотность тока, А/дм ² Cathode c.d., A/dm ²	0,2-0,7
рН	3,5-6
t, °С	20-40

измеряя оптическую плотность аммиакатного комплекса данного металла при длине волны 630 нм [10]. Содержание олова рассчитывали как разность массы сплава и массы меди.

Предварительными исследованиями было установлено, что качественные светлые мелкокристаллические равномерные покрытия сплавом осаждаются из электролита, состав которого и режимы электролиза приведены в таблице 1.

Результаты исследования

Стационарный режим электролиза

В ходе работы исследовано влияние основных параметров процесса на состав, катодный выход по току сплава олово-медь и качество формируемых покрытий.

С увеличением концентрации сульфата олова в электролите от 2 до 10 г/л, при концентрации сульфата меди 20 г/л, плотности тока 0,5 А/дм² и температуре 20°C (рис. 1) содержание олова в сплаве возрастает от 18% до 30%, выход сплава по току повышается с 95% до 99%.

С повышением плотности тока с 0,2 до 0,6 А/дм² при концентрации сульфата олова в электролите 6 г/л и концентрации сульфата меди 20 г/л (рис. 1), наблюдается рост содержания олова в сплаве с 9% до 27% и понижение выхода по току с 99% до 96%, что, очевидно, связано со смещением потенциала электрода в область более отрицательных значений.

Экспериментально установлено, что качество покрытий сплавом олово-медь зависит от состава и режима осаждения. Блестящие покрытия сплавом осаждаются при плотности тока 0,5 А/дм². При более низких значениях плотности тока формируются матовые покрытия. С увеличением катодной плотности тока свыше 0,6 А/дм² качество покрытий ухудшается в результате интенсивного выделения водорода. При низких значениях катодной плотности тока, до 0,3 А/дм² и концентрациях сульфата олова в электролите менее 6 г/л, осаждаются покрытия красного оттенка. Дальнейшие исследования проводили в электролите, содержащем сульфат олова 6 г/л и сульфат меди 20 г/л.

Увеличение температуры электролита с 20°C до 40°C при плотности тока 0,5 А/дм² приводит к снижению содержания олова в сплаве с 24% до 18%.

Температура электролита в диапазоне значений 20...40 °С практически не влияет на выход по току сплава. Заметное влияние температура электролита оказывает на качество покрытий. В результате уменьшения содержания олова в сплаве с ростом температуры расширяется диапазон плотностей тока, при которых осаждаются матовые покрытия красного цвета.

Понижение pH с 5,5 до 3,5 при температуре 20°C и плотности тока 0,5 А/дм² вызывает снижение выхода по току сплава с 97% до 95,5% и умень-

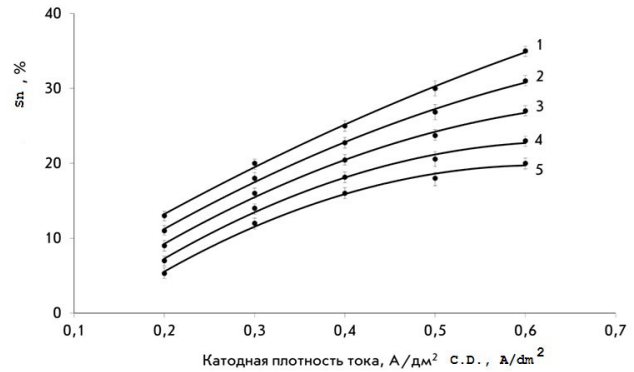


Рис. 1. Зависимость содержания олова в сплаве от катодной плотности тока при концентрациях сульфата олова в электролите (г/л): 1. – 10, 2. – 8, 3. – 6, 4. – 4, 5. – 2
Fig.1. Tin content in the alloy as a function of c.d.; tin sulfate concentration, g/l: 1. – 10, 2. – 8, 3. – 6, 4. – 4, 5. – 2

шение содержания олова с 26% до 17%, что связано с увеличением доли тока, затраченной на выделение водорода. Блестящие хорошо сцепленные с основой покрытия получают при pH 4,5–5. При значениях pH электролита выше 5,5 наблюдается резкое снижение катодного выхода по току сплава и выпадение осадка в объеме раствора. При pH меньше 3,5 и больше 6 в электролите выпадает осадок Cu₂O₄ и Sn(OH)₂ соответственно [10, 11].

Электроосаждение покрытий под воздействием влияния переменного магнитного поля на электролит.

При наложении на электролит переменного магнитного поля с частотой 50 Гц наблюдается повышение содержания олова в сплаве, незначительное повышение выхода по току сплава и улучшение качества покрытия, по сравнению со стационарным режимом.

На рисунке 2 представлены зависимости состава сплава от концентрации олова в электролите и плотности тока при наложении на электролит переменного магнитного поля. С повышением плотности тока с 0,2 до 0,6 А/дм² при концентрации сульфата олова в электролите 6 г/л и концентрации сульфата меди 20 г/л, наблюдается рост содержания олова в сплаве с 13 до 30%. С увеличением концентрации сульфата олова в электролите от 3 до 10 г/л, при концентрации сульфата меди 20 г/л, плотности тока 0,5 А/дм² и температуре 20°C содержание олова в сплаве возрастает от 20 до 36% (рис. 2).

Повышение температуры с 20°C до 40°C при плотности тока 0,5 А/дм² и концентрации сульфата олова 6 г/л приводит к снижению содержания олова в сплаве с 34% до 27%, выход сплава по току при этом практически не изменяется и составляет 98–96%.

При снижении рН электролита с 5,5 до 3,5 и концентрации сульфата олова 6 г/л и комнатной температуре, плотности тока 0,5 А/дм² наблюдается снижение содержания олова с 29% до 23%. Выход по току сплава в данном диапазоне рН близок к 100%.

Блестящие, равномерные, мелкокристаллические, золотисто-жёлтые покрытия получаются при плотности тока 0,6 А/дм². При дальнейшем повышении плотности тока качество осаждаемых

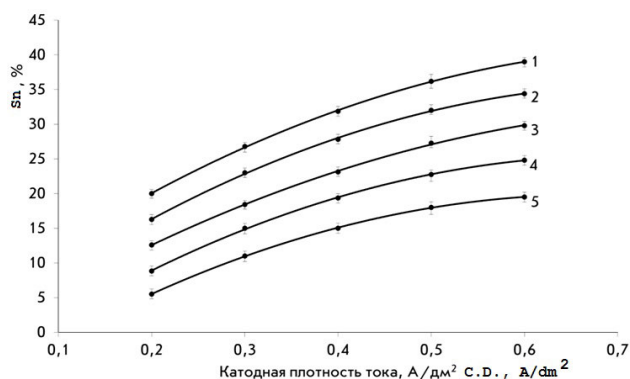


Рис. 2. Зависимость содержания олова в сплаве от катодной плотности тока при наложении на электролит переменного магнитного поля при концентрациях SnSO₄ в электролите (г/л): 1. – 10, 2. – 8, 3. – 6, 4. – 4, 5. – 2.

Fig.2. Sn content in the alloy in the presence of magnetic field. SnSO₄ in the bath, g/l: 1. – 10, 2. – 8, 3. – 6, 4. – 4, 5. – 2

покрытий ухудшается.

Таким образом, наложение на электролит переменного магнитного поля незначительно влияет на выход по току сплава, увеличивает содержание олова в сплаве на 5-7%, увеличивает допустимую плотность тока на 20%, при которой наблюдается формирование покрытий удовлетворительного качества по сравнению со стационарным режимом осаждения.

Электроосаждение покрытий с использованием вибрации катода.

Экспериментально установлено, что вибрация катода позволяет повысить рабочую плотность тока до 2,5 А/дм². Из рисунка 3 видно, что увеличение концентрации олова в электролите, при постоянной концентрации меди, приводит к повышению содержания олова в сплаве. Так с увеличением концентрации сульфата олова в электролите от 3 до 10 г/л, при концентрации сульфата меди 20 г/л, плотности тока 2,5 А/дм² и температуре 20°C содержание олова в сплаве возрастает от 35% до 45%.

С увеличением плотности тока с 0,5 до 2,5 А/дм² при концентрации сульфата олова в электролите 6 г/л и концентрации сульфата меди 20 г/л, также приводит к увеличению содержания олова в сплаве с 26,5% до 39,5%. Повышение температу-

ры с 20°C до 40°C при плотности тока 2,5 А/дм² приводит к снижению содержания олова в сплаве с 39% до 33,5% в следствии увеличения доли тока, идущего на восстановление меди. Понижение рН с 5,5 до 3,5 при температуре 20°C и плотности тока 2,5 А/дм² обеспечивает снижение содержания олова с 41% до 34%.

Выход по току при всех исследованных параметрах близок к 100%. Блестящие золотисто-жёлтые покрытия были получены при плотности тока 0,5-2 А/дм², а при плотности тока 2,5 А/дм² осадки становятся серебристыми. При плотности тока выше 3 А/дм² осаждаются тёмные порошкообразные покрытия.

Применение вибрации катода позволяет получать блестящие покрытия при более высоких плотностях тока, чем на стационарном режиме электролиза. В стационарном режиме блестящие осадки получаются при плотности тока порядка 0,5-0,6 А/дм², вибрация позволяет получать блестящие, хорошо сцепленные с основой покрытия при плотностях тока до 2-2,5 А/дм². По сравнению со стационарным режимом вибрация расширяет диапазон содержания олова в сплаве.

Заключение

Таким образом, нестационарные режимы электролиза, такие как наложение на электролит

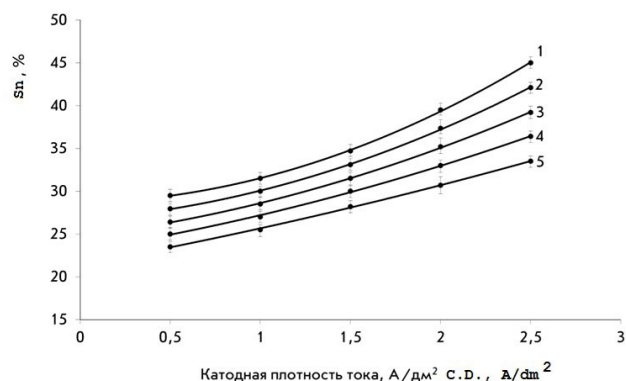


Рис. 3. Зависимость содержания олова в сплаве от катодной плотности тока при вибрации катода при концентрациях SnSO₄ в электролите (г/л): 1. – 10, 2. – 8, 3. – 6, 4. – 4, 5. – 2

Fig.3. Tin content in the alloy on a vibrating cathode (g/l): 1. – 10, 2. – 8, 3. – 6, 4. – 4, 5. – 2

переменного магнитного поля и вибрация катода позволяет повысить скорость электроосаждения (табл. 2) в 1,25 и 4,0 раза соответственно без ухудшения качества покрытий. Из щавелевокислого электролита благодаря нестационарным режимам электролиза осаждаются покрытия сплавом медь-олово с широким спектром содержания олова в сплаве.

Таблица 2. Скорость осаждения покрытий сплавом медь-олово при различных режимах
Table 2. Cu-Sn deposition rate

Режим Operation mode	Рабочая плотность тока, А/дм ² C.D., A/dm ²	Скорость осаждения покрытия, мкм/ч Deposition rate, μm/hr
Стационарный Steady	0,5	8
Наложение на электролит переменного магнитного поля With magnetic field	0,6	10
Вибрация катода Vibrating cathode	2	40

Литература

References

1. Бондарь, В. В. Электроосаждение двойных сплавов / В. В. Бондарь, В. В. Гриница, В. Н. Павлов. // Итоги науки и техники. – 1979. – №16, – 329 с.

Electrodepositions of Binary Alloys. Itogi nauki i tekhniki. 1979. №16, 329 p.

2. Гальванические покрытия в машиностроении: справочник : в 2 т. / под ред. М. А. Шлугера. – М. : Машиностроение, 1985. – Т. 2. – 248 с. Electroplating in machine-building. Mashinostroenie, 1985. v.2, 248 p.

3. Электролитическое осаждение сплавов / под ред. В. А. Аверикна. – М. : Mashgiz, 1961. – 218 с. Electrodeposition of alloys. M., Mashgiz, 1961, 218 p.

4. Космодамианская Л. В. Некоторые особенности процесса бронзирования из сульфатных электролитов / Л. В. Космодиманская, К. М. Тютин, О. Е. Николаева, Ле Хюэ хьонг, И. В. Одинокова // Технология неорганических веществ и материалов. – 2005. – № 11.

Same Features of Bronze Plating from Sulfate baths. Technology of inorganic substances and materials, 2005, № 11.

5. Патент РФ № 17.09.1997 20.05.1999. Электролит бронзирования / Лукомский Ю. Я., Кунина О. Л., – №2130513 97115437/02.

Patent RF. Bronze Plating. № 2130513 97115437/02, 1999.

6. Закономерности электроосаждения сплава кобальт-никель при различных режимах электролиза / Л. В. Наумов // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион – 2013. – № 01(25). – С. 76-84.

Deposition of Co-Ni Alloy at Various Electrolysis Conditions. Izvestiya. Povolzh'e region, 2013, №1. P. 76-84.

7. Электроосаждение сплава медь-олово с использованием вибрации и магнитного поля / М.В. Глебов, О.С. Виноградов, Л. В. Наумов // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион – 2014. – № 01(29). – С. 92-101.

Electrodeposition of Cu-Sn Alloy with Vibration and Magnetic Field. Izvestiya. Povolzh'e region, 2014, №1. P. 92-101.

8. Ямпольский Л.М., Ильин В.Н. Краткий справочник: Гальванотехника. – Л.: Машиностроение, 1981. 141с.

Yampolskiy L.M., Il'in V.N. Electroplating Dictionary. L., Mashinostroenie, 1981. 141 p.

9. ГОСТ 9.301-86. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования. –М.: Госстандарт, 1987. –15 с.

GOST 9.301-86. Metal and non-metal coatings. M., 1987. 15 p.

10. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Медь (Аналитическая химия элементов). –М.: Наука, 1990, –279 с. ISBN 5-02-001316-1.

Podchainova V.N., Simonova L.N. Cooper (analysis of elements). M., Nauka, 1990, 279 p.

11. Спиваковский В.В. Аналитическая химия олова. М.: Наука, 1975, 251 с.

Spivakovskiy V.V. Analytical Chemistry of Tin. M., Nauka, 1975. 251 p.

Сведения об авторах

Глебов Максим Владимирович - аспирант, ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет», 440026, г. Пенза, ул. Красная, д.40. E-mail: maxsimka@mail.ru.

Киреев Сергей Юрьевич - доцент, к.т.н., E-mail: sergey58_79@mail.ru.

Наумов Лев Васильевич - доцент, к.т.н., E-mail: lvn-25@yandex.ru.

Information about authors

Glebov Maksim V. – post-graduate student; Penza State University, Penza, 440026, Krasnaya Str., 40. E-mail: maxsimka@mail.ru.

Kireev Sergey Yu. – Associate Professor, Cand.of Sci, E-mail: sergey58_79@mail.ru.

Naumov Lev V. - Associate Professor, Cand. of Sci, E-mail: lvn-25@yandex.ru.

УДК 669.268.7

Композиционные хромовые покрытия с ультрадисперсными частицами BN_{вюрц} и WC, получаемые из электролитов на основе Cr (VI)

Железнов Е.В., Кузнецов В.В.

Ключевые слова: хромирование; электроросаждение композиционных покрытий, микротвердость, износостойкость, соосаждение инертных частиц

Электролитические хромовые композиционные покрытия (КЭП), содержащие микрочастицы твердых и химически устойчивых фаз (BN_{вюрц}, WC), представляют интерес по причине их высоких твердости и износостойкости. Для эффективного управления процессом получения таких покрытий необходимо знать основные закономерности их формирования. В статье методом потенциодинамических кривых исследован процесс электроосаждения КЭП Cr-BN и Cr-WC, установлено влияние проводимости дисперсной фазы на поляризационные характеристики и выход по току получающихся покрытий. Определены важные для практики характеристики полученных КЭП: микротвердость и износостойкость.

Chromium-based Composite Coatings Deposited from Cr (VI) Baths Containing Ultradispersed Particles of BN_{Wuerzie} and WC

Zheleznov E.V., Kuznetsov V.V.

Key words: composite chromium coatings, microhardness, wear resistance.

The electrodeposition of composite chromium coatings modified by the microparticles of the hard and chemically stable phases (BN_{Wuerzie} and WC) was performed from the solutions containing chromium(VI) oxide and sulfuric acid at 55°C. Since the disperse phases under study possess different electrical conductivity (conducting WC and nonconducting BN), the attempt to found the basic regularities of composite chromium coatings formation was made. The electrodeposition was studied by means of voltammetry. Both potentiodynamic (Fig.1) and potentiostatic (Fig.2) polarization curves were measured in the plating solutions. The causes of different voltammetric responses in the baths containing conducting or nonconducting particles were discussed. The presence of disperse phase in plating solution caused the decrease of chromium electrodeposition current efficiency in both cases, but this effect was extremely sharp in the bath containing WC (Fig.3).

It has been shown that the nonconductive disperse particles partially block the surface of cathode in the course of electrolysis. This leads to the decrease of the real current densities and therefore affects the properties of obtained coatings. The nonconducting particles incorporate in the chromium coatings as a result of their overgrowing by the metal. The mechanical properties of the coatings containing BN (microhardness (Fig.4) and wear resistance (Fig.6)) were much better in comparison with the coatings obtained from the standard chromium plating bath. In opposite, the cathode electrochemical reactions occur at the surface of conductive particles during the electrodeposition. This results in the increase of the real current density. Also the conductive microparticles act as microcathodes. These processes lead to reduced mechanical properties of composite coating with incorporated WC microparticles in the comparison with BN. The morphology of composite chromium coatings was also studied (Fig.5).

Введение

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) в настоящее время получили широкое применение при изготовлении машин и оборудования. Переход от покрытий индивидуальными металлами к композиционным приводит к значительному улучшению их физико-механических свойств. Электрохимический метод осаждения КЭП композиционных покрытий по сравнению с другими способами их нанесения характеризуется относительной простотой, что может способствовать его широкому внедрению в практику.

КЭП на основе хромовой матрицы представляют особый интерес ввиду уникальных механических свойств самих хромовых покрытий по сравнению с другими покрытиями, получаемыми электролитическим способом. В первую очередь это связано с высокими микротвердостью и износостойкостью хрома. Однако получение КЭП на основе хрома электролизом затруднено. К сожалению, широко разрабатываемые в настоящее время электролиты на основе менее токсичных соединений Cr(III) не подходят для этой цели. Продукты деструкции органических лигандов, присутствующих в растворах «трехвалентного» хромирования, включаются в образующееся на катоде покрытие. В результате осадки хрома, получаемые из растворов Cr(III), содержат значительное количество углерода, т.е. фактически представляют собой покрытия с включениями карбида хрома. Износостойкость и микротвердость таких КЭП не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к покрытиям, эксплуатируемым в условиях значительных механических нагрузок. Это заставляет отказаться от растворов на основе соединений Cr(III) и обратиться к процессу нанесения хромовых КЭП из электролитов на основе хромового ангидрида.

Осаждение КЭП из растворов на основе соединений Cr(VI), имеет ряд особенностей. Прежде всего, высокие окислительные свойства растворов хромового ангидрида сильно ограничивают выбор возможных материалов дисперсной фазы. Например, перспективные углеродные материалы, широко используемые в современных электрохимических технологиях, неустойчивы и быстро окисляются до газообразных продуктов. Кроме того, даже на поверхности таких дисперсных фаз, как TiC и WC в результате протекания окислительно-восстановительной реакции образуется оксидный слой, обнаруживаемый визуально по изменению цвета дисперсных частиц. Все это сильно ограничивает возможный выбор частиц дисперсной фазы.

Учитывая сложность процессов, происходящих при образовании КЭП, ряд теоретических

вопросов, связанных с механизмом их образования, остается нерешенным. Ввиду этого представляет значительный интерес получение композиционных хромовых покрытий, содержащих частицы дисперсной фазы различной природы. В работе были исследованы две дисперсные фазы: неэлектропроводная - BN (в модификации вюрцита) и электропроводная - WC. Представляло интерес проследить, каким образом проводимость дисперсной фазы влияет на процесс осаждения композиционных покрытий и на их физико-механические свойства.

Согласно современным представлениям, механизм электрокристаллизации хрома из растворов Cr(VI) предполагает образование на поверхности катода пленки, состоящей из продуктов неполного восстановления Cr(VI) и аниона-активатора (SO_4^{2-} , SiF_6^{2-}); толщина такой пленки согласно модельным расчетам составляет несколько микрометров [13]. В процессе электроосаждения частицы дисперсной фазы входят в состав прикатодной пленки, что и приводит к их дальнейшему включению в состав КЭП. Однако дальнейшее протекание процесса может зависеть от электропроводности частиц дисперсной фазы. В случае неэлектропроводных частиц они, подходя к поверхности катода, изолируют часть его рабочей поверхности. В случае электропроводных частиц при осуществлении электрического контакта с катодом на их поверхности возможно протекание электрохимических реакций. Указанные различия приводят к разнице в истинной площади поверхности катода, изменениям в истинной плотности тока, протекающего через катод и, как следствие, оказывают существенное влияние на физико-механические свойства КЭП в зависимости от природы частиц. В настоящее время указанный эффект в значительной степени не исследован, что и побуждает к проведению экспериментальных работ, посвященных осаждению КЭП на основе хрома с частицами различной электропроводности.

Методики исследования

Электроосаждение композиционных покрытий производили из раствора, содержащего (г/л): CrO_3 - 250, H_2SO_4 - 2.5 в цилиндрической термостатируемой ячейке при температуре 55 ± 1 °C. Дисперсные фазы вводили в концентрации 5 г/л (на основании данных о микротвердости покрытий, представленных в [24]). Частицы поддерживали во взвешенном состоянии путем перемешивания магнитной мешалкой (скорость вращения 1900 об/мин).

Потенциодинамические исследования проводили с помощью неподвижной L-образной стек-

Таблица 1. Характеристики частиц дисперсной фазы
Table 1. Characteristics of Particles of Dispersed Phase

Параметры Parameters	Показатель Values	
	w-BN	WC
Тип кристаллической решетки Lattice type	Гексагональная плотноупакованная Dense-packed hexagonal	Гексагональная Hexagonal
Размеры частиц в сухом состоянии, нм Particles size (in dry state), nm	500-2900	50-1500
Электропроводность, См/см Conductivity, Sm/sm	10^{-4} - 10^{-9}	$5 \cdot 10^4$
Микротвердость, кгс/мм ² Microhardness, kgs/mm ²	8000 (как у алмаза) like diamond	2400

лянной трубки с запаянным в торец полированным платиновым микроэлектродом ($S = 0,285 \text{ мм}^2$), на поверхность которого предварительно осаждали в потенциостатических условиях слой хрома (~ 2,5 мкм) при температуре $55 \pm 1^\circ\text{C}$. Измерения проводились относительно насыщенного хлорид-серебряного электрода, и затем пересчитывались относительно стандартного водородного электрода. Для исследования физико-механических свойств композиционных покрытий их наносили в гальваностатическом режиме при плотности тока $0.40\text{--}0.70 \text{ А/см}^2$, температуре $55 \pm 1^\circ\text{C}$ на поверхность полированных стальных образцов ($R_z = 0.06 \text{ мкм}$, $R_a = 0.01 \text{ мкм}$).

Микротвердость определялась при помощи микротвердомера по методу Виккерса HVS-1000 при нагрузке 100 г. Испытания на износостойкость производились на установке линейного торцевого трения скольжения по методу Табера при нагрузке $0,57 \text{ Н/мм}^2$ и количестве циклов истирания не менее 25000 раз (300 м) с использованием корундового контртела Dremel 953.

Ориентировочное содержание частиц в покрытии определялось путем растворения покрытия и гравиметрического определения содержания в фильтрате твердой фазы. Для исследования применялся фильтр типа «синяя лента».

Экспериментальная часть

Интерпретацию вольтамперных зависимостей в электролитах хромирования на основе оксида хрома(VI) обычно проводят в предположении о возникновении в прикатодной области пленки, состоящей из продуктов неполного восстановления Cr(VI) и включающей в свой состав анионы-активаторы. На катодном скане потенциодинамических кривых, записанных с высокой скоростью развертки потенциала в стандартном электролите хромирования, заметен пик при потенциале -0.5 В . Его происхождение связано с процессами формирования прикатодной пленки, которая ингибирует протекание катодных реакций, вызывая уменьшение тока при $E_r < -0.5 \text{ В}$ [2]. Электроосаждение хрома начинается при потенциалах отри-

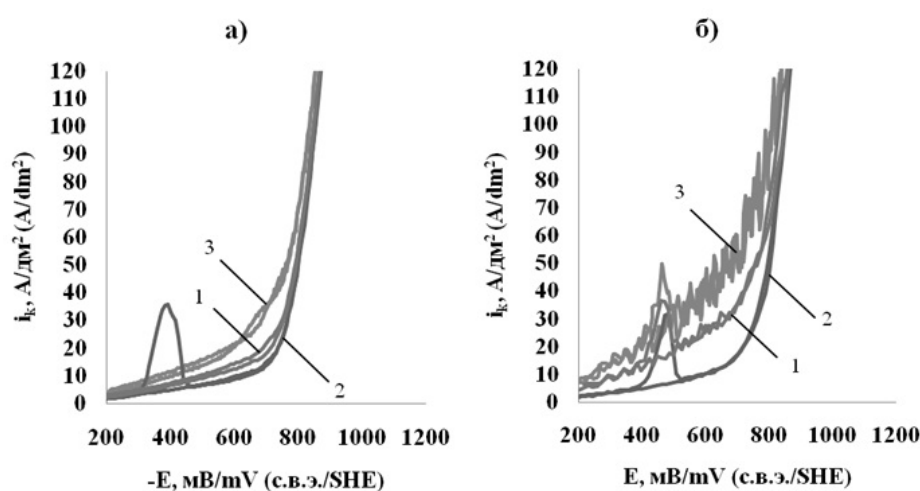


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные в электролитах:
1. - хромирования стандартном; 2. - с добавлением BN; 3. - с добавлением WC.
Скорость развертки потенциала: а) 10 мВ/с; б) 250 мВ/с

Fig.1. Cyclic voltamperograms for: 1. – conventional chrome bath; 2. – same +BN; 3. – same + WC; potential sweep: а) 10 mV/s; б) 250 mV/s.

пательнее -0.65 В, этому соответствует перегиб на вольтамперных кривых. Указанная прикатодная пленка сохраняется и в условиях электроосаждения хрома. На обратном ходе циклических вольтамперограмм максимум тока всегда отсутствует: прикатодная пленка уже сформирована и эффект активации поверхности не происходит. Характерно, что на последующих сканах циклической вольтамперограммы максимум тока отсутствует, что свидетельствует о том, что прикатодная пленка достаточно устойчива и не разрушается в условиях съемки циклических вольтамперограмм.

При записи циклических вольтамперограмм с низкой скоростью развертки указанный максимум тока также не проявляется. Следовательно, формирование прикатодной пленки происходит с достаточно большой скоростью.

Наличие максимума на вольтамперных кривых и величина плотности тока в нем могут выступать как диагностический критерий, позволяющий судить о состоянии приэлектродной области в процессе осаждения хрома и, соответственно, о влиянии дисперсных фаз различной природы на процесс получения КЭП. При введении в электролит частиц нитрида бора появляется выраженный максимум на анодном скане циклических вольтамперограмм ($v = 10$ мВ/с). Следовательно, введение относительно крупных неэлектропроводных частиц BN приводит к дестабилизации прикатодного слоя в процессе электроосаждения хрома. Блокируя часть рабочей поверхности электрода в области потенциалов выделения хрома, они нарушают сплошность прикатодной пленки, что влияет на ее устойчивость.

По этой причине выход по току хрома, измеренный в гальваностатических условиях, в присутствии нитрида бора уменьшается. Однако это не влияет на качество осаждаемых покрытий: оно не только не ухудшается, но и становится визуально более гладким; его физико-механические свойства также возрастают. По-видимому, сплошность прикатодной пленки, способствующей выделению металлического хрома, сохраняется на свободных участках поверхности катода, не экранированных неэлектропроводными частицами BN. Токи, измеренные на циклических вольтамперограммах во всей области потенциалов в растворе, содержащем частицы BN, ниже по сравнению со стандартным электролитом хромирования (рис.1 кривые 1 и 2). Это подтверждает предположение о блокировании мало электропроводными частицами вюрцитоподобного нитрида бора части рабочей поверхности катода. Такой же вывод можно сделать и из результатов потенциостатических измерений (рис.2).

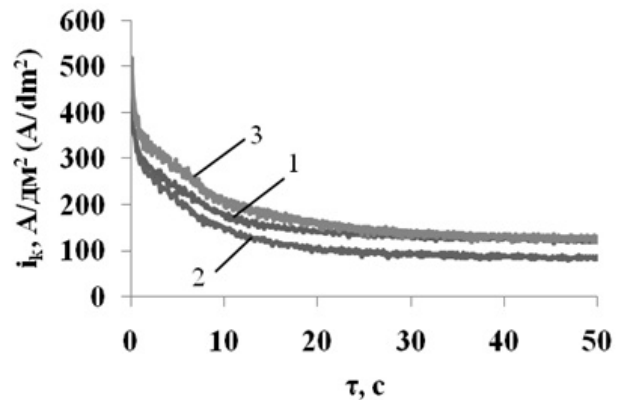


Рис. 2. Зависимость скорости падения плотности тока от времени электролиза в потенциостатическом режиме ($E=850$ мВ) для: 1. - стандартного электролита хромирования; 2. - электролита с добавлением BN; 3. - электролита с добавлением WC.

Fig.2. Current density change with time under potentiostatic conditions: 1. - conventional Cr bath; 2. - same + BN; 3. - same + WC

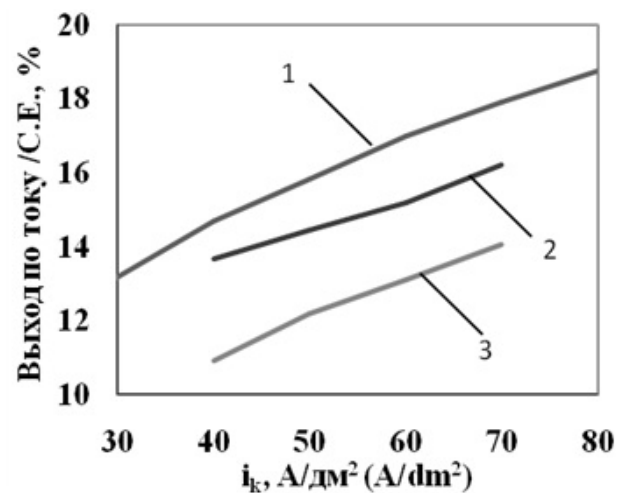


Рис. 3. Зависимость выхода по току покрытия от плотности тока в потенциостатическом режиме для: 1. - стандартного электролита хромирования; 2. - электролита с добавлением BN; 3. - электролита с добавлением WC.

Fig.3. C.E. vs. C.D. under potentiostatic conditions: 1. - conventional Cr bath; 2. - same + BN; 3. - same + WC

Оценивая физико-механические свойства полученных КЭП, включающих частицы вюрцитоподобного BN, можно отметить значительное улучшение как микротвердости (повышение до 38%) (рис.4), так и износостойкости (уменьшение потери массы при износе в 3 раза) (рис.6). Отмеченное улучшение можно было бы связать с включением очень твердых частиц нитрида бора в состав покрытия. Этот процесс действительно происходит, однако общая масса частиц дисперсной фазы в КЭП, измеренная по данным гравиметри-

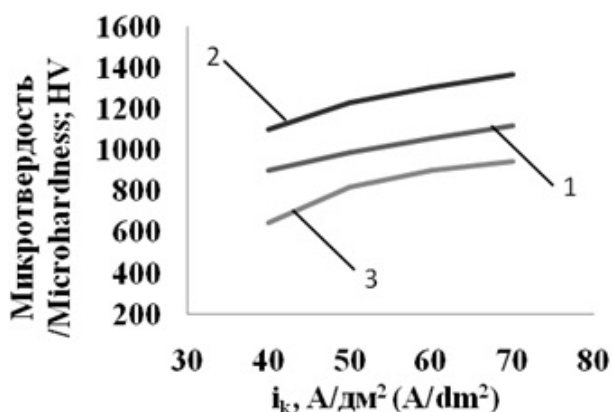


Рис. 4. Зависимость микротвердости от плотности тока для: 1. - стандартного электролита хромирования; 2. - электролита с добавлением BN; 3. - электролита с добавлением WC

Fig.4. Microhardness of coatings for: 1. – conventional Cr bath; 2. – same + BN; 3. – same + WC

ческим измерений, невелика, их содержание не превышает 0.5 масс. %. По-видимому, изменяются и физико-механические свойства хромовой матрицы, что вызвано воздействием частиц дисперсной фазы на прикатодную пленку при осаждении металла, а, соответственно, и на состояние слоев осажденного хрома. Характерно, что при введении частиц неэлектропроводной дисперсной фазы (BN) происходит некоторое сглаживание поверхности электроосажденного хрома (рис.5).

Воздействие частиц электропроводной дисперсной фазы (WC) на процесс осаждения хрома совсем другое. Новые максимумы тока на циклических вольтамперограммах при введении частиц WC в раствор не появляются. Однако сами токи, фиксируемые на ЦВА, выше по сравнению со стандартным электролитом хромирования и подвержены значительным флуктуациям (рис.1

кривая 3). По-видимому, отмеченное увеличение токов связано с возрастанием истинной площади поверхности катода: катодные процессы происходят как на основе электрода, так и на электропроводных частицах WC. Доля частиц карбида вольфрама, на поверхности которых возможно протекание электрохимических реакций, зависит от их контакта с поверхностью электрода. В процессе электролиза она постоянно меняется, что и вызывает выраженные флуктуации тока, отмечаемые на вольтамперограммах.

Выход по току покрытий при введении электропроводных частиц WC в раствор понижается в большей степени по сравнению с процессом получения композиционных покрытий с вюрцитоподобным нитридом бора, который был описан выше. Уменьшение выхода по току можно связать с возрастанием истинной площади поверхности катода. При этом истинная плотность тока уменьшается, что вызывает снижение выхода по току хрома. Кроме того, при протекании электроосаждения хрома на поверхности частиц WC в результате их кратковременного контакта с катодом на них может образовываться некоторая масса хрома. В дальнейшем эти частицы частично возвращаются в электролит, соответственно масса хрома, выделившегося на них, не учитывается при измерении общего привеса массы катода и, соответственно, при вычислении выхода по току металла.

Предположение об увеличении истинной площади поверхности катода подтверждается результатами измерений, проведенных в потенциостатических условиях (рис.2). Следует отметить, что физико-механические свойства осадков, модифицированных частицами WC, а также качество этих покрытий значительно уступают хрому, полученному из стандартного электролита хромирования. По-видимому, это связано с уменьше-

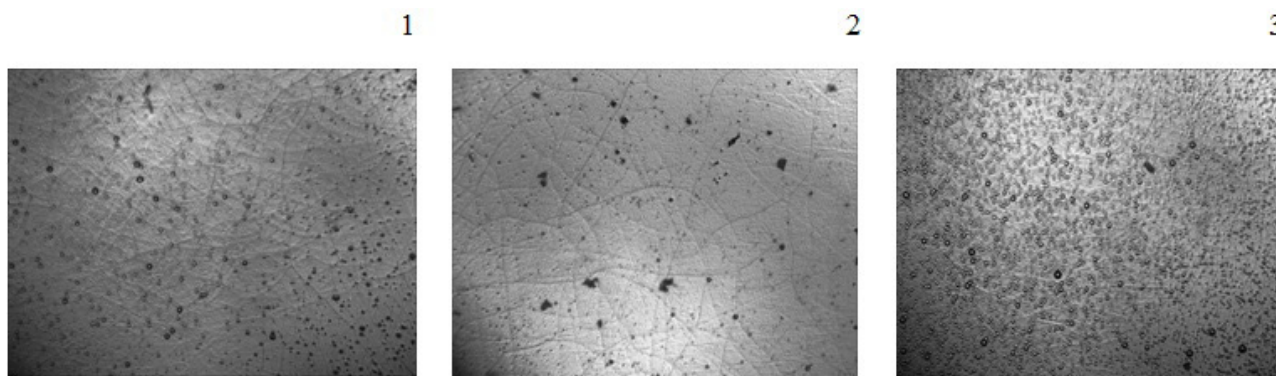


Рис. 5. Морфология получаемых покрытий при плотности тока 50 А/дм², t 55°C и толщине покрытия 30 мкм для: 1. – стандартный электролит хромирования; 2. – электролит с добавлением BN; 3. – электролит с добавлением WC. Увеличение 100 раз

Fig.5. Morphology of coatings deposited at 50 A/dm², 55°C and plate thickness 30 μm; 1, 2, 3. – like in Fig.4

нием истинной плотности катодного тока в процессе электроосаждения. В результате, условия электрокристаллизации хрома были далеки от оптимальных.

Морфология покрытий более развита по сравнению с осадками, получаемыми из стандартного электролита (рис.5).

Частицы электропроводной дисперсной фазы ее в случае их электрического контакта с катодом концентрируют на себе силовые линии электрического поля, что приводит к частичному экранированию поверхности катода. На ее поверхности начинает протекать электрохимическая реакция, включая активное выделение водорода, в результате чего сцепление частицы электропроводной фазы с поверхностью катода может становиться неудовлетворительным, поэтому включений в покрытие практически не происходит (менее 0,1 %масс.). Образование пустот на экранированной частицей поверхности катода приводит к снижению микротвердости образующихся покрытий по сравнению с покрытиями, получаемыми из стандартного электролита. В случае малой электрической проводимости дисперсных частиц силовые линии электрического поля вследствие хорошей микрорассеивающей способности электролита огибают их, и покрытие получается сплошным. Заращение неэлектропроводных частиц растущим осадком хрома приводит к их включению в состав покрытий в количестве 0,5 %масс. Это приводит к возрастанию микротвердости и износостойкости.

На данном этапе исследований, покрытия с электропроводными частицами нельзя рекомендовать к практическому использованию. С другой стороны, модификация хромовых покрытий неэлектропроводными частицами вюрцитоподобного BN приводит к существенному улучшению их физико-механических свойств, что перспективно для применения в гальванотехнике.

Выводы

Введение в электролит хромирования дисперсной фазы, приводит к воздействию их на прикатодную пленку в момент электроосаждения.

Дисперсные фазы в зависимости от их электропроводности оказывают различное влияние на процесс осаждения хромовых покрытий.

Покрытия, получаемые из электролитов с добавлением BN_{вюрц} могут быть рекомендованы для применения в производстве ввиду их повышенных механических свойств.

Литература

References

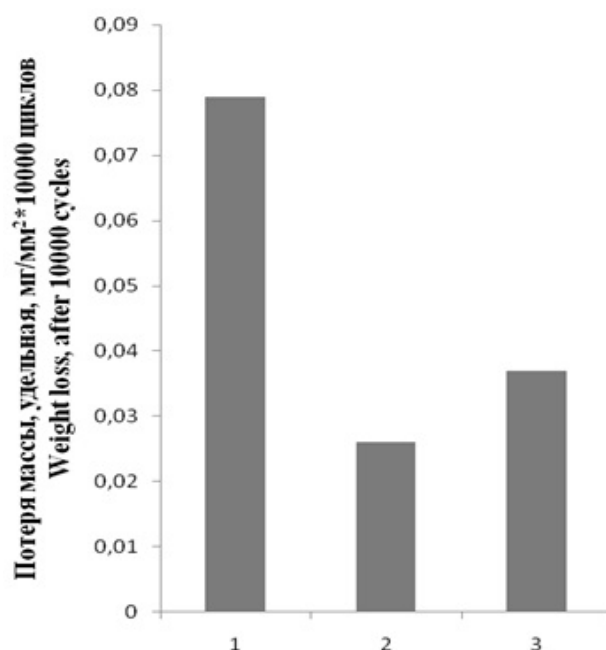


Рис. 6. Зависимость потери массы при линейном истирании покрытий, полученных в электролитах: 1. - хромирования стандартный; 2. - с добавлением BN; 3. - с добавлением WC (3); i_k 60 А/дм²; t 55°С.

Fig.6. Weight loss caused by wear: 1, 2, 3 – like in Fig.4

1. Железнов Е.В., Кузнецов В.В. Композиционные хромовые покрытия с ультрадисперсными частицами BN вюрц и WC, получаемые из электролитов на основе Cr(VI). Материалы международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование», г. Минск, 2016г.

Zheleznov E.V., Kuznetsov V.V. Composite chrome coating with ultradisperse particles vurcit-type BN and WC, obtained from the electrolytes based on Cr (VI). Materials of the International Scientific-technical Conference "Modern electrochemical technologies and equipment", Minsk, 2016.

2. Солодкова Л.Н., Соловьева З.А. Влияние скорости изменения потенциала на форму потенциодинамической кривой при восстановлении хромовой кислоты. Электрохимия, т. X, вып. 10, с. 1487-1490, 1974 г.

Solodkova L.N., Solovyova Z.A. Influence of the potential change speed in the form of potentiodynamic curve for recovery of chromic acid. Electrochemistry, V. X, No. 10, P. 1487-1490 1974.

3. Н.Д. Иванова, С.В. Иванов. Электрохимические бифункциональные системы. ИОНХ АН Украины. Успехи химии 62 (10) с. 963-974, 1993 г. Киев

N.D. Ivanova, S.V. Ivanov. Electrochemical bifunctional systems. IONCH AN Ukraine. Usobehimii. 62 (10) p. 963-974, 1993 г. Kiev

3.4. Железнов Е.В., Смирнов К.Н., Кудрявцев В.Н. Электроосаждение композиционных хромовых покрытий из электролитов, содержащих частицы вюрцитоподобного нитрида бора. Гальванотехника и обработка поверхности. – 2015, XXIII, №2. – С.34-37.

Zheleznov E.V., Smirnov K.N., Kudryavtsev V.N. Electrodeposition of composite chromium coatings from electrolytes with addition of wurcitic-type boron nitride. Galvanotechnika I obrabotka poverhnosti. 2015, XXIII, № 2. – P.34-37.

4.5. Железнов Е.В., Смирнов К.Н., Кудрявцев В.Н. Электроосаждение высокотвердых композиционных хромовых покрытий из электролитов, содержащих частицы вюрцитоподобного нитрида бора. Тез.докл. Межд.конф. «Покрытия и обработка поверхности» 17-19 февраля 2015. С.37-38.

Zheleznov E.V., Smirnov K.N., Kudryavtsev V.N. Electrodeposition of highly hardness composition chromium coatings from electrolytes, containing particles of wurcitic-type boron nitride. Abstracts of the Conference «Exprocoating-2015», P.37-38..

5.6. Мандич Н.В., Дэннис Д.К. Соосаждение ультрадисперсных частиц алмаза с хромом. Metal Finishing, 2001, V.99, No 6, 117-119.

Mandich N.V., Dennis J.K..Codeposition of Nanodiamonds with Chromium. Metal Finishing, 2001, V.99, No 6, 117-119

6.7. Лайнер В.И., Кудрявцев Н.Т. «Основы гальваностегии» (учебник).- М.-Л.: Гл. ред. литературы по цвет.металлургии: ч.1, 1936. – 368 с.

Liner V.I., Kudryavtsev N.T. "Fundamentals of electroplating" (textbook) .- Part 1, 1936. - 368 p.

7.8. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н. «Электролитическое хромирование» М.: Глобус, 2007.– 191 с. 2007. Стр: 191, рис: 37

Solodkova LN, Kudryavtsev VN "The electrolytic chroming", 2007.

8.9. Сайфуллин Р.С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы. М.: Химия, 1972. 168 с.

Saifullin R.S. Combined electrochemical coatings and materials. 1972, 168 p.

9.10. Т.Р. Хан. Nanocomposite coating: codeposition of SiO₂ particles during electrogalvanizing. Дисс., Bochum, 2011. 134 с.

10.11. Антропов Л.И. «Теоретическая электрохимия» (учебник). – М.: Высшая школа, 1984, 4-е изд. – 509 с.

Antropov L.I. "Theoretical Electrochemistry" (textbook). – М.: Higher School, 1984, 509 p.

11.12. Кудрявцев Н.Т. «Гальванотехника» (учебник).- М.-Л.: Гизлегпром, 1940. – 284 с.

Kudryavtsev N.T. "Electroplating" (textbook), 1940, 284 p.

12.13. A. Hovestad, L.J.J. Janssen. Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix. Eindhoven University of Technology Journal of Applied Electrochemistry

13.14. J. P. Celis, J. R. Roos, C. Buelens, J. Fransaer, "Mechanism of Electrolytic Composite Plating: Survey and Trends," Transactions of the Institute of Metal Finishing, 69, 133 (1991).

14.15. D. L. Wang, J. Li, CH. S. Dai, X. G. Hu, " An Adsorption Strength Model for the Electrochemical Codeposition of α -Alumina Particles and a Fe-P Alloy," Journal of Applied Electrochemistry, 29, 437 (1999).

Сведения об авторах

Железнов Евгений Валерьевич - соискатель, кафедра ТНВиЭП, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д.9, ведущий специалист ЗАО «Современная Машиностроительная Компания», 119021, г. Москва, ул. Россолимо, д.17., тел. +7(965) 1236028, e-mail: evgenyzheleznov@yandex.ru

Кузнецов Виталий Владимирович - д.т.н., профессор РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д.9, тел. +7(499) 978-59-90, vitkuzn1@mail.ru.

Information about authors

Zheleznov Evgeniy.V. - applicant, Electrochemical Eng. Dept., Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miuskaya Sq., 9; a leading specialist of CJSC "Modern Machine-building Company", 119021, Moscow, st. Rossolimo, 17. Tel. +7 (965) 123-6028, e-mail: evgenyzheleznov@yandex.ru

Kuznetsov Vitaliy V. - Dr. Sc., Ph.D., Professor, General and Inorganic Chemistry Dept., E-mail: vitkuzn1@mail.ru.

УДК 621; 66.087.7

Особенности распределения скорости электроосаждения металлов и сплавов в процессах формирования электроосажденных слоев при нанесении покрытий на компоненты электронных устройств

Кругликов С.С.

Ключевые слова: электроосаждение, микрорассеивающая способность, выравнивающая способность, производство электроники, печатные платы

Рассмотрены основные факторы, от которых зависит характер распределения скорости осаждения металлов и сплавов на компонентах электронных устройств, характерной особенностью которых является наличие большого количества катодных участков различной формы и размера, включенных в электрическую цепь параллельно и расположенных на поверхности диэлектрика. Предлагается рассматривать три типа отклонений вторичного распределения тока и распределения скорости осаждения металла от равномерного: (1) отклонения, связанные с различиями в величине отношения истинной площади суммарной катодной поверхности к суммарной габаритной площади поверхности (включая площадь диэлектрических участков при их наличии) в разных зонах на поверхности изделия; (2) отклонения, обусловленные различиями в значениях средней плотности тока на отдельных катодных участках в пределах одной группы; (3) различия в значениях локальной плотности тока и скорости осаждения в пределах одного катодного участка (рис. 1 и 2). Обсуждаются понятия микрорассеивающей и выравнивающей способности и методы их количественного выражения и измерения (формулы 13-19). Рассмотрены системы, для которых число Вагнера соизмеримо с единицей и на вторичное распределение оказывают существенное влияние факторы макрораспределения.

Приведены примеры различных типов микрораспределения скорости осаждения индивидуальных металлов (рис. 3, 4) и сплавов (рис.5, 6). Показано, что неравномерность микрораспределения выражена в большей степени, если осаждаемый металл присутствует в электролите в виде комплексов (рис.7). Проведено сопоставление результатов прямых измерений микрораспределения и рассчитанного на основе измерений первичного распределения тока на макромодели данного микропрофиля и измерений выравнивающей способности (рис. 8). Приведен ряд примеров, иллюстрирующих микрораспределение металла и эволюцию микропрофиля катодной поверхности при использовании электролитов с положительной и отрицательной выравнивающей способностью (рис.9-14), а также примеры, иллюстрирующие решающую роль выравнивающей способности электролита при нанесении гальванических покрытий на детали, изготовленные из металлического порошка (рис. 15). Показана роль выравнивающей способности электролита, применяемого для меднения сквозных отверстий печатных плат (рис.16).

Macro- and Microdistribution of the Deposition Rate in the Plating of the Components of Electronic Devices

Kruglikov S. S.

Keywords: electrodeposition, microthrowing power, leveling power, manufacture of electronics, PCBs.

Major factors controlling the character of the microdistribution of the deposition rate of metals and alloys on the surface of components of electronic devices have been discussed. These devices may have many cathodic areas, located on dielectric substrate and connected in parallel in the electric circuit. Three types of deviations from the uniform current distribution are considered: (1) deviations in the values of the average current density related with the differences between the ratio of true cathodic area and the apparent surface area of a particular device; (2) deviations related with the differences in the average current density on individual cathodic areas within the same group, and (3) deviations in the local current density and in the local deposition rate on the different points on the surface of an individual cathodic area (Figs. 1 & 2). The concept of microthrowing and leveling power is discussed and methods of quantitative evaluations and measurements are described (formulas 13 to 19). Systems with Wagner's number of the order of unity, where macrodistribution factors effect strongly the secondary current distribution are considered. A number of examples illustrating different types of the distribution of the deposition rate of individual metals (Figs. 3, 4) and alloys (Figs. 4-6) are given. If a metal is contained in the solution as a complex compound, microdistribution may be less uniform (Fig. 7). Results of direct measurements of metal microdistribution are compared with the calculated values, obtained by means of the measurements of primary current distribution and the measurements of the leveling power (Fig. 8). A number of examples illustrating the microdistribution of metals deposited from solutions with positive and negative leveling power are given (Figs. 9-14). Examples illustrating the deposition on parts prepared from metal powder and in the throughholes of PCBs are also given (Figs. 15-17).

Введение

В производстве современной электронной техники [1, 2] используются процессы электроосаждения металлов и сплавов на катодных участках различной формы и размера, находящихся на непроводящей поверхности изделий или их компонентов. При проведении этих процессов формирование электроосажденных слоев, которое оказывает существенное влияние на качество производимой продукции, зависит от распределения тока и скорости осаждения металла или компонентов сплава на катодной поверхности. Для анализа характера влияния различных факторов на распределение тока и скорости осаждения целесообразно рассмотреть следующие три типа эффектов:

1. Если при нанесении покрытий на компоненты электронных или других аналогичных устройств на их поверхности имеется большое количество катодных участков различной формы (плоские участки, выступы, углубления, глухие и сквозные отверстия), то средняя катодная плотность тока для разных групп таких участков может существенно различаться в зависимости от

отношения суммарной истинной площади поверхности катодов и суммарной габаритной поверхности компонента в границах этих групп.

2. Хотя катодные участки, образующие группы на поверхности данного компонента, включены в электрическую цепь параллельно, средняя плотность тока и скорость осаждения металла на разных катодных участках одной группы может существенно различаться в зависимости от расположения, размеров и формы конкретного катодного участка, входящего в данную группу. Причиной этих различий может быть неоднородность электрического и концентрационного полей в прилегающей к этим участкам зоне раствора.

3. На каждом катодном участке в разных точках его поверхности скорость электроосаждения и направления преимущественного роста осадка металла могут существенно различаться из-за неоднородности электрического и концентрационного полей в приэлектродной зоне раствора. В результате этих различий может иметь место как ускоренный рост осадка на выступающих или углубленных участках его поверхности,

а также в центральной или периферийной зоне, а также торможение или практически полное прекращение роста. Однако при выполнении определенных условий возможен и равномерный рост осадка на всей поверхности конкретного катодного участка. Наряду с составом электролита и режимом процесса на распределение скорости осаждения на катоде влияют и геометрические параметры поверхности катода, и его расположение по отношению к соседним непроводящим зонам (например, металлизированная полоса на плоской поверхности диэлектрика, металлизированная поверхность углубления или только металлизированное дно этого углубления и т. д.). Иллюстрацией к вышеизложенному могут служить схема расположения двух групп дискретных катодных участков на плоской поверхности диэлектрика (рис.1) и схема распределения линий тока в растворе, примыкающем к дискретным катодным участкам, расположенным на поверхности диэлектрика (рис.2).

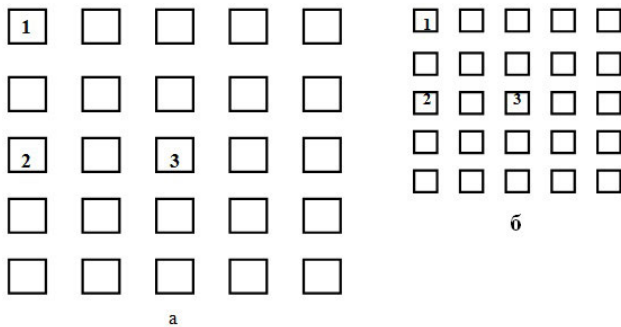


Рис. 1. Схема расположения двух групп катодных участков (по 25 в каждой группе) с одинаковой площадью поверхности каждого участка, входящего в группу, подключенных к одному источнику питания по параллельной схеме и расположенных на плоской поверхности одной и той же пластины

Fig. 1. Location of two groups of cathodic areas (25 in each group) with same surface area within each group, connected in parallel to a single current source and located on a flat dielectric surface

Чтобы исключить влияние размеров и расположения анодов на конфигурацию электрического поля в прикатодной зоне раствора и, тем самым, на катодное распределение тока, используем «бесконечно удаленные» аноды (межэлектродное расстояние на порядок превышает размер катода). Так применительно к рис. 2 это означает, что анод (или аноды) расположен выше верхней границы рис. 2.

На схеме, изображенной на рис. 1, влияние факторов макрораспределения будет проявляться в том, что средняя плотность тока в каждой группе на катоде (1) будет больше, чем на катоде (2), а на катоде (2) больше, чем на катоде (3). В отношении обеих зон (а) и (б) локальная плотность тока на индивидуальном катодном участке будет выше на краях и ниже в центре. Эти различия

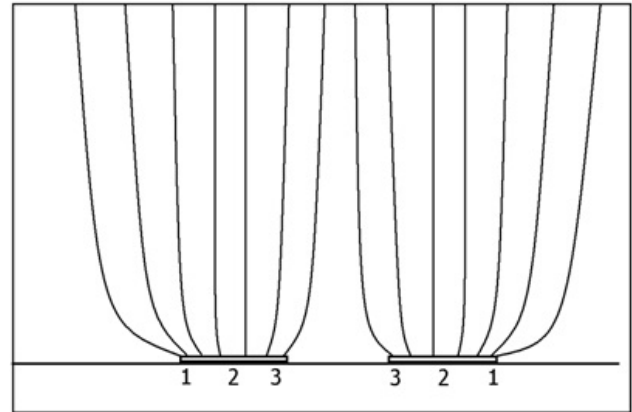


Рис. 2. Схема расположения линий тока в растворе вблизи плоских дискретных катодов, расположенных на плоской поверхности диэлектрика. Локальная плотность тока на электроде максимальна на участках 1 (краевой эффект выражен в максимальной степени), ниже – на участках 3 (краевой эффект выражен в меньшей степени) и имеет наименьшую величину на участках 2 (краевой эффект отсутствует)

Fig. 2. Distribution of current lines in the vicinity of discrete cathodic areas. Maximum cathodic current density is reached on the zone 1 (maximum edge effect), somewhat lower – on the zone 2 (smaller edge effect) and the lowest – on the zone 3 (no edge effect)

будут выражены в большей степени на участках, расположенных в периферийной части зон (а) и (б) (см. также рис. 2).

Влияние факторов макрораспределения будет проявляться в том, что средняя плотность тока на катодах группы (а) будет больше, чем на катодах группы (б). Далее, средняя плотность тока в каждой группе на катоде (1) будет больше, чем на катоде (2), а на катоде (2) – больше, чем на катоде (3).

Однако эти прогнозы имеют чисто качественный характер. Кроме того, они ничего не говорят о различиях между средней плотностью тока на центральных и периферийных участках на полностью металлизированной поверхности. При этом участки между квадратами на рис. 1 можно рассматривать как плоские металлизированные участки, а квадраты – как элементы макро и микрорельефа – выступы, канавки, цилиндрические глухие и сквозные отверстия также со сплошной металлизацией их поверхности. Абсолютные размеры таких элементов рельефа катодной поверхности могут лежать в диапазоне сантиметров – десятков нанометров.

В дальнейшем в статье будут использоваться следующие величины, характеризующие плотность тока и скорость осаждения металла на катоде:

1. Плотность тока в растворе, i_p и плотность тока на электроде, i_a :

$$i_p = \text{Lim} (I/S)_{S \rightarrow 0}; \quad i_a = \lim(i_p)_{L \rightarrow 0} \quad (1)$$

Здесь S – площадь площадки, через которую в перпендикулярном к ней направлении проходит ток I .

2. Суммарная и парциальная плотность тока, которая в единицах плотности тока характеризует скорость осаждения металла;

$$i_{\Sigma} = (BT/100) i_{\Sigma};$$

3. Средняя, $i_{\text{ср}}$, и локальная, $i_{\text{лок}}$, плотность тока:

$$i_{\text{ср}} = (1/S) \int i_{\text{л}} dS.$$

Здесь символом S обозначается площадь участка поверхности катода, для которого рассчитывается среднее значение плотности тока

Решение задачи прогнозирования распределения тока и скорости осаждения металла при электроосаждении металлов и сплавов на компоненты электронной техники можно представить в форме трех последовательных этапов:

1) Определение распределения средней плотности тока на разных группах катодных участков (анализ результатов «конкуренции» между группами).

2) Определение различий между значениями средней плотности тока на катодных участках в пределах одной группы.

3) Анализ характера распределения плотности тока и скорости осаждения металла на индивидуальном дискретном катоде, в частности, в периферийной зоне, на микровыступах, в микроуглублениях, а также прогнозирование изменения микрогеометрических характеристик катодной поверхности в процессе электроосаждения.

В данной статье проанализированы основные факторы, играющие решающую роль в процессах формирования катодных осадков при проведении операций нанесения гальванических покрытий на катодные участки различной формы и размера, расположенные в большинстве случаев на металлизированной поверхности диэлектрика. Особенности процессов заполнения каналов глухих отверстий малого диаметра с непроводящими стенками и металлизированным дном обсуждаться не будут, так как они рассмотрены недавно в отдельной статье [3, 4].

1. Факторы макрораспределения

Распределение тока между группами катодных участков, между индивидуальными участками одной группы, а также в разных точках поверхности одного участка в отсутствие диффузионных ограничений определяется законом Ома для параллельно включенных сопротивлений:

$$I_1/I_2 = R_2/R_1 \quad (2)$$

Здесь I – сила тока, проходящего через данный участок (1 или 2), а R – сопротивление, определяемое как отношение напряжения на электродах и силы тока I .

В рассматриваемом случае каждое из сравниваемых сопротивлений представляет собой сумму сопротивления раствора между катодом и анодом, R_p , и поляризационного сопротивления, R_n :

$$R_1 = R_{p1} + R_{n1}; R_2 = R_{p2} + R_{n2} \quad (3)$$

Под поляризационным сопротивлением здесь подразумевается только его катодный компонент, поскольку за исключением немногих особых случаев вкладом анодной составляющей поляризационного сопротивления можно пренебречь. Тогда

$$R_n = |dE/dI|, \quad (4)$$

Здесь I – сила тока, проходящего через данный катод, E – его потенциал.

Для таких систем степень приближения фактического (вторичного) распределения тока к равномерному определяется числом Вагнера, известным также под названием «критерия электрохимического подобия»:

$$W = |dE/di|\chi / L = |dE/di|\chi / (G m), \quad (5)$$

Здесь i – катодная плотность тока, E – катодный потенциал, χ – удельная электропроводимость раствора, L – так называемая «характеристическая длина» которую, в свою очередь, можно представить как произведение безразмерного коэффициента, G , зависящего только от формы, и имеющего одинаковое значение для геометрически подобных систем, и масштабного фактора, m , характеризующего абсолютные размеры:

$$L = G m, \quad (6)$$

Произведение

$$|dE/di|\chi = K, \quad (7)$$

называется показателем рассеивающей способности и выражает способность конкретного электролита и режима изменять распределение тока в направлении более равномерного.

Поскольку первичное распределение тока всегда одинаково для геометрически подобных систем, то степень отклонения вторичного распределения тока от первичного для какой-либо системы с фиксированными значениями геометрических параметров (то есть при постоянстве значения L) будет зависеть только от показателя рассеивающей способности.

Различные типы вторичного распределения тока удобно классифицировать на основе численной оценки числа Вагнера:

$$(A) W \gg 1 \quad (8)$$

$$(B) W \ll 1 \quad (9)$$

$$(B) W \approx 1 \quad (10)$$

Если выполняется неравенство (A), то вторичное распределение тока является равномерным. В случае (B) оно совпадает с первичным, а в случае (B) занимает промежуточное положение между первичным и равномерным.

Используя число Вагнера для прогнозирования вклада факторов макрораспределения в распределение тока на катодных участках поверх-

ности компонентов электронных устройств, можно отметить следующие характерные особенности в рамках сформулированных выше трех этапов:

Этап (1)

Рассматривая этап (1), необходимо иметь в виду, что размеры компонентов электронной техники, проходящих обработку в гальванической ванне, как правило, находятся в диапазоне единиц-десятков сантиметров. Таким образом, L имеет порядок величины – единиц – десятков сантиметров. Показатель рассеивающей способности для большинства используемых электролитов лежит в диапазоне от миллиметра до нескольких сантиметров. Поэтому вторичное распределение тока в масштабе поверхности всего обрабатываемого компонента практически всегда отвечает случаю (В). Отсюда – важный для практики вывод: при разработке конструкции обрабатываемых компонентов, гальванической ванны, ее оснастки (расположение катодов, анодов, экранов, их взаимное перемещение в процессе электролиза) необходимо обеспечить усредненное по времени первичное распределение тока, близкое к равномерному. (При использовании движущихся катодов, анодов, экранов и т. п., когда первичное распределение изменяется в процессе нанесения покрытия, необходимо использовать усредненные по времени характеристики процесса.)

Так, например, при нанесении гальванического покрытия на плоский диск диаметром около 20 см, с большим количеством катодных участков со сложным микрорельефом на фронтальной поверхности, между диском и анодом можно поместить непроводящую перегородку с круглым отверстием, причем диаметр отверстия меньше диаметра диска, а центр находится против центра диска. Изменяя расстояние между диском и перегородкой, можно не только устранить краевой эффект, обусловленный неравномерным первичным распределением тока по диаметру диска, но и скомпенсировать падение потенциала в системе токоподвода от периферийной части диска к его центральной части (падение потенциала в проводниках первого рода), а также предотвратить нежелательное влияние формы, размеров и расположения анодов на распределение тока на диске.

Этап (2)

Для конкретного состава электролита и режима процесса, то есть при постоянном значении K , реализация одного из возможных типов распределения тока будет зависеть от величины L . Так, принимая, что $L = 1$ см, находим, что в пределах группы катодных участков, расположенных на расстоянии порядка 1 мм друг от друга, равномерное вторичное распределение тока возможно, если используется электролит и режим процесса, с

относительно высокими значениями K – порядка 5-10 см. Именно такие процессы рекомендуются, например, для проведения меднения в производстве печатных плат. При этом средняя катодная плотность тока не должна превышать 25-30% от ее предельного значения, чтобы исключить влияние различий в скорости диффузии ионов меди к разным участкам катодной поверхности.

Этап (3)

Обеспечить равномерность первичного распределения тока в границах одного катодного участка с размерами порядка одного миллиметра со сложной микрогеометрией практически невозможно. Однако для большинства используемых электролитов и режимов вторичное распределение тока отвечает неравенству (А), так как K находится в диапазоне – миллиметры-сантиметры, а L – менее 1 мм. Таким образом, в отсутствие диффузионных ограничений вторичное распределение тока будет равномерным и вообще не будет зависеть от первичного распределения тока.

В качестве примера можно привести процессы меднения сквозных отверстий печатных плат [5, 6]. Для внутренней поверхности отверстия приближенное выражение для L имеет следующий вид:

$$L \approx h_2 / d, \quad (11)$$

здесь h – толщина платы, а d – диаметр отверстий.

Из выражения (11) находим, что для платы толщиной 1 мм с отверстиями диаметром 0,3 мм L составит около 0,3 см. Поскольку для электролитов, рекомендуемых для меднения сквозных отверстий печатных плат, значения K лежат в диапазоне 5-10 см [5], то число Вагнера для рассматриваемого примера находится в диапазоне 13-30. Это отвечает практически равномерному вторичному распределению и исключает возможность какого-либо влияния сопротивления электролита на распределение тока на боковой поверхности сквозных отверстий.

Такие выводы, очевидно, будут справедливы и для катодных участков еще меньших размеров, а также для других элементов микропрофиля, например, глухих отверстий, микроканалов (траншей) и т. п.

Важная особенность микропрофилей – их эквипотенциальность, что означает равенство электродного потенциала микровыступа и соседнего микроуглубления. Отсюда следует, что наблюдаемые различия в значениях скорости электроосаждения на этих участках не являются следствием различий в локальных значениях электродного потенциала, а вызваны какими-либо иными причинами. Важнейшие из них связаны с процессами массопереноса.

2. Роль явлений массопереноса [6]

2.1. Электролиты без выравнивающих добавок

Если скорость процесса электроосаждения в конкретных условиях электролиза может изменяться при изменении условий массопереноса, то неравнодоступность катодной поверхности обязательно будет сказываться на распределении тока и металла. Поэтому для любого состава электролита, не содержащего выравнивающих добавок, по мере увеличения средней катодной плотности тока и приближения ее к предельной диффузионной локальная плотность тока будет расти быстрее на тех участках катодной поверхности, к которым диффузия протекает быстрее (микровыступы, края микроканалов и края дискретных катодных участков). С другой стороны, в микроуглублениях скорость осаждения металла ниже, чем на остальных участках катодной поверхности.

На рис. 3 и 4 показаны микрофотографии поперечных шлифов осадков, полученных в условиях, когда парциальная плотность тока осаждения металла существенно ниже предельной (рис.3) и когда она приближается к предельной (рис. 4). Важная особенность процесса электроосаждения во втором случае - высокая локальная плотность тока на небольшом микровыступе с заостренной вершиной, расположенном на краю микроуглубления. Как известно [4], плотность диффузионного потока к микровыступу увеличивается по мере уменьшения его радиуса. Поэтому плотность диффузионного потока к микро- или субмикровыступам на катодной поверхности увеличивается приблизительно обратно пропорционально радиусу кривизны этих выступов и по мере приближения катодной плотности тока к предельному значению все большая его доля будет локализована на выступах с меньшими радиусами кривизны, то есть на микровыступах минимального размера.

При совместном разряде нескольких видов ионов на микровыступах будет возрастать доля тока, идущая на разряд тех ионов, для которых диффузионные ограничения скорости разряда выражены в большей степени. Соответственно, содержание этого компонента будет выше в сплаве, осажденном на микровыступах, и ниже - в сплаве осажденном в микроуглублениях (рис. 5, 6). Следует подчеркнуть, что приводимые в литературе экспериментальные данные о соотношении компонентов электроосажденных сплавов правильно отражают действительность только для тех процессов, в которых парциальная плотность тока электроосаждения каждого компонента сплава существенно (в неколко раз) ниже величины соответствующего предельного диффузионного тока. В противном случае неизбежна неоднородность его состава в масштабе микропрофиля катодной поверхности.

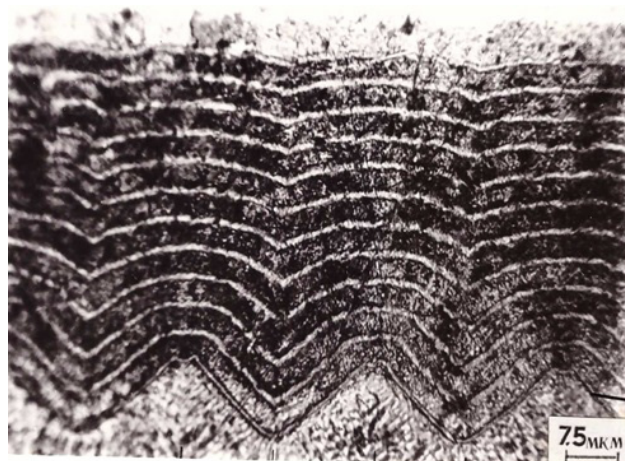


Рис. 3. Микрофотография поперечного шлифа покрытия, состоящего из слоев никеля (расчетная толщина каждого слоя – 5 мкм), осажденных из электролита Уоттса с добавкой сахарина, чередующихся с тонкими слоями меди, осажденными из сернокислого электролита без добавок. Добавка сахарина подавляет рост кристаллической шероховатости, но не оказывает заметного влияния на микрораспределение скорости осаждения металла. Период профиля (расстояние между вершинами выступов) – 25 мкм

Fig. 3. Microsection of the coating consisting of Ni layers (thickness 5 microns each) deposited from Watt's type bath with saccharine and thin intermediate layers of copper deposited from sulfate bath. Saccharine suppress the development of crystalline roughness and does not effect microdistribution of the deposition rate. The distance between the micropeaks – 25 microns

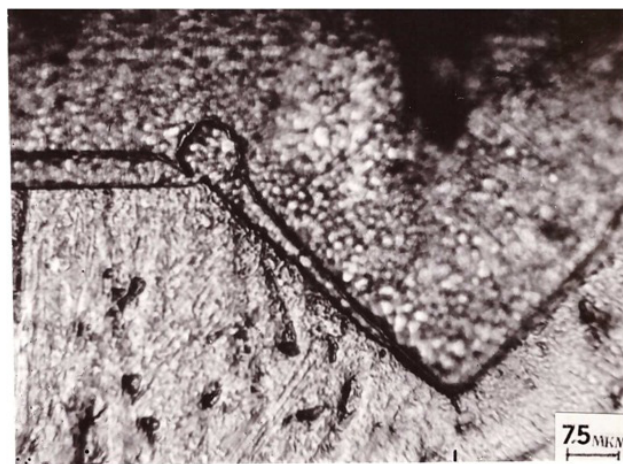


Рис. 4. Микрофотография медного покрытия, осажденного из сернокислого электролита без добавок в условиях преимущественного диффузионного контроля скорости процесса - при постоянном значении потенциала катода $E = -0,3$ В (свэ). Глубина канавки 28 мкм

Fig. 4. Microsection of copper coating deposited from a sulfate bath without additives at constant potential of $-0,3$ V under the condition of predominant diffusion control. Initial depth of the groove – 28 micrometers

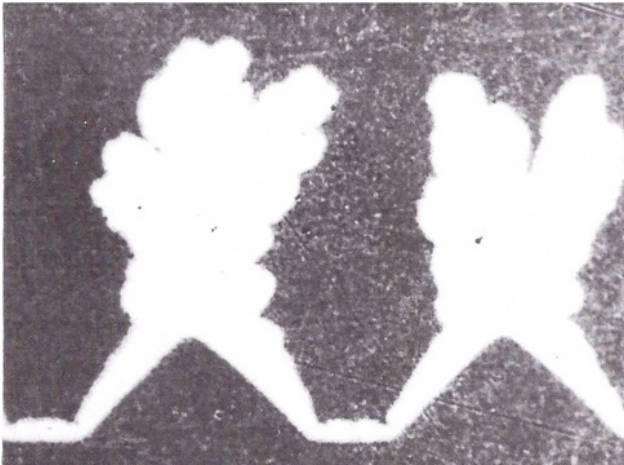


Рис. 5. Микрофотография поперечного шлифа латунного покрытия, нанесенного из триполифосфатного электролита. Высота выступа исходного микропрофиля – 25 мкм

Fig.5. Microsection of brass coating deposited from polyphosphate bath. Initial peak height 25 micrometers

Неоднородность состава электроосажденных сплавов обычно связывают с различиями между значениями электродного потенциала на разных участках электродной поверхности. Однако электродные потенциалы микровыступа и соседнего микроуглубления одинаковы. Эквипотенциальность микропрофиля является следствием, с одной стороны, достаточно высокой проводимости металлов и растворов, используемых для нанесения гальванических покрытий, а с другой – малых расстояний между соседними элементами микропрофиля. Поэтому в данном случае неоднородность состава осаждаемого сплава связана исключительно с неравнодоступностью катодной поверхности. Данные, приведенные на рис. 5 и 6 позволяют утверждать, что в приведенном примере процесс разряда ионов меди в значительной степени контролировался скоростью их диффузии к катоду (либо скоростью диффузии ионов лиганда от катода в объем раствора). На микровыступах эти процессы протекают с большей скоростью, поэтому сплав, осаждаемый на микровыступах, имеет более высокое содержание меди.

Рассматривая природу этих явлений, необходимо отметить, что по мере приближения плотности тока к предельной скорости разряда ионов металла перестает зависеть от потенциала и от энергетических характеристик катодной поверхности и основным параметром, контролирующим скорость процесса электроосаждения и ее распределение на неравнодоступной поверхности катода, становится скорость диффузии разряжающихся ионов. При этом следует иметь в виду, что плотность диффузионного потока к микро- или субмикровыступам на катодной поверхности, рассматриваемым в первом

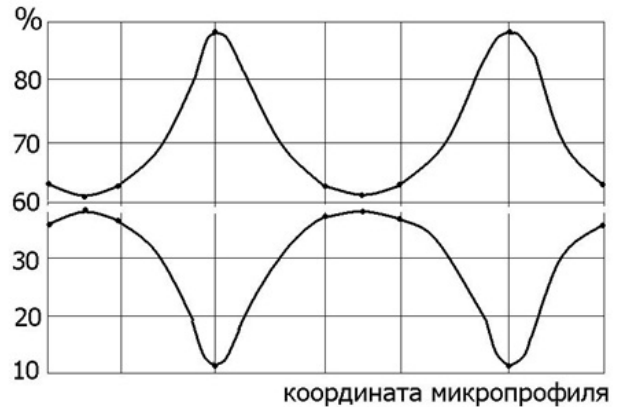


Рис. 6. Содержание (в массовых %) меди (верхняя кривая) и цинка (нижняя кривая) в латуни, осаждаемой на поверхность с извилистым микропрофилем (см. рис 5). А – вершина микровыступа; Б – середина микроуглубления (см. рис. 5)

Fig. 6. Copper content (wt %) – upper curve, and zinc content (lower curve) in the brass coating deposited on the surface with shaped microprofile Fig. 5)

приближении как полусферы, возрастает обратно пропорционально радиусу этих выступов [4]:

$$J \approx D (c/r), \quad (12)$$

здесь J – плотность диффузионного потока; c – концентрация диффундирующих частиц на внешней границе диффузионного слоя, толщина которого равна радиусу кривизны микронеровности, r ; D – коэффициент диффузии этих частиц.

Различия в значениях локальной скорости осаждения металла на микровыступах и в микроуглублениях проявляются в еще большей степени в электролитах, где осаждаемый металл присутствует в виде комплексов. В таких растворах диффузионные ограничения могут проявляться не только в отношении разряжающихся комплексов, но и диффундирующих от катода в объем раствора частиц лиганда. В результате этого отношение концентраций металл/лиганд в прикатодной зоне раствора может изменяться в более широких пределах, чем обычно изменяется отношение концентраций ионов металла в приэлектродном слое и в объеме раствора в электролитах на основе простых солей при прочих одинаковых условиях. В итоге эффект антивыравнивания (низкой МРС) в электролитах, содержащих осаждаемый металл в виде комплексов, проявляется в большей степени (рис. 7).

На микрофотографии на рис. 7 видно, что образование замкнутой полости происходит из-за отсутствия осаждаемого металла на дне поры и последующего смыкания осадков, формирующихся на противоположных сторонах микроуглубления. Это проявление эффекта «геометрического выравнивания», которое часто приводит к образованию замкнутых полостей – пустот в электроосажденном слое.



Рис. 7. Поперечный шлиф медного покрытия, состоящего из 4 слоев меди, осажденных из цианидного электролита, чередующихся с тонкими слоями никеля, осажденными из электролита Уоттса. В центральной части микрофотографии в зоне микроуглубления – открытой поры в металле основы (обозначена буквой А) образовалась замкнутая полость, не заполненная медным осадком

Fig. 7. Microsection of copper coating deposited from cyanide bath (4 layers) with thin intermediate nickel layers deposited from Watt's type bath. An empty cave in the center of the coating is seen

2.2. Микрорассеивающая способность

Способность электролита обеспечивать равномерное микрораспределение скорости осаждения металла на катодной поверхности, неравнодоступной в диффузионном отношении, характеризуется его микрорассеивающей способностью [6]:

$$MPC = 1 - (d \ln i / d \ln i^*)E, \quad (13)$$

здесь i^* - локальная плотность тока при первичном распределении тока.

На малых расстояниях от поверхности электрода (в приэлектродной зоне раствора), где конвективная составляющая массопереноса становится пренебрежимой, концентрационное поле и первичное электрическое поле становятся подобными [6]. Поэтому в выражении (13) $d \ln i^*$ можно заменить соответствующим дифференциалом эффективной толщины диффузионного слоя, $d \ln \delta$:

$$MPC = 1 + (d \ln i / d \ln \delta)E, \quad (14)$$

В отсутствие выравнивающих добавок и диффузионных ограничений скорости разряда ионов металла микрорассеивающая способность всегда равна единице, а по мере приближения катодной плотности тока к предельной диффузионной она будет стремиться к нулю:

$$0 \leq MPC \leq 1, \quad (15)$$

Количественную оценку микрорассеивающей способности можно проводить, используя результаты поляризационных измерений на вращающемся дисковом электроде, для которого известна зависимость эффективной толщины диффузионного слоя от скорости вращения [7]. Однако результаты такой оценки будут применимы только для того диапазона значений эффективной толщины диффузионного слоя, где соблюдается уравнение Левича, то есть при относительно высоких скоростях вращения. Для измерений с использова-

нием других электродов и режимов перемешивания электролита можно «калибровать» электрод с помощью измерений предельных токов для какой-либо обратимой редокс-системы, поскольку отношение предельных токов при двух режимах перемешивания можно принять равным обратному отношению значений эффективной толщины диффузионного слоя. Такой метод, естественно, не является высокоточным по следующим причинам: (1) поверхность рабочего электрода не является равнодоступной; (2) эффективная толщина диффузионного слоя зависит от природы диффундирующих частиц и вязкости раствора. Однако влиянием последних двух факторов можно пренебречь, поскольку выражающие их величины входят в уравнение с низким показателем степени.

Оценка микрорассеивающей способности большого количества разных электролитов, не содержащих комплексов осаждаемого металла и выравнивающих добавок, показала, что при парциальной плотности тока восстановления ионов металла не более 25-30% от предельной MPC близка к единице [8].

Микрорассеивающая способность играет важную роль в процессе формирования кристаллической шероховатости поверхности электролитических осадков. Кристаллическая шероховатость возникает в процессе формирования поликристаллических осадков, поэтому она появляется даже при осаждении металла на зеркально блестящую основу при плотности тока много ниже предельной. Дальнейший рост формирующихся микровыступов при $MPC < 1$ ускоряется, так как замедляется разряд ионов металла в микроуглублениях, причем тем в большей степени, чем больше амплитуда уже сформировавшейся микрошероховатости. В максимальной степени эти явления самоускоряющегося роста микрошероховатости выражены при $MPC = 0$, то есть при осаждении металла в режиме предельного тока.

Благодаря высокому перенапряжению выделения металла в этих условиях при высоком перенапряжении создаются необходимые условия для образования не только двумерных, но и трехмерных зародышей кристаллической фазы. Поскольку эффективная толщина диффузионного слоя в растворе, окружающем зародыш, равна по порядку величины радиусу зародыша [4], осаждение металла происходит преимущественно на уже сформировавшихся микровыступах – появившихся зародышах дендритов. При появлении на поверхности растущего дендрита новых трехмерных зародышей, естественно, с меньшими размерами процесс электроосаждения перераспределяется на эти «боковые веточки».

В ходе такого процесса происходит быстрое увеличение истинной площади поверхности осадка. Если электролиз ведут в потенциостатических

условиях, то параллельно увеличению площади катодной поверхности будет пропорционально расти и сила тока. Однако при гальваностатическом режиме электролиза в результате увеличения истинной поверхности электрода плотность тока через некоторое время окажется ниже предельной. Это неизбежно приведет к прекращению дальнейшего ветвления дендритов и даже к образованию металлической «корки» на поверхности рыхлого дендритного слоя.

Если же в процессе электролиза истинная плотность тока не опускается ниже предельной, то на катоде формируется «губка» - рыхлый слой металла, состоящий из частиц, непрочно связанных с основой и между собой. Отсутствие прочной связи объясняется экранирующим действием металлической частицы, формирующейся из небольшого трехмерного зародыша, по отношению к месту прикрепления этой частицы к поверхности основы или к ранее образовавшемуся дендриту.

Чередую режим процесса по схеме – осаждение в режиме предельного тока в течение короткого времени - осаждение при низкой плотности тока и низком перенапряжении - можно провести «упрочнение» дендритного осадка, обеспечивая равномерное микрораспределение скорости разряда ионов металла на всей поверхности (в том числе, и в микровпадинах) во время осаждения при низкой плотности тока. Такой режим был неоднократно использован для электроосаждения покрытий, сочетающих высокую степень развитости поверхности осадка с его механической прочностью (адгезионные покрытия для производства слоистых материалов металл-полимер, например фольгированного диэлектрика в производстве печатных плат, получение светопоглощающих покрытий [9].

2.3. Электролиты с выравнивающими добавками. Выравнивающая способность

Выравнивающие добавки появились в пятидесятых годах прошлого века. В отличие от других добавок-ингибиторов процесса электроосаждения металла, но не обладающих выравнивающим действием, выравнивающие добавки расходуются на катоде. При этом скорость расхода контролируется скоростью их диффузии к катоду. По этой причине воздействие выравнивающих добавок на скорость осаждения металла также контролируется скоростью их диффузии к катоду. Чем выше скорость диффузии выравнивающей добавки к данному участку катодной поверхности, тем сильнее она тормозит разряд ионов металла. Таким образом, в электролите с выравнивающей добавкой наблюдается диффузионно-контролируемое ингибирование процесса электроосаждения металла. Понятие микрорассеивающей способности не имеет смысла для электролитов с положительной выравнивающей способностью, так как микрорассеивающая

способность характеризует только степень проявления эффекта отрицательного выравнивания, или «антивыравнивания».

Изменение микрораспределения скорости осаждения металла под действием выравнивающей добавки может проявляться в большей или меньшей степени. Для количественной характеристики воздействия выравнивающих добавок на микрораспределение введено понятие выравнивающей способности [6]:

$$P = (d \ln i / d \ln \delta)_E = - (d \ln i / d \ln i^*)_E, \quad (16)$$

Для определения выравнивающей способности измеряют толщину осажденного слоя металла (сплава) на микровыступах, на боковых сторонах микровыступов или микроуглублений и сопоставляют полученные значения с соответствующими значениями плотности тока при первичном распределении, определенном на макромоделе данного микропрофиля. Измерения толщины осажденного слоя на дне микроуглублений могут включать эффект «геометрического выравнивания» и поэтому непригодны для расчетов P.

$P = (\Delta h / h_{cp}) / \Delta i^* / i^*_{cp} = [(h_y - h_b) / h_{cp}] / [(i^*_y - i^*_b) / i^*_{cp}]$, (17)
здесь Δh – разность значений толщины слоя металла на участке поверхности с пониженной скоростью диффузии, h_y (и, соответственно, пониженной плотностью тока при первичном распределении,) и на участке с повышенной скоростью диффузии, h_b (и, соответственно, с повышенной плотностью тока при первичном распределении); h_{cp} , i^*_{cp} – соответствующие средние значения этих величин.

Более высокая точность измерений выравнивающей способности, [6], достигается при использовании результатов профилографических измерений амплитуды пологого синусоидального микропрофиля до и после осаждения слоя металла:

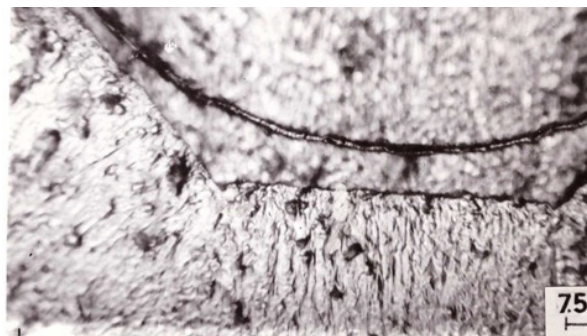
$$P = -[a / (2 \pi h_{cp})] \ln(H / H_0), \quad (18)$$

здесь a – длина волны синусоиды, H_0 и H – амплитуда синусоиды до и после осаждения слоя металла со средней толщиной h_{cp} .

Образцы с пологим синусоидальным микропрофилем поверхности ($H_0 < a/10$) можно изготовить путем электроосаждения металла из электролита с выравнивающей добавкой на поверхность с пилообразным или иным периодическим микропрофилем.

Для предварительной приближенной оценки выравнивающей способности (например, при скрининге целого списка органических соединений, как потенциальных выравнивающих агентов) используют так называемый «косвенный метод» определения выравнивающей способности. Для этого изменяют катодную плотность тока при двух скоростях перемешивания электролита и фиксированном значении катодного потенциала:

$$P = (d \ln i / d \ln \delta)_E, \quad (19)$$



В А С

Рис. 8а. Микрофотография поперечного микропрофиля (участок АВ), использованного для измерений и расчетов, представленных на рис. 8б, с медным покрытием, соответствующим кривой 3 на рис. 8б

Fig. 8а. Microsection of the microprofile used in the measurements and calculations presented in the Fig. 8б with copper layer corresponding to the curve 3 in Fig. 8б

При использовании вращающегося дискового катода толщину диффузионного слоя при двух скоростях вращения находят из уравнения Левича [7]. Для электродов другого типа (например, колеблющейся в вертикальном направлении пластинки) измеряют предельный ток для какой-либо обратимой окислительно-восстановительной системы и сравнивают полученные результаты с предельными токами для этого же раствора, измеренными на вращающемся дисковом электроде [8]. По-существу – это непосредственное определение величины P , но не как логарифмической производной скорости осаждения, а логарифмической производной суммарной катодной плотности тока. Эти величины будут совпадать только при постоянстве выхода металла по току.

Этот метод хорошо зарекомендовал себя при испытании различных органических соединений в электролитах никелирования и сернокислых электролитов меднения, где выход по току всегда выше 90% [8].

Косвенный метод оказался непригоден для систем, где наблюдается эффект Лошкарева – появление так называемого «адсорбционно-го» предельного тока результате образования на катоде полимолекулярной пленки, ингибирующей процесс электроосаждения металла [11]. Как оказалось, эта пленка весьма чувствительна к гидродинамическим условиям в прикатодной зоне раствора и поэтому ее ингибирующее действие уменьшается при увеличении скорости перемешивания.

Измерения выравнивающей способности различных электролитов при катодной плотности тока – от нижней границы рабочего диапазона до предельного диффузионного тока показали, что интервал значений выравнивающей способности весьма широк – от -1 до +2 [6].

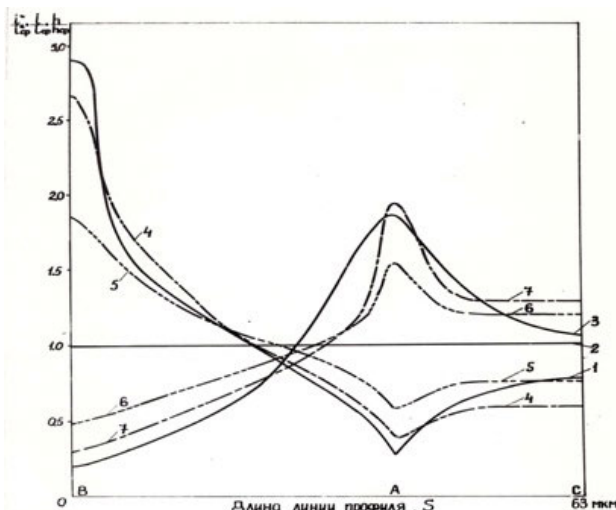


Рис. 8б. Первичное распределение тока, i/i_{cp} , (кривая 4), определенное на макромоделе микропрофиля (оно совпадает с микрораспределением скорости осаждения металла при $P = -1$). Микрораспределение скорости осаждения (i/i_{cp}), рассчитанное по формуле (16) для разных значений P : – кривая 5 – для $P = -0,6$; кривая 6 – для $P = +0,6$; кривая 7 – для $P = +1$. Определенное экспериментально микрораспределение толщины покрытия (h/h_{cp}) для электролитов меднения: кривая 1 – для электролита с пониженным содержанием сульфата меди при катодном потенциале -0,3 В (свэ); кривая 2 – для $P = 0$ (высокая концентрация сульфата меди, плотность тока – в рабочем диапазоне); кривая 3 – высокая концентрация сульфата меди (присутствует выравнивающая добавка UBAC).

Fig. 8б. Primary current distribution, i/i_{cp} (curve 4), determined on a macroimage of the microprofile (it coincides with the distribution of the deposition rate at $P = -1$). Microdistribution of the deposition rate calculated from formula (16) for $P = -0,6$ (curve 5); $P = +0,6$ (curve 6); $P = +1$ (curve 7). Experimental curves obtained for various baths: 1 – copper sulfate bath at $E = -0,3$ V; 2 – at low c.d., 3 – with UBAC leveler

3. Микрораспределение скорости электроосаждения и эволюция микропрофиля катодной поверхности

3.1. Прогнозирование микрораспределения скорости электроосаждения с использованием данных о выравнивающей (микрорассеивающей) способности и первичном распределении тока [6]

Если известна выравнивающая (микрорассеивающая) способность электролита, то можно рассчитать микрораспределение скорости электроосаждения на основе данных о первичном распределении тока на данной поверхности (точнее – на макромоделе данного микропрофиля). Естественно, для упрощения измерений удобнее использовать двумерные профили. На рис 8 приведены данные о первичном распределении тока, полученные на макрообразце с двумерным про-



Рис. 9. Поперечный шлиф медного покрытия, осажденного из электролита с выравнивающей добавкой ($P = +0,8$). Начальная глубина канавки 27 мкм

Fig. 9. Microsection of copper coating, deposited from the bath with leveling additive ($P = +0,8$). Initial depth of the groove is equal to 27 micrometers

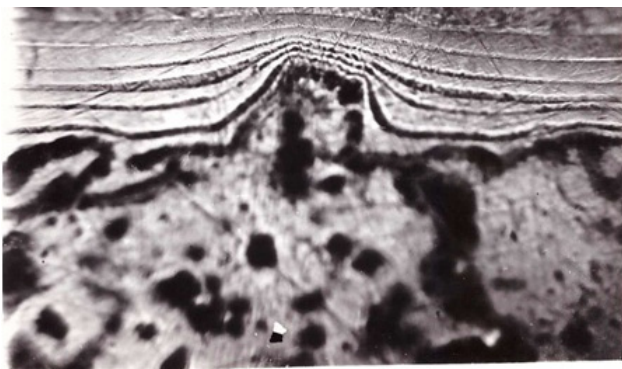


Рис. 10. Поперечный шлиф никелевого покрытия (с тонкими прослойками меди), осажденного на поверхность с микронеровностями ($P = +0,7$). $\times 1000$

Fig. 10. Microsection of nickel coating with thin intermediate layers of copper deposited on the microrough surface ($P = +0,7$) / $\times 1000$

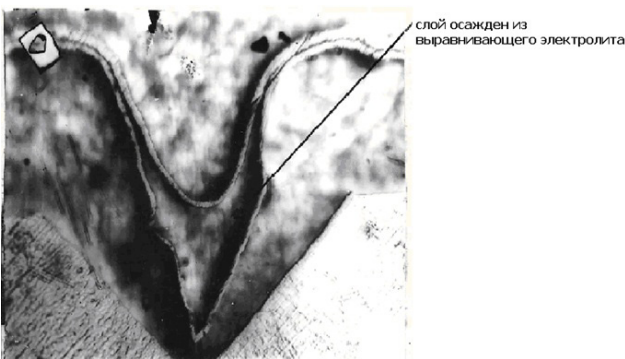


Рис. 11. Микрофотография поперечного шлифа многослойного покрытия, осажденного на поверхность с канавкой треугольного поперечного сечения. Первый слой осаждали из электролита с $P < 0$, второй – при $P > 0$

Fig. 11. Microsection of multilayer coating composed of two layers deposited from baths with $P < 0$ (first layer) and $P > 0$ (second layer)

филем, далее – кривые, характеризующие микрораспределение скорости осаждения металла на геометрически подобном микропрофиле такой же формы при различных значениях выравнивающей способности электролита, а также результаты прямых измерений микрораспределения осадка металла в конкретных условиях электролиза.

3.2. Влияние выравнивающей (микрорассеивающей) способности на формирование электроосажденного слоя при различной микрогеометрии проводящих и непроводящих зон на поверхности объекта

На формирование электроосажденных слоев оказывают влияние две группы факторов:

1. Электрохимические характеристики электролита (макрорассеивающая способность, выравнивающая или микрорассеивающая способность), гидродинамические условия в прикатодной зоне раствора.

2. Форма, размеры и взаимное расположение катодных участков и непроводящих зон на поверхности изделия (при их наличии).

Роль первой группы факторов целесообразно рассмотреть на примере нескольких типичных комбинаций геометрических параметров катодных участков и прилегающих зон диэлектрика:

- а) поверхность металла без диэлектрических участков с микровыступами и микроуглублениями различной формы и размера;
- б) плоская поверхность, сочетающая участки диэлектрика и металлизированные участки;
- в) металлический электрод с порами различной формы и размера;
- г) металлизированный диэлектрик с различной геометрией поверхности, в том числе со сквозными отверстиями.

(А)

Микрофотография на рис. 3 иллюстрирует характер микрораспределения электроосажденного металла и эволюции микропрофиля катодной поверхности при $P = 0$. Поперечный шлиф покрытия, осажденного на поверхность с извилистым двумерным микропрофилем и состоящего из чередующихся слоев никеля и тонких прослоек меди, дает возможность проследить постепенную эволюцию микропрофиля поверхности и эффект геометрического выравнивания в условиях равномерного микрораспределения скорости электроосаждения.

Аналогичные данные, но для отрицательных значений P приведены на рис. 4, 5 и 7.

Микрораспределение металла и выравнивание имевшихся на исходной поверхности микроуглублений и микровыступов в электролитах с выравнивающими добавками показано соответственно на рис. 9 и 10.

Микрофотография на рис. 11 показывает, что происходит с микропрофилем катодной поверхности при последовательном осаждении нескольких слоев металла из электролитов с различными значениями P и, тем самым, демонстрирует возможности управления процессом эволюции микропрофиля.

(Б)

Характерной особенностью многих компонентов электронных устройств является наличие на их поверхности проводящих и непроводящих участков – дискретных катодов и разделяющих их участков поверхности диэлектрика. Первичное распределение тока на таких катодных участках поверхности – это более высокая плотность тока на периферийной зоне и пониженная плотность тока в центральной зоне (см. рис 2). Если размер катодного участка в данном направлении существенно меньше показателя рассеивающей способности электролита, то в отсутствие диффузионных ограничений вторичное распределение тока (в данном направлении) будет равномерным. При равномерном распределении скорости осаждения металла размер катодного участка будет увеличиваться в процессе электроосаждения на величину, равную удвоенной толщине осажденного слоя (см. рис. 12).

Осаждение меди провели из этого же электролита, но при более высокой плотности тока (40 A/dm^2), когда $P = -0,3$. В этих условиях скорость электроосаждения в периферийной зоне существенно выше, чем в центральной. В результате этого в большей степени проявляется эффект расширения катодного участка, а толщина осажденного слоя на краях заметно больше, чем в центральной зоне (Рис. 13).

При введении в состав электролита выравнивающей добавки ($i = 20 \text{ A/dm}^2$, $P = +0,3$) более высокая скорость осаждения металла наблюдается в центральной зоне, пониженная – в периферийной (рис.14). В результате снижается боковое разрастание осадка, и он приобретает выпуклую форму, что в некоторых случаях важно в практическом отношении.

Таким образом, характер эволюции микропрофиля катодной поверхности в процессе осаждения металла на дискретный катод, расположенный на плоской поверхности диэлектрика, определяется выравнивающей (микрорассеивающей) способностью используемого электролита. Важная особенность эволюции в данном случае – эффект преимущественного роста осадка на периферийной зоне в условиях отрицательной выравнивающей способности и практически полное подавление этого эффекта при положительной выравнивающей способности электролита, что дает возможность снизить до минимума ширину диэлектрических зон между плоскими проводни-



Рис. 12. Поперечный шлиф медного слоя с тонкими прослойками никеля, осажденного на дискретный катод, расположенный на неэлектропроводной плоскости в условиях равномерного микрораспределения скорости осаждения ($P = 0$). Начальная ширина катодного участка – 100 мкм; сернокислый электролит меди без добавок. Катодная плотность тока 10 A/dm^2

Fig.12. Microsection of individual cathodic area located on a flat dielectric substrate; $P = 0$, initial cathode width – 100 micrometers; acid copper bath; c.d. 10 A/dm^2

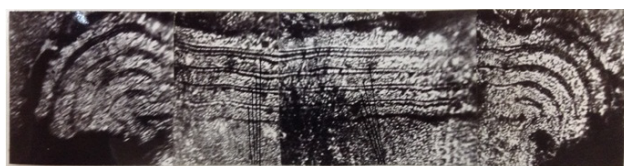


Рис. 13. Поперечный шлиф медного покрытия (см. рис. 12). Начальная ширина катодного участка 100 мкм

Fig. 13. Microsection of copper coating (See Fig. 12). Initial cathode width 100 micrometers; $P = -0.3$

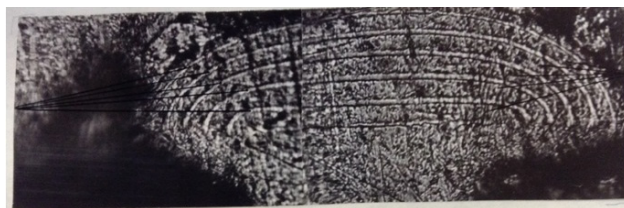


Рис. 14. Поперечный шлиф медного покрытия с тонкими прослойками никеля (см. рис.12), осажденного из электролита с выравнивающей добавкой. Начальная ширина катодного участка 50 мкм, катодная плотность тока 20 A/dm^2 , $\beta = +0,3$

Fig.14. Microsection of copper coating (See Fig. 12). Initial cathode width 50 micrometers, c.d. 20 A/dm^2 ; $P = +0.3$

ками и другими элементами схемы. Следует подчеркнуть, что в условиях равномерного микрораспределения ($P = 0$) эффект бокового разрастания катодного участка поверхности равен удвоенной средней толщине осажденного слоя.

(В)

В производстве современной электронной техники, а также при нанесении гальванических покрытий на детали, изготовленные из порошков металлов, необходимо обеспечить заполнение пор, микроканалов и глухих отверстий осаждаемым металлом. Опыт показывает, что выполнение этого требования возможно лишь при достаточно высоком значении выравнивающей способности. На рис. 11 показана эволюция микропрофиля катодной поверхности, на которой имеются щели

(канавки треугольного поперечного сечения с высоким отношением начальной глубины к ширине. Полное заполнение щелей осаждаемым металлом достигается только в условиях высокой выравнивающей способности. На рис. 15 показан поперечный шлиф никелевого покрытия, осажденного на поверхность изделия, изготовленного из железного порошка и подвергнутого паротермической обработке. Как видно на фотографии, все поры, к которым имеется доступ электролита, полностью заполнены никелем.

В отсутствии положительной выравнивающей способности эффект геометрического выравнивания приводит к образованию замкнутых полостей и коррозионному разрушению покрытия и участка основы, заполненных электролитом (рис. 7), что неизбежно приведет к быстрому выходу из строя изделия в результате коррозионного разрушения данного элемента схемы.

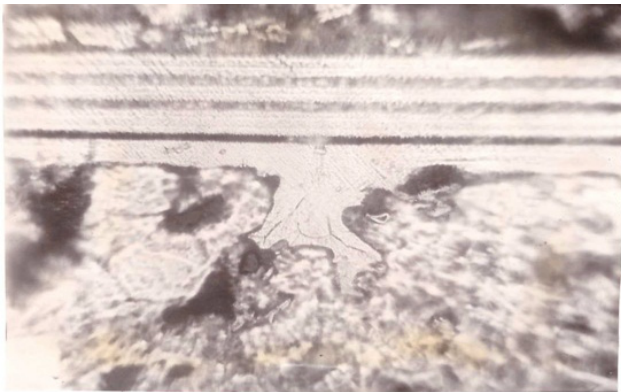


Рис. 15. Микрофотография поперечного шлифа никелевого покрытия ($P = +0.7$) с тонкими прослойками меди, осажденного на деталь, изготовленную из железного порошка и подвергнутому паротермической обработке
Fig.15. Microsection of nickel coating ($P= +0.7$) with thin intermediate copper layers deposited on sintered iron powder part pretreated in hot steam

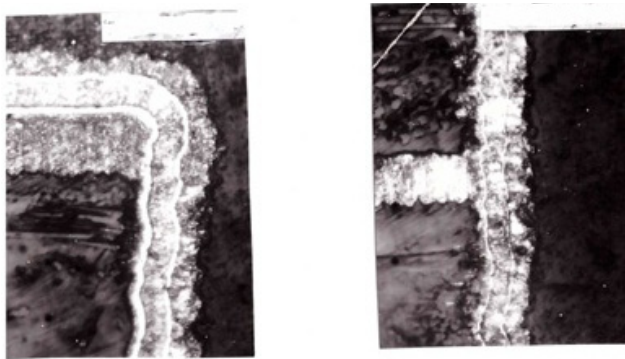


Рис. 16. Поперечный шлиф верхней части и середины сквозного отверстия после нанесения тонкого слоя меди химическим восстановлением, основного слоя меди из сернокислого электролита ($P = +0,2$) и защитного слоя
Fig. 16. Microsection of a copper-plated through hole with thin electroless copper under layer ($P = +0.2$)

нивания приводит к образованию замкнутых полостей и коррозионному разрушению покрытия и участка основы, заполненных электролитом (рис. 7), что неизбежно приведет к быстрому выходу из строя изделия в результате коррозионного разрушения данного элемента схемы.

(Г)

Типичным примером данного варианта является процесс гальванической металлизации сквозных отверстий печатных плат [13]. В данном случае необходимо обеспечить одновременное выполнение целой группы требований:

- 1) Обеспечить доставку ионов меди в канал отверстия.
- 2) Обеспечить выполнение неравенства:

$$W \gg 1.$$

- 3) Предотвратить локальное снижение толщины осажденного слоя в устье отверстия, а также избыточное осаждение металла на этом участке.

Для выполнения условия (1) обычно создают циклические изменения гидростатического давления в растворе между двумя сторонами платы, обеспечивая таким образом, условия для принудительной прокачки раствора через отверстия с периодическим изменением направления потока.

Выполнение условия 2 необходимо для предотвращения уменьшения толщины осаждаемого слоя металла в глубине отверстий. Для плат с конкретными значениями толщины и диаметра отверстий легко определить нижний предел показателя рассеивающей способности, K , удовлетворяющий условию $W \gg 1$.

Одновременное выполнение условия (1) – предотвращение возникновения диффузионный ограничений для скорости разряда ионов металла, и условия (2) – исключения влияния первичного распределения тока на вторичное распределение – предотвращает избыточное осаждение металла в устье отверстия. Поскольку устье (край) отверстия с точки зрения распределения скорости диффузии можно рассматривать как микровыступ, то электролиты с высокой выравнивающей способностью, очевидно, непригодны для металлизации сквозных отверстий, поскольку на краю отверстия толщина покрытия будет существенно ниже, чем на остальных участках поверхности (см. рис.10). Поэтому обычно используют электролиты с небольшой положительной выравнивающей способностью ($P \approx +0,2$).

Выводы

1. Миниатюризация электронных устройств и повышение плотности монтажа элементов схем выводит на первый план проблемы микрораспределения скорости осаждения металлов и сплавов.

2. Изменения микрогеометрических характеристик катодной поверхности в процессе электроосаждения практически полностью зависят от выравнивающей (микрорассеивающей) способности применяемого электролита.

3. Управляя характером микрораспределения скорости осаждения путем изменения состава электролита и режима процесса, можно практи-

чески полностью заполнить металлом микроуглубления, имеющиеся на исходной поверхности, либо, наоборот, осадить большую часть металла на микровыступах, увеличив таким образом амплитуду микронеровностей на катодной поверхности.

4. Факторы макрораспределения могут оказывать влияние на распределение скорости осаждения металла, и прогнозирование масштаба этого влияния возможно на основе критерия Вагнера.

Литература References

1. Kruglikov S.S., Kruglikova E.S., Kosmodamianskaya L.V. On the Role of Aspect Ratio in the Plating of PCBs. Proc. of NASF SUR/FIN'2010 Conference, Grand Rapids, June 16-18, USA, p 779-788.
2. Datta M., Landolt D. Fundamental Aspects and Applications of Electrochemical Microfabrication. *Electrochim. Acta*, 2000, v. 45, p. 2535-2558
3. Коротков В.В., Кудрявцев В.Н., Кругликов С.С., Загорский Д.Л., Сульянов С.Л., Бедин С.А.. Электроосаждение металлов группы железа в поры трековых матриц для получения нанопроволок. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2015, т. 23, № 1, с. 24-33.
Korotkov V.V. et al. // *Electroplating & Surface Treatment*, 2015. – Vol.23, № 1. – P.24-33.
4. Кругликов С.С. О некоторых особенностях использования потенциостатического режима при электроосаждении металлов и сплавов. *Гальванотехника и обработка поверхности*, 2016, т. 24, № 1, с. 40-47.
Kruglikov S.S. // *Electroplating & Surface Treatment*, 2016. – Vol.24, № 1. – P.40-47.
5. Кругликов С.С., Космодамианская Л.В., Кравченко Д.В., Одиноква И.В. Рассеивающая способность электролитов меднения с высокой концентрацией серной кислоты. *Гальванотехника и обработка поверхности*, 2015, т. 23, № 3, с. 35-39.
Kruglikov S.S. et al. // *Electroplating & Surface Treatment*, 2015. – Vol.23, № 3. – P.35-39.
6. Кругликов С.С., Коварский Н.Я. Выравнивание микронеровностей при электроосаждении металлов. *Сб. Итоги науки и техники. Электрохимия*, т. 10, ВИНТИ, М. 1975, с. 106-188.
Kruglikov S.S., Kovarskiy N.Y. Surface Leveling in the Electrodeposition of Metals // *Itoги Nauki i Tehniki. Elektrohimiya*, 1975, vol. 10, p. 106—188.

7. Плесков В.Ю., Филиновский В.Ю., Вращающийся дисковый электрод, «Наука», М., 1972, 344 с.
Pleskov V.Yu., Filinovskiy V.Yu. Rotating Disc Electrode. // “Nauka”, 1972, 344 p.

8. Kruglikov S.S., Smirnova T.A. Leveling Power: Definition and Methods of Evaluation. Proc. of 8th Congress of the International Union for Electrodeposition and Surface Finishing (Interfinish-72), Forster Verlag AG, Zuerich, 1973, p. 105-109.

9. Кругликов С.С., Некрасова Н.Е., Касаткин В.Э., Корнилова С.И. Применение импульсного тока для получения механически прочных гальванических покрытий с развитой поверхностью. *Гальванотехника и обработка поверхности*, 2016, т. 24, № 4, с. 30-38.
Kruglikov S.S. et al. // *Electroplating & Surface Treatment*, 2016. — Vol.24, № 4. — P.30-38.

10. Kruglikov S.S., Kudryavtsev N.T., Semina E.V. On the Relationship between the Molecular Structure of Organic Inhibitors and Their Leveling Effects in Nickel Electrodeposition. Proc. of the 7th International Metal Finishing Conf. (Interfinish - 1972), Hannover, May 1968, p. 66-72.

11. Медведев Г.И., Кругликов С.С., Фурсова Н.Ю. Микрораспределение при электроосаждении сплава олово-висмут из электролитов с органическими добавками. *Гальванотехника и обработка поверхности*, 2000, т. 8, № 5, с. 27-30.
Medvedev G.I. et al. // *Electroplating & Surface Treatment*, 2000. – Vol.8, № 5. – P.27-30.

12. Е.В.Браун, М.М.Ярлыков, Кругликов С.С., Савельев М.Я. Влияние ПАВ на электроосаждение меди в глубоких цилиндрических отверстиях, *Защита металлов*, 1990, т. 26, с. 478-480.
Braun E.V. et al. Effect of Surfactants on the Cu Electrodeposition in the Through-holes// *Protection of Metals*, 1990. – Vol. 26. – P. 478-480.

Сведения об авторе

Кругликов Сергей Сергеевич - профессор, д.х.н. кафедра ТНВиЭП, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9;. моб. Тел.: +7 916-616-96-99.

Information about authors

Dr. Sergey S. Kruglikov – Dr.Sci., professor, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Russian Federation, Miusskaya sq., 9., skruglikov@mail.ru; mob.tel.: +7-916-616-96-99.

УДК 621.357

Исследование электроосаждения блестящих покрытий сплавом олово-висмут для процессов производства печатных плат по субтрактивной технологии

**Гребенчиков Р.В., Попов А.Н., Колесников В.А.,
Угрюмова Е.С.**

Ключевые слова: электроосаждение, микроэлектроника, паяемые покрытия, электролитические припои, сплавы, олово-висмут, блескообразующие добавки, ПАОВ, ПАВ.

В статье рассмотрено влияния новой экологически безопасной блескообразующей добавки АК-3 на процесс электроосаждения блестящих покрытий сплавом олово-висмут, применяемых при изготовлении печатных плат, интегральных микросхем и других паяемых элементов в микроэлектронике.

Study of the Electrodeposition of Bright Sn-Bi Alloy for Subtractive Technology of Manufacture of PCBs

**Grebenchikov R.V., Popov A.N., Kolesnikov V.A.,
Ugrumova E.S.**

Keywords: electrodeposition, microelectronics, solderability of coatings, electroplated solders, alloys, Sn-Bi, brighteners, organic surface-active substances, surfactants.

Electrodeposition of Sn-Bi alloy from acid bath (Table 1) was studied. Conditions which ensure the formation of bright and semi-bright coatings were determined (Fig.1). Current density range corresponding to the formation of bright and semi-bright coating is located between 4 and 10 A/dm² (Fig.2). Bi content in the deposits has its minimum value at 6 A/dm² (Fig.3). However it may be controlled easily by changing Bi concentration in the solution (Fig.4). Optimum bath composition and operating conditions were established (Table 2).

Введение

В настоящее время одним из самых экологически безопасных гальванических покрытий является олово. Соединения олова нетоксичны, это обусловило его использование при изготовлении тары для пищевых продуктов. Особенно широко его применяют для производства белой жести в консервной промышленности. В последние десятилетия прошлого века гальванические пок-

рытия оловом, легированным висмутом, кобальтом, свинцом или сурьмой, а также сплавы олова нашли широкое применение в микроэлектронике, в качестве электролитических припоев, одновременно обеспечивающих хорошую антикоррозионную защиту изделий. Особое место занимают сплавы олово – свинец и олово-висмут в субтрактивной технологии производства печатных плат.

Здесь, помимо прочего, они выполняют и функцию металлорезиста при травлении плат.

Недостатком покрытий чистым оловом является быстрая потеря способности к пайке (после 1–2 недель), «оловянная чума» (аллотропический переход β -олова в α -модификацию), а также образование самопроизвольно растущих нитевидных кристаллов («вискерсов» или «усов»), что недопустимо при изготовлении радиоэлектронных приборов, особенно печатных плат и интегральных микросхем. В настоящее время данную проблему решают путем использования сплавов олова, которым не свойственны эти недостатки.

Получение блестящих покрытий сплавами олова непосредственно из гальванической ванны позволяет существенно повысить коррозионную стойкость покрытий, их защитную способность. Блестящие покрытия дольше сохраняют способность к пайке, которая повышается с 6 месяцев до 2-х лет для сплава олово-висмут. Сплав олово-висмут, применяемый в микроэлектронике, содержит от 0.1 до 0.6% висмута и наиболее предпочтителен с точки зрения экологической безопасности [1-3]. В связи с сокращением использования сплава олово-свинец из-за токсичности последнего, сплав олово-висмут занимает лидирующее положение в микроэлектронике среди паяемых с бескислотными флюсами покрытий.

К настоящему времени разработано большое количество электролитов для осаждения сплавов олово-висмут и олово-свинец [4-10]. Основным недостатком электролитов олово-свинец является токсичность компонентов блескообразующих добавок. Некоторые малотоксичные добавки (Алсок, Cosla-A3, МХТИ-М4, СА2РWB) имеют свойства раздражителей (имеют слезоточивый эффект).

В данной статье представлены результаты исследований электроосаждения блестящих покрытий сплавом олово-висмут из электролита с новой нетоксичной блескообразующей добавкой (БД) АК-3.

Цель работы – разработка оптимального состава электролита для получения покрытий, содержащих от 0,1 до 0,6% висмута, получаемых в интервале плотностей тока от 4 до 8 А/дм². Покрытия

должны хорошо паяться и без оплавления сохранять способность к пайке не менее 1 года.

Методика эксперимента

В наших исследованиях мы использовали электролит, представленный в таб.1.

Для приготовления электролита использовали промышленный серийный образец добавки препарата ОС-20 Марка Б, производимой на ОАО «ПО «ТОС»».

Для выбора оптимальной концентрации БД АК-3 электроосаждение проводили при катодной плотности тока i_k 5, 7 и 9 А/дм², температуре 18-25°C, время электролиза 5 мин. Использовали аноды из олова и катод из меди с рабочей площадью 10 см².

Содержание висмута в сплаве определяли фотокolorиметрическим методом при помощи фотометра КФК-3-01 (ЗОМЗ, РФ). Сплав, подлежащий анализу, осаждали на образцы из нержавеющей стали. Навеску осадка сплава растворяли при нагревании в растворе, содержащем 5 мл царской водки на 5 мл 50 % винной кислоты. Растворенный осадок переносили в мерную колбу на 50 мл и доводили раствор до метки дистиллированной водой. Затем к 10 мл полученного раствора добавляли в 10 мл 5 н. раствора хлорной кислоты и 25 мл 12 % раствора тиомочевины в воде. Полученный раствор желтого цвета, содержащий комплексное соединение висмута и тиомочевины, подвергали колориметрическому анализу. По установленному значению оптической плотности при помощи калибровочной кривой определяли содержание висмута в навеске. Калибровочная кривая была получена на основании измерений оптических плотностей серии растворов с определенным содержанием висмута. Для измерения использовали кювету объемом 5 мл и синий светофильтр.

Результаты экспериментов и их обсуждение

С целью получения электролита с максимальным интервалом допустимых плотностей тока

**Таблица 1
Table 1**

Состав Composition	Концентрация, г/л; Concentration, g/l
Sn(SO ₄)	40
Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	1
H ₂ SO ₄	100
ОС-20 Б	25
Формальдегид (37% р-р) Formaldehyde	20 мл/л
АК-3	10-42 мл/л

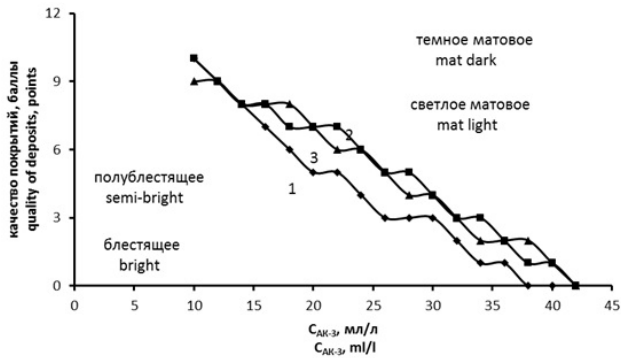


Рис. 1. Зависимость внешнего вида покрытий от концентрации добавки АК-3; без перемешивания (Табл. 1), t 20°C, i_k 5, 7 и 9 А/дм²

Fig.1. The dependence of the appearance of Tin-Bismuth coatings on concentration of AK-3 Brightener, without agitation. Electrolyte from Table 1, t 20°C, i_k 5, 7 и 9 А/dm²

концентрацию БД АК-3 в электролите варьировали в пределах от 10 до 50 мл/л с интервалом 2 мл/л.

На рис.1 представлены зависимости качества покрытий сплавом Sn-Bi от концентрации БД АК-3 при разных плотностях тока.

Для электролита с оптимальной концентрацией БД АК-3 42 мл/л (Табл.1) была получена зависимость внешнего вида покрытий от катодной плотности тока (Рис.2).

Из рис.2 видно, что БД АК-3 позволяет получать блестящие покрытия в широком интервале плотностей тока от 3 до 15 А/дм². С дальнейшим увеличением катодной плотности тока качество покрытия ухудшается. Оптимальная, с точки зрения блеска, катодная плотность составляет 6 – 10 А/дм².

Далее было исследовано содержание висмута в покрытиях, получаемых из электролита оптимального состава, содержащего 42 мл/л БД АК-3 (табл.1) в зависимости от катодной плотности тока (рис.3).

Из рисунка 3 видно, что содержание висмута в покрытие изменяется от 0.1 до 0.4%, что соответствует оптимальному содержанию висмута в сплаве.

На рис.4 представлена зависимость содержания висмута в осадке от содержания висмута в электролите при плотности тока 5 А/дм²:

Как видно из рисунка 4, содержание висмута в сплаве незначительно меняется при изменении его содержания в растворе, что обеспечивает требуемый состав сплава (0,2-0,8% Bi) при значительных отклонениях концентрации Bi в электролите. На основании проведенных исследований был рекомендован для производства печатных плат электролит, приведенный в таблице 2.

Рекомендуемый состав электролита и условия электролиза (табл. 2):

Режим электролиза: катодная плотность тока i_k 3-15 А/дм², температуре 20 – 25°C, аноды

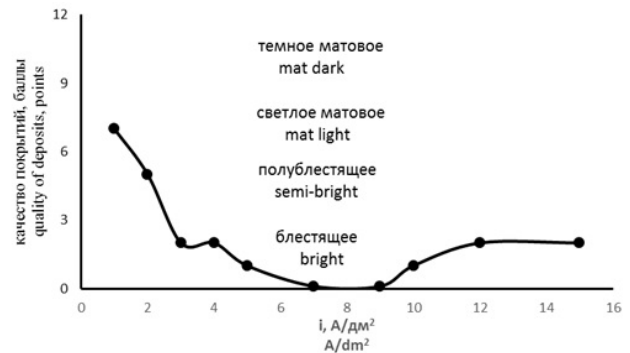


Рис. 2. Зависимость внешнего вида покрытия от катодной плотности тока. Исследования проведены при t 20°C, АК-3 – 42 мл/л, электролит из табл. 1

Fig.2. Dependence of coating appearance on cathodic current density: t 20°C, concentration of AK-3 Brightener – 42 ml/l

из олова, отношение площади анода к площади катода SA:SK=2:1.

Паяемость покрытия определяли по растекаемости капли припоя (223 ОСТ МРП). Паяемость соответствует требованиям, предъявляемым к электролитическим припоям по ОСТ 223 МРП.

Заключение

В результате проведенных исследований был разработан электролит, оптимальный с точки зрения качества покрытий и интервала допустимых плотностей тока, для осаждения блестящих покрытий сплавом олово-висмут с блескообразующей добавкой АК-3 и стандартным промышленным образцом препарата ОС-20 марки Б, который позволяет осаждать качественные блестящие покрытия в диапазоне плотностей тока от 3 до 15 А/дм².

Получена зависимость содержания висмута в сплаве от катодной плотности тока и от кон-

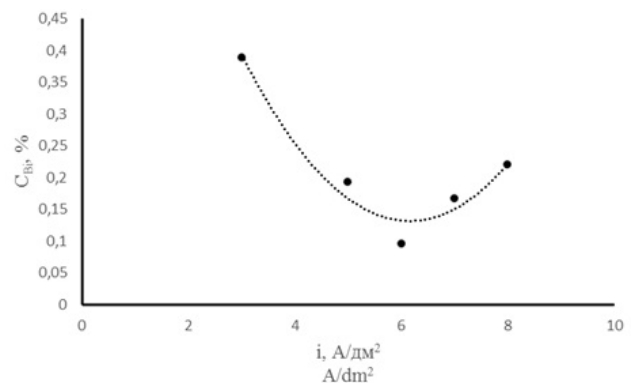


Рис. 3. Зависимость содержания висмута в осадке от плотности тока в электролите №2, 20°C, электролит из таблицы 1, АК-3 – 42 мл/л

Fig.3. The dependence of the bismuth content in Alloy coatings on current density for electrolyte Table 1, 20°C, AK-3 Brightener – 42 ml/l

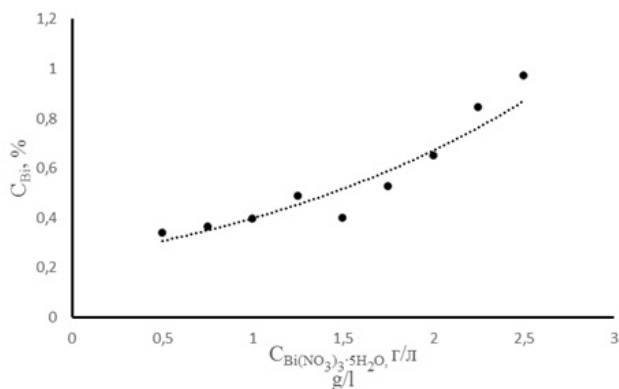


Рис. 4. Зависимость содержания висмута в осадке от количества висмута в электролите табл. 1, АК-3 – 42 мл/л, 20°C

Fig.4. The dependence of the bismuth content in the sediment on the amount of bismuth in the electrolyte Table 1, Brightener AK-3 – 42 ml/l, 20°C

центрации соли висмута в электролите с блескообразующей добавкой АК-3. В оптимальном электролите при изменении плотности тока от 5 до 9 А/дм² содержание висмута в покрытии изменяется от 0.4 до 0.8 %, что соответствует оптимальной концентрации висмута в сплаве. Таким образом, состав сплава соответствует требованиям, предъявляемым к покрытиям, применяемым в радиоэлектронной промышленности. Паяемость покрытия определялась по растекаемости капли припоя (223 ОСТ МРП). Паяемость отвечает требованиям, предъявляемым паяемым покрытиям в радиоэлектронной промышленности.

Литература References

1. Тютин К.М., Попов А.Н., Кудрявцев Н.Т., Болдырева Л.А. Электроосаждение блестящих покрытий сплавом олово-висмут. Защита металлов, № 5, 1979, с.611-614.
Tutina K.M., Popov A.N., Kudryavtsev N.T., Boldyreva L.A. Electrodeposition of Bright Sn-Bi Coatings. Zashita metallov, № 5, 1979, P. 611-614.

2. СанПиН 4630-88. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения: ввод внось с 01.01.89. – [Б. м. : б. и.], 1988. – 59 с.
Sanitary standards for the protection of surface water from continuations. 4630-88; 59 p.

3. Томашов Н.Д. Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы/ Черно-ва Г.П. // М.: Металлургия, 1986.
Tomashev N.D. Corrosion Theory and stable Materials. M.: Metallurgy, 1986.

4. Ярлыков М.М., Ковш Н.М. Исследование выравнивающей способности серноокислых электролитов лужения и осаждения сплава олово-висмут//в сб. «Интенсификация технологических процессов при осаждении металлов и сплавов», М.: МДНТП им. Ф.Э. Дзержинского, 1977, с.67-74.
Yarlykov M.M., Kovsh N.M. Study of Leveling Power of Sulfate Tin- and Tin-Bismuth Plating Baths. MDNTP, 1977, P.67-74.

5. Кудрявцев Н.Т., Медведев Г.И. Серноокислый электролит блестящего лужения и осаждения сплава олово-висмут//Защита металлов, 1975, 11, №4, с.497-499.
Kudryavtsev N.T., Medvedev G.I. Sulfate Bright Tin and Tin-Bismuth Bath. Zashita metallov, № 11, 1975, P. 497-499.

6. Тютин К.М., Петракова Н.М., Подуеева Л.В. Электроосаждение блестящего сплава олово-висмут//в сб. «Интенсификация технологических процессов при осаждении металлов и сплавов МДНТП им. Ф.Э.Дзержинского, М.: 1977, с.94-98.
Tutina K.M., Petrakova N.M., Poduveeva L.V. Electrodeposition of Bright Sn and Sn-Bi Coatings. MDNTP, 1977, P.94-98.

7. А.С. № 3933367 (СССР) Электролит блестящего лужения и осаждения сплава олово-висмут//Матулис Ю.Ю., Скоминас В.Ю., Казлаускас Д.А., Алаукс З.Б., Бужотайте В.А. КЛ.МКИ С25Д 3/32, опубл.1973, б.и. 33.
Pat.USSR № 3933367. The electrolyte of Bright Tinning and deposition of tin-bismuth alloy.

Таблица 2. Состав электролита
Table 2. Bath composition

Состав Composition	Концентрация, г/л; Concentration, g/l
Sn(SO ₄)	35-45
Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	0,8-1,0
H ₂ SO ₄	90-110
ОС-20 Б	25
АК-3	42 мл/л
Формальдегид (37% р-р) Formaldehyde	20 мл/л

8. Попов А.Н., Кудрявцев В.Н., Тютин К.М. Электроосаждение блестящих покрытий сплавами олово-висмут и олово-свинец//Электрохимия, 1992, т.28, вып.8, с.1159-1164.

Popov A.N., Kudryavtsev V.N., Tutina K.M. Electrodeposition of Bright Sn-Bi and Sn-Pb coatings. Elektrokhimia, 1992, v.28, №8, P. 1159-1164.

9. А.С. № 1335645 (СССР) Блескообразующая добавка в кислые электролиты для осаждения покрытий сплавом олово-висмут//Тютин К.М., Рехамния Р., Попов А.Н., К.л.МКИ С25Д 3/60, опубл.1.12.87.

Patent USSR № 1335645. Brightening agent for the deposition of the Sn-Bi alloy.

10. Попов А.Н. Асеева А.В. Разработка электролитов для производства компонентов в микроэлектронике. Химическая технология, № 6, 2013 г., с. 324 – 330.

Popov A.N., Aseeva A.V. Development of Baths for the Manufacture of Microelectronics. Khimicheskaya Tekhnologiya. № 6, 2013, P. 324-330.

Сведения об авторах

Гребенчиков Роман Васильевич - студент, кафедра Технологии неорганических ве-

ществ и электрохимических процессов, РХТУ им. Д.И.Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д.9. E-mail: roman.grebenchikov@mail.ru

Попов Андрей Николаевич, профессор, д.х.н., E-Mail: popov@rusobr.ru

Колесников Владимир Александрович – заведующий кафедрой, профессор, д.т.н., E-mail: kolesnikov-tnv-i-ep@yandex.ru

Угрюмова Екатерина Сергеевна - студентка, E-mail: ugryumova.katya1994@yandex.ru

Information about authors

Grebenchikov Roman - student, Dept. of Inorganic Electrochemical Eng., D.I.Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miusskaya sq. 9. E-Mail: roman.grebenchikov@mail.ru

Popov Andrei - Prof., Doctor of Chemical Science, E-Mail: popov@rusobr.ru

Kolesnikov Vladimir – Head of Dept., Prof., Doctor of Technical Science, E-Mail: kolesnikov-tnv-i-ep@yandex.ru

Ugryumova Ekaterina - student, E-Mail:ugryumova.katya1994@yandex.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

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) подслоев; б) толстых (~ 50 мкм) покрытий для защиты при местной термообработке; в) медных слоёв под пайку



Календарь выставок, конференций и семинаров 2017 года Exhibitions, Conferences, Seminars

1. **11-я Международная специализированная выставка "Термообработка-2017"; 18-20 сентября 2017**, Москва, Экспоцентр, павильон 7, зал 1.
www.htexpus.ru; +7 495 988-16-20

2. **15-я Международная Выставка технологий, оборудования и материалов для обработки поверхности и нанесения покрытий. 24 – 26 октября 2017 года**, Москва, КРОКУС ЭКСПО.
По вопросам участия обращаться в ООО "Примэкспо", тел. +7 812 380-60-17; 380-60-01,
e-mail: coating@primexpo.ru; www.exposcoating.ru

3. **5-я Международная Выставка и Конференция "Алюминий-21/Обработка поверхности и отделка". 3-5 октября 2017 г.** Отель "Palmira Business Club", Москва. Тел. (495)785-20-05; e-mail: main@alusil.ru; www.apral.org



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
ЁМКОВОЕ 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



Проблемы с качеством покрытий?

Проблемы с обработкой стоков?

Проблемы с очисткой?

Покупайте
оборудование

SERFILCO!

Вертикальные насосы

Погружные системы фильтрации

Компактные системы фильтрации

Угольные и ионнообменные системы очистки

Насосы с магнитной муфтой

Насосы с прямым приводом

Многокартриджные системы фильтрации

Системы фильтрации

Самовсасывающие насосы

Портативные системы фильтрации

Дозирующие насосы

Гравитационные системы фильтрации

Насосы для бочек

Закажите полный каталог оборудования SERFILCO



POPOV Consulting

Официальный дилер компании SERFILCO International Ltd., Англия
Тел./факс: (495)968-10-49, (495)495-21-57 (доб. 51-02)
E-Mail: popov@popovconsulting.com
www.serfilcoequipment.popovconsulting.com



Научно-производственное предприятие

«ЭКОМЕТ»

Компания «ЭКОМЕТ» производит и поставляет эффективные блескообразующие добавки и специальные композиции для гальванических производств и химической обработки металлов, а также предлагает к внедрению современные технологии, которые используются многими предприятиями России и стран СНГ. Компания «ЭКОМЕТ» является эксклюзивным представителем в России фирмы **COVENTYA**, которая предлагает составы для гальванических процессов, используемые ведущими мировыми производителями.

Предлагаем технологии и химические компоненты к ним:

- **обезжиривание, травление, совместное обезжиривание-травление**, для всех металлов, в том числе эффективные «холодные» растворы;
- **цинкование**: щелочное, слабокислое, сплавы цинка;
- **пассивация цинка**: радужная, желтая, черная, оливковая, бесцветная (голубая), **пассивация на соединениях хрома (III)**; пассивация без соединений хрома; составы для усиления 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, химическая 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 модульного типа фирмы **KRAFTELEKTRONIK** (Швеция);
- **теплообменники** (погружные и выносные) фирмы **CALORPLAST** (Германия) для нагрева 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 ручным управлением** собственного изготовления.

Оказываем предприятиям помощь в подборе и заказе нового оборудования для современных технологических процессов. Выполняем работы по созданию новых и модернизации 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

Василий Васильевич Окулов
20.11.1941 – 05.03.2017
Скорбим и помним.....

На семьдесят шестом году жизни скоростно скончался наш друг и коллега Окулов Василий Васильевич.

Трудовую деятельность В.В. Окулов начал в 19 лет после окончания Горьковского автомеханического техникума в должности мастера гальванического цеха на предприятии г. Ангарска – укреплял обороноспособность страны.

С 1968 года в его трудовую книжку вписан г. Тольятти и Волжский автомобильный завод, где В.В. Окулов получил высшее образование. Здесь он сформировался как универсальный специалист, отработав 35 лет начальником техбюро, начальником лаборатории, начальником отдела.

Будучи руководителем важнейшего подразделения ВАЗа – отдела химии Управления лабораторно-исследовательских работ (УЛИР), Василий Васильевич успешно объединил и применил на практике знания и навыки из разных областей: от резиновых смесей и полимеров до технологических средств обработки металлов – в главном деле своей жизни – антикоррозионной защите автомобиля и его компонентов. В 1985 году он защитил кандидатскую диссертацию по теме «Получение из нецианистых электролитов цинковых покрытий с высокой коррозионной стойкостью» под руководством проф. М.А. Шлугера.

В.В. Окулов активно участвовал в разработке и внедрении прогрессивных технологических процессов и технологий на Волжском автозаводе и заводах-смежниках, что способствовало отказу от импорта технологий и специальных материалов для гальванотехники. Особо следует отметить внедрение таких процессов, как щелочное нецианистое и слабощелочное цинкование, механическое цинкование высокопрочных деталей, конверсионные покрытия на цинке и кадмии, блестящее меднение и ряд других, выполненных совместно с Институтом Химии АН Литвы, АН Народной Республики Болгария, ДХТИ (Украина). Об уровне внедренных разработок свидетельствует тот факт, что свыше 35 лет они успешно



применяются в отечественном автомобилестроении и в других отраслях промышленности. За комплекс внедренных работ в области гальванотехники в 1984 году он стал Лауреатом премии Совета Министров СССР. Имеет более 15 изобретений, публикации в научных журналах.

С 1987 по 1990 В.В.Окулов под эгидой ГКНТ СССР работал заместителем руководителя Международного Коллектива Ученых в Республике Куба по проблеме «Коррозия и Тропикализация». Эта работа дала неоценимые результаты в области понимания процессов коррозии автомобиля. Вернувшись в Тольятти, он возглавил отдел исследования процессов антикоррозионной защиты автомобилей Научно-технического центра ОАО «АВТОВАЗ».

С 2003 года В.В.Окулов – ведущий инженер, а затем и главный специалист ООО «Арбат», г.Тольятти.

В 2008 году была издана монография В.В. Окулова «Цинкование. Техника и технология» под редакцией проф. Кудрявцева В.Н. , которая стала настольной книгой технологов России.

Круг профессиональных интересов В.В.Окулова был очень широк: гальванические, конверсионные и лакокрасочные покрытия, ингибирующие составы и упаковочные материалы для временной защиты от коррозии, экологические аспекты гальванических производств. В.В.Окулов был активным членом редколлегии журнала «Гальванотехника и обработка поверхности», сподвижником в организации и проведении конференций и научно-практических семинаров по гальванотехнике и обработке поверхности. Он постоянно поддерживал научно-технические контакты со специалистами ведущих отечественных институтов, предприятий и зарубежных организаций. И до последнего дня консультировал технологов-гальваников по самым разным практическим вопросам.

*Уход Василия Васильевича Окулова –
невосполнимая потеря для нас.
Светлая память!*

Vasilij V.Okulov Passed Away
20.11.1941 – 05.03.2017

Vasilij Okulov graduated from Gorkii Auto-mechanical College in 1960 and started his career in electroplating as a foreman in one of plating shops in Angarsk. Since 1968 he was working at Tolyatti Motor Car factory where he has got his diploma as an evening student and had hold many positions as one of leading engineers. He took active part in the development of new progressive technology and is the author of 15 patents and numerous scientific and technical papers. He received Government Award in 1984, has published

a monography “Zinc Plating”, was an active member of an Editorial Board in “Plating and Surface Treatment”. In Russian Electroplating society he was one of leading consultants providing free assistance to numerous electroplaters. In the “Avtovaz” he headed the Dept. of Corrosion Protection in the R&D Center. From 1987 to 1990 he was a Deputy chairman in the International Scientific Committee in Cuba concerned with corrosion problems. His numerous colleagues will remember him as talented engineer and prominent scientist.

МОСКОВСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Главному инженеру предприятия

Приглашаем Вас принять участие в работе курсов повышения квалификации

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА И ГАЛЬВАНО - ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Курсы проводятся высококвалифицированными специалистами по двум направлениям.

Курсы повышения квалификации специалистов в области гальванотехники 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, драг-металлов 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.

Мастер-класс: обучение работе на ячейке Хулла.

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 микро-количества 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

Сроки проведения и условия участия в 1-м полугодии 2017 года

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

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 47 (КГ - 47)	03 апреля – 07 апреля	18100 – 00
Группа № 48 (КГ - 48)	15 мая – 24 мая*	26600 – 00

*Посещение 18-ой Международной специализированной выставки Оборудование, приборы и инструменты для металлообрабатывающей промышленности «Металлообработка-2017»

Курсы повышения квалификации специалистов в области аналитического контроля

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 19 (АКГ - 19)	10 апреля – 14 апреля**	17900 – 00

**Посещение 15-ой международной выставки химического анализа, лабораторных технологий, биотехнологий и диагностики «Аналитика Экспо 2017»

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 в МХО имени Д.И. Менделеева по адресу: 107045, г. Москва, Колокольников пер., д.17. Проезд: м. «Цветной бульвар», м. «Трубная».

Участникам курсов бронируются места:

- в гостинице «Вега» (Измайловский гостиничный комплекс). Проезд: м. «Партизанская». Заселение в гостиницу – комната 609, корпус «Вега», 6 этаж. Стоимость одного места проживания составит 3000-5000 руб./сутки.

Платежные реквизиты МОО МХО им. Д. И. Менделеева:
ИНН 7710056339, р/сч. 4070381030000000060 Банк ВТБ (ПАО), 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 и дату приезда.

Телефон для подачи заявок и справок:

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

e-mail: mxo@asvt.ru http: www.mmxo.ru

тел/факс: (499) 978-59-90 – http: www.muctr.ru

e-mail: gtech@muctr.ru

Правила подготовки рукописей статей, направляемых в журнал "Гальванотехника и обработка поверхности"

Научные статьи должны быть оригинальны и не опубликованы в других журналах.

Статью необходимо представлять в электронном виде на диске (3,5" или CD) с распечаткой в одном экземпляре шрифтом Times New Roman (12-14 кегль), интервал между строками 1.5 - 2.0, или переслать по электронной почте: st.ceram@rcctu.ru (просим отправлять файлы размером не более 1 МБ).

Текст статьи должен быть набран в редакторе Microsoft Word и сохранен в формате *.doc или *.rtf (Microsoft Word v. 6.0, 2000, XP, 2003) или *.docx (Microsoft Word 2007).

Статья не должна быть перегружена рисунками, формулами и литературными ссылками.

Ключевые слова (на русском и английском языке) приводятся в начале статьи.

Математические и химические формулы - предельно четкие, чтобы легко можно было отличить прописные буквы от строчных, русские от латинских и греческих, показатели степени от сомножителей. Все буквенные обозначения, приведенные в тексте статьи и в формулах, должны быть расшифрованы.

Формулы размещают отдельной строкой с расстояниями между ними и текстом не менее 10 мм.

Не допускается обозначать разные понятия одинаковыми символами.

Единицы физических величин указывают в соответствии с международной системой (СИ).

Графический материал (графики, схемы, чертежи, диаграммы, логотипы и т.п.), представленный в электронном виде, выполняют в графических редакторах: Adobe Illustrator и сохраняют в форматах *.eps (Adobe Illustrator CS2), *.ai (Adobe Illustrator CS2).

Фотографии, коллажи и другие материалы сохраняют в формате *.tif, *.psd, *.jpg (качество "8 - максимальное") или *.eps (Adobe Photoshop от v. 6.0 до CS2) с разрешением не менее 300 dpi.

Список литературы (ГОСТ Р 7.0.5-2008) приводится в конце статьи в порядке последовательности ссылок в тексте.

В списке литературы при ссылке на статью, опубликованную в журнале «Гальванотехника и обработка поверхности», необходимо после ссылки на статью на русском языке привести под тем же номером ссылку на английском. Например:

1. Солинов В.Ф., Каплина Т.В., Гороховский А.В. Влияние параметров формования на термомеханические свойства листового силикатного стекла // Стекло и керамика. 1992. № 5. С.7-8.

Solinov V. F., Kapkina T. V., Gorokhovskii A. V. Relationship between thermomechanical properties and shaping parameters for sheet silicate glass // Glass and Ceram. 1992. V. 49. N 5-6. P. 215-217.

Реферат (на русском и английском языках) - краткое изложение основного содержания статьи (со ссылками на рисунки и таблицы) - прилагается на отдельной странице.

Каждая статья должна содержать сведения обо всех авторах: фамилию, имя и отчество (полностью), место работы (полное и сокращенное название учреждения), должность, ученую степень, адрес с почтовым индексом (служебный и/или домашний), номера телефонов (служебный и домашний).

К статье должны быть приложены сопроводительное письмо и экспертное заключение.

Статья должна быть подписана всеми авторами.

Факт получения статьи редакцией означает передачу ей всех прав на опубликование статьи на русском и английском языках, включая их электронные версии.

На авторах статьи лежит ответственность за достоверность приведенных данных, точность формулировок, имен и пр., а также за неразглашение сведений, запрещенных законом к открытой публикации.

К статье может быть приложена рецензия либо выписка из решения научно-технического совета или заседания секции.

Неправильно оформленные статьи не рассматриваются.

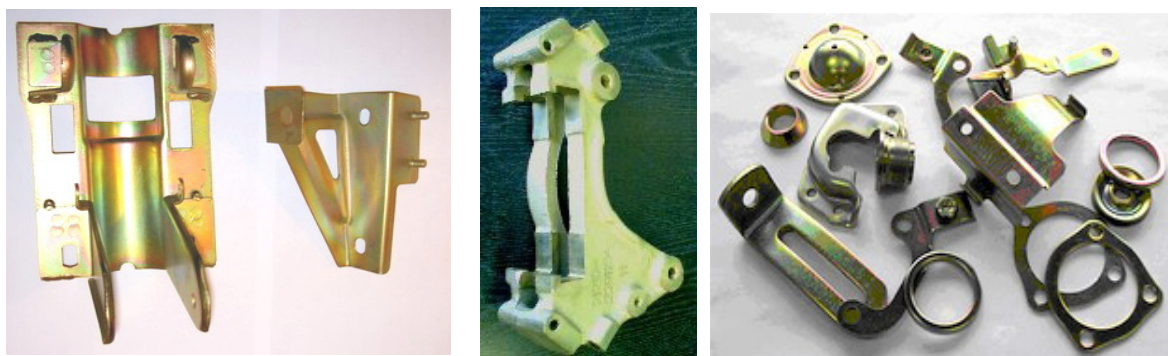
Статьи, поступившие в редакцию, авторам не возвращаются.

ООО «АРБАТ»

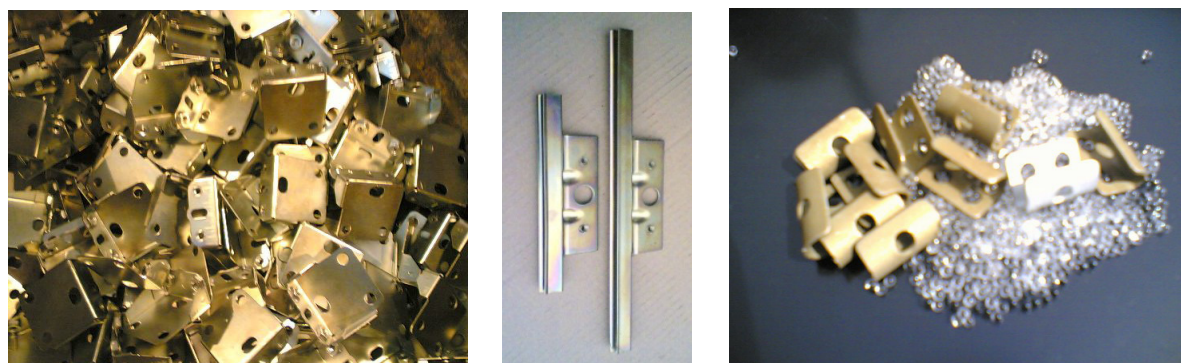
445017, г. ТОЛЬЯТТИ, Молодежный бульвар 22-110,
тел/факс 8482-254632, факс 8482-220352

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 хромирования 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



Щелочное цинкование

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

Слабокислое цинкование

ЛГ-50 (А, И) ЛГ-09 (А, Б)

Цианистое цинкование

ДС-3

Осаждение сплавов

Цинкамин-ZF (цинк-железо)

Цинкамин-ZN (цинк-никель)

Никелирование

НХС-1, 2, 3



Лучшая химия для гальванотехники



Пассивирующие концентраты (CrVI-free)
Финишная обработка покрытий

Ирида-ХромТри (А, В, АФ, ВФ, 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

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ООО "БМТ" 
г. Владимир

Технологические решения:

- Очистка сточных вод от тяжелых металлов до требуемых нормативов ПДК для слива в канализацию
- Глубокая очистка сточных вод до нормативных показателей ГОСТ 9.314-90, кат.1,2,3 «Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования» для создания экологически чистого производства с замкнутым циклом по воде
- Обезвреживание гальванических шламов
- Регенерация отработанных травильных растворов кислот и электролитов
- Переработка СОЖ, очистка моющих и обезжиривающих растворов

Внедрено более 80 локальных и комплексных сооружений очистки сточных вод гальванических производств



Свидетельства НП СРО ОПВО и ОСВО на допуск к строительно-монтажным и проектным работам

Россия, 600033, Владимир, ул. Элеваторная 6
Тел.: (4922) 52-23-43, Тел./Факс: (4922) 52-23-52
E-mail: vladimir@vladbmt.ru
www.zaobmt.com



Процессы и материалы:

- обезжириватели марки КХ;
- композиции для фосфатирования КЦФП®, КАФК®, КЕММИКС®;
- блескообразователи и композиции LIKONDA®, LIMEDA®;
- аноды и вспомогательные материалы.

Оборудование:

- выпрямители FLEX KRAFT — шеф-монтаж, гарантия и сервис, склад запасных частей;
- фильтровальные установки и насосы MEFIAG;
- электронагреватели и системы контроля параметров.

Оснастка:

- разработка и изготовление подвесок, анодных корзин;
- нанесение пластизольного покрытия на подвески любой сложности и другие изделия.



ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ
ТЕХНОЛОГИИ

г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 178-Е
(831) 275-82-60, 275-82-61, 275-82-62, 415-75-16
email: info@galvanotech.ru

www.galvanotech.ru

КОРИАН – 3

АНАЛИЗАТОР ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК В ЭЛЕКТРОЛИТАХ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

АНАЛИЗАТОР «КОРИАН-3» ПРЕДНАЗНАЧЕН ДЛЯ:

- измерения концентрации органических добавок (в том числе и многокомпонентных) в электролитах для нанесения гальванических покрытий;
- измерения концентрации сульфатов в электролитах хромирования (время 5 – 10 мин., ошибка –5%).

Анализатор работает на принципе циклической вольтамперометрии. «КОРИАН-3» обладает высокой чувствительностью (0.1 мл/л) и позволяет за 5 –10 мин с ошибкой, не превышающей 5%, определять в различных типах электролитов концентрации разнообразных по природе органических добавок. Результаты анализа выдаются в цифровом виде и графически.

В КОМПЛЕКТ АНАЛИЗАТОРА ВХОДЯТ:

- электронный блок, работающий с компьютером;
- вращающийся электрод;
- измерительная ячейка;
- индикаторных электродов.

НАЗНАЧЕНИЕ ПРИБОРА «КОРИАН-3»:

- поддержание оптимальной концентрации и выбор дозирования органических добавок в производственных электролитах;
- входной контроль различных партий органических добавок, поступающих в гальванический цех;
- контроль уровня загрязнения электролита примесями органического происхождения;
- определение стабильности и эффективности действия добавок;
- подбор оптимального соотношения концентраций добавок в многокомпонентных системах.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНАЛИЗАТОРА ПОЗВОЛИТ:

1. повысить экономичность процесса за счет снижения расхода дорогостоящих добавок;
2. получать покрытия постоянного качества и свойств;
3. уменьшить брак изделий.

Измерение концентрации конкретных органических добавок осуществляется по специальным программам. Программы прилагаются к анализатору и в случае изменения природы электролита или типа органической добавки могут быть откорректированы.

В настоящее время разработаны программы анализа добавок в следующих электролитах: в электролите сернокислого меднения; в слабокислом и щелочном нецианистом электролите цинкования.

Могут быть разработаны программы анализа органических добавок и для других электролитов.

125047, Москва, Миусская пл., д.9, РХТУ им.Д.И.Менделеева, кафедра ТНВиЭП
тел.:(8499) 978 – 59 – 90, факс:8(495)609-29-64;E-mail:lns42@bk.ru
E-mail: gtech@muctr.ru

Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности» К сведению подписчиков!

Подписка на журнал производится через местные почтовые отделения.

Журнал включен в Объединенный каталог «Пресса России» 2017/2; каталог стран СНГ 2017/2; Каталог Украины 2017/2; адресный каталог «Библиотечный каталог» 2017/2.

Агентство АРЗИ. Индекс 87867.

В редакции также можно приобрести:

Журнал "Гальванотехника и обработка поверхности" и книги	Цена, руб
2016 год (4 номера)	900
2015 год (4 номера)	800
2014 год (4 номера)	800
2013 год (4 номера)	760
2012 год (4 номера)	680
2011 год (4 номера)	640
2010 год (4 номера)	620
Цинкование. Техника и технология. Окулов В.В. (Электронная версия)	170
Электролитическое хромирование. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н.	130
Организация гальванического производства. Оборудование, расчет производства, нормирование. Виноградов С.С. Электронная версия.	100
Экологически безопасное гальваническое производство. (Изд. 2-е, дополн. и перераб.) Виноградов С.С. Электронная версия.	100
Промывные операции в гальваническом производстве. Виноградов С.С. Электронная версия.	100
Никелирование. Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н.	240
Оксидирование алюминия и его сплавов. Скопинцев В.Д.	250

Все цены включают стоимость пересылки; НДС не облагается.

ООО "Гальванотех" находится с 01.01.08 УСНО, № 107412 А от 31.03.2015

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

Кафедра ТЭП. И.о. гл. редактора **Кругликов С.С.**

Тел: (499) 978-59-90; **Факс:** (4 95) 609-29-64; **E-mail:** gtech@muctr.ru

Интернет-сайт журнала: www.galvanotehnika.info

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

Банк плательщика

Сбербанк России ПАО, г. Москва Банк получателя	БИК Сч.№	044525225 3010181040000000225
ИНН 7708253114; КПП 770801001 ООО «Гальванотех» Получатель	Р/с	40702810738000034332
Назначение платежа: и Полный почтовый адрес предприятия (для рассылки)		

Интернет-сайт Российского общества гальванотехников: www.galvanicrus.ru

Адреса организаций и фирм, поместивших рекламу

ООО "АРБАТ" (стр. 67)
445012, г. Тольятти, Молодежный бульвар
22-110, тел/факс (8482) 25-46-32, факс (8482) 22-
03-52, E-mail: arbat00@mail.ru

ООО "БМТ" (стр. 69)
600036 г. Владимир, а/я 60; E-mail: vladimir
@vladbnt.ru, www.vladbmt.ru; тел: (4922) 38-61-11,
24-74-31; факс: (4922)38-12-44

Гальванические технологии (стр. 69)
г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 178-Е;
тел. (831)275-82-60, 275-82-62, 415-75-16; info@
galvanotech.ru

ООО "ГРАНИТ-М" (стр. 60)
393462 г.Уварово, Тамбовской обл.,
ул.Б.Садовая, 29, тел/факс (47558) 467-17; 468-98;
г.Тамбов тел/факс (4752) 72-97-52

РОПОВ Consulting (стр. 61)
Официальный дилер компании SERFILCO
International LTD., Англия; тел/факс 8(499)259-24-
55; popov@popovconsulting.com;
www.serfilcoequipment.popovconsulting.com

НАВИКОМ (стр. 6)
150007, 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. 7)
190103 Санкт-Петербург, ул. 8-я Красно-
армейская, 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

РТС Инжиниринг (стр. 5)
Москва, ул. Атарбекова, д.4; тел.: (495)
964-47-48, факс: (495) 964-47-39; e-mail: main@rts-
engineering.ru; http://www.rts-engineering.ru

Компания "СОНИС" (стр. 22, 59)
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

ООО ПК "НПП СЭМ.М" (стр. с3)
1125047, Москва, Миусская пл., д. 9; тел/
факс: 8(495)978-94-42, +7(901)517-94-42: npp-semm@
yandex.ru; www.bestgalvanik.ru

**АО "ТАГАТ" ТАМБОВ ГАЛЬВАНОТЕХНИКА
им. С.И. Лившица (стр. 4)**
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

ООО "ХИМСИНТЕЗ" (стр. 68)
606008, г. Дзержинск Нижегородс-
кой обл., а/я 175; тел/факс: (8313) 25-23-46,
+7(951)902-91-65;e-mail: chimsn@kis.ru

НПП "ЭКОМЕТ" (стр. 62)
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

КОРИАН – 3 (стр. 70)
125047, Москва, Миусская пл.,д.9, РХТУ
им.Д.И.Менделеева, кафедра ТЭП, тел.: (8499)
978 – 59 – 90, факс: 8(495)609-29-64; E-mail: lns42@
bk.ru; gtech@muctr.ru

АО "ХИМСНАБ" (стр. 28)
420030, г.Казань, ул. Набережная, 4.
тел: (843)214-52-25; E-mail: info@chemp.ru, www.
chemp.ru

ТД "Элма" (стр. 15)
Тел.: +7(812)490-75-03, +7(812)921-48-02;
e-mail: info@td-elma.ru; www. info@td-elma.ru

РХТУ им. Д.И. Менделеева (стр. 51)
Москва, Миусская пл., д.9; тел/факс (499)
978-56-51, моб. 8-916-616-96-99; E-mail:gtech@
muctr.ru

Информация для авторов журнала "Гальванотехника и обработка поверхности" размещена на сайте
www.galvanotekhnika.info

Заказ № 18251. 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

Научно-производственное предприятие "СЭМ.М"

НПП "СЭМ.М" – предприятие, специализирующееся в области гальванотехники, образовано в 1994 г. выпускниками и сотрудниками старейшей в России кафедры Технологии электрохимических производств РХТУ им. Д.И.Менделеева

Мы предлагаем блескообразующие добавки и специальные композиции собственных разработок для гальванических процессов:

- предварительное химическое обезжиривание
- электрохимическое обезжиривание
- травление сталей
- цинкование щелочное
- цинкование слабокислое
- пассивация цинковых покрытий - радужная, бесцветная, с голубым оттенком
- пассивация цинковых покрытий на основе соединений хрома (III)
- никелирование блестящее и матовое
- никелирование из сульфатных электролитов
- хромирование
- оловянирование и нанесение сплавов олова
- меднение из кислых и щелочно-тарtratных электролитов
- меднение печатных плат
- патинирование меди и ее сплавов
- травление и химическое оксидирование алюминия
- холодное чернение сталей
- фосфатирование



ЦКН

зарегистрированный товарный знак
ООО Научно-производственного предприятия "СЭМ.М"
(Регистрационное свидетельство № 178933)

Мы осуществляем разработку, внедрение и сервисное сопровождение электрохимических технологий, отвечающих современным техническим и экологическим требованиям.

**НПП "СЭМ.М" – это стабильное качество,
разумная ценовая политика,
квалифицированные консультации.**

Тел/факс +7-495-978-94-42 +7-901-517-94-42
E-mail: npp-semm@yandex.ru <http://bestgalvanik.ru>



Expo
Coating
MOSCOW

ExpoCoating Moscow

**15-я Международная выставка
технологий, оборудования
и материалов для обработки
поверхности и нанесения покрытий**

**24–26
октября
2017**

**Москва,
Крокус Экспо**



Организаторы:



primexpo



+7 (812) 380 6002/00
coating@primexpo.ru

Подробнее о выставке

expocoating-moscow.ru

0+