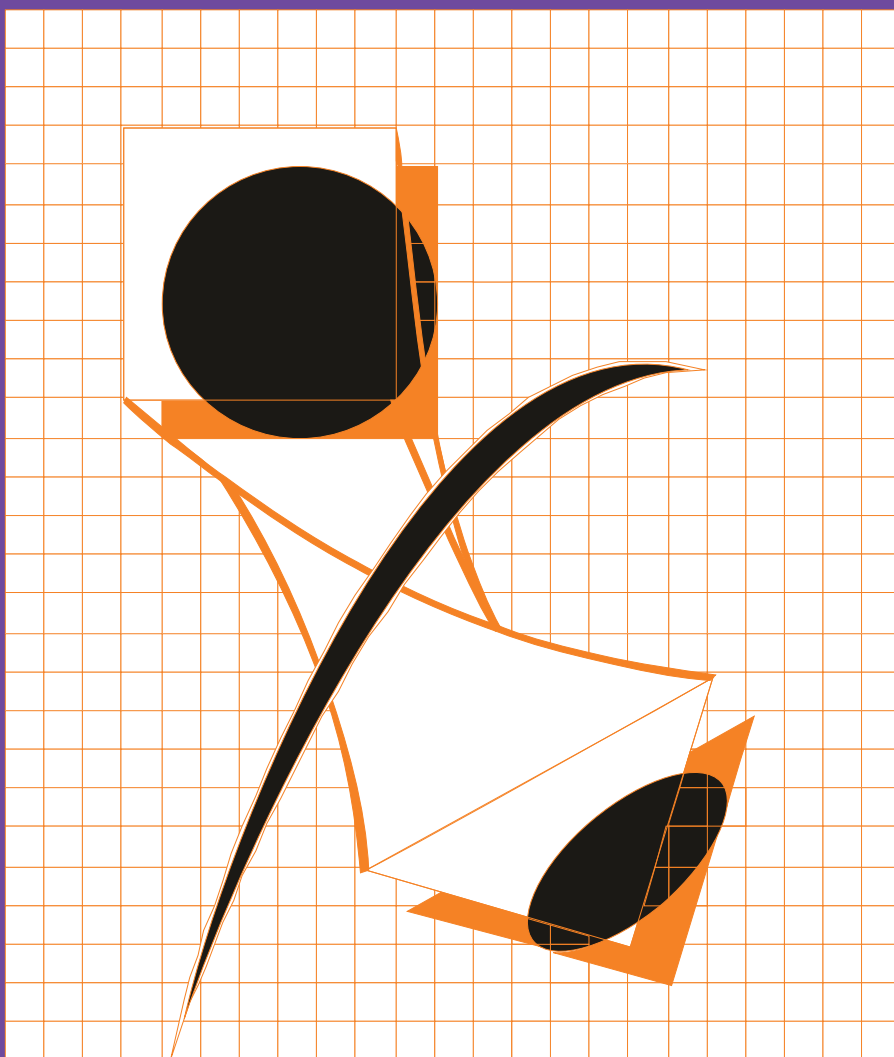


# ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

# 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  
**Зам. гл. редактора д.х.н. Винокуров Е.Г.,**  
Москва

д.х.н. Байрачный Б.И., Харьков, Украина;  
д.т.н. Ваграмян Т. А., Москва, Россия;  
д.т.н. Виноградов С.С., Москва, Россия;  
д.х.н., Гольдин М. М., США  
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.М., Минск, Белоруссия;  
д.т.н. Колесников В.А., Москва, Россия;  
д.х.н. Кузнецов В.В., Москва, Россия;  
к.т.н. Мамаев В.И., Киров, Россия;  
д.х.н. Парфенюк В. И. Иваново, Россия;  
д.т.н. Скопинцев В.Д., Москва, Россия;  
к.т.н. Смирнов К.Н., Москва, Россия;  
д.х.н. Целуйкин В.Н., Саратов, 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  
**Vinokurov E.G.,** Moscow, Russia

Bajrachnyj B.J., Charkov, Ukraina;  
Danilov F.I., Dnepropetrovsk, Ukraina;  
Davydov A.D., Moscow, Russia;  
Goldin M. M., USA  
Grigoryan N.S., Moscow, Russia;  
Kolesnikov V.A., Moscow, Russia;  
Kuznetsov V.A., Moscow, Russia;  
Mamaev V.I., Kirov, Russia;  
Parfenuk V.I., Ivanovo, Russia;  
Schischkina S.V., Kirov, Russia;  
Skopintsev V.D., Moscow, Russia;  
Smirnov K.N., Moscow, Russia;  
Tseluikin V.N., Saratov, Russia;  
Vagramyan T.A., Moscow, Russia;  
Vinogradov S.S., Moscow, Russia;  
Zharskii I.M., Minsk, Belorussia

125047, Moscow, Miuskaya Sq.9  
Tel.: 7(499)978-59-90,  
Fax:7(495)609-29-64  
**E-mail: gtech@muctr.ru**

## Founders

Kudryavtsev V.N.  
Mendeleev University of Chemical Technology  
of Russia, Moscow

## Sponsors

"Umicore Galvanotechnik" GmbH,  
Schwaebisch Gmuend, Germany

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

**Российское общество гальванотехников** [www.galvanicrus.ru](http://www.galvanicrus.ru)

**Журнал** [www.galvanotehnika.info](http://www.galvanotehnika.info)

# ГАЛЬВАНОТЕХНИКА и ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Издаётся с 1992 г.

№ 1

2020 год

том 28

## Содержание

<i>Электроосажде- ние металлов и сплавов</i>	<b>Электроосаждение гальванических покрытий цинком из цинкатного электролита с использованием гальваностатического режима импульсного электролиза</b> <i>С.Ю. Киреев, А.З. Янгуразова, С.Н. Киреева</i>	<b>4</b>
	<b>Исследование неравномерности толщины латунного покрытия проволоки под металлокорд</b> <i>Д.Н. Москалев, И.А. Цыганов, И.М. Мочалин</i>	<b>11</b>
	<b>Разработка высокоскоростного электролита оловянирования с блескообразующей добавкой SA-317</b> <i>С. В. Скубко, А. Н. Попов, В. А. Колесников, А. И. Подсевный, Н. Г. Саитова</i>	<b>20</b>
	<b>Электроосаждение цинковых покрытий в реверсивном режиме в присутствии ПАВ</b> <i>Т.Ю. Ялымова, Н.Д. Соловьева</i>	<b>28</b>
	<b>Влияние содержания аминокислотной кислоты на электроосаждение сплава цинк-никель-кобальт</b> <i>Е.В. Ченцова, С.Ю. Почкина, Н.Д. Соловьева</i>	<b>42</b>
<i>Обработка поверхности</i>	<b>Влияние ингибитора на коррозионное поведение конструкционных сталей</b> <i>Н.П. Румянцева, А.В. Балмасов</i>	<b>51</b>
<i>Экология и ресурсосбережение</i>	<b>Требования REACH к информационному обеспечению оборота и поставок химических веществ, используемых в гальванотехнике</b> <i>Е.Г. Винокуров, Т.Ф. Бурухина, Н.Ю. Скопинцева</i>	<b>58</b>
<i>Персоналии</i>	<b>В память о Томилове Андрее Петровиче</b>	<b>66</b>
<i>Информация</i>	<b>Курсы повышения квалификации</b>	<b>70-71</b>
	<b>Выставки, конференции, семинары</b>	<b>69</b>

**ELECTROPLATING & SURFACE  
TREATMENT***Published since 1992***№ 1****2020****т. 28****Contents**

<i>Electroplating of metals and alloys</i>	<b>Electrodeposition of galvanic coatings with zinc from a zincate electrolyte using the galvanostatic mode of pulsed electrolysis</b> <i>S.Yu. Kireev, A.Z. Yangurazova, S.N. Kireeva</i>	<b>4</b>
	<b>The research of the brass coating thickness for steel cord</b> <i>D.N. Moskalyov, I.A. Tsyganov, I. M. Mochalin</i>	<b>11</b>
	<b>Development of high speed electrolyte for electrodeposition of tin with brightener SA-317</b> <i>S. V. Skubko, A. N. Popov, V. A. Kolesnikov, A.I. Podsevnyi, N. G. Saitova</i>	<b>20</b>
	<b>Electrodeposition of zinc coatings in the reversible mode in the presence of surfactants</b> <i>T.Yu. Yalymova, N. D. Solovyova</i>	<b>28</b>
	<b>Influence of aminoacetic acid on the electrodeposition of zinc-nickel-cobalt alloy</b> <i>E.V. Chentsova, S.Yu. Pochkina, N.D. Solovyova</i>	<b>42</b>
<i>Surface Treatment</i>	<b>Influence of the inhibitor on corrosion behavior of the structural steels</b> <i>N.P. Rumyantseva, A.V. Balmasov</i>	<b>51</b>
<i>Environment and Resources Saving</i>	<b>REACH requirements for the provision information of the turnover and delivery of chemicals used in electroplating</b> <i>E.G. Vinokurov, T.F. Burukhina, N.Y. Skopintseva</i>	<b>58</b>
<i>Personal</i>	<b>Professor Andrey P. Tomilov passed away</b>	<b>66</b>
<i>Information</i>	<b>On the training courses for plating engineers</b>	<b>70-71</b>
	<b>Congressess, Conferences, Meetings</b>	<b>69</b>

УДК 621.357.7

## **Электроосаждение гальванических покрытий цинком из цинкатного электролита с использованием гальваностатического режима импульсного электролиза**

**© С.Ю. Киреев, А.З. Янгуразова, С.Н. Киреева**

ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет»,  
440026, Пенза, ул.Красная, 40; E-mail: Sergey58\_79@mail.ru

**Ключевые слова:** цинковые покрытия, гальваностатический режим, импульсный электролиз, цинкатный электролит.

Исследован процесс электроосаждения гальванических покрытий цинком в гальваностатическом режиме импульсного электролиза. Проанализировав периодическую и справочную литературу, в качестве объектов исследования нами был выбран цинкатный электролит, содержащий блескообразующую добавку ЭКОМЕТ Ц1. На основе анализа экспериментальных данных выявлены зависимости катодного выхода по току цинка и скорости осаждения покрытий от значений плотности тока в импульсе, частоты и скважности импульсного тока, температуры, а также от концентрации гидроксида натрия и ионов цинка в растворе. Использование гальваностатического режима импульсного электролиза позволило, по сравнению со стационарным режимом, повысить на 25% значение плотности тока, и снизить концентрацию блескообразующих добавок при неизменном качестве покрытий. На основании проведенных исследований рекомендованы режимы формирования качественных гальванических покрытий цинком со скоростью процесса до 40 мкм/ч.

## **Electrodeposition of galvanic coatings with zinc from a zincate electrolyte using the galvanostatic mode of pulsed electrolysis**

**© S.Yu. Kireev, A.Z. Yangurazova, S.N. Kireeva**

Penza State University, 440026, Penza, Krasnaya St., 40  
E-mail: Sergey58\_79@mail.ru

**Key words:** zinc coatings, galvanostatic mode, pulse electrolysis, zincate electrolyte.

The process of electrodeposition of zinc coatings in the galvanostatic mode of pulsed electrolysis is investigated. After analyzing the periodic and reference literature, we selected a zincate electrolyte containing the brightener additive ECOMET C1 as the objects of research. Based on the analysis of experimental data revealed the dependence of cathode current efficiency of zinc and deposition rate of the coatings from the values of the current density per pulse, frequency and duty cycle of the pulse current, temperature, and concentration of sodium hydroxide and zinc ions in solution. The use of the galvanostatic mode of pulsed electrolysis made it possible, in comparison with the d.c. regime, to increase the current density by 25%, and to reduce the concentration of gloss-forming additives with the same quality of coatings. On the basis of the conducted research, the conditions of forming high-quality zinc electroplated coatings with a process speed of up to 40 microns/h are recommended.

### **Введение**

Цинк – один из важнейших металлов современной промышленности. По итогам 2019 года объем мирового производства его составил около 13,5 млн. т. Планируемый объем производства на 2020 год – 14 млн. т. Более 80% произведенного цинка расходуется на изготовление проката, и цинкование металлоконструкций [1].

Покрывают цинком и его сплавами широко применяются в современном машиностроении для защиты стали от коррозии [2]. Наиболее распространенными способами цинкования являются горячее, и электролитическое.

При горячем цинковании, в соответствии с ГОСТ 9.307-89, толщина покрытия составляет 40...200 мкм, что ограничивает применение этого метода для обработки деталей сложной формы, имеющих отверстия малого диаметра и резьбовые поверхности.

При электролитическом цинковании толщина покрытий значительно меньше и часто составляет от 6 до 35 мкм. Наряду с высокой коррозионной стойкостью эти покрытия выполняют еще и декоративную функцию, особенно после хроматной обработки. Толщину слоя можно достаточно точно регулировать по количеству электричества, затраченного на процесс. Свойства гальванических покрытий цинком, а также равномерность распределения металла по поверхности в значительной степени зависят от состава электролита, а также от режима электролиза [3-6].

На сегодняшний день разработано большое количество электролитов цинкования. Они отличаются реакцией среды, состоянием ионов цинка (гидратированные ионы металла в «простых»

электролитах и комплексные ионы с различными лигандами), наличием добавок и т.д. [5-15].

Щелочные цинкаты электролиты просты по составу и состоят из двух основных компонентов: оксида цинка и щелочи. "Классическим" можно считать электролит, содержащий 10 г/л цинка, 100 г/л щелочи + блескообразователь [4].

С середины XX века для электроосаждения покрытий металлами и сплавами стали применять различные режимы импульсного электролиза, что позволило более тонко и эффективно управлять процессом формирования гальванического покрытия металлом или сплавом [10, 12, 16, 17].

Целью работы является исследование влияния основных параметров гальваностатического импульсного электролиза на катодный выход по току и качество покрытий цинком, формируемых из цинкатного электролита.

### **Методика эксперимента**

Исследование влияния импульсного режима электролиза на катодный выход по току и качество покрытий цинком проводили в прямоугольной, электрохимической ячейке емкостью 0,2 л. В качестве катода использовались медные (М00) пластинки площадью 0,04 дм<sup>2</sup>, в качестве анодов – графитовые пластины с рабочей площадью 0,1 дм<sup>2</sup>. Предварительная обработка катода проводилась в соответствии с требованиями ГОСТ 9.305-84.

Для поляризации электродов в качестве источника гальваностатических импульсов прямоугольной формы применяли генератор импульсов Г5-60. Электрохимическая ячейка подключалась к генератору последовательно с резистором, име-

ющим сопротивление 50 Ом [18]. Для регистрации мгновенных значений силы тока в цепи применяли осциллограф С1-55.

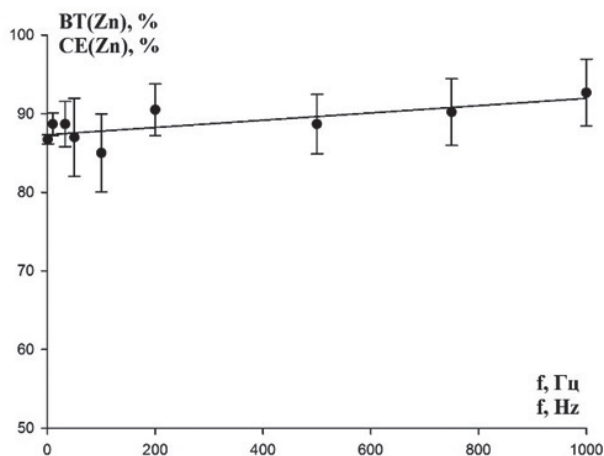
В экспериментах использовали реагенты марок «хч» и «чда» и дистиллированную воду. Электролит готовили следующим образом: в воде при постоянном перемешивании растворяли щелочь, в полученный раствор небольшими порциями добавляли оксид цинка. После фильтрования вводили блескообразующие компоненты [19]. Для перемешивания раствора использовали магнитную мешалку MS-400 LT с регулировкой скорости от 100 до 1500 мин<sup>-1</sup>.

Катодный выход по току цинка определяли гравиметрически, используя аналитические весы AND HR-200. Определение массы образцов осуществляли с точностью до 0,0001 г. Количество электричества (Q), пропущенное через систему, рассчитывали по формуле [20].

$$Q = \frac{I_u \cdot \tau_u}{T} \cdot \tau_{эл-за} = \frac{I_u}{S} \cdot \tau_{эл-за}$$

где  $I_u$  - амплитудное значение силы тока в импульсе, А;  $\tau_u$  - длительность импульса тока, с;  $T$  - длительность периода, с;  $\tau_{эл-за}$  - время процесса электролиза, с;  $S$  - скважность импульсного тока.

Качество покрытий определяли визуально.

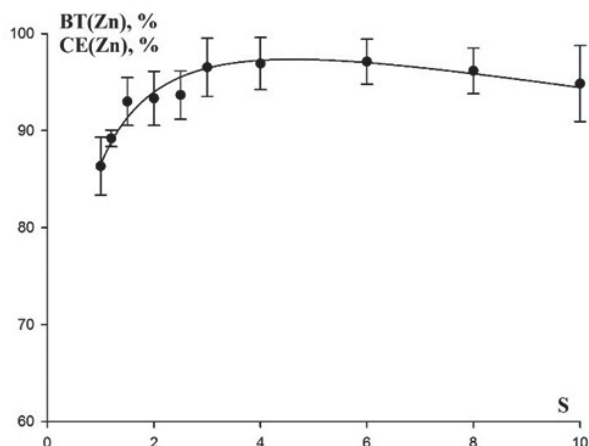


**Рис. 1.** Зависимость катодного выхода по току цинка от частоты импульсного тока при амплитудном значении плотности тока в импульсе 2 А/дм<sup>2</sup> и скважности тока 2  
**Fig. 1.** The dependence of the cathode output current of zinc on the frequency of the pulse current at the amplitude value of the current density in the pulse 2 А / dm<sup>2</sup> and current duty cycle 2

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для определения влияния основных параметров электролиза на выход по току и качество покрытий использовали электролит следующего состава: оксид цинка (в пересчете на металл) 12 г/л, гидроксид натрия 120 г/л, блескообразователь ЭКОМЕТ Ц1 2 мл/л.

С увеличением частоты импульсов от 1 до



**Рис. 2.** Зависимость катодного выхода по току цинка от скважности (S) импульсного тока при плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup> и длительности импульса 5 мс  
**Fig. 2.** Dependence of the cathodic current efficiency of zinc on the duty cycle (S) of the pulse current at a current density of 2 А / dm<sup>2</sup> and a pulse duration of 5 мс

1000 Гц при скважности 2 наблюдается рост выхода по току (VT) цинка с 86 % до 93 % (рис. 1). В диапазоне значений частоты от 1 до 100 Гц получают блестящие покрытия, дальнейшее увеличение частоты до 1000 Гц приводит к незначительному ухудшению качества покрытий.

Исследование зависимости катодного VT цинка от скважности импульсного тока проводили при длительности импульсов 5 мс и плотности тока в импульсе 2 А/дм<sup>2</sup>. С увеличением скважности от 1,2 до 4 происходит возрастание VT цинка от 86 % до 97%. Дальнейшее повышение скважности до 10 приводит к незначительному снижению VT цинка до 94% (рис. 2). Наилучшее качество покрытий наблюдается при значениях скважности от 1,2 до 2.

Увеличение катодной плотности тока от 2,5 до 10 А/дм<sup>2</sup> способствует уменьшению выхода по току цинка от 88 (рис. 3). Блестящие хорошо сцепленные с основой покрытия получают при значениях катодной плотности тока в импульсе от 2,5 до 4 А/дм<sup>2</sup>. Такая зависимость катодного выхода по току металла от плотности тока способствует повышению кроющей способности электролита.

Увеличение катодной плотности тока от 2,5 до 10 А/дм<sup>2</sup> способствует уменьшению выхода по току цинка от 88 (рис. 3). Блестящие хорошо сцепленные с основой покрытия получают при значениях катодной плотности тока в импульсе от 2,5 до 4 А/дм<sup>2</sup>. Такая зависимость катодного выхода по току металла от плотности тока способствует повышению кроющей способности электролита.



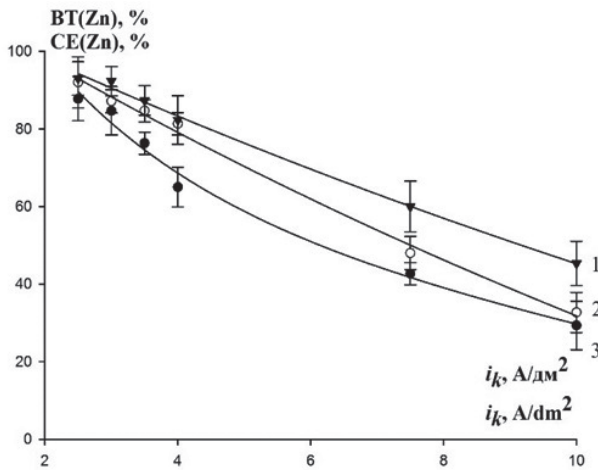


Рис. 3. Зависимость катодного выхода по току цинка от плотности тока в импульсе при скважностях 2 (кривая 1), 1,5 (кривая 2) и 1,2 (кривая 3)

Fig. 3. The dependence of the cathodic current efficiency of zinc on the current density in the pulse at duty cycles 2 (curve 1), 1,5 (curve 2) and 1,2 (curve 3)

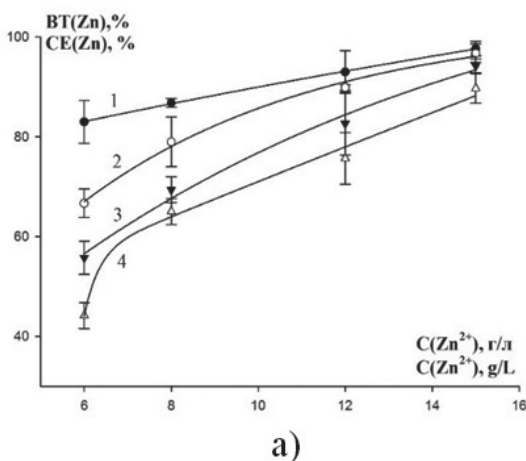
Дальнейшие исследования проводили при длительности импульса 5 мс, скважности 2 и амплитудном значении плотности тока в импульсе 2,0 А/дм<sup>2</sup>. Повышение концентрации ионов цинка в электролите с 6 до 15 г/л приводит к возрастанию катодного выхода по току металла с 44 до 97% (рис. 4а) и увеличению скорости процесса (рис. 4б).

Полученные зависимости достаточно точно (коэффициент корреляции равен 0,94-0,99) описываются уравнениями вида:

$$v_{oc} = 12,17 + 0,3117 \cdot C(Zn^{2+}) \text{ (кривая 4),}$$

$$v_{oc} = 12,48 + 0,8696 \cdot C(Zn^{2+}) \text{ (кривая 3),}$$

$$v_{oc} = 11,19 + 1,433 \cdot C(Zn^{2+}) \text{ (кривая 2),}$$



а)

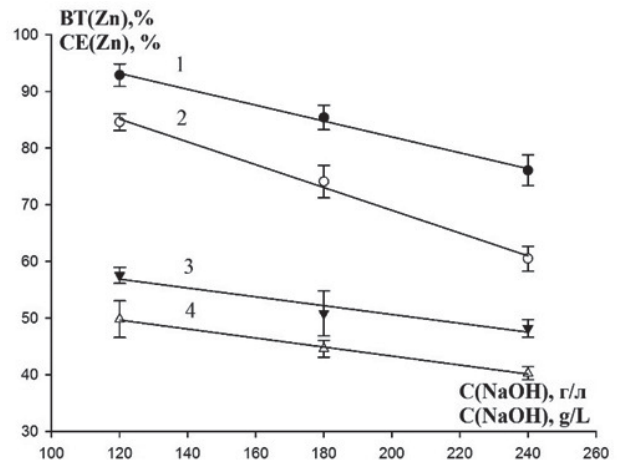


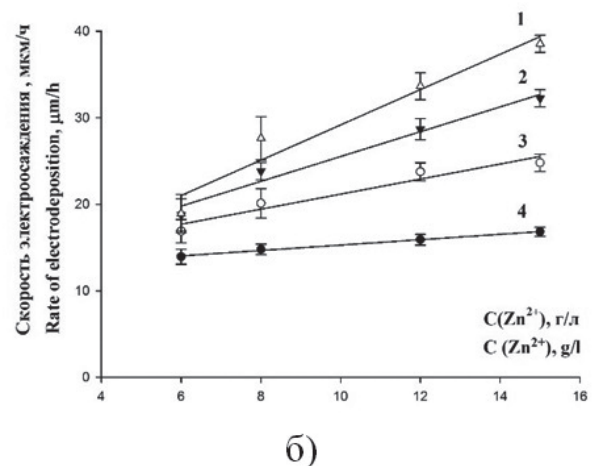
Рис. 5. Зависимость выхода по току цинка от концентрации щелочи в электролите (г/л) 120, 180, 240 при скважности импульсного тока равной 2 и плотности тока в импульсе 2 А/дм<sup>2</sup> (кривая 1), 3 А/дм<sup>2</sup> (кривая 2), 4 А/дм<sup>2</sup> (кривая 3) и 5 А/дм<sup>2</sup> (кривая 4)

Fig. 5. The dependence of the current efficiency of zinc on the concentration of alkali in the electrolyte (g / l) 120, 180, 240 with a duty cycle of a pulse current of 2 and a current density in a pulse of 2 A / dm<sup>2</sup> (curve 1), 3 A / dm<sup>2</sup> (curve 2), 4 A / dm<sup>2</sup> (curve 3) and 5 A / dm<sup>2</sup> (curve 4)

$$v_{oc} = 8,780 + 2,040 \cdot C(Zn^{2+}) \text{ (кривая 1)}$$

Такая зависимость скорости осаждения цинка от концентрации ионов этого металла в электролите и плотности тока в импульсе косвенно подтверждает диффузионный характер процесса.

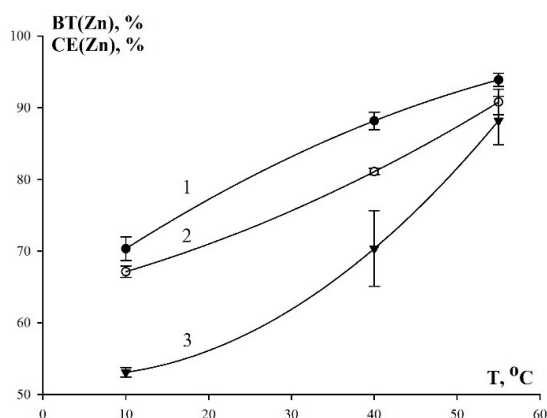
С увеличением концентрации цинка качество покрытий улучшается. Снижение концентрации цинка менее 6 г/л приводит к уменьшению



б)

Рис. 4. Зависимость выхода по току цинка (а) и скорости процесса формирования покрытий (б) от концентрации ионов цинка в электролите при скважности импульсного тока 2 и плотности тока в импульсе 2 А/дм<sup>2</sup> (кривая 1), 3 А/дм<sup>2</sup> (кривая 2), 4 А/дм<sup>2</sup> (кривая 3) и 5 А/дм<sup>2</sup> (кривая 4)

Fig. 4. Dependence of the zinc current output (a) and the speed of the coating formation process (b) on the concentration of zinc ions in the electrolyte at the duty cycle of the pulse current 2 and the current density in the pulse 2 A/dm<sup>2</sup> (curve 1), 3 A/dm<sup>2</sup> (curve 2), 4 A/dm<sup>2</sup> (curve 3) and 5 A/dm<sup>2</sup> (curve 4)



**Рис. 6.** Зависимость выхода по току цинка от температуры в электролите: 10°C, 25°C, 40°C, 55°C при скважности импульсного тока равной 2 и плотности тока в импульсе 5 А/дм<sup>2</sup> (кривая 1), 7,5 А/дм<sup>2</sup> (кривая 2) и 10 А/дм<sup>2</sup> (кривая 3)

**Fig. 6.** The dependence of the current efficiency of zinc on the temperature in the electrolyte: 10°C, 25°C, 40°C, 55°C with a duty cycle of a pulse current of 2 and a current density in a pulse of 5 A / dm<sup>2</sup> (curve 1), 7,5 A / dm<sup>2</sup> (curve 2) and 10 A / dm<sup>2</sup> (curve 3)

выхода по току, скорости процесса и ухудшается качество покрытий.

Концентрация ионов цинка в электролите выше 15...20 г/л нецелесообразна по экологическим соображениям.

Увеличение концентрации в растворе гидроксида натрия приводит к уменьшению катодного выхода по току металла с 92 до 40 % (рис. 5). Наилучшее качество покрытия наблюдается при соотношении концентрации 1:10 г/л, что подтверждается результатами исследований других авторов [4, 19].

### Литература

1. Уральская Горно-Металлургическая компания. Обзоры основных рынков. Цинк.- Режим доступа: [https://ugmk.com/analytics/surveys\\_major\\_markets/tsink/](https://ugmk.com/analytics/surveys_major_markets/tsink/) (дата обращения: 13.01.2020).
2. Перельгин Ю. П., Киреев С. Ю., Киреев А. Ю. Электролитическое осаждение сплава олово-цинк из кислого лактатного электролита // Гальванотехника и обработка поверхности. 2008. Т. 16, № 2. С. 12-13.

Изменение температуры электролита оказывает заметное влияние на катодный выход по току. При повышении температуры с 10 до 55°C катодный выход по току увеличивается с 53 до 93 % (рис. 6). Наилучшее качество покрытий получается в диапазоне температур 10°C...25°C.

### Заключение

На основании выполненных исследований для электролитического осаждения покрытий цинком из цинкатного электролита можно рекомендовать следующий режим гальваностатического импульсного электролиза: длительность импульса 5 мс; скважность 2; амплитудное значение плотности тока в импульсе 2...5 А/дм<sup>2</sup>; температура от 10°C до 25°C. В этом режиме мелкокристаллические, светлые равномерные покрытия получают с выходом по току 44 до 97%, скорость осаждения при этом составляет 15...40 мкм/ч.

Гальваностатический режим импульсного электролиза, по сравнению со стационарным режимом, позволяет осуществлять процесс формирования качественных покрытий цинком при более высоких значениях плотности тока в импульсе и при более низком содержании блескообразующих добавок в электролите.

*Работа выполнена в рамках проекта № 0748-2020-0010 «Научные принципы формирования гетерогенных структур методами физико-химического диспергирования» (государственное задание вузу в сфере научной деятельности. Заказчик Министерство науки и высшего образования РФ).*

### References

1. Ural Mining and Metallurgical Company. Reviews of major markets. Zinc. - Access mode: [https://ugmk.com/analytics/surveys\\_major\\_markets/tsink/](https://ugmk.com/analytics/surveys_major_markets/tsink/) (accessed: 01/13/2020).
2. Perelygin Yu. P., Kireev S. Yu., Kireev A. Yu. Electrolytic deposition of tin-zinc alloy from acidic lactate electrolyte // Galvanotekhnika i obrabotka poverhnosti. 2008. V. 16, № 2. P. 12-13. (in Russian)
3. Azhogin F.F., Belenky M.A. Electroplating. Directory. M.: Metallurgy, 1987. - 736 p.

3. Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А. Гальванотехника. Справочник. М.: Металлургия, 1987. - 736 с.
4. Окулов В. В. Цинкование. Техника и технология. М.: Глобус, 2008. - 252 с.
5. Panzeri G. et al. Zinc electrodeposition from a chloride-free non-aqueous solution based on ethylene glycol and acetate salts // *Electrochimica Acta*. 2019. V. 296. C. 465-472.
6. Kim M., Yun D., Jeon J. Effect of a bromine complex agent on electrochemical performances of zinc electrodeposition and electrodisolution in Zinc-Bromide flow battery // *Journal of Power Sources*. 2019. V. 438. P. 227020.
7. Ghazvini M. S. et al. Electrochemical and Spectroscopic Studies of Zinc Acetate in 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate for Zn Electrodeposition // *Chem Electro Chem*. 2016. V. 3. № 4. P. 598-604.
8. Bao Q. et al. Electrodeposition of zinc from low transition temperature mixture formed by choline chloride+ lactic acid // *Materials Today Communications*. 2018. V. 14. P. 249-253.
9. Шевченко Т.Ю., Соловьева Н.Д., Нечаев Г.Г., Сурменко Е.Л. Электроосаждение композиционных покрытий на основе цинка, модифицированных углеродным материалом // *Перспективные материалы*. 2014. № 2. С. 71-76.
10. Шевченко Т.Ю., Соловьева Н. Д. Электроосаждение цинка из сульфатного электролита в стационарном и реверсивном режимах электролиза // *Химическая технология*. 2015. Т. 16, № 12. С. 726-732.
11. Окулов В.В., Солодкова Л.Н. Исследование совместного действия различных добавок на процесс электроосаждения цинка из цинкатного электролита // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2014. Т. 22, № 4. С. 22-26.
12. Кирикова Д.И., Киреева С.Н., Киреев С.Ю., Перельгин Ю.П. Электроосаждение цинка из кислого лактатного электролита с использованием униполярного гальваностатического режима импульсного электролиза // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2016. Т. 24, № 3. С. 32-38.
13. Ченцова Е. В., Почкина С. Ю., Соловьева Н. Д. Физико-химические свойства сульфатно-глицинатных растворов цинкования // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017. Т. 19, № 4. С. 596-604.
14. Boshkova N., Tabakova N., Atanassova G., Boshkov N. Electrochemical obtaining and corrosion behavior of zinc-polyaniline (Zn-PANI) hybrid coatings // *Coatings*. 2019. V. 9. № 8. P. 487.
15. Ohba M., Scarazzato T., Espinosa D.C.R., Panossian Z. Study of metal electrodeposition by means of simulated and experimental polarization
4. Okulov V.V. Galvanizing. Technique and technology. M.: Globus, 2008. - 252 p.
5. Panzeri G. et al. Zinc electrodeposition from a chloride-free non-aqueous solution based on ethylene glycol and acetate salts // *Electrochimica Acta*. 2019. V. 296. P. 465-472.
6. Kim M., Yun D., Jeon J. Effect of a bromine complex agent on electrochemical performances of zinc electrodeposition and electrodisolution in Zinc-Bromide flow battery // *Journal of Power Sources*. 2019. V. 438. P. 227020.
7. Ghazvini M. S. et al. Electrochemical and Spectroscopic Studies of Zinc Acetate in 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate for Zn Electrodeposition // *Chem Electro Chem*. 2016. V. 3. № 4. P. 598-604.
8. Bao Q. et al. Electrodeposition of zinc from low transition temperature mixture formed by choline chloride+ lactic acid // *Materials Today Communications*. 2018. V. 14. P. 249-253.
9. Shevchenko T.Yu., Solovyova N.D, Nechaev G.G., Surmenko E.L. Electrodeposition of composite coatings based on zinc modified with a carbon material // *Perspektivnye materialy*. 2014. № 2. P. 71-76. (in Russian)
10. Shevchenko T. Yu., Solovieva N. D. Electrodeposition of zinc from a sulfate electrolyte in stationary and reverse electrolysis modes // *Himicheskaya tekhnologiya*. 2015. V. 16, № 12. P. 726-732. (in Russian)
11. Okulov V.V., Solodkova L.N. Investigation of the joint action of various additives on the process of electrodeposition of zinc from a zincate electrolyte // *Galvanotekhnika i obrabotka poverhnosti*. 2014.V. 22. № 4. P. 22-26. (in Russian)
12. Kirikova D.I., Kireeva S.N., Kireev S.Yu., Perelygin Yu.P. Electrodeposition of zinc from an acidic lactate electrolyte using a unipolar galvanostatic mode of pulsed electrolysis // *Galvanotekhnika i obrabotka poverhnosti*. 2016. V. 24, № 3. P. 32-38. (in Russian)
13. Chentsova E. V., Pochkina S. Y., Solov'yova N.D. Physicochemical Properties of Sulfate-Glycinate Galvanizing Solutions // *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2017. V. 19, № 4. P. 596-604. (in Russian)
14. Boshkova N., Tabakova N., Atanassova G., Boshkov N. Electrochemical obtaining and corrosion behavior of zinc-polyaniline (Zn-PANI) hybrid coatings // *Coatings*. 2019. V. 9. № 8. P. 487.
15. Ohba M., Scarazzato T., Espinosa D.C.R., Panossian Z. Study of metal electrodeposition by means of simulated and experimental polarization

15. Ohba M., Scarazzato T., Espinosa D.C.R., Panossian Z. Study of metal electrodeposition by means of simulated and experimental polarization curves: Zinc deposition on steel electrodes // *Electrochimica Acta*. 2019. V. 309. С. 86-103.
16. Озеров А.М., Кривцов А.К., Хамаев В.А., Фомичев В.Т., Саманов В.В., Сverdlin И.А. Нестационарный электролиз. Волгоград: Нижневолжское книжное изд-во, 1972. - 160 с.
17. Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз. Киев: Наук. Думка, 1989. - 168 с.
18. Kireev S. Y. Intensification of processes of electrodeposition of metals by use of various modes of pulse electrolysis // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2017. T. 8, № 2. С. 203-210.
19. Dundálek J. et al. Zinc electrodeposition from flowing alkaline zincate solutions: Role of hydrogen evolution reaction // *Journal of Power Sources*. 2017. V. 372. P 221-226.
20. Киреев С.Ю., Перельгин Ю.П. Методики определения общего количества электричества, затраченного на электролиз с использованием переменного тока // *Вопросы электротехнологии*. 2015. № 3. С. 65-70.
- curves: Zinc deposition on steel electrodes // *Electrochimica Acta*. 2019. V. 309. P. 86-103.
16. Ozerov A.M., Krivtsov A.K., Hamaev V.A., Fomichev V.T., Samanov V.V., Sverdlin I.A. *Transient Electrolysis*. Volgograd: Lower Volga Book Publishing House, 1972. - 160 p.
17. Kostin H.A., Kublanovsky V.S., Zabludovsky V.A. *Pulse electrolysis*. Kiev: Nauk. Dumka, 1989. - 168 p.
18. Kireev S. Y. Intensification of processes of electrodeposition of metals by use of various modes of pulse electrolysis // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2017. V. 8, № 2. P. 203-210.
19. Dundálek J. et al. Zinc electrodeposition from flowing alkaline zincate solutions: Role of hydrogen evolution reaction // *Journal of Power Sources*. 2017. V. 372. P. 221-226.
20. Kireev S.Yu., Perelygin Yu. P. Methods for determining the total amount of electricity spent on electrolysis using alternating current // *Voprosy elektrotehnologii*. 2015. № 3. P. 65-70. (in Russian)

**Сведения об авторах**

**Киреев Сергей Юрьевич** – д.т.н., доцент, декан факультета машиностроения и транспорта;

**Янгуразова Альфия Зякьяевна** – аспирант 2 курса, кафедра «Химия», факультет машиностроения и транспорта;

**Киреева Светлана Николаевна** – к.т.н., доцент.

**Information about authors**

**Kireev S.Yu.** - doctor of technical sciences, Professor.

**Yangurazova A.Z.** – graduate student, Dept. of Chemistry.

**Kireeva S.N.** - Cand.of Sci., Assistant professor.

**Для цитирования**

С.Ю. Киреев, А.З. Янгуразова, С.Н. Киреева. Электроосаждение гальванических покрытий цинком из цинкатного электролита с использованием гальваностатического режима импульсного электролиза // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2020 Т. 28, № 1. С. 4-10.

**For citation**

S.Yu. Kireev, A.Z. Yangurazova, S.N. Kireeva. Electrodeposition of galvanic coatings with zinc from a zincate electrolyte using the galvanostatic mode of pulsed electrolysis // *Galvanotekhnika I obrabotka poverkhnosti*. 2020. V. 28, № 1. P. 4-10.

УДК 669.

## Исследование неравномерности толщины латунного покрытия проволоки под металлокорд

© Д.Н. Москалев<sup>1</sup>, И.А. Цыганов<sup>2</sup>, И.М. Мочалин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ООО "Бекарт Липецк", 399050, Липецкая обл., Грязинский р-н, ОЭЗ ППТ Липецк, ст. Казинка Липецк;

<sup>2</sup> Липецкий государственный технический университет, 398055, Липецк, ул. Московская, д.30; Тел. 8(904)2872467, e-mail: dmitriy.moskalev.official@yandex.ru

Ключевые слова: проволока, латунирование, латунное покрытие, металлокорд, толщина покрытия.

В работе проведено исследование толщины латунного покрытия проволоки после патентирования и диффузионного отжига, а также мокрого волочения, используемого в производстве металлокорда. Целью работы являлось определение причин отслоения латунного покрытия, поиск причин неравномерности толщины покрытия на проволоке. Изучена зависимость съема покрытия в процессе мокрого волочения от толщины латунного покрытия полуфабриката, а также определен процентный съем покрытия после мокрого волочения. Установлена толщина латунного покрытия проволоки полученной путем мокрого волочения диаметром 0.30 мм. Исследования толщины латунного покрытия проводились с помощью растрового электронного микроскопа TESCAN Vega 3 SBH и оптического микроскопа Olympus BX51M. В ходе исследования были выявлены "полюсы" и пики толщины латунного покрытия. Определено, что излишки толщины на пиках откалываются в латунную мелочь во время мокрого волочения. Уменьшение процентного съема латунного покрытия актуально в связи с уменьшением затрат на производство – увеличенный съем латунного покрытия влияет на износ волок; потеря массы покрытия подразумевает излишние затраты на электроэнергию при нанесении покрытия и на расход меди и цинка. Выявление причин неравномерного нанесения покрытия и разработка мер, обеспечивающих равномерное нанесение, являются актуальными задачами на сегодняшний день.

Были определены основные причины образования "полюсов" и пиков толщины латунного покрытия – близкое расположение проволоки к растворимому аноду меди, глубина погружения проволоки в ванну с медью, неравномерность засыпки анода меди. Определено, что формирование неравномерной толщины латунного покрытия и появление "полюсов" и пиков происходит на этапе нанесения меди на проволоку и мало зависит от нанесения цинка из раствора.

## The research of the brass coating thickness for steel cord

© D.N. Moskalyov<sup>1</sup>, I.A. Tsyganov<sup>2</sup>, I. M. Mochalin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> "Bekart Lipetsk" LLC, 399050, Lipetsk Region, Gryazinsky district, Kazinka Lipetsk station, Special Economic Zone "Lipetsk"

<sup>2</sup> Lipetsk State Technical University, 398055, Lipetsk, Moskovskaya yl., d.30, Tel. 8(904)2872467, e-mail: dmitriy.moskalev.official@yandex.ru

**Key words:** wire, brass plating, brass-coating, steel cord, thickness of coating.

Brass coating thickness on the steel cord (Fig.1) was measured after the patenting and wet drawing for the wire used in the production of steel cord. The purpose of the work was to determine the reason of the loss of brass coating as fines and brass dust. The cause of uneven brass plating of steel wire was found. The dependence of the removal from the coating by wet drawing from the initial coating thickness was studied. The percentage removal of the coating by wet drawing was determined. The thickness of a brass coating of wire after wet drawing of wire with diameter of 0.30 mm was studied.

The dependency for the loss of coating in the process of wet drawing on the thickness of the coating were studied. The research was carried out using a scanning electron TESCAN Vega 3 SBH microscope and an optical microscope Olympus BX51M. The "poles" and peaks of the coating thickness were identified (fig.2 (a, b, c), 3, 4 (a, b, c), 5). The brass coating breaks off and forms a brass fines. The cause for the formation of the peaks and the poles was determined. Reducing the loss of brass coating of the steel wire is an urgent task. Loss of coverage increases abrasive wear on the wet drawing tool and energy costs increase for plating brass. The formation of uneven coating thickness, the poles and the peaks occur in copper plating and doesn't depend on zinc plating.

### **Введение**

Улучшение качества покрытия проволоки под металлокорд является актуальной задачей метизного производства.

Во время мокрого волочения часть покрытия снимается в виде отслоившейся мелочи, "чешуек" и латунной пыли. Съем латуни находится в прямой зависимости от качества покрытия и качества рабочего инструмента. Одними из самых важных факторов съема покрытия являются: толщина покрытия проволоки под мокрое волочение, наличие  $\beta$ -фазы латуни в покрытии и его сплошность.

Съем покрытия, как известно из практики, распределяется по всех волокнах и сильно зависит от силы трения, а также пластичности самого латунного слоя. Покрытие оседает в эмульсию или находится в ней виде взвеси. Оптимальная величина съема латуни находится в пределах 10–15%. Увеличение толщины покрытия не повышает его сплошность, т.к. из-за микронеровностей и шероховатости проволоки деформация компенсируется деформационным сдвигом и съемом латуни [1].

С технической стороны, съем покрытия также играет негативную роль: пыль забивает волокна, что ведет к возрастанию силы трения, повышению мгновенной температуры при волочении, увеличивается износ волокон, а также дополнительно разрушается поверхность латунного покрытия из-за блокировки доступа эмульсии. Латунная пыль представляет собой мелкодисперсные частицы после мокрого волочения, т.к. покрытие истончается и деформируется, происходит

его истирание при взаимодействии с волокнами из-за трения.

Отколовшаяся мелочь и "чешуйки" образуются при откалывании от поверхности покрытия из-за нескольких факторов, одним из которых является излишняя толщина покрытия. Влияют и единичные обжатия в волокнах до определенного уровня истончения покрытия, а также состояние покрытия (его сплошность, пористость). Игольчатость отколовшейся мелочи и вытянутость "игл" вдоль поперечного сечения говорит о слоистости покрытия, об анизотропии свойств покрытия и о различии механических свойств приповерхностных слоев материала.

Отколовшаяся мелочь может достигать в длину более одного сантиметра, что говорит о протяженности процесса снятия покрытия.

Как известно, при волочении часть покрытия отслаивается и оседает на дне ванны с эмульсией и в саму мыльную эмульсию объема ванны в виде взвеси, откуда частицы попадают в волокна, проходя через очаг деформации и вызывают повышенный износ рабочей части инструмента, а также увеличивают количество обрывов, разрушая сплошность покрытия, и блокируют доступ эмульсии в очаг деформации. Из-за разности сопротивления деформации по слою латуни при волочении, деформация нижнего слоя происходит локально, т.к. сопротивление верхних слоев выше, чем нижних. Этот эффект сказывается на снятии поверхностного слоя, который сдвигается полностью и равномерно относительно нижних слоев. Отслаивание происходит на выступающих

микронеровностях, затем в зависимости от температуры по сечению проволоки. Возникающие различного рода дефекты покрытия приводят к его разрушению [2].

На поверхности латуни тонкой проволоки возникает оксидный слой толщиной в 1 нм, который представляет собой оксиды меди и цинка, образующиеся при контакте с атмосферой. Под ним лежит оксидный цинковый слой с медью, находящейся там дисперсно, толщиной примерно 10-100 нм.

Максимальная величина адгезии наблюдалась при содержании меди в покрытии при 68% на проволоке до мокрого волочения и при 70% меди на проволоке под металлокорд после мокрого волочения [3]. Латунное покрытие слоистое и часть слоя снимается при волочении из-за взаимодействия с поверхностью рабочей части волюки. Съём латуни увеличивается из-за излишней толщины покрытия, наличия хрупкой  $\beta$ -латуни, неровностей и шероховатости поверхности стальной основы, пористости покрытия [4].

Количество волок влияет на съём покрытия, вследствие увеличения воздействия контакта инструмента и покрытия из-за силы трения в дополнительных волоках. В результате трения между инструментом и поверхностью изделия в приграничной зоне возникают сдвиги, которые порождают остаточные напряжения, как в покрытии, так и в самом металле основы [5]. Такое поведение материала представляет собой локальную форму перелома проволоки. Отколовшаяся мелочь может оставаться на поверхности проволоки и впрессовываться в поверхность покрытия [6].

Известно [7], что  $\beta$ -фаза латуни появляется из-за незавершенности диффузионного процесса. Другой причиной может быть также завышенная частота тока и мощность при гальванизации. Предельное допустимое количество  $\beta$ -фазы не должно превышать 25%, т.к. это ведет к дополнительному съему покрытия и его разрушению, и следовательно, находится из отношения  $\alpha/\beta > 3$ . Причиной образования тонкого слоя меди может быть истощение насыпного анода, в который засыпали медь в недостаточном количестве.

Из-за излишней толщины покрытия оно может не захватываться волоками и деформироваться дополнительно, вследствие отставания друг от друга поверхности покрытия и внутренних слоев, из-за этого происходит изменение течения латуни при деформации и изменение микротвердости, что сопровождается отслаиванием и развитием внутренних трещин, появлению которых способствует наличие  $\beta$ -фазы латуни и поры [8].

Немаловажную роль играет пористость, которая зависит от величины перенапряжения, скорости осаждения и образования водорода, т.к. водород помимо выхода из покрытия при отжиге

может по каналам дефектов диффундировать на поверхность основы. Поры собирают вокруг себя вакансии. Опасны поры, образованные водородом, который легко переходит в стальную подложку из цинка. Важным фактором является градиент содержания меди по толщине, который должен быть как можно меньше. Он характеризует напряженность и слоистость покрытия, а также анизотропию и совершенство структуры [9].

Примеси могут блокировать дислокации на границе кристаллитов и этим понизить пластичность покрытия из-за снижения подвижности этих дислокаций при деформации [10].

Одной из причин отслоения покрытия является наличие царапин, как на покрытии, так и на самом стальном сердечнике, что нарушает сплошность покрытия в особо дефектных местах [10].

При температуре ниже 500°C пластичность снижается из-за барьера скольжения между двумя фазами ввиду наличия  $\beta$ -фазы, отличающейся от  $\alpha$ -фазы механическими свойствами, а также из-за дефектов кристаллического строения самой  $\alpha$ -фазы. В процессе волочения субмикротрещины, образовавшиеся в результате движения дислокаций, двойников, границ кристаллитов, могут накапливаться и развиваться в микропоры. Причинами появления микропор могут служить наличие  $\beta$ -фазы и накопление поврежденности покрытия с начала деформации и в процессе обработки проволоки. Микропоры могут объединяться, закрываться наплывающим металлом, или при дефектном строении и барьере образовывать макропоры, переходящую в трещину [11].

В ранних исследованиях разработанной является тема нанесения электролитических покрытий меди и цинка [12, 13], ранее был проведен анализ латунного покрытия [4], между тем, тема съема латунного покрытия в литературе раскрыта недостаточно, не учитывается откольный съём латунного покрытия [1] при мокром волочении.

Целью настоящей работы является изучение причин неравномерности латунного покрытия проволоки.

### Методическая часть

Для исследования съема латунного покрытия отбирались образцы латунированной патентованной проволоки из стали 80 для мокрого волочения под металлокорд.

В холоднодеформированном состоянии после сухого волочения, патентирования и латунирования проволока имела диаметр: 1.67 мм, 1.85 мм и 1.67 мм с химическим составом латунного слоя 62.4% Cu, 61.4% Cu и 65.0% Cu соответственно – "толстая" проволока. Из данного материала производилась проволока диаметром 0.30 мм путем мокрого волочения – "тонкая" проволока.

Метод исследования съема латуни заключался в стравливании покрытия в водном растворе, аммиака и аммония надсернистого и взвешивания массы покрытия на аналитических весах. Взвешивание массы покрытия проводили после стравливания латуни с 1 кг проволоки перед мокрым волочением и с 50 г проволоки – после мокрого волочения. Химический состав стравленного латунного покрытия определялся рентгенофлуоресцентным методом.

Для исследования покрытия методом растровой электронной микроскопии из образцов латунированных заготовок проволоки изготавливали поперечные шлифы, после чего проволоку погружали в порошок бакелита специального состава и запекали при 180 °С в течение 10 минут. Полирование шлифов проводили на шлифовальных кругах со специальной эмульсией, а травление – в 3% растворе азотной кислоты в этиловом спирте. Для проволоки под мокрое волочение длительность травления составляла 5–10 секунд, а для проволоки диаметром 0.30 мм – 2–5 секунд. На обратную выступающую металлическую токопроводящую поверхность проволоки прикрепляли токопроводящую ленту.

Образец проволоки разбивали на 12 участков, расположенных под одинаковым углом друг к другу, на которых проводили по 12 измерений толщины вне риски и вне впадин на относительно ровных участках, при увеличении в 2 000 раз для толстой проволоки и в 5 000 раз – для тонкой проволоки.

Катодом при электрохимическом нанесении покрытий являлась проволока, погруженная прижимными роликами и роликами натяжения в раствор, а анодом – растворимые гранулы рафинированной меди, средняя скорость проволоки в агрегате составляла 39 м/с, сила тока для нанесе-

ния меди 2000–5000 А, для нанесения цинка 1000–3000 А, при напряжении 2 В.

Нанесение меди и цинка из электролитов осуществляли по отдельности. Медь из раствора пирофосфата калия концентрацией 150–200 г/л при pH 8–9; анод растворимый, концентрация меди 20–30 г/л; нанесение цинка – из раствора сульфата цинка концентрацией 150–300 г/л при pH 2; анод нерастворимый. Затем производили диффузионный отжиг для получения однофазной латуни при температуре 500–600 °С.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Сравнение массы покрытия до и после мокрого волочения представлено в таблице 1.

Измерения толщины покрытия образцов были занесены в таблицы Excel, на основании которых были построены графики и сопоставлены между собой по средним значениям. Сопоставленные кривые покрытия представлены на рис.1.

С помощью растрового микроскопа были сделаны фотографии покрытия толстой и тонкой проволоки диаметром 1.67, 1.85 мм и 0.30 мм.

Были получены фотографии микроструктуры толстой проволоки с помощью камеры оптического микроскопа Olympus BX51M при увеличении в 50 раз, представленные на рис.4.

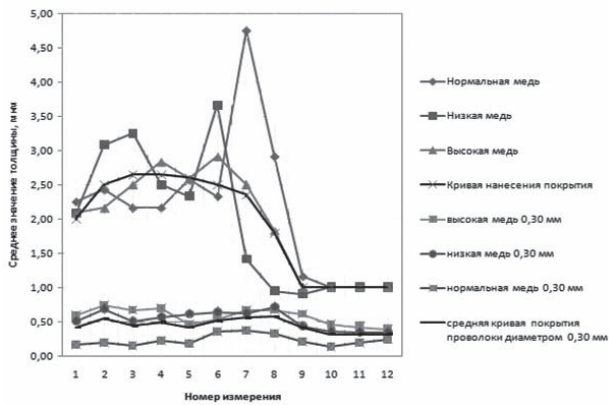
### Обсуждение результатов

Анизотропия покрытия объясняется сплошностью покрытия, условиями осаждения Cu и Zn, а затем диффузионным отжигом, появляется морфология "коралловидная", слоистое (дендритное до диффузионного отжига, цинковое покрытие менее пористое, чем медное), с градуированным по тол-

Таблица 1. Съем покрытия после мокрого волочения  
Table 1. Loss in brass coating after wet drawing

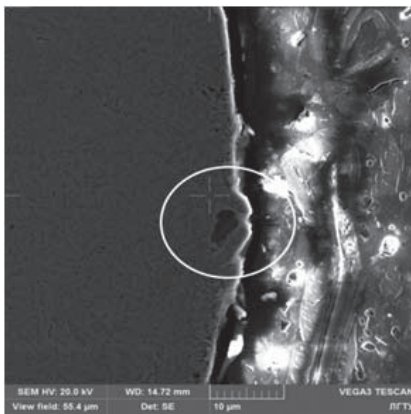
№ образца Specimen №	Содержание меди в покрытии, % % of Cu in the coating	Содержание меди после мокрого волочения, % Cu % after wet drawing	Разница содержания меди, % Difference in Cu content	Масса покрытия, г/кг Coating mass, g/kg	Масса покрытия после мокрого волочения, г/кг Coating mass after wet drawing, g/kg	Разница массы, г/кг Difference in mass, g/kg	Разница массы, % Difference in mass, %
1	61.40	63.94	2.50	4.14	3.13	1.01	24.91
2	62.40	62.79	0.39	3.60	3.16	0.44	12.22
3	65.00	65.43	0.43	4.03	3.55	0.48	11.90





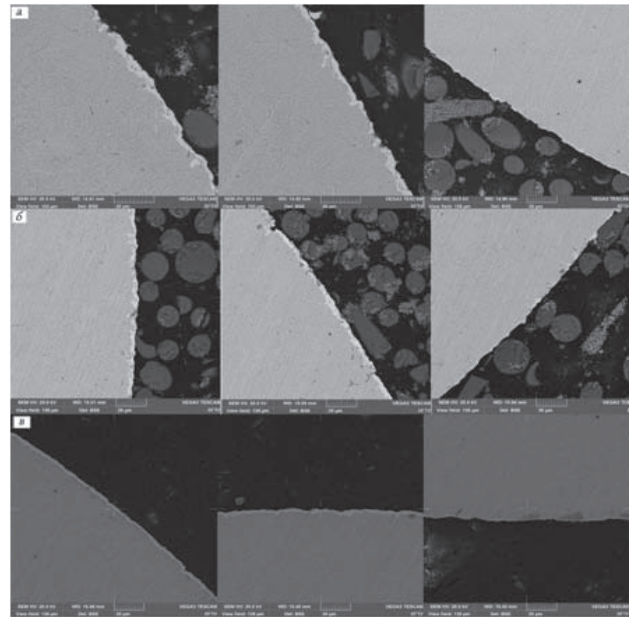
**Рис. 1.** Сопоставленные кривые толщины покрытия проволоки до и после мокрого волочения диаметром 1.67 мм, 1.85 мм и 0.30 мм

**Fig.1.** Graphs of the thickness of the wire coating before and after wet drawing with a diameter of 1.67 mm and 1.85 mm and 0.30 mm



**Рис. 2.** Шероховатость поверхности проволоки диаметром 0.30 мм с высоким содержанием меди в латунном покрытии, возникшее из-за неметаллического включения под поверхностью, увеличение 5 000

**Fig.2.** The surface roughness of thickness of the steel wire diameter of 0.30 mm with high content of copper in brass coating which was formed with non-metallic inclusion under the surface

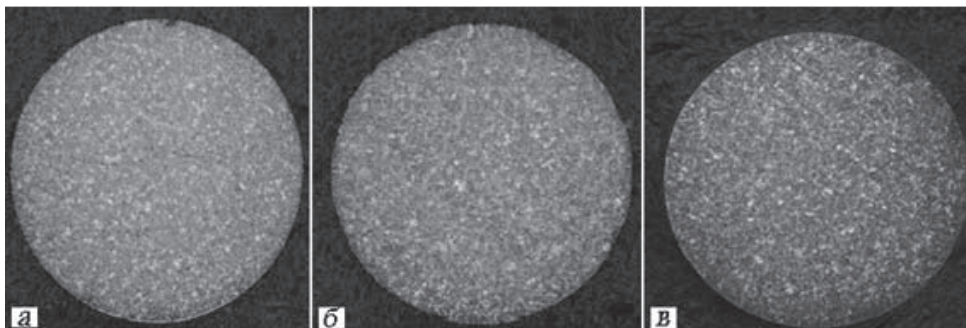


**Рис. 3.** Рельеф поверхности покрытия проволоки диаметром 1.67 мм и 1.85 мм с содержанием меди 61.4%, 62.4 и 65.0% при увеличении  $\times 2\ 000$

а. – рельеф поверхности покрытия проволоки диаметром 1.67 мм с содержанием меди 62.4%; б. – рельеф поверхности покрытия проволоки диаметром 1.85 мм с содержанием меди 61.4%; в. – рельеф поверхности покрытия проволоки диаметром 1.67 мм с содержанием меди 65.0%

**Fig.3.** The image of the brass coating of steel wire a diameter of 1.67 mm and 1.85 mm with copper content of 61.4, 62.4% and 65.0%;  $\times 2\ 000$

а. – the image of the brass coating of steel wire, diameter of 1.67 mm with copper content of 62.4%; б. – the image of the brass coating of steel wire, diameter of 1.85 mm with copper content of 61.4%; в. – the image of the brass coating of steel wire, diameter of 1.67 mm with copper content of 65.0%



**Рис. 4.** Микроструктура и покрытие проволоки после патентирования и латунирования при увеличении  $\times 50$

а. – проволока толщиной 1.85 мм с содержанием меди в покрытии 61.4%; б. – проволока толщиной 1.67 мм с содержанием меди в покрытии 62.4%; с. – проволока толщиной 1.67 мм с содержанием меди в покрытии 65.0%

**Fig4.** Microstructure and brass coating of steel wire after patenting and brassing,  $\times 50$ .

а. – the steel wire, diameter of 1.85 mm with copper content in coating of 61.4%; б. – the steel wire a diameter of 1.67 mm with copper content in coating of 62.4%; с. – the steel wire a diameter of 1.67 mm with copper content in coating of 65.0%

щине содержанием меди, с разной прочностью по сечению и границами микроструктурной архитектуры [14]. Достаточная пористость объясняет и адгезионные свойства, меди легко диффундируют на поверхность из латунного слоя. После мокрого волочения пористость покрытия уменьшается из-за деформации, поры завариваются наплывающим деформируемым металлом покрытия, диффузные атомы закрывают вакансии [15].

Изотропная структура на границе со сталью имеет запас для деформации, т.к. при снятии верхнего слоя, изотропный слой начинает вытягиваться и ориентироваться вдоль волочения и действия сил, приобретая большую анизотропию из-за разницы течения поверхностного слоя покрытия и граничного слоя со стальным сердечником во время мокрого волочения. На совершенство структуры также влияет наличие на поверхности стального сердечника окалины, царапин, пор, загрязнения подложки, вследствие чего образуются дислокации несоответствия. Наличие чистой поверхности подложки вносит вклад в образование и развитие упорядоченных кристаллитов. Также загрязнение раствора может привести к снижению совершенства структуры и образованию дополнительных дефектов, которые будут играть роль барьеров или каналов при диффузии. Загрязнение электролита ведет к дополнительным напряжениям вокруг примесных атомов, которые остаются в покрытии [14].

У всех образцов после мокрого волочения уменьшилась масса покрытия. Съем покрытия у образца с низким содержанием меди в покрытии составил 24.91%, с нормальным – 12.22%, с повышенным – 11.90%, что для последних двух находится в рекомендуемом литературой [1] интервале (10–15%). Из анализа таблицы 1 следует, что съем покрытия превышает рекомендуемое значение больше, чем в два раза. Из сравнения первоначальных значений после латунирования видно, что масса покрытия выше у материала вне производственной спецификации (с высоким и низким содержанием меди в покрытии). В результате съема верхнего слоя латуни, общее содержание возрастает у образца с нормальным и повышенным содержанием меди в покрытии на 0.39% и 0.43% соответственно, а у образца с пониженным содержанием меди в покрытии из-за высокого процентного съема покрытия общее содержание увеличилось на 2.54% – это говорит о том, что поверхностный слой имеет повышенное содержание цинка на поверхности, а также повышенную толщину оксидного слоя. Высокий процентный съем у образца с пониженным содержанием меди в покрытии получился в результате обжата на большем количестве волок латунированной заготовки диаметром 1.85 мм прочности NT, низкого общего содержания меди, граничного с  $\beta$ -фазной областью, а также образования вкраплений  $\beta$ -латуни, что уве-

личивает износ волок и уменьшает пластичность покрытия, также в процентный съем покрытия вносят вклад: пористость, сплошность, шероховатость поверхности и инструмента, износ волок, эмульсия, толщина покрытия, наличие окалины на разделе сталь–латунь. Использование такого материала не допустимо, т.к. верхний оксидный слой и насыщенный верхний слой цинком были удалены. Цинк является катализатором адгезии, и удаление цинка из латуни ведет к замедлению реакции вулканизации, следовательно, к образованию тонкой и неоднородной сульфидной адгезионной пленки.

Нежелательным содержанием меди в покрытии является значение 61% [15] и ниже, когда образуется  $\beta$ -фаза латуни, вследствие неполноты протекания диффузии.  $\alpha$ -фаза является деформируемой основой и наличие недеформируемой  $\beta$ -фазы существенно увеличивает дефектность покрытия. Пыль, как и отколовшаяся мелочь, может оседать или уноситься через эмульсию на готовую проволоку. Данный негативный эффект несет с собой дополнительное запыление машин свивки, отрицательно влияет на нанесенные на поверхность проволоки ингибиторные масла, снижая их вязкость, дополнительно насыщая их оксидами цинка и попадая вместе с ними в резину, ограничивает доступ эмульсии к очагу деформации, уменьшая эмульсионный клин [16]. Вследствие разности течения металла покрытия и основы, возникшие напряжения приводят к разрушению поверхности, диапазон размера отколовшейся мелочи и "чешуек" говорит о том, что разрушение покрытия может происходить на разных проходах через волокни. После отшелушивания части покрытия появляется так называемое "свежее" [14] покрытие, после чего деформация продолжается.

На покрытии толстой проволоки (рис.1) выделяется пик толщины, остальные участки лежат в диапазоне 1–2.5 мкм. Пики совпадают у всех трех образцов. Это говорит о стабильном процессе нанесения покрытия на стальную проволоку. Проволока погружается в раствор электролита, из которого на нее наносится покрытие в два этапа – медь и цинк. Наличие пика толщины указывает на то, что ближайшая сторона ("юг") находится ближе всего к растворимому аноду, и покрытие стальной проволоки имеет большую толщину, чем с обратной стороны ("север"). Медь диффундирует в решетку цинка во время диффузионного отжига, важным показателем осаждения является толщина исходных слоев, если слой цинка слишком толстый, в данной точке толщины, где градиент не выравнивается по содержанию меди до необходимой величины, образуется  $\beta$ -латунь. Главным условием образования  $\alpha$ -фазы является величина градиента и толщина осажденной меди.

Из анализа распределения толщины покрытия видно, что данный процесс нанесения покрытия не дает совершенства по толщине, образуется "место слабину" – пик, на котором толщина превышает рекомендуемую, вследствие чего процесс диффузии в этом месте может не завершиться из-за протяженной области и может образоваться  $\beta$ -фаза. По полученным кривым покрытия с низкой, нормальной и высокой медью была построена кривая нанесения покрытия, которая представляет собой среднее значение по трем образцам и характеризует процесс нанесения покрытия на поверхность проволоки. Из визуального анализа образцов (Рис.3, 4 и 5) и изучения глубины неровностей можно сделать вывод, что покрытие нанесено на поверхность проволоки достаточно равномерно – рельеф поверхности наследуется от рельефа проволоки.

На стальном сердечнике также четко видны неровности, в основном впадины, полученные путем царапания об ролики, а также образованные из-за износа волок выпуклости и проточки, попадания твердых частиц. В процессе волочения возникают V-образные проточки, на которые затем осаждаются покрытие латуни. Покрытие в таких местах, при его обратном наплыве во время волочения, может закатываться и образовывать своего рода "складчину" или "карман", которые затем могут отделяться от поверхности, т.к. теряется связь с сердечником и когезионная [17] связь латуни. В таких рисках может оставаться окалина, сухое мыло после волочения, ухудшающие адгезию между сердечником и латунью, от чего покрытие в таких местах отслаивается от загрязнений. Покрытие может полностью закрывать риску и глубокую впадину. Риски имеют разную протяженность, они могут закрываться с концов, где их глубина уменьшается, в таких местах покрытие обычно покрывает риску полностью, в местах же большой глубины, достигающей до нескольких толщин покрытия, покрытие повторяет контур риски. В таких местах на конусе имеется уходящая в слой стального сердечника трещина, в которую может попасть медь при осаждении, пока вход не закупорится. Трещины в покрытии играют такую же роль, как и риски, трещины имеют глубину, угол раскрытия. Подобного рода дефекты истираются из-за большого числа проходов через волоки и утонения покрытия и проволоки.

Образец с нормальной медью в целом можно охарактеризовать, как образец с рельефной и дефектной поверхностью. Дефекты поверхности стального сердечника увеличивают дефектность прилегающего покрытия, этим увеличивая изотропию свойств при волочении. Изотропия смещается в сторону анизотропии с ростом толщины покрытия [14], поверхностный слой покрытия легче снимается, чем прилегающий к стальному сер-

дечнику. Вязкое разрушение покрытия меняется с проходами до хрупкого разрушения, вследствие утонения [16] кристаллитов, их вытягивания и проявления анизотропии покрытия.

Образец с низким содержанием меди в покрытии представлен на рис.3 (б). Рельеф на таком образце также обладает высокой шероховатостью, имеются риски и впадины. Покрытие имеет пик толщины до 5 мкм, и спад толщины до 0.4–1 мкм. Образец с высоким содержанием меди в покрытии (Рис.3, в) достаточно ровный, не имеет рисок и неровностей. На изображении микроструктуры (Рис.4) образцов в поперечном сечении наблюдается равномерное покрытие, с явно выраженными полюсами. На рис.5 (а, б, в) представлено покрытие проволоки диаметром 0.30 мм с содержанием меди в 61.4 %, 62.4% и 65.0% в покрытии толстой проволоки при увеличении в 5 000 раз, изученное под растровым микроскопом.

На проволоке имеются области, под поверхностью которых находятся неметаллические включения, подобная область показана на рис.2. Области имеют пик шероховатости, покрытие имеет среднюю толщину на пике, и немного выше во впадинах. Вокруг неметаллических включений образуются завихрения фрагментов текстур, твердость вокруг включения повышается, что влияет на процесс обжаривания во время волочения [18, 19]. Замечено, что низкая шероховатость волок позволяет захватывать больше смазки, что происходит из-за увеличения контактной поверхности эмульсии и инструмента [20].

У покрытия с низким и высоким содержанием меди проволоки диаметром 0.30 мм, средняя толщина не поднимается выше 0.75 мкм, что говорит о технологическом процессе мокрого волочения. Покрытие с низким содержанием лежит ниже графика высокой меди, в это же время медь с высоким содержанием меди имеет большую пористость [4]. На графиках просматривается тренд – средняя кривая покрытия, имеющая как и пик, так и спад, связанные с графиком нанесения покрытия на проволоку в ванне электроосаждения (Рис.1). Как видно из графика, высокое и низкое содержание меди в проволоке диаметром 0.30 мм имеют одинаковый тренд, что соответствует пикам и спаду покрытия толстой проволоки. Пик толщины низкого содержания меди снимается, и соответствует толщине покрытия с высоким содержанием меди после мокрого волочения. Можно сделать вывод, что покрытие толщиной в 1–2.5 мкм на толстой проволоке предпочтительнее, т.к. покрытие выше 2.5 мкм теряется в виде съема отколовшейся мелочи и латунной пыли.

### Заключение

С помощью растрового электронного микроскопа изучена толщина покрытия толстой прово-

локи после диффузионного отжига и тонкой проволоки после мокрого волочения.

На основе полученных значений были построены кривые покрытия и средняя кривая нанесения покрытия.

По результатам исследования можно сделать вывод, что покрытие снимается с поверхности неравномерно, одним из факторов является неравномерный процесс нанесения покрытия на поверхность круглого сечения, наличие "полюсов" покрытия из-за расположения растворимого анода в ванне нанесения покрытия.

Возможен поиск технического решения в будущем при разработке растворов для совершенствования электрохимического нанесения покрытия на проволоку под металлокорд. Использование более совершенного процесса нанесения покрытия, которое исключит пики толщины "южной" стороны и позволит наносить покрытие в диапазоне средней кривой нанесения покрытия, что позволит уменьшить съём латуни в процессе мокрого волочения из-за устранения противотечения покрытия при деформации.

### **Литература**

1. Столяров А.Ю., Мелихова Н.В. Оценка напряженного состояния латунного покрытия высокоуглеродистой проволоки при волочении // Обработка сплошных и слоистых материалов. 2013. №1(39). С. 56-60.
2. Харитонов В.А., Столяров А.Ю. Совершенствование технологии производства высокопрочной проволоки для армирующих материалов автомобильных шин. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2016. 97 с.
3. Алексеев Ю.Г., Кувалдин Н.А. Металлокорд для автомобильных шин. Москва: Металлургия, 1992. 192 с.
4. Куренкова Т.П., Возная В.И. Применение растрового электронного микроскопа, оснащенного системой микроанализа для исследования качества латунного покрытия // Литье и металлургия. 2010. №3(56). С. 110-114.
5. Буркин С.П., Шимов Г.В., Андрюкова Е.А. Остаточные напряжения в металлопродукции. Екатеринбург: Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. 248 с.
6. Wright, Roger N. Wire technology: process engineering and metallurgy. Elsevier:USA. 2011. P.337.
7. Столяров А.Ю., Сычков А.Б., Евстигнеев А.А., Малашкин С.О., Камалова Г.Я. Моделирование процесса термодиффузионной обработки медно-цинкового покрытия на заготовке под металлокорд способом индукционного нагрева // Математическое и программное обеспечение в промышленности и социальной сферах. 2015. № 2(7). С. 36-40.
8. Пачурин Г.В. Структурная повреждаемость и сопротивление усталости латуни Л63 // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2014. № 3-1. С. 22-27.
9. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия: справочник по применению. Москва: Техносфера, 2006. 216 с.
10. Бернштейн М.Л. Атлас дефектов: пер. с нем. Капуткин Е.Я. Москва: Металлургия, 1979. 188 с.

### **References**

1. Stolyarov A.Y., Melikhova N.V. Stress State Estimation of High Carbon Wire Brass Coating During Drawing // Processing of solid and layered materials. 2013. №1 (39). P. 56-60.
2. Kharitonov V.A., Stolyarov A.Yu. Improving the production technology of high-strength wire for reinforcing materials for car tires. Magnitogorsk: The publishing house of Nosov Magnitogorsk state technical university, 2016. 97 p.
3. Alekseev Yu.G., Kuvaldin N.A. Metal cord for car tires. M: Metallurgy, 1992. 192 p.
4. Kurenkova T.P., Voznaja V.I. Application of scanning electron microscope equipped with the microanalysis system for investigation of brass covering // Casting and metallurgy. 2010. № 3(56). P. 110-114.
5. Burkin S.P., Shimov G.V., Andryukova E.A. Residual stresses in metal products. Ekaterinburg: Ural Federal University, ELS AECEI, 2015. 248 p.
6. Wright, Roger N. Wire technology: process engineering and metallurgy. Elsevier. USA. 2011. P.337.
7. Stolyarov A.Yu., Sychkov A.B., Evstigneev A.A., Malashkin S.O., Kamalova G.Ya. Simulation of thermal diffusion processing of copper-zinc coating by means of induction heating the metal on the wire cord // Software of system in the industrial and social fields. 2015. №2(7). P. 36-40.
8. Pachurin G.V. Structural damage and fatigue resistance of brass L63 // International journal of applied and fundamental research. 2014. №3-1. P. 22-27.
9. Hamburg Yu.D. Electroplating: application guide. Moscow: Technosphere, 2006. 216 p.
10. Bernstein, M.L. Atlas of defects: Kaputkin's E.Ya. translation from German. Moscow: Metallurgy, 1979. 188 p.
11. Mashekov S.A., Henrik Diyaa, Urazbayeva R.E., Tusupkalieva E.A. The influence of the mechanical scheme on the resistance to

11. Машеков С.А., Хенрик Дийя, Уразбаева Р.Е., Тусупкалиева Э.А. Влияние механической схемы деформации на сопротивление деформации, формирование структур и нарушение сплошности материала латуни Л63 // *Новости науки Казахстана*. 2018. №2 (136). С. 88-105.
12. Vinokurov E.G., Kandyrin K.I., Bondar V.V. Modeling of the Solution Composition and a Study of the Electrodeposition of the Cu Zn Alloy // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2010. V. 83, № 4. P. 659-663.
13. Денисова А.Г., Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Шафеев М.Р., Бекин В.В., Грызунов А.М. Особенности морфологии и фазового состава медь-цинковых покрытий, полученных электролитическим способом // *Известия РАН. Серия физическая*. 2017. Т. 81, № 11. С. 1500-1504.
14. Поветкин В.В., Ковенский И.М. Структура электролитических покрытий. Москва: Металлургия, 1989. 136 с.
15. Бокштейн С. З. Строение и свойства металлических сплавов. Москва: Металлургия, 1971. 496 с.
16. Колмогоров В.Л., Орлов С.И., Колмогоров Л.М. Гидродинамическая подача смазки. Москва: Металлургия, 1975. 256 с.
17. Зимон А.Д. Что такое адгезия. Москва: Наука, 1983. 176 с.
18. Кайбышев О.А., Утяшев Ф.З. Сверхпластичность, измельчение структуры и обработка труднодеформируемых сплавов. Москва: Наука, 2002. 438 с.
19. Парусов Э.В., Губенко С.И., Сычков А.Б., Сагура Л.В., Чуйко И.Н. О поведении неметаллических включений на разных стадиях деформации при производстве высокопрочной проволоки // *Проблемы трибологии (Problems of Tribology)*. 2017. №3. С. 6-15.
20. Крымчанский И.И. Высокоскоростное волочение стальной проволоки и волочильный инструмент // *"СТАЛЬ"*. 2013. №12. С. 41-47.

**Сведения об авторах**

**Москалев Д.Н.** – ООО "Бекарт Липецк", 399050, Липецкая обл., Грязинский р-н, ОЭЗ ППТ Липецк, ст. Казинка Липецк

**Цыганов И.А.** - Липецкий государственный технический университет, 398055, Липецк, ул. Московская, д.30; Тел. 8(904)2872467, e-mail: dmitriy.moskalev.official@yandex.ru

**Мочалин И.М.** - ООО "Бекарт Липецк"

**Для цитирования**

Д.Н. Москалев, И.А. Цыганов, И.М. Мочалин. Исследование неравномерности толщины латунного покрытия проволоки под металлокорд // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2020. Т. 28, № 1. С. 11-19.

deformation, change in the structure and discontinuity of the material of brass L63 // *Science News of Kazakhstan*. 2018. №2 (136). P. 88-105.

12. Vinokurov E.G., Kandyrin K.I., Bondar V.V. Modeling of the Solution Composition and a Study of the Electrodeposition of the Cu Zn Alloy // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2010. V. 83, № 4. P. 659-663.

13. Denisova A.G., Gryzunova N.N., Vikarchuk A.A., Shafeev M.R., Bekin V.V., Gryzunov A.M. Morphologies and phase compositions of copper-zinc coatings obtained by electrolysis // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2017. V. 81, № 11. P. 1500-1504.

14. Povetkin V.V., Kovensky I.M. Electrolytic coating structure. Moscow: Metallurgy, 1989. 136 p.

15. Bokshtein S.Z. The structure and properties of metal alloys. Moscow: Metallurgy, 1971. 496 p.

16. Kolmogorov V.L., Orlov S.I., Kolmogorov L.M. Hydrodynamic lubrication. Moscow: Metallurgy, 1975. 256 p.

17. Simon A.D. What is adhesion. Moscow: Science, 1983. 176 p.

18. Kaibyshev O.A., Utyashev, F.Z. Superplasticity, grinding of the structure and processing of hard-to-deform alloys. Moscow: Science, 2002. 438 p.

19. Parusov E.V., Gubenko S.I., Sychkov A.B., Sagura L.V., Chuyko I.N. About the behavior of non-metallic inclusions at different stages of deformation during the production of high-strength wire // *Problems of Tribology*. 2017. №3. P. 6-15.

20. Krymchanskii I.I. High-speed drawing of steel wire // *"THE STEEL"*. 2013. №12. P. 41-47.

**Information about authors**

**Moskalyov D.N.** – "Bekart Lipetsk" LLC, 399050, Lipetsk Region, Gryazinsky district, Kazinka Lipetsk station, Special Economic Zone "Lipetsk"

**Tsyganov I.A.** - Lipetsk State Technical University, 398055, Lipetsk, Moskovskaya ul., d.30, Tel. 8(904)2872467, e-mail: dmitriy.moskalev.official@yandex.ru

**Mochalin I.M.** - "Bekart Lipetsk" LLC

**For citation**

D.N. Moskalyov, I.A. Tsyganov, I. M. Mochalin. The research of the brass coating thickness for steel cord // *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 2020. V. 28, № 1. P. 11-19.

УДК 621.357

## **Разработка высокоскоростного электролита оловянирования с блескообразующей добавкой SA-317**

**© С. В. Скубко, А. Н. Попов, В. А. Колесников,  
А. И. Подсевный, Н. Г. Саитова**

Российский химико-технологический университет им Д.И. Менделеева,  
125047, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20  
e-mail: spec1men@yandex.ru

**Ключевые слова:** высокоскоростной электролит, олово, электроосаждение, блескообразующие добавки, интенсивное перемешивание, вращающийся дисковый электрод, паяемые покрытия, микроэлектроника.

В статье рассмотрено влияние новой блескообразующей добавки SA-317 на процесс высокоскоростного электроосаждения блестящего олова при интенсивном перемешивании, электролит можно применять в процессе изготовления интегральных схем и выводов на линии "Reel-to-Reel" при плотностях тока от 20 до 25 А/дм<sup>2</sup>.

## **Development of high speed electrolyte for electrodeposition of tin with brightener SA-317**

**© S. V. Skubko, A. N. Popov, V. A. Kolesnikov,  
A.I. Podsevnyi, N. G. Saitova**

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow,  
125480, Heroev Panfilovtsev St., 20; e-mail: spec1men@yandex.ru

**Keywords:** high speed electrolyte, tin, electrodeposition, brighteners, intensive agitating, rotating disk electrode, solderable coatings, microelectronics.

The article presents the influence of new brightener SA-317 on high speed electrodeposition of bright coatings of pure tin. Fig. 1 shows our installation for high speed electrodeposition of tin. The dependence of quality of deposits on the concentration of brightener SA-317 and the dependence of quality of deposits on the cathode current density are presented in Figs. 3, 4. A sample of coated tape is shown at Fig.5. Polarization curves of electrolytes with different organic additives are presented in Fig.6. All polarization curves were obtained on a rotating disk electrode.

### Введение

Олово нашло широкое применение в микроэлектронике, так как оно обладает хорошими антикоррозионными свойствами и превосходной паяемостью. Также олово применяется в пищевой промышленности, так как соединения олова нетоксичны.

К недостаткам покрытий чистым оловом можно отнести быструю потерю способности к пайке, аллотропический переход  $\beta$ -олова в порошкообразную  $\alpha$ -модификацию, а также самопроизвольное образование нитевидных кристаллов, что недопустимо при изготовлении изделий в микроэлектронике. Данные проблемы можно устранить легированием олова такими металлами как висмут, свинец, кобальт или сурьма. Блестящие покрытия, по сравнению с матовыми, могут сохранять способность к пайке до 2 лет, более устойчивы к коррозии, а также обладают большей защитной способностью. [1-14]

В изготовлении интегральных микросхем особое значение имеют высокоскоростные электролиты для осаждения покрытий оловом или его сплавами с небольшим количеством легирующего компонента. Имея высокую концентрацию соли олова в своем составе, они способны давать качественные покрытия при высоких плотностях тока, при этом, для повышения скорости осаждения олова (или его сплава) важное значение имеет перемешивание электролита. С помощью таких электролитов можно получать качественные блестящие покрытия в течении короткого промежутка времени нахождения отштампованной ленты (заготовки выводов интегральных микросхем) в ванне систем «Reel-to-Reel», при очень быстрой скорости протяжки ленты, что очень важно с экономической точки зрения.

Гальванические линии «Reel-to-Reel» - это специально сконструированные линии для осаждения многослойных покрытий на отштампованную ленту (заготовки выводов интегральных микросхем или кабелей). Осаждение покрытий на этих линиях ведется на ленту, двигающуюся с большой скоростью через последовательно расположенные ванны. В процессе осаждения покрытий лента проходит все ванны, скручиваясь с одного барабана и накручиваясь на другой барабан, в конце линии. После промывки и сушки покрытий, лента проходит неразрушающий контроль, для определения толщин всех слоев и состава сплавов, на каждом выводе, чтобы убедиться, что все выводы покрыты без дефектов.

Несмотря на то, что электроосаждение олова и его сплавов освоено очень хорошо [15-18], процессы, использующие высокоскоростные электролиты оловянирования (или осаждения его сплавов), пока мало распространены в нашей стране и нуждаются

в совершенствовании, разработке более современных составов электролитов. Особенно это касается скорости осаждения покрытий. Покрытия должны хорошо паяться с бескислотными флюсами и сохранять способность к пайке в течение длительного времени.

В данной работе представлены результаты исследования электроосаждения покрытий блестящим оловом из электролитов с блескообразующей добавкой SA-317. Эта добавка, SA-317, описана в [2] и содержит коричневый альдегид, о-метоксианилин, основание Шиффа и полимерные продукты конденсации о-метоксианилина и коричневого альдегида.

Один из компонентов добавки SA-317 - о-метоксианилин не производится в настоящее время в России, поскольку ранее он производился на Украине.

Предыдущие исследования электролитов с коричневым альдегидом и добавками на основе триэтанолamina российского производства показали невозможность синтеза добавок из отечественного сырья. Потому и были использованы исходные компоненты иностранного производства [16, 18].

Целью работы являлась разработка оптимального высокоскоростного электролита оловянирования с блескообразующей добавкой SA-317, который работает до 25 А/дм<sup>2</sup>.

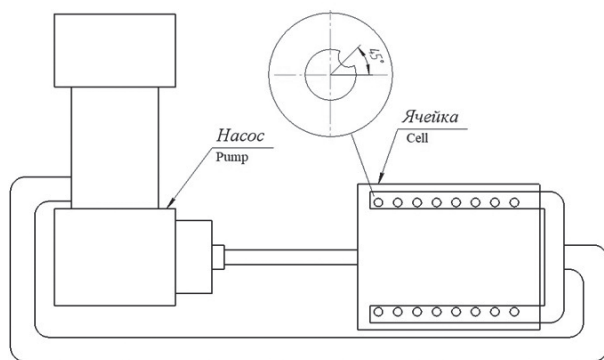
### Методика эксперимента

Электроосаждение проводили при комнатной температуре в ячейке с интенсивным перемешиванием, которое осуществлялось с помощью центробежного насоса с системой фильтрации. Использовали систему фильтрации фирмы SERFILCO, Ltd. (США) модели CL4A5 с производительностью по фильтрации 907 л/час. Система изготовлена из ХП-VX, снабжена насосом с магнитной муфтой из ХП-VX модели CPP3000A (SERFILCO, Ltd., США). Схема установки приведена на рис.1. В качестве катода использовали отштампованную ленту из бериллиевой бронзы, а в качестве анода - чистое олово. Внутри установки располагалось два ряда труб по краям электролизера с отверстиями для интенсивного перемешивания электролита. Такая конструкция имитировала конструкцию ванны в линии «Reel-to-Reel» для обеспечения возможности нанесения покрытия на ленту при плотности тока 20 - 30 А/дм<sup>2</sup>.

### Составы исследованных электролитов, г/л:

Борфтористоводородный электролит, г/л: Sn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> - 60-120; HBF<sub>4</sub> - 300; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> - 25; ОС-20Б - 25; блескообразующая добавка SA-317 - 6 - 14 мл/л; формальдегид (37% р-р) - 20 мл/л.

Сернистый электролит, г/л: SnSO<sub>4</sub> - 40; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 100; ОС-20Б - 25; блескообразующая добавка



**Рис. 1.** Установка для электроосаждения олова из электролита, состав которого описан ниже

**Fig. 1.** Electrochemical cell for electrodeposition of Tin from electrolyte the composition of which is given below

ка SA-317VIK – 4-13 мл/л; формальдегид (37% р-р) – 20мл/л.

Поляризационные измерения. Поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме (скорость развертки потенциала составляла 2 мВ/с) с помощью потенциостата Р-8S (ЭЛЛИНС, Россия). Измерения проводили на медном вращающемся дисковом электроде диаметром 5 мм. Перед получением кривых, электрод покрывали оловом на толщину 10 мкм. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорид-серебряный электрод, а в качестве вспомогательного – оловянный. На рисунках с поляризационными кривыми значения потенциала представлены относительно нормального водородного электрода.

### Рамановская спектроскопия

Коричный альдегид, поставляемый фирмой ЗАО «Вектон», не позволял синтезировать добавки АК-2 и АК-3, в которых использовались российские компоненты. В настоящей работе использовали коричный альдегид производства фирмы ALDRICH Chemistry (США), однако, в перспективе промышленного применения, было важно знать, может ли подойти коричный альдегид, поставляемый российской фирмой [16].

Нашей целью было проверить, как коричный альдегид, поставляемый российской фирмой ЗАО «Вектон» и импортированный из США, проявляет себя в рамановском спектральном анализе. Исследованы следующие образцы: коричный альдегид образец №1, производитель ALDRICH Chemistry, США и образец №2 – ЗАО «Вектон» Россия, Санкт-Петербург.

В работе использовали портативный рамановский Фурье-спектрометр i-Raman EX фирмы B&W Tec. Inc (США). Комбинационное рассеяние возбуждалось излучением с длиной волны 1064 нм с

применением низко-шумящего InGaAs детектора с глубоким ТЕ охлаждением с применением волоконно-оптического зонда.

Все спектры были получены с разрешением 9,5 см<sup>-1</sup> (на 1296 нм) при высоком отношении сигнал/шум в диапазоне 200-2500 см<sup>-1</sup> и исправлены на спектральную функцию прибора. Спектры представлены после вычитания фона флуоресценции с использованием программы линейризации базовой линии.

Обработку данных производили, используя программу BWSpec4. Для идентификации использовали программное обеспечение BWID 2.01 в комплекте с базами библиотек.

### Методика электроосаждения покрытий

Для разработки электролита на установке рис. 1, и исследования его свойств использовали схему с осаждением покрытий в гальваностатических условиях. Источником тока являлся выпрямитель MASTECH HY1803D, Китай.

### Результаты экспериментов Измерения рамановских спектров

Для получения качественного спектра первоначально был подобран режим регистрации образца коричневого альдегида на образце №1. Режим съемки для образца №1 соответствовал времени интегрирования 5-10 с, и мощности лазера 49,5-99 мВт. Наилучшие результаты получены при времени интегрирования 10 с и мощности лазера 49,5 мВт.

Спектральное исследование коричневого альдегида от разных поставщиков: образец №1 (ALDRICH Chemistry, США), и образец №2 (ЗАО «Вектон» Россия, Санкт-Петербург) показало, что вещества имеют аналогичное строение, что подтверждается наложением спектров двух образцов при двух разных режимах регистрации.

При этом интенсивность спектральных пиков при одной и той же длине волны у образца №2 выше, чем у образца №1 в среднем от 500-5000 отн. ед., что может быть связано с различием в концентрации образцов.

Как показали опыты по синтезу добавки SA-317, пригодным для синтеза оказался образец №1. Образец №1 и был использован в дальнейших исследованиях, однако характер спектров образца №2 говорит о том, что этот коричный альдегид, хотя и имеет отличия в спектре, но соответствует, по типу линий коричному альдегиду и в дальнейшем, его можно использовать для синтеза добавки, с отдельным подбором концентраций при синтезе добавки и при приготовлении электролита.



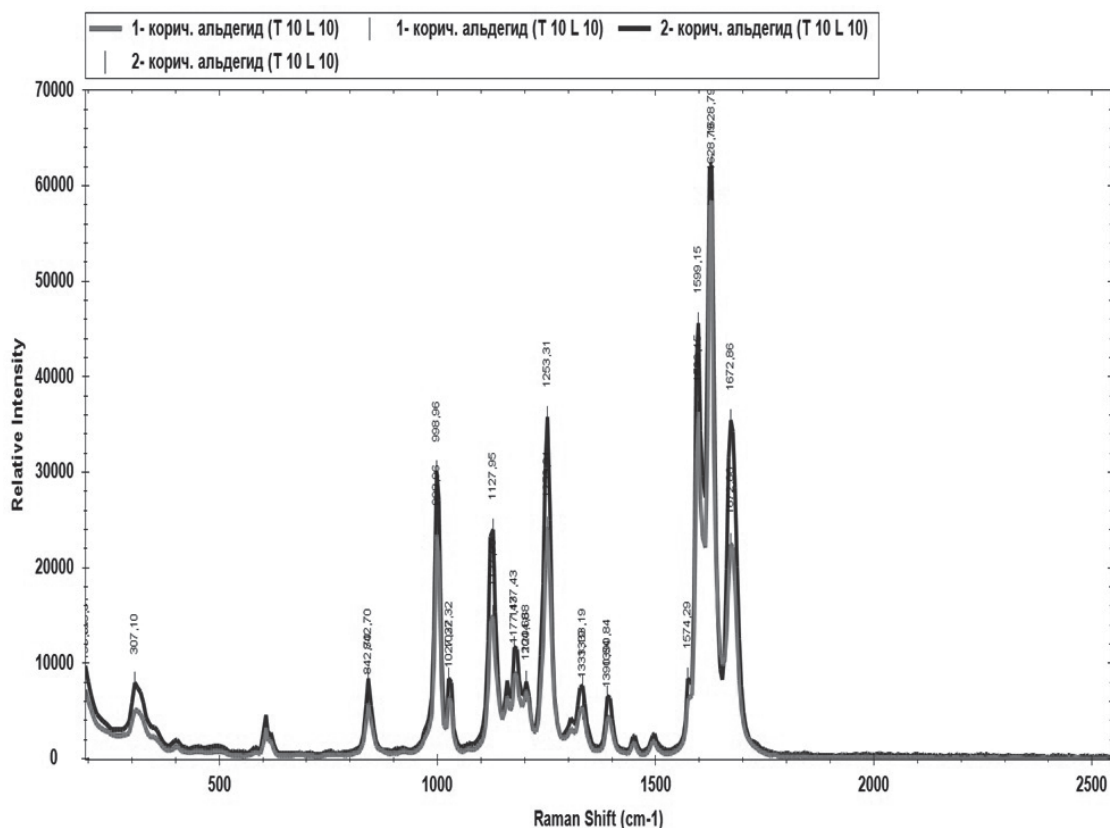


Рис. 2. Сравнительные спектры коричневого альдегида №1 и №2 при времени интегрирования - 10 сек, мощность лазера - 49,5 мВт

Fig. 2. Comparative spectra of cinnamaldehyde No 1 and No 2 for integration time - 10 s, Laser power - 49,5 mW

### Разработка электролита с добавкой SA-317 с повышенной скоростью осаждения

В работе был исследован электролит при концентрации соли олова от 60 до 120 г/л. При получении образцов измерялся выход по току при плотности тока 20 А/дм<sup>2</sup>, который составил 45% при концентрации олова 60 г/л и 82% при концентрации олова - 120 г/л. В этих опытах концентрация добавки SA-317 составляла 6 г/л, при этом качество покрытий ухудшилось при концентрации олова 120 г/л.

В ходе исследования электролита для получения блестящих покрытий, была изучена зависимость качества покрытия от концентрации блескообразующей добавки SA-317. Концентрацию блескообразующей добавки варьировали от 6 до 14 мл/л до полного блеска при концентрации соли олова - 120 г/л. Данная зависимость представлена на рисунке 3.

Из данной зависимости видно, что наилучшее качество покрытий получается при концентрации БД SA-317 14 мл/л. при этой концентрации

Была также исследована зависимость качества покрытий от плотности тока при концентрации БД SA-317 14 мл/л, которая приведена на рисунке 4. Отсюда можно увидеть, что при повышении плот-

ности тока качество покрытий начинает ухудшаться. При плотности тока выше 25 А/дм<sup>2</sup> качество покрытий уже начало незначительно ухудшаться. Наилучший блеск покрытий наблюдается при 20 А/дм<sup>2</sup>, а при плотности тока 25 А/дм<sup>2</sup> блеск снижается, и при 30 А/дм<sup>2</sup> покрытие становится полублестящим.

На рис. 5 представлен образец покрытия толщиной 12 мкм, полученный из электролита с концентрацией олова 120 г/л, при концентрации добав-

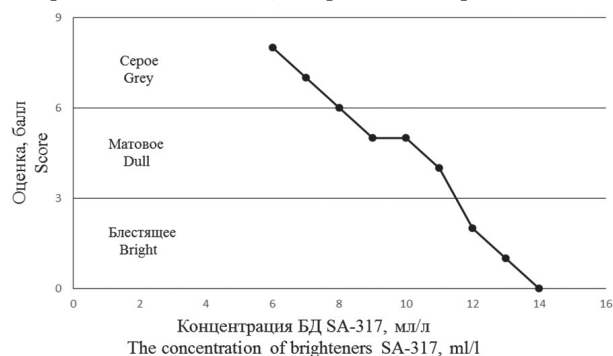
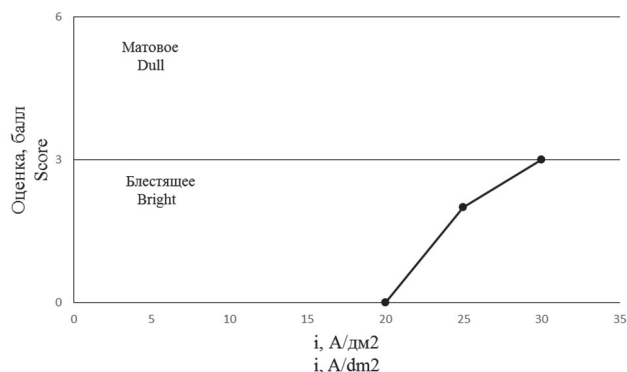


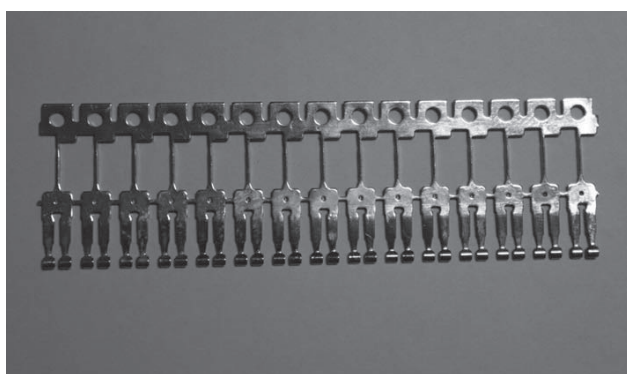
Рис. 3. Зависимость качества покрытий от концентрации добавки SA-317 в борфтористоводородном электролите при концентрации соли олова 120 г/л

Fig. 3. Dependence of coatings quality from concentration of Brightener SA-317 in Fluoroborate bath at Tin salt concentration of 120 g/l



**Рис. 4.** Зависимость качества покрытий от плотности тока в борфтористоводородном электролите при концентрации БД SA-317 14 мл/л и концентрации соли олова – 120 г/л

**Fig. 4.** Dependence of coatings quality from current density in Fluoroborate bath at Tin salt concentration of 120 g/l



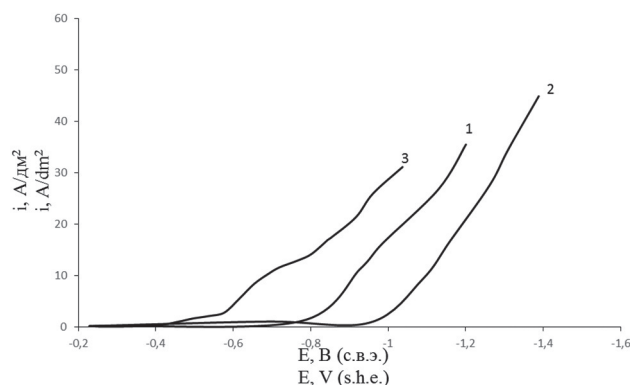
**Рис. 5.** Лента, осажденная в исследованном борфтористоводородном электролите при концентрации БД SA-317 14 мл/л, плотность тока 20 А/дм²

**Fig. 5.** Stripe coated in studied Fluoroborate bath at Brightener SA-317 concentration 14 ml/l, current density 20 A/dm²

ки SA-317 14 мл/л и катодной плотности 20 А/дм². При получении образца измерялся выход по току при плотности тока 20 А/дм², который составил 80%. Паяемость покрытий проверялась по растекаемости припоя, время составило 1 с, что соответствует требованиям, предъявляемым к паяемым покрытиям по ОСТ МРП 223.

Поляризационные измерения. Для изучения влияния блескообразующей добавки SA-317 и других органических веществ в электролите на изменение вольт-амперных характеристик процесса, были сняты поляризационные кривые для различных электролитов. Результаты экспериментов представлены на рис. 6.

На рис. 6. видно, что диспергатор ОС-20Б ингибирует катодный процесс восстановления олова (кривая 1). При введении в электролит блескообразующей добавки SA-317, видно, что катодный процесс ингибируется еще сильнее, это видно по умень-



**Рис. 6.** Катодные поляризационные кривые при электроосаждении олова на вращающемся дисковом электроде при скорости вращения 2000 об/мин: 1 - Sn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – 120 г/л, HBF<sub>4</sub> – 300 г/л, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 25 г/л; ОС-20Б – 25 г/л; 2 - Sn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – 120 г/л, HBF<sub>4</sub> – 300 г/л, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 25 г/л; ОС-20Б – 25 г/л, SA-317 – 14 мл/л; 3 - Sn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – 120 г/л, HBF<sub>4</sub> – 300 г/л, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 25 г/л; ОС-20Б – 25 г/л, формальдегид – 20 мл/л. (37% раствор в воде)

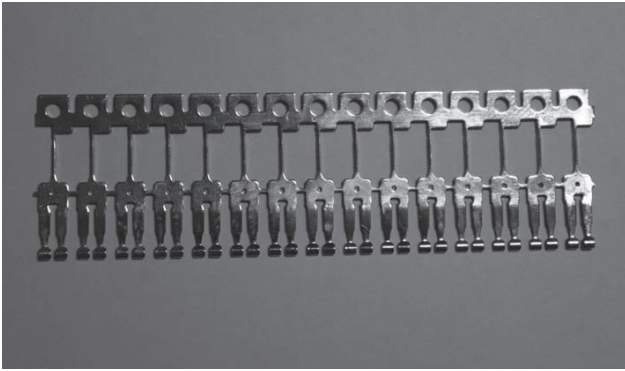
**Fig. 6.** Cathode polarization curves at Tin electrodeposition on Disc rotating electrode with rotating speed of 2000 rotation per minute: 1 - Sn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – 120 g/l, HBF<sub>4</sub> – 300 g/l, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 25 g/l; ОС-20Б – 25 g/l; 2 - Sn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – 120 g/l, HBF<sub>4</sub> – 300 g/l, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 25 g/l; ОС-20Б – 25 g/l, SA-317 – 14 ml/l; 3 - Sn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – 120 g/l, HBF<sub>4</sub> – 300 g/l, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 25 g/l; ОС-20Б – 25 g/l, SA-317 – 14 ml/l, формальдегид – 20 ml/l (37% water solution)

шению предельного адсорбционного тока (кривая 2). При добавлении в электролит 20 мл/л формальдегида ингибирование процесса осаждения олова значительно ослабляется, что видно по потенциалу осаждения и по значительному увеличению предельного адсорбционного тока.

Введение формальдегида ослабляет ингибирующий эффект блескообразующей добавки, так как молекулы карбонильной группы формальдегида адсорбируются в прикатодном слое, а атом водорода молекулы формальдегида, экранирует процесс осаждения олова крайне слабо. То есть, формальдегид сильно адсорбируется за счет карбонильной группы, а ингибирует процесс за счет водорода слабо, так как молекула формальдегида очень маленькая.

#### Исследования блескообразующей добавки SA-317VIK

Для синтеза SA-317VIK использовали коричневый альдегид, поставляемый российской фирмой ЗАО «Вектон». В ходе исследований для получения блестящих покрытий, была изучена зависимость качества покрытия от концентрации блескообразующей добавки SA-317VIK (рис.7). Исследования проводили в сернокислом электролите. Из представленных зависимостей видно, что при концентрации добавки SA-317VIK от 10 мл/л осаждаются блестящие покрытия в диапазоне 10-20 А/дм².



**Рис. 7.** Зависимость качества покрытий от концентрации блескообразующей добавки SA-317VIK в электролите: SnSO<sub>4</sub> – 40 г/л, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 100 г/л, ОС-20Б – 25 г/л, формальдегид (37% водный раствор) – 20 мл/л, при плотностях тока: 1 – 10 А/дм<sup>2</sup>, 2 – 15 А/дм<sup>2</sup>, 3 – 20 А/дм<sup>2</sup>  
**Fig. 7.** Dependence of coatings quality from concentration of Brightener SA-317VIK in the electrolyte: SnSO<sub>4</sub> – 40 g/l, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 100 g/l, ОС-20Б – 25 g/l, Formaldehyde (37% water solution) – 20 ml/l, at current density: 1 – 10 A/dm<sup>2</sup>, 2 – 15 A/dm<sup>2</sup>, 3 – 20 A/dm<sup>2</sup>

### Выводы

1. В данной работе был разработан оптимальный высокоскоростной электролит оловянирования, который способен давать блестящие и паяемые покрытия при плотности тока от 20 А/дм<sup>2</sup> при интенсивном перемешивании.

### Литература

1. Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении - М.: Машиностроение, 1979 - 296 с.
2. Патент 2123070 РФ. Способ приготовления блескообразующей добавки / Попов А.Н.; Тютюна К.М.; Котельников Д.С. Опубл. 10.12.1998
3. Wan Zhang, Jonas Guebey, Michael Toben, A novel electrolyte for the high speed electrodeposition of bright pure tin at elevated temperatures// Metal Finishing. 2011. V. 109, № 1–2. P. 13-19
4. Винокуров Е.Г., Бондарь В.В. Динамика развития тематической области «Электроосаждение сплавов» // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т.45, №3. С.334-336.
5. Britton S.C., Tin and its Alloys // International Tin Research Institute, Corrosion, 1994. V. 1. P. 4:157-4:167
6. Azpeitia, L.A., Gervasi, C.A., Bolzán, A.E., Electrochemical aspects of tin electrodeposition on copper in acid solutions // Electrochimica Acta. 2019. V. 298. P. 400-412
7. Kazimierczak, H., Ozga, P., Jałowiec, A., Kowalik, R., Tin-zinc alloy electrodeposition from aqueous citrate baths // Surface and Coatings Technology, 2014 V. 240. P. 311-319

Такой электролит может быть рекомендован для нанесения на выводы и заготовки интегральных микросхем по технологии «Reel-to-Reel».

2. Рамановский спектральный анализ образцов коричневого альдегида производства компании ALDRICH Chemistry, США (образец №1), ЗАО «Вектон» Россия, Санкт-Петербург (образец № 2) показал, что первый образец хорошо подходит для синтеза добавки SA-317, а второй образец незначительно отличается по спектрам, все линии спектра совпадают с образцом №1.

3. Поляризационные измерения в электролите с блескообразующей добавкой SA-317 показали, что как ОС-20Б так и добавка SA-317 ингибируют катодный процесс, причем добавка SA-317 более сильный ингибитор.

4. Формальдегид показал себя, как сильно адсорбирующаяся, но слабо ингибирующая добавка, которая приводит к деингибированию катодного процесса. Таким образом, формальдегид можно использовать не только, как восстановитель двухвалентного олова, но и для регулирования степени ингибирования блескообразующей композиции.

5. Проверка блескообразующей добавки на основе образца коричневого альдегида №2 показала, что она также синтезируется, как и SA-317, но концентрация, дающая блеск существенно меньше.

### References

1. Melnikov P. S. Handbook of electroplating in mechanical engineering. - Moscow: Mechanical Engineering, 1979. - 296 p.
2. Pat RU96121156A. Method of preparing brightness-forming additive / Popov A.N.; Tyutina K.M.; Kotelnikov D.S. 10.12.1998
3. Wan Zhang, Jonas Guebey, Michael Toben, A novel electrolyte for the high speed electrodeposition of bright pure tin at elevated temperatures// Metal Finishing. 2011. V. 109, № 1–2. P. 13-19
4. Vinokurov E. G., Bondar V. V. Dynamics of the development of the subject field "alloy electroplating" // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2009. V. 45, № 3. P. 369-371
5. Britton S.C., Tin and its Alloys // International Tin Research Institute, Corrosion, 1994. V. 1. P. 4:157-4:167
6. Azpeitia, L.A., Gervasi, C.A., Bolzán, A.E., Electrochemical aspects of tin electrodeposition on copper in acid solutions // Electrochimica Acta. 2019. V. 298. P. 400-412
7. Kazimierczak, H., Ozga, P., Jałowiec, A., Kowalik, R., Tin-zinc alloy electrodeposition from aqueous citrate baths // Surface and Coatings Technology, 2014 V. 240. P. 311-319

8. Walsh, F.C., Low C.T.J., A review of developments in the electrodeposition of tin // *Surface and Coatings Technology*, 2016. V. 288, P. 79-94
9. Volov, I., Sun, X., Gadikota, G., Shi, P., West, A.C., Electrodeposition of copper-tin film alloys for interconnect applications // *Electrochimica Acta*. 2013. V. 89. P. 792-797
10. Sharma, A., Das, S., Das, K., Effect of different electrolytes on the microstructure, corrosion and whisker growth of pulse plated tin coatings // *Microelectronic Engineering*. 2017. V. 170. P. 59-68
11. Ewa Rudnik, The influence of sulfate ions on the electrodeposition of Ni-Sn alloys from acidic chloride-gluconate baths // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2014. V. 726. P. 97-106
12. Das Mahapatra, S., Dutta, I., Co-electrodeposition of tin with 0.2-20% indium: Implications on tin whisker growth // *Surface and Coatings Technology*. 2018. V. 337. P. 478-483
13. Menglong Sun, Xiaoping Long, Mengya Dong, Yuanyuan Xia, Fengtian Hu, An-min Hu, Ming Li, Mitigation of tin whisker growth by inserting Ni nanocones // *Materials Characterization*. 2017. V. 134. P. 354-361
14. Haiyan Wang, Mark Pritzker, Effect of low concentrations of  $Pb^{2+}$  on Sn electrodeposition in methyl sulphonic acid solutions // *Electrochimica Acta*. 2018. V. 53, № 5. P. 2430-2440
15. Попов А.Н., Тютин К.М., Вальдес А.П., Шапкин Н.И. // *Интенсификация электрохимических процессов*. Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1984. Т. 131. С.78
16. Гребенчиков Р.В., Попов А.Н., Колесников В.А., Угрюмова Е.С. Исследование электроосаждения блестящих покрытий сплавом олово-висмут для процессов производства печатных плат по субтрактивной технологии // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2017. Т. 25, №1. С.55-59
17. Юдин А.С., Попов А.Н., Колесников В.А. Исследование электроосаждения сплава олово-висмут с блескообразующей добавкой SA-317 // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2018. Т. 26, № 4. С.45-50.
18. Холмова А. А., Попов А. Н., Колесников В. А., Сaitova Н. Г. Электроосаждение сплава олово-висмут с блескообразующей добавкой CA2-PWB // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2019. Т. 27, №1. С. 9-16.
8. Walsh, F.C., Low C.T.J., A review of developments in the electrodeposition of tin // *Surface and Coatings Technology*, 2016. V. 288. P. 79-94
9. Volov, I., Sun, X., Gadikota, G., Shi, P., West, A.C., Electrodeposition of copper-tin film alloys for interconnect applications // *Electrochimica Acta*. 2013. V. 89. P. 792-797
10. Sharma, A., Das, S., Das, K., Effect of different electrolytes on the microstructure, corrosion and whisker growth of pulse plated tin coatings // *Microelectronic Engineering*. 2017. V. 170. P. 59-68
11. Ewa Rudnik, The influence of sulfate ions on the electrodeposition of Ni-Sn alloys from acidic chloride-gluconate baths // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014. V. 726. P. 97-106
12. Das Mahapatra, S., Dutta, I., Co-electrodeposition of tin with 0.2-20% indium: Implications on tin whisker growth // *Surface and Coatings Technology*. 2018. V. 337. P. 478-483
13. Menglong Sun, Xiaoping Long, Mengya Dong, Yuanyuan Xia, Fengtian Hu, An-min Hu, Ming Li, Mitigation of tin whisker growth by inserting Ni nanocones // *Materials Characterization*. 2017. V. 134. P. 354-361
14. Haiyan Wang, Mark Pritzker, Effect of low concentrations of  $Pb^{2+}$  on Sn electrodeposition in methyl sulphonic acid solutions // *Electrochimica Acta*. 2018. V. 53, № 5. P.2430-2440
15. Popov A. N., Tyutina K. M., Valdes A. P., Shapkin N. And. // *Intensification of electrochemical processes*. Tr. Mchti them. D. I. Mendeleev. 1984. V. 131. p. 78.
16. Grebenchikov R.V., Popov A.N., Kolesnikov V.A., Ugryumova E.S. Study of electrodeposition of Bright Tin – Bismuth coatings for production of Printed Wire Borders under Subtractive technology // *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 2017. V. 25, № 1. P. 55-59.
17. Yudin A.S., Popov A.N., Kolesnikov V.A. Investigation of the Electrodeposition of Tin-bismuth Alloy from the Bath with Brightener SA-317 // *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 2018. V.26, № 4. P.45-50
18. Kholmova A. A., Popov A. N., Kolesnikov V. A., Saitova N. G. Electrodeposition of tin-bismuth alloy with the brightener CA2-PWB // *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 2019. V. 27, №1. P. 9-16

**Сведения об авторах**

**Скубко Сергей Владимирович**, магистрант, кафедра «Технологии неорганических производств и электрохимических процессов».

**Попов Андрей Николаевич**, доктор химических наук, профессор, кафедра ТНВ и ЭП.

**Колесников Владимир Александрович**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов».

**Подсевный Александр Иванович**, АО «Завод «Снежить», e-mail: podsevny@gmail.com

**Сайтова Наталья Геннадьевна**, ведущий инженер, кафедра ТНВ и ЭП.

**Information about authors**

**Skubko Sergey Vladimirovich** - Undergraduate, Dept. of Inorganic & Electrochem. Technol.

**Popov Andrey Nikolaevich**, Dr. Sci., Prof., Dept. of Inorganic & Electrochem. Technol.

**Kolesnikov Vladimir Aleksandrovich**, Dr. Tech., Prof., Head of Dept. of Inorganic & Electrochem. Technol.

**Podsevny Alexander Ivanovich**, Sneget, Ltd. e-mail: podsevny@gmail.com

**Saitova Natalya Gennadievna**, Chief engineer, Dept. of Inorganic & Electrochem. Technol.

**Для цитирования**

Скубко С. В., Попов А. Н., Колесников В. А., Подсевный А. И., Сайтова Н. Г. Разработка высокоскоростного электролита оловянирования с блекскообразующей добавкой SA-317// Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. Т. 28, № 1. С. 20-27.

**For citation**

Skubko S. V., Popov A. N., Kolesnikov V. A., Podsevnyi A.I., Saitova N. G. Development of high speed electrolyte for electrodeposition of tin with brightener SA-317 // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2020. V. 28, № 1. P. 20-27.

**Уважаемые коллеги!**

Приглашаем Вас принять участие в работе **XI Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии»** (<http://elchem.isc-ras.ru/>). Конференция будет проходить в г. Плес, Ивановской обл., с 7 по 11 сентября 2020 года. На предстоящей конференции планируется заслушать пленарные и устные доклады, посвященные обзору современного состояния исследований и достижений в таких важных областях как: электрохимические методы создания новых материалов, электрохимия органических соединений, электрохимическая полимеризация и электрохимические процессы в растворах, аналитическая электрохимия, электрокатализ и электромембранные технологии, химические источники тока и другие.

Цель проведения настоящей конференции - предоставить возможность российским и зарубежным ученым обсудить современные достижения в области электрохимии и смежных с ней наук, обменяться мнениями и обозначить вектор в дальнейшем сотрудничестве. Немаловажной задачей является также обеспечение возможности для молодых ученых (соискателей и аспирантов) представить свои работы и перенять опыт выдающихся специалистов в области электрохимии.

УДК 621.357.7; 544.636/638

## Электроосаждение цинковых покрытий в реверсивном режиме в присутствии ПАВ

© Т.Ю. Ялымова, Н.Д. Соловьева

Энгельсский технологический институт (филиал)

ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс

**Ключевые слова:** электроосаждение, цинкование, реверсивный режим электролиза.

Исследована возможность получения цинковых покрытий из стандартного сульфатного электролита с добавкой поверхностно-активных веществ реверсивным электролизом при плотности тока 5 - 6 А/дм<sup>2</sup>, температуре 20±1°С. Установлено влияние добавки поверхностно-активного вещества на структуру и защитные свойства полученных покрытий (рис. 3, таблица 1). Установлено определяющее влияние реверсивной поляризации на процесс формирования мелкозернистого цинкового покрытия и его защитные свойства. Определен состав осаждаемых покрытий, установлено, что в реверсивном режиме электролиза в присутствии в электролите ПАВ осаждается больше цинка, чем в стационарном. Установлено, что предлагаемый режим электролиза позволяет повысить плотность тока до 6 А/дм<sup>2</sup>.

## Electrodeposition of zinc coatings in the reversible mode in the presence of surfactants

© T.Yu. Yalymova, N. D. Solovyova

Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov,  
Engels, 413100, Russia, Saratov region, Engels, sq. Svobody, 17.  
Phone: +7 (8453) 95-35-53., e-mail: Shevchenko.tatyana@list.ru

**Keywords:** electrodeposition, zinc plating, reverse electrolysis.

The possibility of producing zinc coatings from a standard sulfate electrolyte with the addition of surfactants by reverse electrolysis at a current density 5 - 6 A/dm<sup>2</sup> and a temperature of 20 ± 1°С was investigated. The dependence of the quality of the formed coatings on the electrolysis conditions was studied, and the influence of the surfactant additive on the structure and protective properties of the resulting coatings was established (Fig. 3, Table 1). The composition of the deposited coatings was determined; it was found that in the reverse mode of electrolysis in the presence of surfactants in the electrolyte, more zinc is deposited than in the stationary one. It was found that the proposed electrolysis mode allows to increase the current density to 6 A/dm<sup>2</sup>.

### Введение

Электроосаждение цинковых покрытий осуществляется из электролитов различных составов [1 - 10]. Анализ периодической литературы [1-10] показал, что интерес к цинкованию огромен, причем электролиты носят все более сложный характер.

Известно, что гальванический цинк, полученный из разных электролитов, отличается по физико-химическим и механическим свойствам. В. Н. Кудрявцев отмечает [6], что стало «модным» увлечение ярко-блестящими покрытиями, для получения которых применяют всевозможные усилители блеска, однако излишняя органика в покрытии затрудняет промывку после цинкования и затрудняет хроматирование.

Несмотря на большое количество растворов для электроосаждения цинка, применяемых в промышленности [1 - 10], работы современных исследователей направлены на поиск и разработку новых электролитов цинкования, а также усовершенствование существующих [1, 7, 8, 10], в связи с возросшими требованиями экологичности и производительности производства. Приоритет принадлежит кислым электролитам цинкования при неослабевающем внимании к цинкатым и аминокислотным комплексным растворам [9].

Электроосаждение металлов в импульсном режиме имеет ряд преимуществ. Помимо улучшения физико-механических свойств, применение импульсных режимов электролиза обеспечивает интенсификацию процесса увеличением плотности тока в катодном импульсе, позволяет упростить состав электролита, уменьшив концентрацию добавок поверхностно-активных веществ [7,10,13,15,16]. В течение нескольких десятилетий большое число исследований было направлено на выяснение влияния параметров электроосаждения (состав электролитической ванны, перемешивание, присутствие добавок, температура, pH, плотность тока, режим поляризации) на структуру, морфологию и свойства покрытий. Значительное число публикаций показывает, что указанные характеристики электрохимических осадков можно модифицировать использованием нестационарных видов тока различных форм [2,7,8,10-16].

В настоящее время каждое из направлений гальваностегии – традиционное, классическое, т.е. с применением поверхностно-активных веществ (ПАВ), и импульсный электролиз, – развиваются независимыми путями. Однако импульсные режимы электролиза в сочетании с ПАВ открывают широкие перспективы управления электродными процессами при электроосаждении металлов и сплавов [11, 13 - 15]. Повышение защитных свойств цинковых покрытий использованием програм-

мных режимов электролиза остается актуальным.

Использование импульсного тока позволяет при всех прочих равных условиях вводить более простые, менее дефицитные ПАВ или же, в крайнем случае, использовать растворы с меньшей концентрацией дефицитных материалов. В частности установлено, что при цинковании в слаббокислом хлористо-аммониевом электролите на импульсном токе введение добавок больше 75 % нормы нецелесообразно ни с позиций блескообразования, ни с позиций структуры и свойств осадков. Авторы [15] объясняют полученный эффект тем, что импульсный ток определенных параметров обеспечивает определенную эффективную с позиции блескообразования степень заполнения поверхности электрода добавкой.

Настоящая работа посвящена изучению процесса электроосаждения Zn из сульфатного электролита в реверсивном режиме с добавкой поверхностно-активных веществ (ПАВ).

### Методическая часть

Электроосаждение Zn проводилось на стальную основу (Ст20) из сульфатного электролита следующего состава:  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  310г/л,  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  75г/л,  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  30 г/л с добавкой ПАВ [3,5], в реверсивном режиме (реверсивный ток прямоугольной формы) в диапазоне плотностей тока от 5 А/дм<sup>2</sup> до 6 А/дм<sup>2</sup> без перемешивания. Анодная составляющая поляризующего тока ( $i_a$ ) подбиралась согласно условию, по которому количество электричества, прошедшего в катодный период должно быть больше количества электричества, прошедшего в анодный период [14],  $i_a$  варьировалась от 1 до 1,5 А/дм<sup>2</sup>. В качестве ПАВ использовался декстрин. Соотношение длительности катодной поляризации ( $t_k$ ) к длительности анодной поляризации ( $t_a$ ) составляло 20 с / 1 с, 12с / 1 с и 1 с / 0,1 с. Поляризация осуществлялась с использованием потенциостата Р-8S. Потенциал рабочего электрода (Е, мВ) измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Анодом служила цинковая пластина размером 2×2 см. Толщина покрытия составляла 15 мкм. Электроосаждение проводили при температуре 20±1°С без перемешивания электролита. Изучение морфологии поверхности Zn покрытий осуществляли с помощью микроскопа АХЮ Imager А2. М, элементный анализ проводили рентгенофлуоресцентным анализатором X-MET 7500. Определение пористости производили на анализаторе изображения микроструктур АГПМ- 6М ФУЛК 401163.001-01 с использованием программы «Микрошлиф». Поле изображения, получаемого с использованием АГПМ-6М, составляло 430 x 320

мкм. У электроосажденных покрытий измеряли адгезию покрытия к стальной поверхности в соответствии с ГОСТ 9.302-88; гравиметрически оценивалась скорость коррозионного разрушения Zn покрытия, после выдержки стальных образцов с электроосажденным Zn в 3%-м NaCl. Массовый показатель коррозии рассчитывался по уравнению:

$$K_{\text{масс}} = \Delta m / (s \cdot t), \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ час}$$

где  $\Delta m$  – изменение в весе образца до и после коррозии, кг;  $s$  – площадь обрабатываемой поверхности электрода, м<sup>2</sup>;  $t$  – время обработки, час.

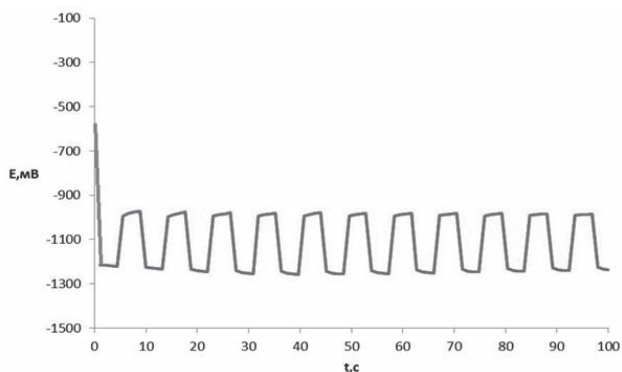
### Экспериментальная часть

Результаты исследований предоставлены на рисунках 1-4 и в таблице 1.

При электроосаждении цинка основными катодными процессами являются выделение цинка и водорода. При этом известно, что доля каждого из них зависит от равновесного потенциала и перенапряжения катодных реакций в рабочем электролите. При отсутствии в составе раствора добавок, образующих комплексы с ионом цинка, на катоде разряжаются его гидратированные ионы. Процесс протекает с меньшей поляризацией по сравнению с электролитом, содержащим в составе ПАВ, следовательно, с низкой рассеивающей способностью, в связи с этим осаждаются крупнокристаллические, неравномерно-распределенные по поверхности цинковые покрытия.

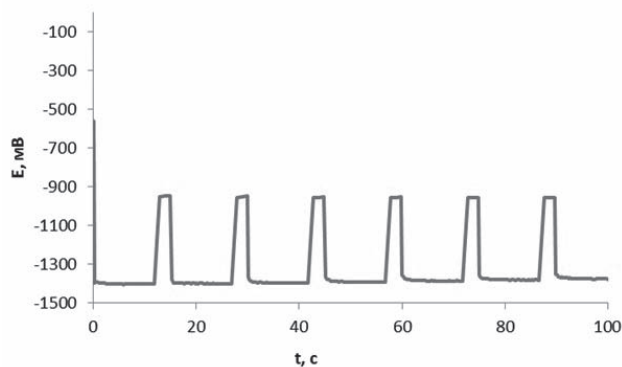
В ходе проведения эксперимента было установлено, что при электроосаждении в реверсивном режиме  $t_k/t_a = 1 \text{ с} / 0,1 \text{ с}$  (Рис. 1) и  $20 \text{ с} / 1 \text{ с}$ , не удалось получить равномерные осадки, поэтому для дальнейших исследований был выбран режим электролиза  $t_k/t_a = 12 \text{ с} / 1 \text{ с}$  (Рис. 2) [7].

Согласно данным проведенного морфологического анализа (Рис. 3) в реверсивном режиме осаждения наблюдается более мелкокристалличес-



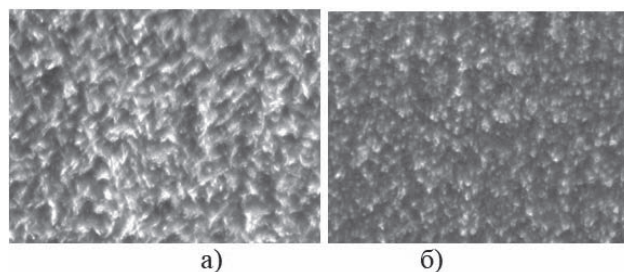
**Рис. 1.** E-t кривая электроосаждения Zn из сульфатного электролита без ПАВ в реверсивном режиме при  $i_k = 5 \text{ А/дм}^2$ ,  $i_a = 1 \text{ А/дм}^2$ ,  $t_k/t_a = 1 \text{ с} / 0,1 \text{ с}$

**Fig. 1.** E-t curve of Zn electrodeposition from sulfate electrolyte without surfactant in the reverse mode at  $i_c = 5 \text{ A/dm}^2$ ,  $i_a = 1 \text{ A/dm}^2$ ,  $t_c/t_a = 1 \text{ s} / 0,1 \text{ s}$



**Рис. 2.** E-t кривая электроосаждения Zn из сульфатного электролита в реверсивном режиме при  $i_k = 6 \text{ А/дм}^2$ ,  $i_a = 1 \text{ А/дм}^2$ ,  $t_k/t_a = 12 \text{ с} / 1 \text{ с}$  с добавкой ПАВ

**Fig. 2.** E-t curve of Zn electrodeposition from sulfate electrolyte in a reverse mode at  $i_c = 6 \text{ A/dm}^2$ ,  $i_a = 1 \text{ A/dm}^2$ ,  $t_c/t_a = 12 \text{ s} / 1 \text{ s}$  with the addition of a surfactant



**Рис. 3.** Морфология поверхности Zn покрытия с добавкой декстрина, при увеличении 1000 раз

a. - режим осаждения стационарный,  $i_k = 6 \text{ А/дм}^2$   
б. - режим осаждения – реверсивный,  $i_k = 6 \text{ А/дм}^2$ ,  
 $i_a = 1 \text{ А/дм}^2$ ,  $t_k/t_a = 12 \text{ с} / 1 \text{ с}$

**Fig. 3.** Morphology of the surface of Zn coating with the addition of dextrin, at magnification 1000 times  
a. - the deposition mode is stationary,  $i_k = 6 \text{ A/dm}^2$   
b. - the deposition mode is reverse,  $i_k = 6 \text{ A/dm}^2$ ,  
 $i_a = 1 \text{ A/dm}^2$ ,  $t_k/t_a = 12 \text{ s} / 1 \text{ s}$

кая структура осадка, что связано с растворением во время анодной поляризации выступающих участков поверхности, дендритов, что в свою очередь оказывает благоприятное воздействие на структуру и свойства осадка. Уменьшение величины зерен в структуре цинкового покрытия при электроосаждении в реверсивном режиме приводит к уменьшению пористости, являющейся недостатком гальванических покрытий, полученных в стационарных режимах электролиза. Во время анодных импульсов влияние дефектов поверхности сглаживается, также происходит растворение выступов и дендритов. Согласно проведенным исследованиям, пористость цинкового покрытия уменьшается с 16,5 до 5 % при использовании реверсивного режима. Кроме того в анодный период происходит десорбция инородных, примесных включений, протекающая одновременно с растворением металла. Вследствие уменьшения пористости покрытия, увеличивается их защитная способность. Сравнение коррозионной



Таблица 1. Массовый показатель коррозии  $K_{\text{масс}}$  [кг/м<sup>2</sup>·ч], пористость [%] Zn покрытия  
Table 1. Mass corrosion index  $K_{\text{mass}}$  [kg / m<sup>2</sup> · h], porosity [%] Zn coating

Режим электролиза	$K_{\text{масс}}$ , кг/м <sup>2</sup> ·ч	Пористость, %
Стационарный режим (DC)	$4,6 \cdot 10^{-5}$	16,5
Стационарный режим + ПАВ	$4 \cdot 10^{-5}$	9
Реверсивный режим (РС)	$3,2 \cdot 10^{-5}$	15
Реверсивный режим + ПАВ	$2,9 \cdot 10^{-5}$	5

стойкости Zn покрытия, полученного в стационарном и реверсивном режимах электролиза с добавкой ПАВ и без добавки ПАВ показывает снижение массового показателя коррозии ( $K_{\text{масс}}$ ) покрытия (Таблица 1) и увеличение его защитной функции при введении в состав электролита добавки ПАВ, причем использование реверсивного режима способствует уменьшению  $K_{\text{масс}}$ .

Определение пористости цинкового покрытия производилось на анализаторе изображения микроструктур АГПМ- 6М ФУЛК 401163.001-01 с использованием программы «Микрошлиф». Поле изображения, получаемого с использованием АГПМ-6М, составляло 430 x 320 мкм. Программа «Микрошлиф» по определенному алгоритму преобразует изображение образца в бинарное (черно-белое) и затем вычисляет значение пористости, как отношение площади, занимаемой порами, к площади всего поля зрения. Согласно данным проведенных исследований (Таблица 1) пористость Zn покрытия, полученного в стационарном и реверсивном режимах электролиза без добавки ПАВ и с добавкой ПАВ уменьшается с 16,5 до 5 %. Сквозных пор в покрытии не наблюдалось. Данные по пористости в сочетании с данными скорости коррозионного разрушения Zn покрытия косвенно могут указывать об увеличении защитной функции Zn покрытия при введении в состав электролита добавки ПАВ и использовании реверсивного режима.

Программные режимы позволяют также увеличить адгезионную прочность вследствие того, что создающийся на катоде развитый рельеф

поверхности за счет высокочастотной пачки импульсов благоприятно сказывается на сцеплении с основой, уменьшается пористость осадков [17]. Адгезия покрытия к стальной поверхности всех полученных образцов соответствовала ГОСТ 9.302-88.

### Вывод

Использование реверсивного режима электролиза, способствующего формированию равномерного, малопористого, мелкокристаллического осадка, обеспечивает снижение массового показателя коррозии. Пористость цинкового покрытия уменьшается с 16,5 до 5 %. Сравнение коррозионной стойкости Zn показывает преимущество реверсивного режима электролиза. В изучаемом диапазоне плотностей тока и соотношении длительности катодной и анодной поляризации использование реверсивного режима приводит к некоторому увеличению коррозионной стойкости цинковых покрытий. Рабочая плотность тока ( $i_k$ ) согласно [3] в электролите исследуемого состава 1-6 А/дм<sup>2</sup>, при этом при  $i_k > 3$  А/дм<sup>2</sup> электролиты необходимо перемешивать. Выход по току цинка при этом равен 95-98%. В данной работе удалось получить равномерные осадки без перемешивания при плотности поляризующего тока 6 А/дм<sup>2</sup>, выход по току при этом был не менее 95 %.

Таким образом, проведенные экспериментальные результаты позволяют рекомендовать реверсивный режим электролиза ( $i_k = 6$  А/дм<sup>2</sup>,  $i_a = 1$  А/дм<sup>2</sup>,  $t_k / t_a = 12$  с / 1 с) с в присутствии ПАВ (декстрина).

### Литература

1. Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология. М.: Глобус, -2008. - 252 с.
2. Цинкование: справочник / Е.В. Проскурин, В.А. Попович, А.Т. Мороз. - М.: Металлургия, 1988. - 528 с.
3. Гальванические покрытия в машиностроении: справочник в 2 томах / под ред. М.А. Шлугера. - М.: Машиностроение, 1985 - Т.1. - 240 с.

### References

1. Okulov V.V. Zinc Plating. Technology. M.: Globus, 2008. 252 p.
2. Galvanizing: a Handbook / E. V. Proskurin, V. A. Popovich, A. T. Moroz . M.: Metallurgy, 1988. 528 p.
3. Galvanic coatings in mechanical engineering: Handbook in 2 volumes / edited by M. A. Schluger. - M: Engineering, 1985-Vol. 1. 240 p.

4. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами / Н.Т. Кудрявцев. – М.: Химия, 1979. – 352 с.
5. Ажогин Ф.Ф. Гальванотехника. Справочник / Ф.Ф. Ажогин, М.А. Беленький. – М.: Металлургия, 1987. – 736 с.
6. Кудрявцев В. Н., Мамаев В. И., Окулов В. В., Скопинцев В. Д. Об областях применения цинковых покрытий; о составах фосфатирования под окраску; о составах раствора холодного оксидирования; о коррозионной стойкости Zn-покрытий с пассивацией; о «самозалечиваемости» пассивной Cr(VI) пленки; о цинк-ламельных покрытиях // Гальванотехника и обработка поверхности. 2011. Т. 19, №4. С. 11–15.
7. Шевченко Т.Ю., Соловьева Н.Д. Электроосаждение цинка из сульфатного электролита в стационарном и реверсивном режимах электролиза // Химическая технология. – 2015. – Т. 16. № 12. – С. 726–732.
8. Шевченко Т.Ю., Соловьева Н.Д., Нечаев Г.Г., Сурменко Е.Л. Электроосаждение композиционных покрытий на основе цинка, модифицированных углеродным материалом // Перспективные материалы. 2014. № 2. С. 71–76.
9. Виноградов С.С. О классификации электролитов // Гальванотехника и обработка поверхности. 2007. Т. 15, №2. С. 48 – 50.
10. Кирикова Д.И., Киреева С.Н., Киреев С.Ю., Перельгин Ю.П. Электроосаждение цинка из кислого лактатного электролита с использованием униполярного гальваностатического режима импульсного электролиза // Гальванотехника и обработка поверхности. 2016. Т. 24, № 3. С. 32–38.
11. Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз. Киев: Наукова думка. 1989. – 168с.
12. Озеров А.М., Кривцов А.К., Хамаев В.А., Фомичев В.Т., Саманов В.В., Сведрлин И.А. Нестационарный электролиз - Волгоград: Нижне-волжское книжное изд-во, 1972. - 160 с.
13. Костин Н.А. Перспективы развития импульсного электролиза в гальванотехнике // Гальванотехника и обработка поверхности. 1992. Т. 2, №1. С. 16 – 18.
14. Гамбург Ю.Д. Применение импульсных и нестационарных режимов при электроосаждении металлов и сплавов // Гальванотехника и обработка поверхности. 2003. Т. 11, №4. С. 60–65.
15. Костин Н.А. Некоторые аспекты совместного применения импульсных токов и ПАВ при электроосаждении металлов // Электрохимия. 1990. №1. С. 96 – 99.
4. Kudryavtsev N. T. Electrolytic coatings with metals / N. T. Kudryavtsev. - M.: Chemistry, 1979. - 352 p.
5. Azhogin F.F. Electroplating. Handbook. M.: Metallurgy, 1987. 736 p.
6. Kudryavtsev V.N., Mamaev V. I., Okulov V.V., Scopintsev V.D. Applications of zinc coatings; Composition of phosphating baths for subsequent painting; Composition of cold oxidation baths; Corrosion resistance of passivated zinc coatings; On "selfcuring" of chromate (VI) films; On Zn-lamellar coatings. // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2011. T. 19, №4. P. 11–15.
7. Shevchenko T. Yu., Solovyova N. D. Electrodeposition of zinc from sulphate electrolyte in stationary and reversible modes of electrolysis // Chemical technology. 2015. T. 16, № 12. P. 726–732.
8. Shevchenko T. Yu., Solovieva N. D., Nechaev G. G., Surmenko E. L. Electrodeposition of composite zinc-based coating modified by carbon material // Perspective materials. 2014. № 2. P. 71–76.
9. Vinogradov S.S. Classifying of Plating Baths // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2007. T. 15, №2. P. 48–50.
10. Kirikova D.I., Kireeva S.N., Kireev S.Yu., Perelygin Yu.P. Electrodeposition of Zinc from Acid Lactate Bath Using Unipolar Galvanostatic Pulses // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2016. T. 24, № 3. P. 32–38.
11. Kostin N.A., Kublanovskiy V.S., Zabudovskiy V.A. Electrolysis bu Pulsing Current. Kiev, Naukova Dumka. 1989, 168 p.
12. Ozerov A.M. Non-steady state electrolysis. Volgograd, 1972. 160 p.
13. Kostin N.A. Future development of electrolysis by pulsing current in the plating industru. // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 1992. V.2, №1. P. 16–18.
14. Gamburg Y.D. Application of pulsed and unsteady modes in electrodeposition of metals and alloys // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2003. T. 11, №4. P. 60–65.
15. Kostin N. A. Some aspects of the joint application of pulsed currents and surfactants in the electrodeposition of metals // Electrochimiya. 1990. №. 1. P. 96–99.
16. Litovka Yu. V., Egorov A. S. Experimental study of the values of unevenness and microhardness of Nickel galvanic coating during current reversal / / Bulletin of Tambov

16. Литовка Ю.В., Егоров А.С. Экспериментальное исследование значений неравномерности и микротвердости никелевого гальванического покрытия при реверсировании тока // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2013. Т. 19, № 1. С. 177 – 180.

17. Заблудковский В.А. Костин Н.А. Получение микрослоистых гальванических покрытий программными режимами импульсного электролиза // Электрохимия. 1987. №6. С. 734-739.

state technical University. - 2013. V. 19, №. 1. P. 177-180.

17. Zabludkovsky V.A., Kostin N.A. Obtaining micro-layered galvanic coatings by program modes of pulsed electrolysis // Electrochimica. 1987. №. 6. P. 734 – 739

#### Сведения об авторах

**Ялымова Татьяна Юрьевна** - кандидат технических наук, доцент; кафедра Технология и оборудование химических, нефтегазовых, пищевых производств;

**Соловьева Нина Дмитриевна** - доктор технических наук, профессор, профессор; 8-8453-95-35-53 доб. 1-25, e-mail: tepeti@mail.ru

#### Information about authors

**Yalymova Tatyana Yurievna** - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor; Dept. of «Technology and equipment of chemical, oil and gas, food production»;

**Solovyova Nina Dmitrievna** - Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor; Phone: +7 (8453) 95-35-53., e-mail: tepeti@mail.ru

#### Для цитирования

Ялымова Т.Ю., Соловьева Н.Д. Электроосаждение цинковых покрытий в реверсивном режиме в присутствии ПАВ// Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. Т. 28, № 1. С. 28-33.

#### For citation

Yalymova T.Yu., N. D. Solovyova. Electrodeposition of zinc coatings in the reversible mode in the presence of surfactants // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2020. V. 28, № 1. P. 28-33.



**ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ**

- Добавки для гальваники LIKONDA, КЕММИКС
- Выпрямительные агрегаты FlexKraft с пультами ДУ
- Фильтровальные установки Mefiag
- Электронагреватели SCANDYMET
- Проектирование и изготовление оснастки для гальваники
- Изоляция подвесочных приспособлений

Тел.: (831) 275-82-60, 275-82-61, 275-82-62

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



ООО «Баромембранная технология»

г. Владимир

## СОВРЕМЕННЫЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ВОДОПОДГОТОВКИ И ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

- Технологические решения и оборудование для гальванических производств, производств печатных плат и участков травления
- Глубокая очистка сточных вод до нормативных показателей ГОСТ 9.314-90, кат.1, 2, 3 «Единая система защиты от коррозии и старения. Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования» для создания экологически чистого производства с замкнутым циклом по воде
- Очистка сточных вод от тяжелых металлов до требуемых нормативов ПДК для слива в канализацию
- Регенерация отработанных травильных растворов кислот и электролитов
- Переработка СОЖ, очистка моющих и обезжиривающих растворов
- Очистка сточных вод станций нейтрализации
- Промышленная водоподготовка
- Модернизация и реконструкция существующих и строительство новых очистных сооружений
- Создание безотходных технологий, обеспечивающих замкнутый цикл по воде и рабочим растворам
- Внедрение инновационных ресурсов и энергосберегающих технологий



**Реализовано более 100 локальных  
и комплексных очистных  
сооружений**

Свидетельства НП СРО ОПВО и ОСВО на допуск к строительно-монтажным и проектным работам  
Собственное производство оборудования по стандарту ГОСТ Р ИСО 9001-2015 (ISO 9001:2015)  
Декларация о соответствии Техническому регламенту Таможенного союза ЕврАзЭС

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



**Schlötter**

Galvanotechnik

**ЛИДЕР В ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ**

Гальванические линии  
Гальванические технологии  
Защитные антикоррозионные покрытия  
Функциональные покрытия  
Декоративные покрытия  
Технологии и химикаты для производства печатных плат



**РАСТВОР ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ  
ОТ КОМПАНИИ SCHLOETTER ИМЕЕТ  
СРОК СЛУЖБЫ ДО ДВУХ МЕСЯЦЕВ.  
А КАК ЧАСТО СВОЙ РАСТВОР  
ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ МЕНЯЕТЕ ВЫ?**

**АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ  
ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЛИНИИ**



Линии гальванических покрытий  
Линии для различных технологических процессов изготовления печатных плат



**ИННОВАЦИОННЫЕ НАСОСЫ И  
ТЕХНОЛОГИИ ФИЛЬТРОВАНИЯ**



INNOVATIVE PUMP  
AND FILTER TECHNOLOGY

Центробежные насосы с магнитной муфтой  
Погружные центробежные насосы  
Фильтрующие станции и оборудование,  
фильтрующие элементы



**MAZURCZAK**  
THERMOPROZESSE

**НАГРЕВ · БЕЗОПАСНОСТЬ · КАЧЕСТВО**



Погружные нагреватели  
ROTAPPE® / GALMATHERM® / GALMAFORM®  
Оборудование контроля и регулирования температуры и уровня  
– Датчики температуры  
– Поплавковые датчики уровня  
– Электропроводные стержневые датчики уровня  
– Контроллеры температуры и уровня  
Теплообменники SINOTHERM®



Официальный представитель в России  
компания «ХИМСНАБ», г. Казань  
+7 (843) 214-52-25 / info@chemp.ru / www.chemp.ru

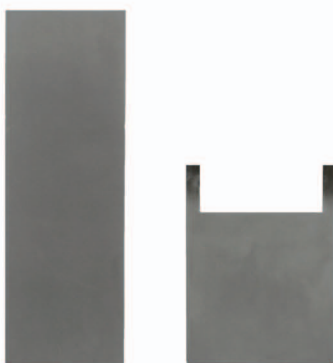


## Научно-производственное предприятие «ЭКОМЕТ»

Технологии и оборудование для гальванических производств

### Химические продукты от Российского производителя

- подготовка поверхности
- добавки для гальванических процессов
  - цинкование
  - меднение
  - никелирование
  - оловянирование
  - хромирование и пр.
- обработка алюминия и его сплавов
- электролиты золочения и серебрения
- лаковые покрытия (катафорез)
- травление, активация и электрополирование
- временная консервация и пассивация деталей



### Услуги

- внедрение технологических процессов
- нанесение серебра, золота и его сплавов
- изготовление платинированных титановых анодов
- химический анализ гальванических растворов



### Гальваническое оборудование

- фильтровальные установки Мефиаг
- фильтровальные материалы
- химически стойкие насосы
- выпрямители ФлексКрафт
- пластиковые теплообменники Калорпласт
- ячейки Хулла

Почтовый адрес: 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корпус 4, ИФХЭ РАН, «ЭКОМЕТ»  
Тел./факс: (495) 955-45-54, 955-40-33, 954-86-61  
Электронная почта: [info@ecomet.ru](mailto:info@ecomet.ru) • Интернет: [www.ecomet.ru](http://www.ecomet.ru) или [ecomet.ru](http://ecomet.ru)

## ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ХИМИКО-ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ И ПОДГОТОВКИ ПЕРЕД ОКРАШИВАНИЕМ от ООО «СОНИС»

- ОБЕЗЖИРИВАНИЕ
- ТРАВЛЕНИЕ
- ЦИНКОВАНИЕ
- ХРОМАТИРОВАНИЕ
- МЕДНЕНИЕ
- НИКЕЛИРОВАНИЕ
- ХРОМИРОВАНИЕ
- ФОСФАТИРОВАНИЕ
- ХОЛОДНОЕ ЧЕРНЕНИЕ

Мы помогаем цеховым  
технологам находить  
оптимальные решения!



Современные блескообразующие добавки  
для цинкования

**Качество выше – затраты ниже!**

«Колцинк АЦФ-2»	«Колсид АР-НТ»
<b>Бесцианистый щелочной</b>	<b>Аммонийно-хлоридный</b>
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Высокая рассеивающая способность- процесс идеален для цинкования сложнопрофилированных изделий</li> <li>2. Высокоблестящие нетемнеющие покрытия без "пузырей" осаждаются в широком диапазоне параметров</li> <li>3. Толщину покрытий можно увеличивать до 35 мкм и выше</li> <li>4. Покрытия пластичные – выдерживают ударные нагрузки, развальцовки, изгибы и т.д.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. При разогреве электролита до 55 °С и выше качество покрытий сохраняется</li> <li>2. Электролит пенится мало</li> <li>3. Цинковать можно в барабанах и на подвесках</li> <li>4. Покрытия получаются без пригаров на выступающих частях и отлично поддаются хромированию</li> <li>5. Шелушение покрытий отсутствует до значительных толщин (25 мкм и выше)</li> <li>6. Работает при высоком содержании железа в ванне</li> </ol>



Начиная с 1995 года, более 500 предприятий России и стран СНГ перешли на цинкование с добавками от **ООО «СОНИС»**

Ждём Ваших обращений!

Тел.: (495) 545-76-24

517-46-51

info@sonis-co.ru

[www.ooo-sonis.rf](http://www.ooo-sonis.rf)



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, АF, ВF, К)

Ирида-СилХром

Силатек-08 (top-coat)

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



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



## АО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица

Проектирование, изготовление, монтаж, пусконаладка и сервисное обслуживание гальванического и экологического оборудования любой сложности



АО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица является ведущим в стране специализированным предприятием по проектированию и изготовлению оборудования для нанесения гальванических, химических покрытий. Кроме этого предприятие выпускает экологическое оборудование: системы водоподготовки, очистные сооружения, оборудование для очистки газа.



### Гальваническое оборудование

- Линии автооператорные автоматические, механизированные, ручные
- Автооператоры (подвесные, порталные, консольные)
- Средства малой механизации (ванны колокольные, УПН, ванны, емкости и т.д.)
- Ванны для подготовки поверхности и нанесения покрытий
- Барабаны для нанесения гальванических и химических покрытий
- Лабораторные установки
- Сушильные камеры
- Корзины титановые для анодов
- Установка хромирования длинномерных штоков, поршневых колец
- Запасные части для гальванического оборудования

### Экологическое оборудование

- Комплексы очистки сточных вод
- Фильтровальные установки для фильтрации электролитов от механических загрязнений
- Автоматизированные установки приготовления СДЯВ
- Абсорберы
- Системы приточной и вытяжной вентиляции
- Установки обезвоживания
- Установка вакуум-фильтра барабанного



Уловите свое

392030, Россия, г. Тамбов, Моршанское шоссе, 21  
Тел.: +7 (4752) 53 70 03, +7 (4752) 45 04 15; Факс: +7 (4752) 53 25 03  
www.tagat.ru office@tagat.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.



**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./факсе: (4852) 74-11-21, 74-15-67 или на e-mail: [commerce@navicom.org](mailto:commerce@navicom.org).

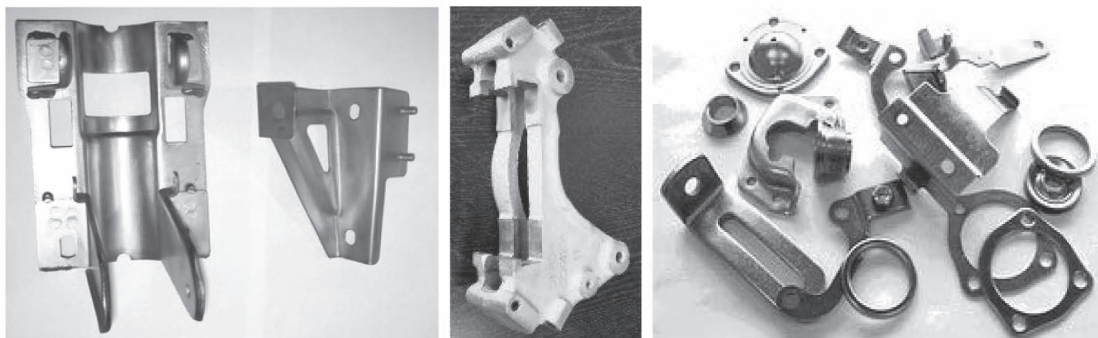
Получить информацию о возможностях программного обеспечения, ознакомиться с интерфейсом программы, скачать демо-версию ПО «СМАРТ-Контроль» и «Краткие рекомендации по настройке ПО «СМАРТ-Контроль» Вы можете в соответствующем разделе сайта нашей компании <http://www.navicom.org/>.

## ООО «АРБАТ»

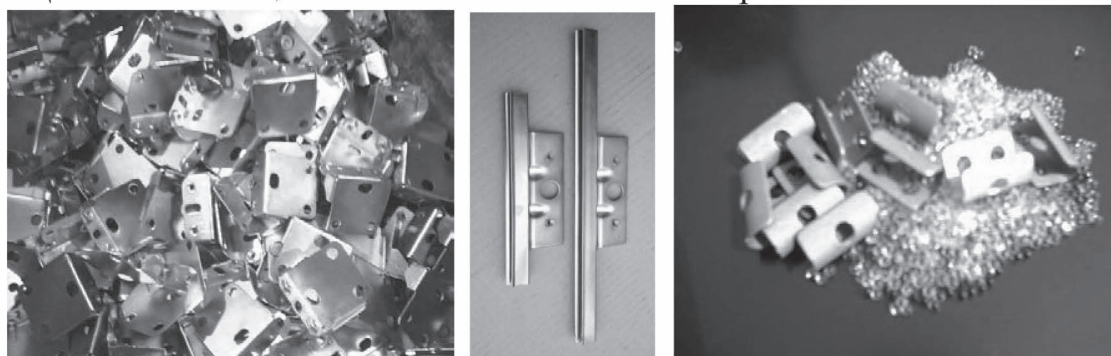
445017, г. ТОЛЬЯТТИ, Молодежный бульвар 22-110,  
тел/факс 8482-254632, факс 8482-220352

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ, БЛЕСКООБРАЗУЮЩИЕ ДОБАВКИ,  
ХИМИЧЕСКАЯ ПРОДУКЦИЯ ДЛЯ ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ,  
ХРОМИТИРОВАНИЕ без Cr(VI)

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



Цинкование в щелочном и слабокислом электролитах



Хромирование без Cr(VI)

Механическое цинкование

Наша продукция:

Блескообразующие композиции **НТЦ-Р** для щелочного цинкования,

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

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

Композиции **Хромит-1А** и **Хромит-2А** для бесцветного и радужного пассивирования (хромирования) цинковых покрытий, не содержит Cr(VI);

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

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

**Фирма «АРБАТ» производит более 30 химических продуктов для машиностроения**

Наши партнеры:

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

УДК 621.357.7; 544.6

## **Влияние содержания аминокислотной кислоты на электроосаждение сплава цинк-никель-кобальт**

© **Е.В. Ченцова, С.Ю. Почкина, Н.Д. Соловьева**

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.,  
410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77; тел.: +79272204220,  
e-mail: ev-mail@rambler.ru

**Ключевые слова:** сплав цинк-никель-кобальт, сульфатно-глицинатный электролит, коррозионная стойкость.

Исследовано влияние содержания в сульфатном растворе многофункциональной добавки глицина на состав и свойства электролитического сплава цинк-никель-кобальт, осажденного при использовании гальваностатического режима электролиза при плотности тока от 0,5 до 2,0 А/дм<sup>2</sup>. В работе установлено, что при увеличении концентрации глицина в растворе повышается содержание Ni и суммарное содержание Ni+Co в осадке (табл. 1, 2). По мере роста толщины осадка перераспределяются парциальные токи восстанавливаемых металлов и повышается содержание цинка в сплаве цинк-никель-кобальт (табл. 3). Определение защитной способности полученных покрытий проводили в 3%-ном растворе NaCl потенциодинамическим методом по экспресс-методике и путем определения массового показателя коррозии. Анализ коррозионной стойкости образцов показал, что при увеличении концентрации глицина в электролите растет количество легирующих компонентов в сплаве (табл. 1, 2). Минимальные величины массового показателя коррозии соответствуют сплавам, полученным в растворах с концентрацией аминокислоты 0,7 и 0,9М при плотности тока 1,0 и 1,5 А/дм<sup>2</sup>. В изучаемых электролитах определяли вязкость, плотность и электропроводность растворов при температуре 25±1°С. Эксплуатация растворов в течение 6 недель ( $Q = 0,640 \text{ А} \cdot \text{ч/л}$ ) не оказала значимого влияния на физико-химические свойства электролитов, а также свойства электроосажденных покрытий. Наиболее качественные электролитические сплавы цинк-никель-кобальт: мелкозернистые, с минимальным количеством дефектов поверхности (рис. 2), а также более коррозионностойкие (табл. 2); получены в растворе с содержанием глицина 0,9 М.

## **Influence of aminoacetic acid on the electrodeposition of zinc-nickel-cobalt alloy**

© **E.V. Chentsova, S.Yu. Pochkina, N.D. Solovyova**

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, 77 Politechnicheskay street, Saratov,  
Russia, 410054; tel.: +79272204220, e-mail: tepeti@mail.ru; ev-mail@rambler.ru

**Key words:** zinc-nickel-cobalt alloy, sulfate-glycinate solution, corrosion resistance.

The effect of the content of the multifunctional glycine in the sulfate bath additive on the composition and properties of the zinc-nickel-cobalt electrolytic alloy deposited using the galvanostatic electrolysis mode at current density of 0,5 to 2,0 A/dm<sup>2</sup> was studied. The study found that, the content of Ni and total content of Ni+Co in the deposit increases with an increase in the concentration of glycine (table 1, 2). When the thickness of the deposit increases, the partial currents of the reducing metals are changing, and zinc content in the zinc-nickel-cobalt alloy increases (table 3). The protective ability of obtained coatings was determined in a 3% NaCl solution by the potentiodynamic method by the express method and by determining the mass corrosion index. Analysis of the corrosion resistance of the specimens showed that the amount of Ni and Ni+Co in the alloy increases with an increase in the concentration of glycine in the solution. (Table 1,2). The minimum values of the mass corrosion index correspond to alloys obtained in solutions at aminoacetic acid concentration of 0,7 and 0,9M at a current density of 1,0 and 1,5 A/dm<sup>2</sup>. In the electrolytes studied, the viscosity, density, and electrical conductivity were determined at a temperature of 25±1°C. The operation of the solutions for 6 weeks ( $Q = 0,640 \text{ A} \cdot \text{h/l}$ ) did not affect significantly the physicochemical properties of electrolytes, as well as the properties of electrodeposited coatings. The highest quality zinc-nickel-cobalt electrolytic alloys: fine-grained, with a minimum number of surface defects (Fig. 2), more corrosion-resistant (Table 2); were obtained in solution with a glycine content of 0,9 M.

### Введение

Электрохимические сплавы цинк-никель находят широкое применение в различных областях техники в качестве коррозионностойких покрытий конструкционных материалов [1, 2]. Более 30 лет проводятся исследования по разработке и усовершенствованию технологии нанесения покрытий на основе сплава Zn-Ni. Разработаны кислые, щелочные составы растворов [3-7] для осаждения сплава Zn-Ni; растворы на основе эвтектического растворителя (аналог низкотемпературных ионных жидкостей), с добавкой воды [8]. В ряде работ предложено вводить дополнительные легирующие компоненты в состав сплава [9, 10]. Показано, что введение кобальта улучшает защитные свойства сплава цинк-никель [2, 11, 12]. В связи с актуальностью повышения экологической безопасности гальванического производства к важным направлениям исследования относится усовершенствование состава электролита. Перспективным является использование в составе раствора многофункциональных веществ [13].

Целью работы было исследовать влияние содержания в электролите аминокислотной кислоты на состав и свойства электроосаждаемого защитного покрытия цинк-никель-кобальт, а также на технологические свойства раствора.

### Методика эксперимента

Осаждение покрытия цинк-никель-кобальт из сульфатно-глицинатного электролита на стальную основу (сталь 45) проводили при использовании гальваностатического режима электролиза в диапазоне плотности тока ( $i_k$ ) от 0,5 до

2,0 A/dm<sup>2</sup>. Толщину покрытия варьировали от 5 до 18±1 мкм. Поляризацию стального электрода осуществляли с помощью потенциостата Р-8. Значения потенциалов рабочего электрода приведены относительно хлоридсеребряного электрода сравнения (х.с.э., 1 моль/л KCl). Предварительная подготовка рабочей поверхности электродов состояла в механической обработке стальной поверхности наждачной бумагой (P400-P1500, ГОСТ 10054-80), обезжиривании органическим растворителем, травлении в 10 % HCl и промывке в дистиллированной воде. Качество подготовки поверхности стальных электродов оценивали по величине потенциала погружения в рабочий раствор электролита, которая составляла - 0,624±0,005 В. Рабочая площадь (S) стального электрода - 0,06 дм<sup>2</sup>. Нерабочую поверхность изолировали цапон лаком. В качестве вспомогательного электрода использовали графитовый электрод марки ЕС01. Анализ состава гальванического сплава проводился рентгенофлуоресцентным методом с помощью портативного анализатора X-MET 7500 с точностью ± 0,005 %. Морфологию электроосажденного покрытия изучали при использовании электронного микроскопа «АЛЬТАМИМЕД» при увеличении в 1000 раз. Определение защитной способности полученных покрытий проводили двумя способами: по величине области пассивного состояния на E<sub>i</sub>-кривых (ΔE) при поляризации в 3%-ном растворе NaCl со скоростью развертки потенциала 4 мВ/с (экспресс-методика) и путем определения массового показателя коррозии ( $K_m$ ) по изменению массы образцов после выдержки в 3%-ном растворе NaCl в течение 24 часов. Выход по току (ВТ) опре-

деляли весовым методом, массу измеряли с точностью  $\pm 0,00001$  г. Рабочий электролит содержал (моль/л):  $ZnSO_4 - 0,21$ ,  $NiSO_4 - 0,12$ ,  $CoSO_4 - 0,07$ ,  $Na_2SO_4 - 0,5$ ,  $NH_2CH_2COOH - 0,5$ ; 0,7; 0,9. Величину pH раствора довели до  $5,5 \pm 0,1$  с помощью раствора 10M NaOH, контролировали pH-метром "Эксперт-pH". Для приготовления растворов использовали реактивы марки "х.ч." и дистиллированную воду. Состав электролита для нанесения сплава был выбран на основании изучения физико-химических свойств растворов при варьировании концентрации компонентов [14]. В изучаемых электролитах определяли вязкость, плотность и электропроводность растворов при температуре  $25 \pm 0,5^\circ C$ . Поддержание температуры растворов осуществляли термостатом U-15 с точностью  $\pm 0,5^\circ C$ . Кинематическую вязкость электролитов измеряли вискозиметром ВПЖ-2м с диаметром капилляра 0,56 мм, электропроводность – кондуктометром лабораторным КЛ-С-1, плотность – набором денсиметров АОН-1. Проводили 3 параллельных опыта. Воспроизводимость экспериментальных результатов оценивали с помощью критерия Кохрена при использовании трех выборок результатов эксперимента. Изменение состава раствора по ионам  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , а также среднюю толщину образцов ( $\delta$ ) оценивали теоретически расчетным методом по данным количественного и гравиметрического анализа образцов сплавов.

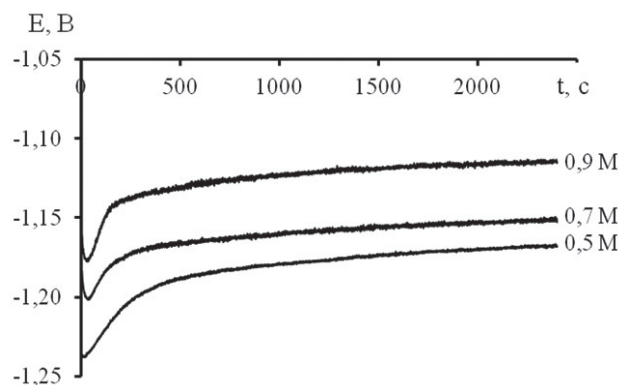


Рис. 1. E,t – кривые электроосаждения покрытия цинк-никель-кобальт на сталь при изменении концентрации глицина в электролите состава, моль/л:  $ZnSO_4 - 0,21$ ,  $NiSO_4 - 0,12$ ,  $CoSO_4 - 0,07$ , Gly – X, при  $iK = 1,0 A/dm^2$

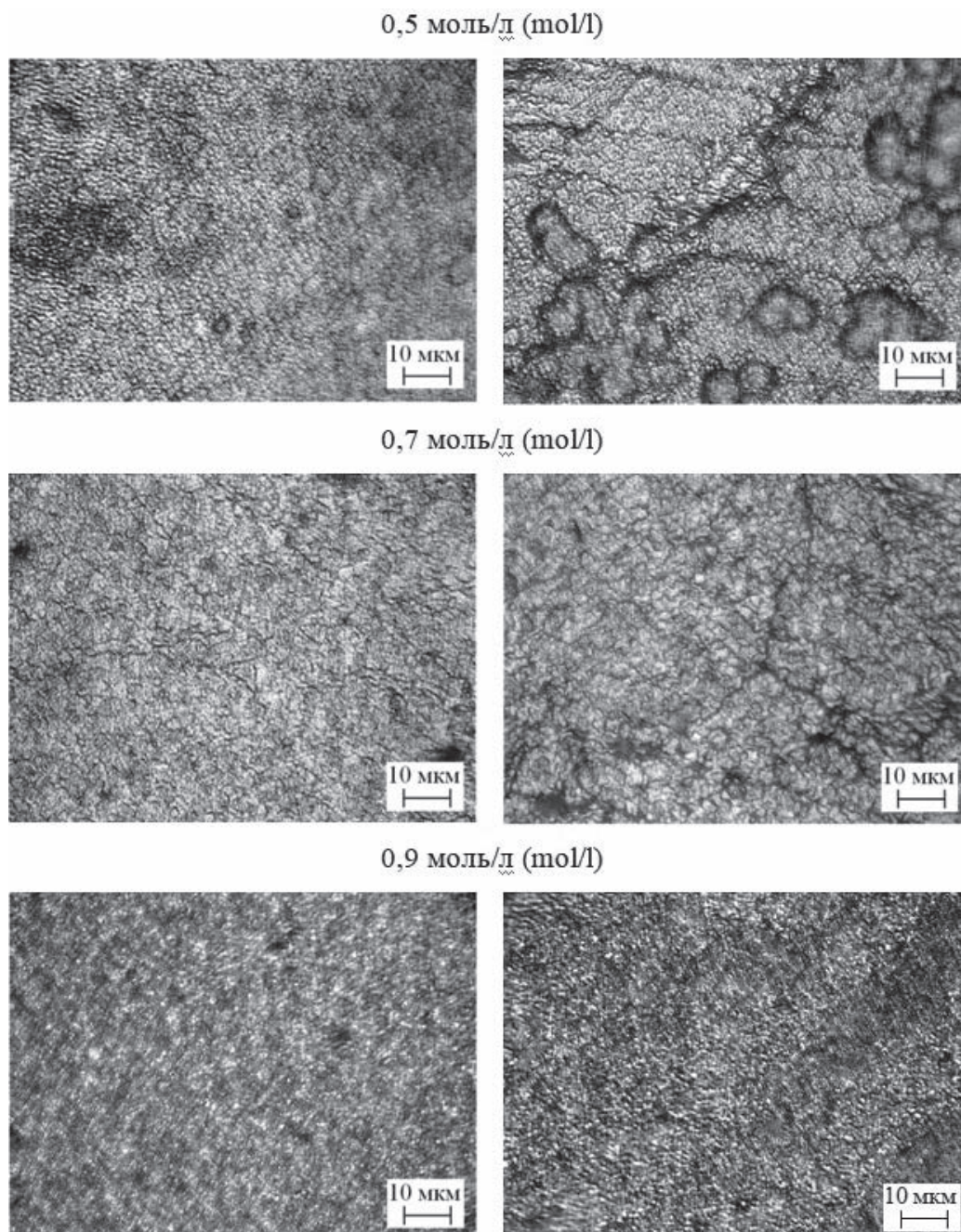
Fig. 1. E,t – curves of the zinc-nickel-cobalt coating electrodeposition on steel with a change in the glycine concentration in the electrolyte of the composition, mol/l:  $ZnSO_4 - 0,21$ ,  $NiSO_4 - 0,12$ ,  $CoSO_4 - 0,07$ , Gly – X, at  $iK = 1,0 A/dm^2$

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Согласно полученным результатам в растворе с 0,5M  $NH_2CH_2COOH$  буферное действие добавки вероятно не обеспечивается в полной мере, и в результате при повышении плотности тока до  $1,5 A/dm^2$  в состав осадка включаются гидроксиды разряжающихся металлов [15], а выход по току превышает 100 % (табл. 1). При увеличении содержания аминокислотной кислоты до 0,7; 0,9M

Таблица 1. Влияние плотности тока осаждения и концентрации глицина на состав сплава, выход по току, массовый показатель коррозии осадков цинк-никель-кобальт,  $\delta = 18 \pm 1$  мкм  
Table 1. Influence of deposition current density and glycine concentration on the alloy composition, current efficiency, mass corrosion index of zinc-nickel-cobalt deposit,  $\delta = 18 \pm 1$   $\mu m$

iK, A/dm <sup>2</sup> (A/dm <sup>2</sup> )	Содержание компонентов в сплаве, % The content of components in the alloy, %				ВТ, % Current efficiency, %	Км, г/(см <sup>2</sup> ·ч) Mass corrosion index, g/(cm <sup>2</sup> ·h)
	Zn	Ni	Co	Ni+Co		
NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH 0,5 моль/л (mol/l)						
0,5	87,72	11,98	0,30	12,28	99,1	$2,5 \cdot 10^{-5}$
1,0	86,30	13,43	0,27	13,70	98,1	$4,0 \cdot 10^{-5}$
1,5	86,31	13,36	0,33	13,69	104,2	$4,2 \cdot 10^{-5}$
NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH 0,7 моль/л (mol/l)						
0,5	84,95	14,77	0,28	15,05	92,1	$3,0 \cdot 10^{-5}$
1,0	85,06	14,66	0,28	14,94	96,8	$2,3 \cdot 10^{-5}$
1,5	85,04	14,69	0,27	14,96	82,2	$3,1 \cdot 10^{-5}$
NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH 0,9 моль/л (mol/l)						
0,5	83,12	16,62	0,26	16,88	87,3	$5,4 \cdot 10^{-5}$
1,0	85,29	14,42	0,29	14,71	83,7	$2,8 \cdot 10^{-5}$
1,5	84,92	14,73	0,35	15,08	84,5	$1,4 \cdot 10^{-5}$



**Рис. 2.** Микроструктура покрытий цинк-никель-кобальт, осажденных при разной длительности эксплуатации электролита и содержании глицина в растворе,  $i_k = 1,0 \text{ A/dm}^2$  (Слева – первая неделя, справа – четвертая неделя)  
**Fig. 2.** The microstructure of zinc-nickel-cobalt coatings deposited with different duration of electrolyte operation and glycine content in solution,  $i_k = 1,0 \text{ A/dm}^2$  (Left – first week, right - fourth week)

возрастают буферные свойства электролита, снижается количество гидроксидных соединений в приэлектродном слое раствора и доля их участия в процессе электроосаждения сплава. В результате наблюдается снижение поляризации формирования покрытия цинк-никель-кобальт (рис. 1).

Установлено, что влияние концентрации глицина на содержание легирующих компонентов в составе сплава проявляется в большей степени при электроосаждении покрытий толщиной

до 10 мкм (табл. 1, 2). Больше концентрации глицина соответствует больший процент Ni и Ni+Co в осадке. Так при изменении CGly от 0,5 до 0,9 М при толщине покрытия  $10 \pm 0,5 \text{ мкм}$  содержание никеля увеличивается на 3...5 % (табл. 2). При увеличении толщины покрытия тенденция к росту содержания легирующих компонентов сохраняется, но в меньшей степени (табл. 1). Нарастивание толщины осадка происходит преимущественно за счет электроосаждения цинка (табл. 3).

Таблица 2. Влияние концентрации глицина, длительности эксплуатации электролита и количества прошедшего электричества на защитную способность осадков цинк-никель-кобальт, осажденных при плотности тока  $1,0 \text{ A/dm}^2$ ,  $\delta = 10 \pm 0,5 \text{ мкм}$

Table 2. Influence of glycine concentration, the duration of the electrolyte operation and quantity of transmitted electricity on the protective ability of zinc-nickel-cobalt coatings deposited at current density of  $1,0 \text{ A/dm}^2$ ,  $\delta = 10 \pm 0,5 \text{ }\mu\text{m}$

C(NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH), моль/л (mol/l)	Содержание компонентов в сплаве, % The content of components in the alloy, %				ВТ, % Current efficiency, %	$\Delta E_{\text{кор}}$ , В Passive region, V
	Zn	Ni	Co	Ni+Co		
1 неделя (week), Q = 0,107 А·ч/л (A·h/l)						
0,5	83,23	16,55	0,22	16,77	97,3	0,62
0,7	81,57	18,22	0,21	18,43	97,1	0,64
0,9	80,0	19,76	0,24	20,0	94,8	0,71
2 неделя (week), Q = 0,213 А·ч/л (A·h/l)						
0,5	83,28	16,44	0,28	16,72	92,6	0,55
0,7	81,48	18,26	0,26	18,52	96,8	0,72
0,9	79,56	20,18	0,26	20,44	96,7	0,78
3 неделя (week), Q = 0,320 А·ч/л (A·h/l)						
0,5	84,0	15,76	0,24	16,0	85,9	0,62
0,7	83,19	16,60	0,21	16,81	99,5	0,69
0,9	80,20	19,58	0,22	19,80	96,6	0,73
4 неделя (week), Q = 0,427 А·ч/л (A·h/l)						
0,5	84,18	15,49	0,33	15,82	90,3	0,51
0,7	81,19	18,58	0,23	18,81	95,3	0,65
0,9	79,14	20,59	0,27	20,86	87,6	0,69
5 неделя (week), Q = 0,533 А·ч/л (A·h/l)						
0,5	82,93	16,83	0,24	17,07	94,5	0,51
0,7	82,74	17,06	0,20	17,26	97,3	0,55
0,9	80,0	19,80	0,20	20,0	94,1	0,67
6 неделя (week), Q = 0,640 А·ч/л (A·h/l)						
0,5	82,51	17,23	0,26	17,49	96,4	0,54
0,7	80,15	19,67	0,18	19,85	97,9	0,64

Анализ коррозионной стойкости  $\Delta E_{\text{кор}}$  (табл. 2) образцов толщиной ~10 мкм в 3%-ном растворе NaCl потенциодинамическим методом показал, что при увеличении концентрации глицина в растворе осаждения покрытий цинк-никель-кобальт и, соответственно, количества легирующих компонентов в сплаве, этот показатель также возрастает. При увеличении толщины покрытия сплавом до  $18 \pm 1 \text{ мкм}$  указанная зависимость сохраняется (табл. 1). Минимальные величины  $K_m$  соответствуют сплавам, полученным в растворах с концентрацией аминокислоты 0,7 и 0,9 М при  $i_K$  1,0 и 1,5 А/дм<sup>2</sup>.

Эксплуатация растворов в течение 6 недель не оказала значимого влияния на их физико-химические свойства: произошло некоторое снижение электропроводности растворов и увеличение вязкости примерно на 2%. Было проведено исследование влияния длительности эксплуатации растворов на свойства осадков цинк-никель-кобальт. Установлено, что при эксплуатации электролита в течение 6 недель не происходит значительного изменения в составе сплава, его защитной способности (табл. 2) и морфологии поверхности формирующихся покрытий (рис. 2). Изменение концентрации в растворе по ионам цинка и никеля за период указанной эксплуатации со-



Таблица 2. Влияние концентрации глицина, длительности эксплуатации электролита и количества прошедшего электричества на защитную способность осадков цинк-никель-кобальт, осажденных при плотности тока  $1,0 \text{ A/dm}^2$ ,  $\delta = 10 \pm 0,5 \text{ мкм}$

Table 2. Influence of glycine concentration, the duration of the electrolyte operation and quantity of transmitted electricity on the protective ability of zinc-nickel-cobalt coatings deposited at current density of  $1,0 \text{ A/dm}^2$ ,  $\delta = 10 \pm 0,5 \text{ }\mu\text{m}$

$\delta \pm 0,5, \text{ мкм} (\mu\text{m})$	Содержание компонентов в сплаве, % The content of components in the alloy, %				ВТ, % Current efficiency, %	Км, $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ Mass corrosion index, $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$
	Zn	Ni	Co	Ni+Co		
$0,5 \text{ A/dm}^2 (\text{A/dm}^2)$						
5	78,50	21,02	0,48	21,50	95,3	$9,0 \cdot 10^{-6}$
10	79,38	20,23	0,39	20,62	89,2	$10,4 \cdot 10^{-6}$
15	79,15	20,35	0,50	20,85	93,6	$6,9 \cdot 10^{-6}$
$1,0 \text{ A/dm}^2 (\text{A/dm}^2)$						
5	79,64	20,08	0,28	20,36	94,0	$2,1 \cdot 10^{-6}$
10	80,0	19,76	0,24	20,0	94,8	$6,2 \cdot 10^{-6}$
15	81,79	17,73	0,48	18,21	90,3	$4,2 \cdot 10^{-6}$
$1,5 \text{ A/dm}^2 (\text{A/dm}^2)$						
5	78,12	21,55	0,33	21,88	91,7	$5,5 \cdot 10^{-6}$
9	78,54	20,89	0,57	21,46	83,4	$4,7 \cdot 10^{-6}$
14	80,15	19,27	0,58	19,85	89,0	$7,6 \cdot 10^{-6}$
$2,0 \text{ A/dm}^2 (\text{A/dm}^2)$						
4	74,16	24,89	0,95	25,84	84,8	$6,9 \cdot 10^{-6}$
9	77,64	21,85	0,51	22,36	82,9	$7,6 \cdot 10^{-6}$
14	79,06	20,24	0,70	20,94	90,5	$1,4 \cdot 10^{-6}$

ставило  $\sim 4\%$  и  $\sim 2\%$ , соответственно. При этом изменение содержания этих компонентов в покрытии колеблется в пределах  $1...2\%$  (Zn) и  $3...7\%$  (Ni). Согласно микроструктурным исследованиям наиболее равномерная морфология соответствует осадкам, полученным в растворе с концентрацией аминокислоты  $0,9 \text{ M}$  (рис. 2).

### Выводы

В работе установлено, что при увеличении концентрации глицина в растворе повышается содержание Ni и Ni+Co в осадке.

По мере увеличения толщины осадка перераспределяются парциальные токи восстанавливаемых металлов на электроде и повышается содержание цинка в сплаве цинк-никель-кобальт.

Эксплуатация электролита в течение 6 недель ( $Q = 0,640 \text{ A}\cdot\text{ч/л}$ ) не оказывает значимого влияния на качество гальванических покрытий. Наиболее качественные электролитические осадки сплава цинк-никель-кобальт: мелкозернистые, с минимальным количеством дефектов поверхности, наиболее коррозионностойкие; получены в растворе с содержанием глицина  $0,9 \text{ M}$ .

### Литература

- Елинек Т.В. Успехи гальванотехники. Обзор мировой специальной литературы за 2017-2018 годы // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т. 27, № 3. С. 4-14.
- Fashu S., Khan R. Recent work on electrochemical deposition of Zn-Ni(-X) alloys for corrosion protection of steel // Anti-Corrosion Methods and Materials. 2019. V. 66, N 1. P. 45-60.

### References

- Jelinek T.V. Advances in metal finishing – an assessment of the international literature // Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2019. V. 27, N 3. P. 4-14.
- Fashu S., Khan R. Recent work on electrochemical deposition of Zn-Ni(-X) alloys for corrosion protection of steel // Anti-Corrosion Methods and Materials. 2019. V. 66, N 1. P. 45-60.

3. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В. Электроосаждение цинк-никелевых покрытий из растворов оксалата аммония // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т. 27, № 1. С. 4-8.
4. Краус Р. Кислый или щелочной цинк-никель? Системное сравнение // Гальванотехника и обработка поверхности. 2013. Т. 21, № 4. С. 24-29.
5. Баптишта Э., Прайкшат П., Реш М. Защитные покрытия сплавом цинк-никель // Гальванотехника и обработка поверхности. 2012. Т. 20, № 1. С. 29-31.
6. Anwar S., Zhang Y., Khan F. Electrochemical behavior and analysis of Zn and Zn-Ni alloy anti-corrosive coatings deposited from citrate baths // RSC Advances. 2018. V. 8, № 51. P. 28861-28873.
7. Lotfi N., Aliofkhaezai M., Darband G.B., Rahmani H. Zinc-nickel alloy electrodeposition: characterization, properties, multilayers and composites // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54, № 6. P. 1102-1140.
8. Li R., Dong Q., Xia J., Luo C., Sheng L., Cheng F., Liang J. Electrodeposition of composition controllable Zn-Ni coating from water modified deep eutectic solvent // Surface and Coatings Technology. 2019. V. 366. P. 138-145.
9. Assaf F.H., Abou-Krishna M.M., Eissa A.A., Daoush W.M. Fabrication of Zn-Ni-Mn alloy by electrodeposition and its characterization // Corrosion reviews. 2018. V. 36, № 6. P. 547-558.
10. Xiang T., Zhang M., Li C., Dong C., Yang L., Chan W. CeO<sub>2</sub> modified SiO<sub>2</sub> acted as additive in electrodeposition of Zn-Ni alloy coating with enhanced corrosion resistance // Journal of alloys and compounds. 2018. V. 736. P. 62-70.
11. Жихарева И.Г., Шмидт В.В., Ракашов А.А., Щипанов В.П., Шестаков М.А. Направленное формирование структуры электролитических тройных и бинарных сплавов с повышенными функциональными свойствами. – Тюмень: ТИУ, 2017. – 202 с.
12. Choudhary R.K., Mishra P., Kain V. Pulse DC electrodeposition of Zn-Ni-Co coatings // Surface Engineering. 2017. V. 33, № 2. P. 90-93.
13. Березин Н.Б., Межевич Ж.В. Электроосаждение металлов из водных растворов комплексных соединений. – Казань: КНИТУ, 2015. – 168 с.
14. Chentsova E.V., Poshkina S.Y., Solovyova N.D., Lopukhova M.I. Kinetics of electrodeposition of zinc-nickel alloy from sulfate-glycinate electrolyte // Известия вузов. Серия: Химия и химическая технология. 2019. Т. 62, № 4. С. 128-134.
15. Ravindran V., Muralidharan V.S. Zinc-nickel alloy electrodeposition – influence of triethanolamine // Portugaliae Electrochimica Acta. 2007. V. 25, № 4. P. 391-399.
3. Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V. Electrodeposition of zinc-nickel coatings from ammonium oxalate bath // Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2019. V. 27, № 1. P. 4-8.
4. Kraus R. Electrodeposition of Zn-Ni? Comparison of acid alkaline bath // Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2013. V. 21, № 4. P. 24-29.
5. Baptista E., Preikschat P., Roesch M. Corrosion protection with zinc-nickel alloy coatings // Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2012. V. 20, № 1. P. 29-31.
6. Anwar S., Zhang Y., Khan F. Electrochemical behavior and analysis of Zn and Zn-Ni alloy anti-corrosive coatings deposited from citrate baths // RSC Advances. 2018. V. 8, № 51. P. 28861-28873.
7. Lotfi N., Aliofkhaezai M., Darband G.B., Rahmani H. Zinc-nickel alloy electrodeposition: characterization, properties, multilayers and composites // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54, № 6. P. 1102-1140.
8. Li R., Dong Q., Xia J., Luo C., Sheng L., Cheng F., Liang J. Electrodeposition of composition controllable Zn-Ni coating from water modified deep eutectic solvent // Surface and Coatings Technology. 2019. V. 366. P. 138-145.
9. Assaf F.H., Abou-Krishna M.M., Eissa A.A., Daoush W.M. Fabrication of Zn-Ni-Mn alloy by electrodeposition and its characterization // Corrosion reviews. 2018. V. 36, № 6. P. 547-558.
10. Xiang T., Zhang M., Li C., Dong C., Yang L., Chan W. CeO<sub>2</sub> modified SiO<sub>2</sub> acted as additive in electrodeposition of Zn-Ni alloy coating with enhanced corrosion resistance // Journal of alloys and compounds. 2018. V. 736. P. 62-70.
11. Zhihareva I.G., Shmidt V.V., Rakashov A.A., Shchipanov V.P., Shestakov M.A. Directional structure formation of electrolytic ternary and binary alloys with increased functional properties. – Tyumen: TIU, 2017. – 202 p.
12. Choudhary R.K., Mishra P., Kain V. Pulse DC electrodeposition of Zn-Ni-Co coatings // Surface Engineering. 2017. V. 33, № 2. P. 90-93.
13. Berezin N.B., Mezhevich Zh.V. Electrodeposition of metals from aqueous solutions of complex compounds. – Kazan: KNITU, 2015. – 168 p.
14. Chentsova E.V., Poshkina S.Y., Solovyova N.D., Lopukhova M.I. Kinetics of electrodeposition of zinc-nickel alloy from sulfate-glycinate electrolyte // Izvestiya vuzov. Seriya: Himiya i himicheskaya tekhnologiya. 2019. V. 62, № 4. P. 128-134.
15. Ravindran V., Muralidharan V.S. Zinc-nickel alloy electrodeposition – influence of triethanolamine // Portugaliae Electrochimica Acta. 2007. V. 25, № 4. P. 391-399.

**Сведения об авторах**

**Ченцова Елена Викторовна** – к.х.н., доцент, доцент.

**Почкина Светлана Юрьевна** – аспирант, e-mail: pochkina\_s@mail.ru; тел.: +79093396526.

**Соловьева Нина Дмитриевна** – д.т.н., профессор, профессор, e-mail: tepeti@mail.ru; тел.: +7(8453) 95-35-53.

**Information about authors**

**Chentsova Elena Viktorovna** – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Associate Professor.

**Pochkina Svetlana Yur'evna** – Postgraduate student, e-mail: pochkina\_s@mail.ru; ph.: +79093396526.

**Solovyova Nina Dmitrievna** – Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor, e-mail: tepeti@mail.ru; ph.: +7(8453) 95-35-53.

**Для цитирования**

Е.В. Ченцова, С.Ю. Почкина, Н.Д. Соловьева. Влияние содержания аминокислотной кислоты на электроосаждение сплава цинк-никель-кобальт // Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. Т. 28, № 1. С. 42-49.

**For citation**

E.V. Chentsova, S.Yu. Pochkina, N.D. Solovyova. Influence of aminoacetic acid on the electrodeposition of zinc-nickel-cobalt alloy // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2020. V. 28, № 1. P. 42-49.

**ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ГАЛЬВАНИКИ**  
**НАСОСЫ    ФИЛЬТРЫ    НАГРЕВАТЕЛИ    МЕШАЛКИ**

The advertisement features a collection of industrial equipment against a green background with a hexagonal pattern and chemical symbols (H, OH, CH, N(CH)). The equipment includes: a blue and white vertical pump; a tall white cylindrical filter unit; a blue and white immersion heater; a blue and white stirrer with a propeller; a red and black horizontal pump; a blue and yellow immersion heater; and a grey and white mechanical stirrer.

**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



Сделано в России

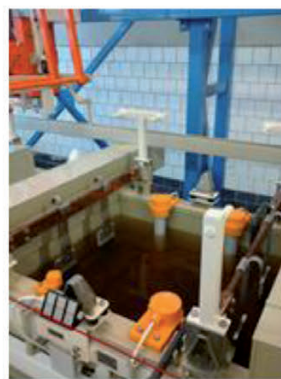
PTC  RTS  
ИНЖИНИРИНГ



- ✓ Разработка и производство современных гальванических линий;
- ✓ Комплексное оснащение гальванических производств;
- ✓ Поставка отдельных единиц оборудования и комплектующих устройств;
- ✓ Изготовление вентиляционных систем из пластика с очисткой воздуха;
- ✓ Модернизация гальванических линий;
- ✓ Разработка, изготовление и запуск АСУ технологическими процессами.



Сертификат ISO 9001



Декларация соответствия ЕАС

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>

УДК 620.197.2

## **Влияние ингибитора на коррозионное поведение конструкционных сталей**

**© Н.П. Румянцева, А.В. Балмасов**

Ивановский государственный химико-технологический университет,  
153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7;  
тел.: +79201755463, e-mail: np0920@yandex.ru

**Ключевые слова:** конструкционные стали, коррозионные процессы, смазочно-охлаждающая жидкость, ингибиторы коррозии.

В статье рассмотрено влияние азотсодержащей ингибирующей добавки на показатели коррозии конструкционных сталей (20 и 40ХН2МА). Результаты определения плотности тока и потенциала коррозии свидетельствуют об эффективности введения добавки азотсодержащего ингибитора в состав эмульсии смазочно-охлаждающей жидкости, используемой при механической обработке сталей, для уменьшения скорости коррозионного процесса.

## **Influence of the inhibitor on corrosion behavior of the structural steels**

**© N.P. Rumyantseva, A.V. Balmasov**

Ivanovo State University of Chemistry and Technology  
153000, Ivanovo, Sheremetev av., 7; ph.: +79201755463, e-mail: np0920@yandex.ru

**Key words:** structural steels, corrosion processes, cutting fluid, corrosion inhibitors.

The article discusses the effect of a nitrogen-containing inhibitory additive on the corrosion indicators of structural steels (20 and 40XH2MA). The results of determining the current density and corrosion potential indicate the effectiveness of introducing an additive of a nitrogen-containing inhibitor in the composition of the coolant emulsion used in the machining of steels to reduce the speed of the corrosion process.

### **Введение**

Коррозионные процессы являются причиной многочисленных потерь в промышленных масштабах. Среди различных способов предотвращения разрушения поверхности металла использование ингибиторов является одним из самых известных методов защиты от коррозии, а также одним из самых эффективных [1].

Наиболее распространенные основные металлы в современной промышленности – углеродистые стали. Они используются в нефтяной, газовой и горнодобывающей промышленности, в строительстве, на электростанциях, в транспорте, в том числе в судоходстве. Одним из существенных недостатков конструкционных углеродистых и низколегированных сталей является их низкая коррозионная стойкость [2]. Протекание на поверхности сталей атмосферной коррозии ведет к огромным потерям материальных ресурсов – как прямым, так и косвенным. Этому виду коррозионных разрушений подвержены не только крупногабаритные сооружения и техника, но и приборы, инструменты, запасные части и другие различные металлические детали. В связи с этим вопрос снижения потерь от атмосферной коррозии при транспортировке и хранении стоит весьма остро.

Замедлить коррозию поверхностей деталей машин можно путем затруднения анодной или катодной реакций пассиваторами и ингибиторами [3–8]. К пассиваторам относятся нитрит натрия, хроматы и дихроматы натрия и калия и др. В то же время следует отметить, что пассиваторы имеют недостатки: в частности, они токсичны. Большой интерес для защиты машин от коррозии, в том числе в закрытых помещениях, представляют водорастворимые ингибиторы; они пожаробезопасны и нетоксичны [9]. В России и за рубежом в качестве водорастворимых ингибиторов широкое применение получили органические соединения и их смеси, которые воздействуют на скорость катодной и анодной реакций. Основу таких ингибиторов составляют фосфаты этаноламинов, полифосфат натрия и другие соединения [10].

В последние годы при разработке ингибиторов коррозии металлов наметилась тенденция к применению сырья, содержащего переходные металлы, комплексы на их основе и комплексобразующие соединения, а также аминокислоты и ингибиторы коррозии. Современная классификация ингибиторов включает окислители, ингибиторы адсорбционного, комплексобразующего и полимерного типа. Особое значение имеют ингибиторы коррозии, используемые в водных средах [11]. Для защиты металлов от атмосферной коррозии широкое распространение получили летучие ингибиторы [12, 13].

Целью настоящей работы было исследование влияния ингибирующих добавок на коррозионное поведение конструкционных сталей: углеродистой стали 20 и легированной 40ХН2МА. Данные конструкционные стали используются для изготовления деталей различного назначения. В процессе их механической обработки происходит активация поверхности, что способствует ускорению коррозионных процессов, происходящих даже в условиях межоперационного хранения деталей. Применяемые при механической обработке смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) обычно содержат ингибиторы коррозии, однако они не всегда обеспечивают надежную защиту сталей при межоперационном хранении. Поэтому основная задача исследования состояла в определении возможности увеличения продолжительности межоперационного хранения путем введения ингибирующей добавки в состав СОЖ.

### **Методика эксперимента**

В качестве рабочих электродов использовали стержни из сталей 20 и 40ХН2МА диаметром 6 мм, боковая поверхность которых изолировалась нитроцеллюлозным лаком. Рабочей поверхностью электрода являлся торец стального стержня. Перед проведением эксперимента рабочую поверхность зачищали наждачной бумагой различной зернистости, затем обезжиривали этиловым спиртом.

Исследования коррозионного поведения сталей проводили в трехэлектродной ячейке с использованием потенциостата Р-30J. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод, вспомогательного – платиновый. Измеренные значения потенциала затем пересчитывали относительно стандартного водородного электрода.

Для экспресс-оценки коррозионного поведения сталей изучали изменение бестоковых потенциалов стальных электродов в 3% растворе NaCl, а также снимали потенциодинамические поляризационные кривые, начиная с катодной области потенциалов. Возможность использования метода поляризационных измерений для качественной оценки ингибирующей способности замедлителей коррозии показана в [14]. Скорость развертки потенциала составляла 2 мВ/с, температура раствора 25°C. Аналогичным образом проводили исследования стальных электродов в 3% растворе NaCl после их обработки СОЖ Rosneft Emultec 2040. Данный состав поставляется в виде концентрата, применяется в виде 3% эмульсии. Концентрат СОЖ Rosneft Emultec 2040 представляет собой однородную непрозрачную жидкость желтого цвета с pH 9,76, кинематической вязкостью при 40°C 7,705 мм<sup>2</sup>/с. В качестве ингибирующей добавки, вводимой в состав эмульсии, использовали гетероцикличес-

кое азотсодержащее соединение. После обработки электродов в эмульсии СОЖ ее остаток удаляли фильтровальной бумагой, после чего электроды высушивали на воздухе в течение 10 минут.

На основании полученных результатов строили поляризационные диаграммы в полулогарифмических координатах. Для определения тока коррозии экстраполировали линейные участки поляризационных кривых. Этот метод основан на том, что потенциалы анодного и катодного процессов находятся в логарифмической зависимости от плотности тока в области не слишком малых его значений [14,15]. По пересечению линейных участков катодных и анодных ветвей определяли коррозионный ток и потенциал.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

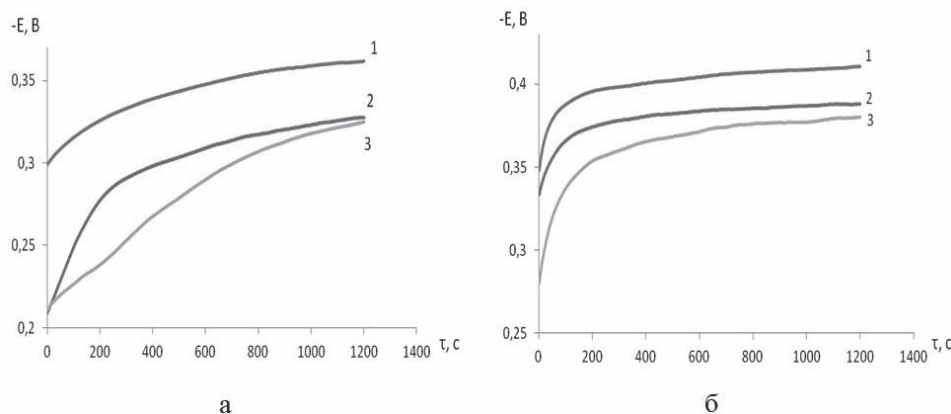
Исследования зависимости бестокового потенциала стальных электродов от времени выдержки в растворе хлорида натрия показали, что независимо от способа обработки поверхности имеет место смещение потенциалов в область отрицательных значений при увеличении продолжительности контакта образцов с раствором NaCl (рис.1). Это связано с высокой агрессивностью хлорид-ионов по отношению к оксидным слоям, образующимся на поверхности стальных электродов при их контакте с воздухом.

Обработка образцов в эмульсии СОЖ обеспечивает смещение хронопотенциограмм в область более положительных потенциалов, что свидетельствует об определенном пассивирующем воздействии компонентов СОЖ на поверхность стали. При введении в эмульсию СОЖ гетероциклического азотсодержащего соединения наблюдаемая тенденция смещения кривых  $E$  – в область положительных значений усиливается, что позволяет

предположить возможность использования этой добавки в качестве ингибитора коррозии исследованных сталей. Следует отметить тот факт, что потенциалы легированной стали 40ХН2МА во всех случаях имели более отрицательные значения по сравнению с углеродистой сталью 20. Это может быть связано с тем, что содержание легирующих компонентов – хрома, никеля, молибдена – в этой стали невелико, поэтому они не обеспечивают пассивацию поверхности. Вместе с тем, вследствие более неоднородного состава, сталь 40ХН2МА в растворе хлорида натрия ведет себя более активно.

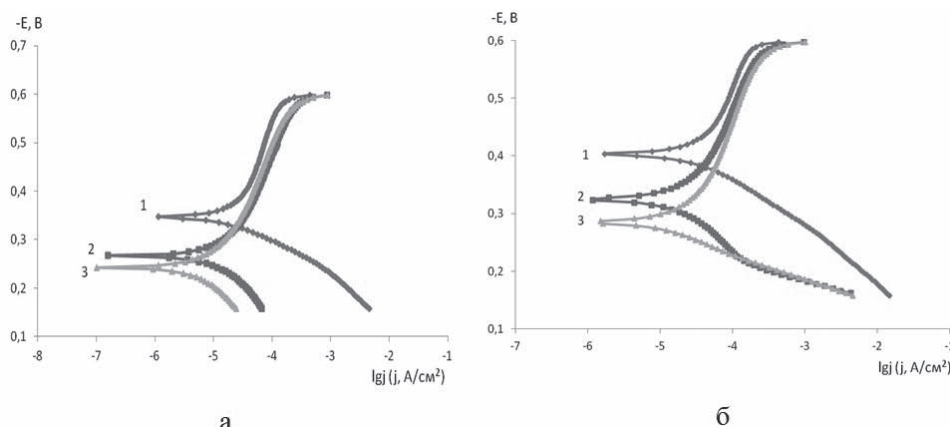
Результаты потенциодинамических измерений, представленные на рисунке 2, согласуются с данными, полученными методом хронопотенциометрии. Для обеих исследованных сталей наблюдается смещение поляризационных диаграмм в область более положительных потенциалов после обработки электродов в СОЖ, которое усиливается при введении в состав эмульсии ингибирующей добавки. Рассчитанные из поляризационных диаграмм значения плотностей тока и потенциалов коррозии приведены в таблице. Следует отметить, что наибольший эффект от введения в состав эмульсии СОЖ азотсодержащего ингибитора наблюдается в случае углеродистой стали 20 – здесь благодаря введению добавки удается снизить скорость коррозии в 2,5 раза по сравнению с механически обработанными образцами и в 1,6 раза по сравнению с образцами, обработанными в эмульсии СОЖ без добавок. Для стали 40ХН2МА, несмотря на значительное смещение потенциала коррозии в область положительных значений, коррозионный ток в аналогичных условиях уменьшается в 1,7 и 1,1 раза соответственно.

Полученные результаты свидетельствуют о повышении эффективности торможения про-



**Рис. 1.** Изменение потенциала электродов из конструкционной стали 20 (а) и 40ХН2МА (б) в растворе NaCl 3%: 1. – после механической обработки; 2. – после выдержки в 3% эмульсии СОЖ; 3. – после выдержки в 3% эмульсии СОЖ с добавкой азотсодержащего ингибитора 1 г/л,  $t = 25^{\circ}\text{C}$

**Fig.1.** Potential of structural steel 20 (a) and 40ХН2МА (б) in 3% NaCl: 1. – after mechanical treatment; 2. – after immersion in 3% СОЖ emulsion; 3. – same as (2) with addition 1 g/l of nitrogen containing inhibitor;  $t = 25^{\circ}\text{C}$



**Рис. 2.** Поляризационные диаграммы для электродов из конструкционной стали 20 (а) и 40ХН2МА (б) в растворе NaCl 3%: 1. - после механической обработки; 2. - после выдержки в 3% эмульсии СОЖ; 3. - после выдержки в 3% эмульсии СОЖ с добавкой азотсодержащего ингибитора 1 г/л, t = 25°C

**Fig.2.** Polarization diagrams for construction steel electrodes 20 (a) and 40ХН2МА (б) in 3% NaCl:

1. – after mechanical treatment; 2. – after storage in СОЖ 3% emulsion; 3. – same as (2), but with addition of nitrogen-containing inhibitor, 1g/l; t 25°C

цесса коррозии конструкционных сталей 20 и 40ХН2МА путем введения добавки азотсодержащего ингибитора в состав эмульсии СОЖ Rosneft Emultec 2040. Подтверждением этому служит увеличение продолжительности межоперационного хранения деталей, изготовленных из исследованных конструкционных сталей токарной обработкой. На деталях, изготовленных с применением эмульсии СОЖ без ингибитора, в ряде случаев наблюдалось появление следов коррозии

уже через 2 суток хранения в цеховой атмосфере. После введения в эмульсию СОЖ ингибирующей добавки признаков коррозии не было обнаружено даже после 1 месяца хранения.

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют об эффективности применения азотсодержащего ингибитора для предотвращения атмосферной коррозии деталей из конструкционных сталей.

**Таблица. Показатели коррозии сталей 20, 40ХН2МА в 3% растворе NaCl после различных способов обработки поверхности**

**Table. Corrosion index for steels 20 and 40ХН2МА in 3% NaCl after different methods of pretreatment**

Материал электрода Electrode material	Способ обработки поверхности Method Surface treatment					
	Механическая обработка Mechanical treatment		Механическая обработка и выдержка в 3% эмульсии СОЖ Mechanical treatment and storage in 3% СОЖ emulsion		Механическая обработка и выдержка в 3% эмульсии СОЖ с добавлением ингибитора 1 г/л Mechanical treatment and storage in 3% СОЖ emulsion + 1 g/l of inhibitor	
	Плотность тока коррозии, А/см <sup>2</sup> Corrosion Current Density, А/sm <sup>2</sup>	Потенциал коррозии, В Corrosion potential, V	Плотность тока коррозии, А/см <sup>2</sup> Corrosion Current Density, А/sm <sup>2</sup>	Потенциал коррозии, В Corrosion potential, V	Плотность тока коррозии, А/см <sup>2</sup> Corrosion Current Density, А/sm <sup>2</sup>	Потенциал коррозии, В Corrosion potential, V
Сталь 20 Steel 20	2,53·10 <sup>-5</sup>	-0,334	1,62·10 <sup>-5</sup>	-0,250	1,01·10 <sup>-5</sup>	-0,207
Сталь 40ХН-2МА Steel 40ХН-2МА	3,82·10 <sup>-5</sup>	-0,394	2,40·10 <sup>-5</sup>	-0,306	2,21·10 <sup>-5</sup>	-0,257



Работа выполнена в рамках лаборатории синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов

переработки углеводородного сырья (созданной при поддержке Минобрнауки на 2020-2022 г.г.).

### Литература

1. Жерновников Д.Н. Защита стали от атмосферной коррозии летучим ингибитором ИФ-ХАН-114 // Державинский форум. 2019. Т. 3, № 9. С. 105-112.
2. Ангал Р. Коррозия и защита от коррозии. Долгопрудный: Интеллект. 2014. 180 с.
3. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии / под ред. Семеновой И.В. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2002. 298 с.
4. Loto R.T., Loto C.A. Anti-corrosion properties of the symbiotic effect of Rosmarinus officinalis and trypsin complex on medium carbon steel // Results in Physics. 2018. 10. P. 99-106.
5. Kuznetsov Yu.I. Progress in the Science of Corrosion Inhibitors // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2015. V. 4, № 3. P. 15-34.
6. Кузнецов Ю.И. Органические ингибиторы атмосферной коррозии // Вестник Томского государственного университета. 2014. Т. 18, № 5. С. 2126-2132.
7. Кузнецов Ю.И., Казанский Л.П. Физико-химические аспекты защиты металлов ингибиторами коррозии класса азолов // Успехи химии. 2008. Т. 77, № 3. С. 227-241.
8. Плотникова М.Д., Федотова М.А., Илюшин П.Ю. Исследование промышленных композиций «СПГК» в качестве ингибиторов коррозии малоуглеродистой стали // Вестник Пермского университета. 2017. Т. 7, № 3. С. 279-287.
9. Костяев А.А., Балмасов А.В., Инасаридзе Л.Н. Влияние ингибиторов на коррозию углеродистой стали в растворах пенообразователя // Российский химический журнал. 2014. Т. 58, № 2. С. 15-20.
10. Гайдар С. М., Низамов Р.К., Голубев М. И., Голубев И. Г. Защитная эффективность водорастворимых ингибиторов коррозии // Вестник Мордовского университета. 2018. Т. 28, № 3. С. 429-444.
11. Осербаяева А.К., Нуруллаев Ш.П., Башкирцева Н.Ю., Черкасова Е.И., Арипджанов О.Ю. Применение amino- и фосфатсодержащих ингибиторов для защиты сталей от коррозии // Вестник технологического университета. 2019. Т. 22, № 2. С. 97-102.
12. Воробьева В.И., Чигиринец Е.Э., Гальченко Г.Ю., Рослик И.Г. Исследование эффективности ингибиторов атмосферной коррозии // Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost. 2012. № 2 (274). С. 76-80.
13. Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И. Физико-химические аспекты действия летучих ингибиторов

### References

1. Jernovnicov D.N. Protection of steel against atmospheric corrosion by the volatile inhibitor IFHAN-114 // Derjavinski forum. 2019. V. 3, № 9. P. 105-112.
2. Angal R.D. Principles and Prevention of Corrosion. Alpha Science International. 2010. 180 p.
3. Semenova I.V., Florianovich G.M., Horoshilov A.V. Corrosion and Corrosion Protection. M.: FIZMATLIT. 2002. 298 p.
4. Loto R.T., Loto C.A. Anti-corrosion properties of the symbiotic effect of Rosmarinus officinalis and trypsin complex on medium carbon steel // Results in Physics. 2018. № 10. P. 99-106.
5. Kuznetsov Yu.I. Progress in the Science of Corrosion Inhibitors // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2015. V. 4, № 3. P. 15-34.
6. Kuznetsov Yu.I. Organic inhibitors of atmospheric corrosion of metals // Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo unversiteta. 2014. V. 18, № 5. P. 2126-2132.
7. Kuznetsov Yu.I., Kazansky L.P. Physicochemical aspects of metal protection by azoles as corrosion inhibitors // Russian Chemical Reviews. 2008. V. 77, № 3. P. 219-232.
8. Plotnikova M.D., Fedotova M.A., Ilushin P.U. Inhibitors of industrial compositions SPGK as corrosion inhibitors of mild steel // Perm State University. 2017. V. 7, № 3. P. 279-287.
9. Kostyaev A. A., Balmasov A. V., Inasaridze L. N. Effect of inhibitors on carbon steel corrosion in foaming solutions // Russian Journal of General Chemistry. 2016. V. 86. № 2. P. 429-433.
10. Gaidar S.M., Nizamov R.K., Golubev M.I., Golubev I.G. Protective Efficiency of Water-Soluble Corrosion Inhibitors // Vestnik Mordovskogo universiteta. 2018. V. 28, № 3. P. 429-444.
11. Oserbaeva O.U., Nurullaev Sh.P., Bashkirtseva N.Yu., Cherkasova E.I., Aripdanov O.Yu. Application of amino and phosphate-containing inhibitors to protect steel against corrosion // Vestnik technologiceskogo universiteta. 2019. V. 22, № 2. P. 97-102.
12. Vorobyova V.I., Chigirinets E.E., Galchenko G.Y., Roslik I.G. Investigation of the effectiveness of atmospheric corrosion inhibitors // Metallurgicheskaya i gornorudnaya promishlennost. 2012. № 2(274). P. 76-80.
13. Andreev N.N., Kuznetsov Yu.I. Physicochemical aspects of the action of volatile

коррозии металлов // Успехи химии. 2005. Т. 24. № 8. С. 755–767.

14. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Князева Л. Г., Шель Н. В., Дорохов А. В., Зарапина И. В. Изучение возможности оценки защитной эффективности летучих ингибиторов методом электрохимической поляризации на примере меди и ИФХАН-114 // Вестник ТГТУ. 2018. Т. 24, № 3. С. 482–491.

15. Вигдорович В.И., Дубинская Е.В., Осетров А.Ю., Зарапина И.В. Особенности кинетики электродных реакций на железе, углеродистой стали и меди под тонкими маслянистыми пленками // Вестник ТГУ. 2013. Т. 18, № 5. С. 2153–2159.

metal corrosion inhibitors // Russian Chemical Reviews. 2005. V. 74, № 8. P. 685–695.

14. Vigdorovich V. I., Tsygankova L.E., Knyazeva L.G., Shel N.V., Dorokhov A.V., Zarapina I.V. Exploring the Possibilities of Evaluating the Protective Efficiency of Volatile Inhibitors by Electrochemical Polarization using in the Example of Copper and IFHAN-114 // Vestnik TGTU. 2018. V. 24, № 3. P. 481–491.

15. Vigdorovich V. I., Dubinskaya E.V., Osetrov A.Yu., Zarapina I.V. Peculiarities of electrode reactions kinetics on iron, carbon steel and copper under thin oil films // Vestnik TGU. 2013. V. 18, № 5. P. 2153–2159.

#### Сведения об авторах

**Румянцева Наталья Павловна** – аспирант.  
**Балмасов Анатолий Викторович** – д.т.н., профессор, профессор.

#### Information about authors

**Rumyantseva Natalia Pavlovna** – Postgraduate student.  
**Balmasov Anatoliy Viktorovich** – Doctor of Technical Sciences, Professor.

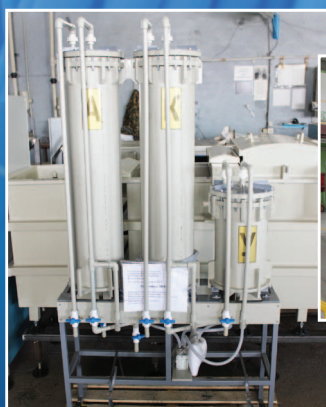
#### Для цитирования

Н.П. Румянцева, А.В. Балмасов. Влияние ингибитора на коррозионное поведение конструкционных сталей // Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. Т. 28, № 1. С. 51–56.

#### For citation

N.P. Rumyantseva, A.V. Balmasov. Influence of the inhibitor on corrosion behavior of the structural steels // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2020. V. 28, № 1. P. 51–56.

## СОВРЕМЕННОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ



### ООО «ГРАНИТ-М»

Россия, 393462, Тамбовская обл., г. Уварово, ул. Большая Садовая, 29,  
Тел./ факс в г. Уварово: 8(47558) 4-67-17, 4-68-98, 4-67-15

**Тамбовское представительство:** 392036 г. Тамбов, ул. Лаврова, д.5 кв.1

Тел./факс в г. Тамбов: 8(4752) 72-97-52

E-mail: oogradit68@granit-m.ru • granit@tamb.ru • bark@granit-m.ru

[www.granit-m.ru](http://www.granit-m.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:

- 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)
- кадмирование бесцианистое
- никелирование блестящее и матовое
- никелирование из сульфаматных электролитов
- никелирование химическое блестящее
- хромирование
- свинцевание
- 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
- адгезионное оксидно-титановое покрытие под ЛКП



**ЦКН**

зарегистрированный товарный знак  
Научно-производственного предприятия "СЭМ.М"

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](mailto:npp-semm@yandex.ru) <http://bestgalvanik.ru>

УДК 621.357.7

## Требования REACH к информационному обеспечению оборота и поставок химических веществ, используемых в гальванотехнике

© **Е.Г. Винокуров<sup>1,2,3</sup>, Т.Ф. Бурухина<sup>1</sup>, Н.Ю. Скопинцева<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
125047, Москва, Миусская пл., 9

<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
127368, Москва, Ленинский проспект, 31

<sup>3</sup> Всероссийский институт научной и технической информации РАН (ВИНИТИ РАН)  
125190, Москва, А-190, ул. Усиевича, д. 20

<sup>4</sup> Федеральный институт промышленной собственности (ФИПС)  
125993, Москва, Бережковская наб., д. 30, корп. 1  
Тел. +79104688558, e-mail: vin-62@mail.ru

**Ключевые слова:** регламент REACH, уведомление, регистрация химических веществ, разрешение, ограничение оборота и использования, экологическая безопасность, гальваническое покрытие.

Проведен анализ требований европейской системы регулирования производства, поставок, размещения и использования на рынке химических веществ (регламент REACH) к информации в цепи оборота и поставок продукции и особенностей ее применения в области нанесения покрытий. Выделены факторы, определяющие информационное обеспечение взаимодействия производитель-потребитель в гальванотехнике. Рассмотрен перечень веществ, вызывающих опасения в отношении их экологической безопасности (перечень SVHCs). Отмечено, что из этого списка только соединения шестивалентного хрома могут использоваться для защиты от коррозии. Указано, что производителей покрытий, вероятнее всего, не обяжут получать разрешения на ввоз в Европу своей продукции ввиду незначительности удельного содержания каких-либо веществ (в том числе включенных в перечень SVHCs) в покрытии по отношению к массе всего изделия.

## REACH requirements for the provision information of the turnover and delivery of chemicals used in electroplating

© E.G. Vinokurov<sup>1,2,3</sup>, T.F. Burukhina<sup>1</sup>, N.Y. Skopintseva<sup>4</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev Russian University of Chemical Technology,  
125047, Moscow, Miuskaya sq., 9

<sup>2</sup> A. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS  
127368, Moscow, Leninsky Prospekt, 31

<sup>3</sup> Institute for Scientific and Technical Information of the Russian Academy of Sciences  
(VINITI RAS) 125190, Moscow, A-190, Usievicha st., 20

<sup>4</sup> Federal Institute of Industrial Property (FIPS)  
125993, Moscow, Berezhkovskaya nab., 30, building. 1  
Tel +7 9104688558, e-mail: vin-62@mail.ru

**Keywords:** REACH regulation, notification, registration of chemicals, resolution, restriction of the circulation and use, environmental safety, galvanic coating.

Analysis of the requirements of the European system for regulating the production, supply, placement and use of chemicals on the market (REACH regulation) for information in the chain of circulation and supply of products and the features of its application in the field of coating is presented. The factors that determine the information support of the producer-consumer interaction in electroplating are identified. A list of substances of concern regarding their environmental safety is reviewed (list of SVHCs). It is noted that only hexavalent chromium compounds from this list can be used in surface treatment. It is indicated that coating manufacturers are most likely not required to obtain permits to import their products into Europe due to the insignificant specific content of any substances (including those listed in the SVHCs list) in the coating in relation to the weight of the entire product, even if the supply volume is it is great that the total mass of the hazardous substance will exceed 1 ton per year.

Начиная с 2007 года в Европейском союзе (далее ЕС) действует новая система регулирования производства, поставок, размещения и использования на рынке химических веществ, названная REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical Substances - регистрация, оценка, разрешение и ограничение химических веществ) [1]. Требования REACH применяются по отдельности к каждому химическому веществу, являющемуся компонентом какого-либо продукта. Основными элементами этой системы являются: регистрация химических веществ, в том числе в составе продукции, при их ввозе из зарубежных стран на территорию ЕС; оценка степени их опасности; выдача разрешений/ограничений на их размещение и использование; обеспечение до-

ступа к информации. Требования к согласованной классификации и маркировки химических веществ, представлены в отдельном регламенте [2].

Ответственность за реализацию основных положений REACH несет Европейское Химическое Агентство («European Chemical Agency», далее ЕCHA), которое было создано в 2007 году. Европейская Комиссия в тесном сотрудничестве с государствами-участниками, промышленностью и другими заинтересованными сторонами выполняет подготовительную работу к функционированию REACH.

Введение REACH упорядочивает законодательную базу ЕС в области контроля над оборотом химических веществ, способствует повышению конкурентоспособности и внедрению новых

технологий в химической промышленности европейских стран, выполнению природоохранных и социальных функций, защите здоровья и труда населения. Регламент REACH затрагивает широкий круг производителей, импортеров, дистрибьюторов и потребителей химической продукции в странах ЕС, а также оказывает существенное влияние на компании других стран, осуществляющих экспортные поставки своей продукции на европейский рынок или потребляющих химические вещества и продукты, произведенные в ЕС.

Окончательная версия регламента REACH № 1907/2006 от 18 декабря 2006 года опубликована в Официальном Журнале Европейского Союза от 30 декабря 2006 г. (последние поправки к тексту были внесены 9 октября 2019 года [3]). Однако на русском языке официальной версии регламента и документов, разъясняющих его применение в отношении конкретных химических производств, нет, а с трактовкой перевода некоторых терминов нередко возникают сложности [4]. В этой связи актуально владение достоверной информацией о требованиях к уведомлениям в рамках REACH для производителей, работающих в сфере нанесения покрытий. В настоящей статье приведен краткий анализ основных сведений об информационной составляющей реализации положений REACH об ограничениях и требованиях, которые регламентируют взаимодействие в звене «производитель – потребитель» в области гальванотехники.

### **Сущность REACH**

Требования REACH, которым должны следовать производители/импортеры/потребители продукции, определяются опасными свойствами рассматриваемых веществ, их воздействием на окружающую среду и здоровье населения, а также предполагаемыми масштабами их производства и использования. Без регистрации конкретное химическое вещество не будет разрешено для производства, импорта, продажи и использования на территории ЕС.

В отношении изделий, импортируемых в ЕС, вводится требование незамедлительно предоставлять информацию потребителям и уведомлять ЕСНА, если изделие содержит не менее 0,1 мас.% вещества, которое включено или может быть включено в перечень веществ, вызывающих серьезные опасения в отношении экологической безопасности («Candidate list of Substances of Very High Concern», далее SVHCs). Этот перечень периодически обновляется. В настоящее время в него входят более 40 веществ: [http://echa.europa.eu/chem\\_data/candidate\\_list\\_table\\_en.asp](http://echa.europa.eu/chem_data/candidate_list_table_en.asp). Импорт в

ЕС изделий, содержащихся в SVHCs, может подвергаться дальнейшим ограничениям и в будущем.

С 2008 года в рамках REACH для обеспечения возможности продолжения производства, импорта или использования новых и существующих химических веществ в ЕС производители и импортеры должны определить, зарегистрирована ли уже продукция, поставляемая ими в ЕС, или она должна пройти первичную регистрацию.

Например, большинство гальванических покрытий, если не все, не подпадают под действие требований о регистрации или предварительной регистрации ввиду так называемого «исключения из статьи», которое устанавливает, что только вещества, выделяющиеся из изделий в обычных или разумно предсказуемых условиях использования, должны уже быть зарегистрированы или пройти первичную регистрацию.

Статья 33 «Связь в цепи поставок» устанавливает следующий порядок. Если изделие освобождено от требования регистрации, но нанесенное на него покрытие, тем не менее, включает химическое вещество из перечня кандидатов SVHC в концентрации выше 0,1 мас.%, то импортеры ЕС должны определить, обязаны ли они предоставить соответствующую информацию о безопасности своим клиентам, как это требуется в соответствии с указанной статьей. Статья обязывает любого, кто поставляет в ЕС продукцию, включая изделия с покрытиями, содержащую вещество из перечня SVHCs, предоставлять имеющуюся информацию, достаточную для обеспечения безопасного использования этой продукции потребителями, на дату добавления вещества в перечень SVHCs или потребителю в течение 45 дней с момента получения от него запроса. Эта информация должна содержать как минимум название вещества.

**Нужно ли предоставлять уведомление по REACH при перевозке продукции или ее отдельных частей в ЕС?** Если освобожденная от требования регистрации продукция включает химическое вещество из списка SVHCs, то поставщик должен самостоятельно определить, нужно ли подать уведомление в ЕСНА. Уведомление требуется в отношении изделий, содержащих более 0,1 мас.% вещества, включенного в список SVHCs, от общей массы изделия «кг/кг», а не только покрытия при условии, что общее количество вещества, импортируемого в ЕС, превышает 1 тонну в год на одного импортера. Несмотря на то, что Европейская комиссия, ЕСНА и большинство государств-членов ЕС считают, что 0,1-процентное ограничение

ние применяется к общей массе изделия, шесть государств-членов (Австрия, Бельгия, Дания, Франция, Германия и Швеция) могут рассмотреть вопрос о 0,1-процентном пороге концентрации для применения также по отношению к отдельным частям изделий. Эти государства настаивают на принятии принудительных мер в соответствии с их толкованием регламента. Возможно, это является попыткой довести данный вопрос до сведения Европейского суда.

В отношении веществ, включенных в указанный список 1 декабря 2010 года или позднее, уведомления должны представляться не позднее чем через 6 месяцев после включения. Данные уведомления должны включать:

- 1) идентификационные данные и контактные данные производителя или импортера изделий ЕС;
- 2) регистрационные номера веществ, включенных в список;
- 3) идентичность веществ;
- 4) классификация веществ;
- 5) краткое описание использования веществ в изделии и использования изделия в целом;
- 6) объем производства или импорта уведомителем веществ в ЕС, например 1-10 тонн, 10-100 тонн, 100-1000 тонн или >1000 тонн.

Несмотря на малую вероятность того, что масса вещества из списка SVHCs в покрытии превысит более 0,1 мас.% от массы изделия, производителям продукции с гальваническими или химическими покрытиями придется либо получить соответствующие гарантии от своих поставщиков, либо провести испытания, чтобы продемонстрировать клиентам ЕС количество вещества из списка SVHCs, присутствующее в изделии. При отсутствии документации, свидетельствующей о том, что на изделие не распространяется требование уведомления, клиенты вынуждены будут потребовать, чтобы покрытия не содержали каких-либо веществ из списка SVHCs.

При этом даже если изделие содержит более 0,1 мас.% вещества, включенного в список SVHCs, возможно освобождение от необходимости уведомления в следующих случаях:

1. Если будет доказано отсутствие воздействия этого вещества при разумно предсказуемых условиях использования.
2. Если использование вещества в изделиях составляет менее 1 тонны в год на одного производителя.
3. Если вещество уже зарегистрировано для использования кем-либо в ЕС.

Значительный интерес представляет также информация о том, какие химические вещества и соединения, используемые при нанесении покрытий, включены в список SVHCs. Указанный список включает канцерогены, мутагены или репродуктивные токсины первой и второй категории, стойкие, биоаккумулятивные и токсичные или очень стойкие и очень биоаккумулятивные вещества, а также вещества, представляющие аналогичную опасность, такие, как эндокринные разрушители, которые предлагаются для включения в список государствами-членами ЕС или ЕСНА (от имени Европейской комиссии). Регулирующий орган, выступающий за включение веществ в список, готовит научное досье в соответствии с требованиями приложения XV к REACH, а заинтересованные стороны имеют возможность высказать свои замечания. Список периодически обновляется не реже одного раза в год.

В настоящее время в перечне кандидатов на включение в список SVHCs насчитывается 18 химических веществ, из которых только дихромат натрия используется при обработке поверхности. Согласно Директиве ЕС № 2000/53/ЕС, лимитирующей оборот вредных веществ, введены ограничения использования в изделиях кадмия, свинца, ртути, соединений шестивалентного хрома. Однако эта Директива допускает использование соединений шестивалентного хрома исключительно для защиты от коррозии и ограничивает его общее содержание на поверхности в количестве не более 2 г в изделии.

Промышленности настоятельно рекомендуется не расширять список SVHCs, в частности в отношении предложений о включении в этот список таких компонентов металлических покрытий, как соединения кадмия, хрома, свинца и никеля, поскольку это включение может инициировать требования REACH: нисходящие коммуникации с клиентами, уведомления и возможные ограничения использования.

**Должны ли клиенты предоставлять информацию по статье 33, уведомление или быть готовы к ограничениям?** Импортер ЕС и пользователи изделий несут ответственность за требования к информации по статье 33, а импортеры ЕС несут ответственность за уведомление ЕСНА. Таким образом, даже если компания, осуществляющая обработку поверхности, не несет ответственности за предоставление уведомления, ей, возможно, потребуется предоставить своему клиенту соответствующую информацию для оп-

ределения того, требуется ли сообщение или уведомление о цепочке поставок по статье 33.

Распространяется ли на импортируемые изделия требования получения разрешений или ограничения? Импортируемые изделия не подлежат получению разрешений как таковых, однако они могут подвергаться строгим ограничениям или запретам в рамках процесса ограничений, если такие действия считаются необходимыми для контроля рисков. Ограничения по существу аналогичны правилам, ранее изданным в ЕС в соответствии с Директивой о маркетинге и использовании (79/769/ЕЕС). От некоторых кандидатов в список SVHCs будет требоваться получение разрешений в рамках REACH с предварительным одобрением со стороны рынка, а в некоторых случаях это может привести к поэтапному отказу и запрету.

### **Заключение**

Анализируя содержание регламента REACH, можно выделить следующие особенности

его применения к производителям в области нанесения покрытий.

Во-первых, если покрытие содержит вещества, которые традиционно, на протяжении многих лет, используются в этой области, то вероятнее всего они уже зарегистрированы в ЕС. При этом важно провести экологический аудит технологии [5] и оценить степень ее соответствия наилучшим доступным технологиям [6]. Если компания предполагает переход на новую технологию нанесения покрытий, представляется целесообразным провести анализ эффективности такого изменения, используя методику, изложенную авторами в работах [7, 8, 9].

Во-вторых, вероятнее всего производителям покрытий не обяжут получать разрешения на ввоз в Европу своей продукции ввиду незначительности удельного содержания каких-либо веществ (в том числе включенных в перечень SVHCs) в покрытии по отношению к массе всего изделия, даже если объем поставок так велик, что суммарная масса опасного вещества превысит 1 тонну в год.

### **Литература**

1. Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC. <http://data.europa.eu/eli/reg/2006/1907/2019-10-30>
2. Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006 <http://data.europa.eu/eli/reg/2008/1272/oj>
3. Commission Regulation (EU) 2019/1691 of 9 October 2019 amending Annex V to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) ELI: <http://data.europa.eu/eli/reg/2019/1691/oj>

### **References**

1. Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC. <http://data.europa.eu/eli/reg/2006/1907/2019-10-30>
2. Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006 <http://data.europa.eu/eli/reg/2008/1272/oj>
3. Commission Regulation (EU) 2019/1691 of 9 October 2019 amending Annex V to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) ELI: <http://data.europa.eu/eli/reg/2019/1691/oj>



4. Тарасова Н.П., Макарова А.С. Сравнительный анализ систем управления обращением химикатов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2013. Т. 62, № 7. С. 1682–1689.
5. Гусева Т.В., Дайман С.Ю. Оценка воздействия на окружающую среду и экологический аудит промышленных предприятий: анализ методологий // Химическая технология. 2000. Т. 1. № 4. С. 34–43.
6. Гусева Т.В., Скобелев Д.О., Чечеватова О.Ю. Наилучшие доступные технологии: аспекты менеджмента и оценки соответствия // Менеджмент в России и за рубежом. 2017. № 4. С. 29–38.
7. Винокуров Е.Г., Мешалкин В.П., Невмятуллина Х.А., Бурухина Т.Ф., Бондарь В.В., Ходченко С.М. Метод модифицированного SWOT-анализа эффективности изменения технологий // Экономика и математические методы. 2019. Т. 55, № 1. С. 43–55.
8. Винокуров Е.Г., Мешалкин В.П., Василенко Е.А., Невмятуллина Х.А., Бурухина Т.Ф., Бондарь В.В. Системный анализ эффективности и конкурентоспособности технологий хромирования // Теоретические основы химической технологии. 2016. Т. 50, № 5. С. 551–560.
9. Винокуров Е.Г., Невмятуллина Х.А., Бурухина Т.Ф., Графушин Р.В., Бондарь В.В. SWOT-анализ технологии хромирования // Компетентность. 2016. № 4 (135). С. 27–32.

#### *Сведения об авторах*

**Винокуров Евгений Геннадьевич** – профессор, д.х.н.; тел. +7 9104688558, e-mail: vin-62@mail.ru

**Бурухина Татьяна Федоровна** – доцент, к.п.н., тел. 89163349187, e-mail: burukhina@br.ru

**Скопинцева Наталья Юрьевна** – главный государственный эксперт по интеллектуальной собственности отдела металлургической промышленности и машиностроения Федерального института промышленной собственности (ФИПС); тел. 89151562506.

#### *Для цитирования*

Е.Г. Винокуров, Т.Ф. Бурухина, Н.Ю. Скопинцева. Требования REACH к информационному обеспечению оборота и поставок химических веществ, используемых в гальванотехнике // Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. Т. 28, № 1. С. 58–63

4. Tarasova N.P., Makarova A.S. Sravnitel'nyy analiz sistem upravleniya obrashcheniyem khimikatov // Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya. 2013. T. 62, № 7. S. 1682–1689.
5. Guseva T. V., Dayman S. YU. Otsenka vozdeystviya na okruzhayushchuyu sredu i ekologicheskiy audit promyshlennykh predpriyatij: analiz metodologiy // Khimicheskaya tekhnologiya. 2000. T. 1. № 4. S. 34–43.
6. Guseva TV., Skobelev D.O., Chechevatova O.YU. Nailuchshiye dostupnyye tekhnologii: aspekty menedzhmenta i otsenki sootvetstviya // Menedzhment v Rossii i za rubezhom. 2017. № 4. S. 29–38.
7. Vinokurov, E. G., Meshalkin, V. P., Nevmyatullina, Kh. A., Burukhina, T. F., Bondar, V. V., Khodchenko, S. M. Method of the Modified SWOT-Analysis of the Effectiveness of Technology Changes // EKONOMIKA I MATEMATICHESKIE METODY-ECONOMICS AND MATHEMATICAL METHODS. 2019. V. 55, № 1. P. 43–55. DOI: 10.31857/S042473880004046-9
8. Vinokurov E.G., Meshalkin V.P., Vasilenko Ye.A., Nevmyatullina Kh.A., Burukhina T.F., Bondar V.V. System analysis of the efficiency and competitiveness of chroming technologies // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. V. 50, № 5. С. 730–738.
9. Vinokurov E.G., Nevmyatullina Kh.A., Burukhina T.F., Grafushin R.V., Bondar' V.V. SWOT-analiz tekhnologii khromirovaniya // Kompetentnost'. 2016. № 4 (135). p. 27–32.

#### *Information about authors*

**Vinokurov Evgeny Gennadievich** - professor, doctor of chemical sciences; tel. +7 9104688558, e-mail: vin-62@mail.ru

**Burukhina Tatyana Fedorovna** - Associate Professor, Ph.D., tel. 89163349187, e-mail: burukhina@br.ru

**Skopintseva Natalya Yuryevna** - chief state expert on intellectual property of the metallurgical industry and mechanical engineering department of the Federal Institute of Industrial Property (FIPS); tel. 89151562506.

#### *For citation*

E.G. Vinokurov, T.F. Burukhina, N.Y. Skopintseva. REACH requirements for the provision information of the turnover and delivery of chemicals used in electroplating // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2020. V. 28, № 1. P. 58–63.

## В память о Томилове Андрее Петровиче



28 октября 2019 года ушел из жизни доктор технических наук, профессор, лауреат Ленинской премии Андрей Петрович Томилов.

Андрей Петрович родился 24 апреля 1926 г. в городе Вятке (ныне – г. Киров). В 1942 г. он окончил среднюю школу и пошёл работать на завод. В 1944 г. поступил в Кировский авиационный техникум, который окончил в 1947 г., получив диплом с отличием, и в том же году без вступительных экзаменов поступил в Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева, который закончил в 1952 г. по специальности технология электрохимических производств. Будучи студентом, активно участвовал в научных исследованиях, руководил студенческим электрохимическим кружком. Уже в эти годы в составе группы исследователей получил авторское свидетельство на промышленный способ получения пинакона.

По окончании учебы в институте Андрей Петрович с 1952 года начал работать в НИИ-42 (ныне Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии (ГосНИИОХТ)), где проработал 60 лет, пройдя путь от младшего научного сотрудника до начальника лаборатории, а с 1993 года занимал должность главного научного сотрудника.

В 1953 г. А.П. Томилов поступил в заочную аспирантуру, по окончании которой в 1955 г. за-

щитил кандидатскую, а в 1966 г. – докторскую диссертацию. В 1969 г. ему было присвоено учёное звание профессора по специальности «Электрохимия».

Профессор А.П. Томилов широко известен всесторонними исследованиями по теории и практике органического электросинтеза. Занимая лидирующие позиции в электрохимии органических соединений в РФ и ближнем зарубежье, внес большой вклад в систематизацию достижений и определение путей развития этой области. Им опубликовано более 450 научных трудов, получено более 130 патентов и авторских свидетельств на изобретения. Им с соавторами издано 12 монографий по электрохимии органических соединений, в том числе первая отечественная монография «Электрохимия органических соединений», вышедшая в свет в 1968 году и переведённая на английский язык в США, а также не менее популярные среди электрохимиков «Электрохимический синтез органических веществ» (1976 г.) и двухтомник «Электрохимия элементоорганических соединений» (1985–1986 гг.). Эти монографии до сих пор сохраняют свою актуальность и активно цитируются. Андрей Петрович являлся одним из наиболее активных авторов журнала «Электрохимия», редактором многих спецвыпусков.

Достижения А.П. Томилова по электросинтезу и электрохимической функционализации различных классов органических веществ хорошо известны научной общественности и широко цитируются в отечественной и зарубежной научной литературе. Развита им концепция ионного механизма образования димерных продуктов позволила впервые с высоким выходом осуществить реакции перекрестного сочетания карбонильных соединений с неактивированными олефинами.

Значительный интерес представляют разработанные с участием А.П. Томилова способы катодного электросинтеза металлоорганических соединений, исследования по электрохимической функционализации элементного фосфора, электрохимии мышьяка, фосфорорганических соединений, процессов восстановительного дегалогенирования и аминирования.

К числу несомненных заслуг профессора А.П. Томилова относится его вклад в практику промышленного использования процессов органического электросинтеза. Под его руководством и при непосредственном участии были созданы первые в нашей стране электрохимические производства органического синтеза, разработаны оригинальные технологии производства адипо-

динитрила, тетраметиленгликоля, гербицида "ЭДИЛ", глиоксиловой кислоты, триэтилфосфата, а также электрохимические стадии в производстве инсектицида перметрина и др. Более 20 различных процессов органического электросинтеза, выполненных с участием А.П. Томилова, прошли опытно-промышленные испытания. А разработанный под его руководством метод получения из акрилонитрила адиподинитрила запатентован в восьми странах и производится в объеме более 400 тысяч тонн в год, что является самым успешным примером промышленной реализации органического электросинтеза в мире.

А.П. Томилов внес существенный вклад в укрепление обороноспособности нашей страны. На основе его разработки было создано первое в стране крупное электрохимическое производство оборонного значения. Но особо следует отметить деятельность Андрея Петровича по решению проблемы уничтожения химического оружия. Были созданы уникальные технологии, обеспечивающие не просто обезвреживание люизита, но и переработку продуктов его уничтожения в коммерческую продукцию на основе мышьяка, пользующуюся спросом на внутреннем и внешнем рынках.

Научная деятельность А.П. Томилова получила высокую оценку. За создание первого в стране промышленного производства в области органического электросинтеза в 1972 г. ему была присуждена Ленинская премия. Ему присвоено звание "Почётный химик". А.П. Томилов избран академиком Международной Славянской Академии наук, образования, искусств и культуры.

Следует также отметить его большие организаторские способности и значительные усилия по развитию электрохимии органических соединений в нашей стране. А.П. Томилов принимал

активное участие в организации и проведении всесоюзных Совещаний по электрохимии органических соединений (ЭХОС) как член оргкомитета, докладчик или содокладчик. С 1975 г. по инициативе А.П. Томилова начали проводиться школы ЭХОС с целью привлечения молодёжи к работе в области электросинтеза и пропаганды новейших достижений в этом направлении. Андрей Петрович длительное время возглавлял секцию ЭХОС в Научном совете по электрохимии при Президиуме Академии наук.

Профессор Томилов является соавтором двух учебников по прикладной электрохимии для ВУЗов, одним из которых он был редактором. Им подготовлено свыше 35 кандидатов и шесть докторов наук. Завершив активную деятельность в ГосНИИОХТ, будучи на пенсии, Андрей Петрович до последних дней проводил консультации по научным вопросам, активно участвовал в работе секции ЭХОС, знакомился с присылаемыми ему авторефератами диссертаций.

Андрея Петровича отличали высочайший профессионализм, незаурядные организаторские способности, широчайший технический кругозор, деловитость, принципиальность и ответственность. Наряду с этим, все знали его, как очень отзывчивого, доброжелательного и творческого человека, готового в любой сложный момент оказать поддержку и прийти на помощь каждому, что снискало ему безграничное уважение, авторитет и благодарное отношение к нему всех, кто его знал.

Светлая память о Томилове Андрее Петровиче навсегда сохранится в наших сердцах.

*Его многочисленные ученики,  
коллеги и друзья*

## **Professor Andrey P. Tomilov passed away on October 28th, 2019**

He was born on April 24th, 1926 in Vyatka (now Kirov city) where he got his first two steps of education – ordinary school and professional school related with aviation industry. In 1947 he became a student at the Mendeleev Institute (now University) of Chemical Technology. He graduated from it as a specialist in electrochemical Engineering in 1952. During his study he was doing active experimental work at the Dept. of Electrochemistry Engineering resulted in a patent on a new organic electrosynthesis. He got a Candidate of Sci degree in 1955 and Dr. Sci – in 1966.

In the course of his research work in a Research Institute. Prof. A. Tomilov has developed a number of new processes of organic electrosynthesis which have found industrial application, new processes of conversion chemical weapons into useful chemicals. He is an author of 130 patents, 450 papers on his research and 12 monographies and a co-author of two textbooks. His research related with defense was awarded with Lenin Prize. He always was ready to provide his assistance to his colleagues and pupils.

*His numerous colleagues,  
pupils and friends*

**II Конференция «Фундаментальные и прикладные  
вопросы электрохимического  
и химико-каталитического осаждения и защиты металлов  
и сплавов», памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова  
Москва, 15-16 октября 2020 г.**



**Уважаемые коллеги!**

Оргкомитет II Конференции «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов», посвященной памяти выдающегося ученого в области электрохимии и защиты от коррозии металлов и сплавов члена-корреспондента РАН Ю.М. Полукарова, приглашает Вас и Ваших коллег принять участие в работе Конференции, которая будет проходить 15-16



октября 2020 г. в Москве на базе Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

На конференции планируется работа следующих секций.

1. Фундаментальные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов.
2. Прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов.
3. Защита металлов и обработка поверхности.
4. Современные электрохимические процессы и технологии.

Научная программа Конференции будет включать пленарные, ключевые и устные доклады.

Официальный язык Конференции – русский. Желаям выступить на английском языке оргкомитет предоставит переводчика. По итогам конференции будет издан Сборник тезисов. Материалы конференции также будут размещены на сайте РИНЦ ([www.elibrary.ru](http://www.elibrary.ru)). Кроме того, авторам докладов по решению Программного комитета будет предложена публикация расширенных материалов докладов в журналах: "Физикохимия поверхности и защита материалов" (WoS), "Коррозия: материалы защита" (РИНЦ, ВАК), "Практика противокоррозионной защиты" (РИНЦ, ВАК), "Гальванотехника и обработка поверхности" (РИНЦ, ВАК). С более подробной информацией о Конференции Вы можете ознакомиться на официальном сайте [www.polukarov.lsp.su](http://www.polukarov.lsp.su), где уже открыта регистрация участников.

Планируемый организационный взнос для участников Конференции составит 2000 руб. и 1000 руб. для аспирантов и студентов. В случае получения поддержки Конференции от Минобрнауки или РФФИ Оргкомитет может пересмотреть размер Оргвзноса.

В этом году наша Конференция проводится как сателлитная конференция 11 Фрумкинского симпозиума, который пройдет в Москве 19-23 октября 2020 г. Официальный язык Симпозиума – английский. Участники нашей Конференции автоматически становятся также заочными участниками Фрумкинского симпозиума, а их тезисы будут опубликованы в сборнике материалов Фрумкинского симпозиума. Для очного участия во Фрумкинском симпозиуме необходимо подать заявку на участие на сайте [www.frumkinsymp.ru](http://www.frumkinsymp.ru) и оплатить разницу в оргвзносах (200 евро – 2000 руб. для обычных участников и 100 евро – 1000 руб. для молодых ученых). Кроме того, возможно участие только во Фрумкинском симпозиуме.

Крайний срок подачи тезисов докладов для включения в Сборник нашей Конференции – 07 сентября 2020 г.

Поскольку сборник тезисов Фрумкинского симпозиума публикуется на английском языке, то участники нашей Конференции могут:

- представить тезисы на русском и английском языке;
- представить тезисы на русском языке и приложить имена авторов и их аффилиации на английском языке;
- представить тезисы только на русском языке.

В последних двух случаях тезисы будут переведены на английский язык для публикации в сборнике Фрумкинского симпозиума оргкомитетом конференции. Шаблоны тезисов размещены на сайте конференции.

**Ждем Вас в Москве!**



105005 Москва,  
Лефортовский пер. 8, стр.1

ОБЩЕРОССИЙСКАЯ ОБЩЕСТВЕННАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ  
**РОССИЙСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО**  
им. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

D. MENDELEYEV CHEMICAL SOCIETY of RUSSIA

Тел., факс: + 7 (495) 210-89-13, e-mail: ruchs@mail.ru, <http://www.chemsoc.ru>

№ 1003-1-АЦ

от «10» марта 2020г.

Г

### Глубокоуважаемые коллеги!

Приглашаем Вас и сотрудников вашей организации принять участие в работе ежегодной международной конференции РХО им. Д.И. Менделеева: **«ТРАНСФОРМАЦИЯ ТРАДИЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ»**.

Организаторы конференции: Российское и Московское химическое общество им. Д.И. Менделеева, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, ООО «МВК», ООО «Гальванотех».

Конференция состоится в Москве **27–28 октября 2020** во время проведения **Международной выставки материалов и оборудования для обработки поверхности, нанесения покрытий и гальванических производств 27 – 29 октября 2020 г в Крокус Экспо**.

На конференции планируется обсудить научные основы методов интенсификации и модернизации электрохимической и химической обработки поверхности с целью разработки инновационных технологий нанесения широкого спектра покрытий для современных отраслей экономики, а также минимизации воздействия на окружающую среду.

В рамках конференции планируется рассмотреть ключевые вопросы ресурсосбережения и энергоэффективности с целью выбора приоритетных направлений исследований, путей реализации имеющихся разработок в промышленности. Будет уделено внимание разработке нанотехнологических процессов, как направлению, открывающему широкие возможности для создания ресурсоэнергосберегающих технологий новых материалов, продуктов, покрытий с уникальными свойствами.

Формат этой конференции и выставки позволит компаниям, университетам и институтам в устных докладах и рекламных материалах донести до широкого круга участников свои инновационные разработки, миссию компаний и решаемые задачи. **Сборник тезисов докладов представлен в e-library, а публикации индексируются в РИНЦ.**

Правила оформления тезисов размещены на сайте: <http://www.chemsoc.ru>

С уважением,  
президент РХО им. Д. И. Менделеева,  
председатель оргкомитета

*академик А. Ю. Цивадзе*

исполнительный директор РХО им. Д. И. Менделеева,  
зам. председателя оргкомитета

*профессор Е. Г. Винокуров*

**Правила оформления тезисов**

1. Тезисы докладов объемом 2-3 страницы представляются только в электронном виде в текстовом редакторе Word 97/2003 for Windows, расширение \*.rtf, \*.doc, шрифт Times New Roman, 14 кегль, поля со всех сторон 25 мм, абзац – 1,25 см, через 1 интервал. Правила оформления тезисов размещены на сайте: <http://www.chemsoc.ru>
2. а). На первой строке курсивом печатается индекс *УДК* (по левому краю)  
б). Название доклада печатается **ЗАГЛАВНЫМИ** буквами жирным шрифтом (по центру).  
в). **Инициалы, фамилии** авторов печатаются жирным шрифтом (по центру), звездочкой (\*) отмечают автора для контактов;  
г). Далее печатается *курсивом* наименование организации, полный почтовый адрес, телефон, факс, e-mail (по центру).  
д). Текст печатаются обычным шрифтом (по ширине, без переносов);  
Позиции б), в), г) и текст отделяются друг от друга пустой строкой.  
е). **Графические объекты** (фотографии, графики, рисунки, химические формулы) приводятся вставкой в формате рисунка **в черно-белом варианте**. Рисунки располагаются по центру страницы. Подпись (если она есть) приводится под рисунком (размер шрифта – 12 пт., выравнивание по ширине страницы). Размер химических символов должен быть не меньше шрифта 12 пт.  
ж). Таблицы располагаются по центру страницы. Размер шрифта данных, представленных в таблицах должен быть не менее 12 пт. Подписи к таблицам (если они есть) располагаются сверху таблицы (размер шрифта – 12 пт., выравнивание по ширине страницы).
3. Авторы несут ответственность за возможность опубликования материалов в открытой печати.
4. **Тезисы, заявка на участие** в конференции и **копия квитанции** (или платежного поручения) об оплате в электронном виде **должны поступить** в Оргкомитет по электронной почте ([ruchs@mail.ru](mailto:ruchs@mail.ru)) **не позднее 10 сентября 2020 года**. Тезисы докладов, переданные факсом, не принимаются.
5. Сборник тезисов докладов будет издан к началу работы Конференции и затем представлен в РИНЦ.  
**Оплата публикации тезисов до 10 сентября 2020 г.**

**Организационный взнос**

- для участия в конференции составляет **2400** рублей (в графе назначение платежа написать: «*За публикацию тезисов, включая НДС-20%*»).
- для публикации рекламных материалов в сборнике тезисов докладов от **7200** рублей (в графе назначение платежа написать: «*Публикация рекламных материалов, включая НДС-20%*»);

Оплата производится перечислением на расчетный счет РХО им. Д. И. Менделеева. Организационный взнос включает: участие в конференции, сборник тезисов докладов.

Копия квитанции (или платежного поручения) об оплате вместе с тезисами докладов в электронном виде должны поступить в Оргкомитет по электронной почте ([ruchs@mail.ru](mailto:ruchs@mail.ru)) **не позднее 10 сентября 2020 года**.

**По вопросам оплаты оргвзноса и тезисов обращаться:** РХО им. Д. И. Менделеева,

e-mail: [ruchs@mail.ru](mailto:ruchs@mail.ru) (предпочтительно). Тел./факс: (916) 333-18-16.

**Платежные реквизиты:**

РХО им. Д. И. Менделеева; ИНН 7701009741, КПП 770101001, ОКАТО 45286555000  
номер счета получателя платежа 40703810538000007830,  
Московский банк ПАО Сбербанк 9038/01771  
кор/сч 30101810400000000225,  
р/сч. 30301810800006003800  
БИК 044525225

## Календарь выставок, конференций и семинаров 2020 года Exhibitions, Conferences, Seminars

1. **14-16 апреля 2020 года** – выставка **ExpoElectronica**, МВЦ «Крокус Экспо»; +7 (499) 750-08-28

2. **15-17 сентября 2020 года** - 14-я международная специализированная выставка технологий и оборудования для термообработки **ТЕРМООБРАБОТКА-2020**; Экспоцентр, г. Москва, Павильон 7, залы 1, 2; Тел.: +7 (495) 988-16-20.

3. **7 по 11 сентября 2020 года** - XI Международной научной конференции **«Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии»**; г. Плес, Ивановской обл.; <http://elchem.isc-ras.ru>.

4. **21 по 25 сентября 2020 года** - VIII Международная научная конференция **«Новые функциональные материалы и высокие технологии» «NFMHT-2020»**; г. Тиват, Черногория; <http://nfmht.isc-ras.ru/>.

5. **27 по 29 октября 2020 года** - выставка **ExpoCoating Moscow** и семинар-конференция **"Трансформация традиционных технологий электрохимической и химической обработки поверхности"**, Москва, в МВЦ «Крокус Экспо».

### Уважаемые коллеги!

Приглашаем Вас принять участие в работе **VIII Международной научной конференции «Новые функциональные материалы и высокие технологии» («NFMHT-2020»**, <http://nfmht.isc-ras.ru/>).

Конференция будет проходить в г. **Тиват, Черногория с 21 по 25 сентября 2020 года**. На предстоящей конференции планируется заслушать пленарные и устные доклады, посвященные обзору современного состояния исследований и достижений в области создания новых функциональных материалов, вопросов связанных с решением экологических проблем, использованию информационных и коммуникационных технологий в образовании и науке. Цель проведения настоящей конференции – предоставить возможность российским и зарубежным ученым обсудить современные достижения в области применения высоких технологий для создания новых функциональных материалов.

## **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.*

#### **Основное содержание программ:**

#### **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, драгметаллов и их сплавов, многослойные и композиционные покрытия, а также нанесения оксидных, хроматных и фосфатных покрытий на металлы и сплавы.

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

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

#### **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 2020 ГОДУ

**Курсы: «Гальванотехника и гальвано – химическая обработка поверхности металлов»**

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 63 (КГ - 63)	18 мая – 27 мая	40300 – 00
Группа № 64 (КГ - 64)	12 октября – 21 октября*	40300 – 00
Группа № 65 (КГ - 65)	16 ноября – 20 ноября	33700 – 00

\*Посещение 17-й Международной выставки технологий, оборудования и материалов для обработки поверхности и нанесения покрытий «ExpoCoating Moscow 2020»

**Курсы: «Аналитический контроль в гальваническом производстве»**

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 25 (АКГ - 25)	20 апреля – 24 апреля**	33500 – 00
Группа № 26 (АКГ - 26)	26 октября – 30 октября	33500 – 00

\*\* Посещение 18-ой международной выставки лабораторного оборудования и химических реактивов «Аналитика Экспо 2020»

**Стоимость обучения НДС не облагается.** Оплата перечислением.

**Регистрация слушателей** день начала курсов с 10-00 до 11-00 часов в МХО им. Д.И. Менделеева по адресу: Москва, Колокольников переулок, д. 17.

**Проезд:** м. «Сухаревская» и далее пешком по ул. Сретенка в сторону центра до Колокольникова переулка.

**Участникам курсов бронируются места:**

- в гостинице «Вега» (Измайловский гостиничный комплекс). Проезд: м. «Партизанская». Поселение в гостиницу в комнате 414 корпуса «Вега» (4 этаж). Стоимость одного места проживания составит 2000 – 4000 руб. в 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. В заявке просим указать: реквизиты предприятия, кто подписывает договор (ФИО полностью) и на основании какого документа.

**Телефон для подачи заявок и справок:**

тел/факс: (495) 625-86-00, (495)742-04-22,  
(977) 543-49-01 – МХО им. Д.И. Менделеева  
e-mail: mosmho@yandex.ru http: www.mmho.ru

## Информация для авторов

Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности» публикует статьи и обзоры, содержащие результаты оригинальных научных и технологических исследований, относящихся к проблемам электрохимии и электрохимической технологии формирования покрытий, их свойств и характеристик, областей применения, коррозии и защиты от коррозии, а также к проблемам смежных областей науки и техники.

Для публикации в журнале принимаются оригинальные материалы (статьи), не публиковавшиеся ранее в других периодических изданиях. Все представляемые для публикации материалы рецензируются.

При направлении материалов для публикации (обзоры, статьи, краткие сообщения, письма в редакцию, информация и т.д.) авторы должны руководствоваться следующими правилами.

1. Размер статей не должен превышать 20 страниц машинописного текста, включая библиографию и подписи к рисункам.
2. Количество рисунков не должно превышать 6, в кратких сообщениях - 2. Таблицы, схемы и иллюстрации должны быть информативны. Данные таблиц и рисунков не должны дублироваться.
3. Статьи, представляющие собой обзор работ, могут иметь объем до 30 страниц.
4. Материал статьи должен характеризоваться оригинальностью и новизной результатов исследований и обобщений, логикой изложения, четкостью формулировок, математической грамотностью, обоснованностью используемых методик.
5. Список литературы и правильность выбора цитируемых источников должны составляться с учетом их доступности для отечественных и зарубежных читателей. Для объективного отражения современного состояния и актуальности решаемой в статье проблемы с последующим определением цели работы, в списке литературы должно быть не менее 15-20 цитируемых источников за последние 10-15 лет (более ранние ссылки и ссылки на материалы конференций не должны превышать 10%). Ссылки на статьи авторов или статьи, опубликованные в журнале «Гальванотехника и обработка поверхности» (самоцитирование), не должны превышать 30%. **Ссылки на диссертации и авторефераты, учебные и методические пособия не допускаются.**

6. Материалы для публикации представляются в редакцию журнала (адрес редакции: Россия, 125047 г. Москва, Миусская площадь, д. 9, Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, кафедра технологии электрохимических процессов) **по электронной почте [gtech@muctr.ru](mailto:gtech@muctr.ru) а также на CD** или на бумажном носителе в двух экземплярах (в качестве вторых экземпляров могут быть использованы ксерокопии). Материал, оформленный не по правилам, не рассматривается.

7. Оформление рукописи статьи

Текст набирают в Microsoft Word, шрифт - Times New Roman, кегль - 14 пт, цвет - черный, межстрочный интервал - 1.5-2, поля - 20 мм со всех сторон, переносы в тексте не используют. Все страницы рукописи имеют сплошную нумерацию.

На титульном листе приводятся: код УДК; название статьи; фамилия и инициалы автора(ов); организация, в которой выполнена работа, с полным почтовым адресом; электронная почта и телефон ответственного автора; расширенная аннотация (не менее 200 слов со ссылками на рисунки и таблицы статьи), отражающая основное содержание статьи (аннотация не должна полностью дублировать выводы статьи); ключевые слова статьи (см. пример ниже). В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения.

**Пример**

УДК 621.357.7

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО СЕРЕБРЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕПЛАСТИКА

© И.О. Спешилов<sup>1</sup>, П.Ю. Лазарев<sup>1,2</sup>, Т.А. Ваграмян<sup>1</sup>

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9  
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН 127368, Москва, Ленинский проспект, 31

Тел. 8(499)9785990, e-mail: speshilov@mail.ru

Определено влияние способов подготовки поверхности диэлектрического материала на основе углепластика (таблица 1, рис. 2, 3), состава раствора серебрения (рис. 4, 5) и режима его работы (рис. 1, 6) на качество формируемого покрытия. Исследована зависимость блеска формируемого покрытия от шероховатости исходного

материала (рис. 7). Определён оптимальный состав раствора травления для получения блестящих покрытий (таблица 2).

Далее указывается предыдущая информация (Название, И.О. Фамилии авторов, и т.д., расширенная аннотация, ключевые слова) на английском языке.

Затем следует текст статьи, в котором должны быть выделены следующие разделы.

**Введение.**

**Методическая часть.**

**Экспериментальные результаты и их обсуждение.**

**Заключение или выводы.**

**Благодарности** (если необходимо указать, что статья подготовлена в рамках гранта, поблагодарить коллег, которые не являются авторами статьи, но при их содействии подготовлен материал или проведены исследования)

**Список литературы** выполняется в 2 вариантах:

1 вариант включает русские и иностранные (английские, немецкие, испанские, итальянские, португальские, французские и т.п.) источники в оригинальном написании,

2 вариант (References) – все русскоязычные источники не имеющие переводных версий, должны быть указаны на английском языке (фамилии и название журналов записываются латиницей (транслитерация), а название статьи дается в переводе на английский язык.

**Пример.**

Azarko O.E., Kuznetsov V.V., Shakhmaier S.R., Vinokurov E.G., Kudryavtsev V.N. Electrodeposition of thick solid chromium coatings from electrolytes based on trivalent chromium // *Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti*. 1997. V. 5, N. 4. P. 25-32.

Все иностранные источники записываются аналогично списку 1.

**Сведения об авторах (на русском и английском языках)**

фамилия, имя, отчество автора полностью (если авторов больше чем один, указываются все авторы);

звание, ученая степень, должность

полное название места работы каждого автора в **именительном падеже**. Важно чётко, не допуская иной трактовки, указать место работы каждого автора.

контактная информация (телефон рабочий, e-mail) для каждого автора

Рисунки, таблицы, а также подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках должны размещаться в тексте статьи.

## Подготовка электронного текста

1. Текст набирают в Microsoft Word, шрифт - Times New Roman, кегль - 14 пт, цвет - черный, межстрочный интервал - 1.5-2, поля - 20 мм со всех сторон, переносы в тексте не используют. Все страницы рукописи имеют сплошную нумерацию.

2. Библиографическое описание цитируемых работ в списке литературы следует оформлять в соответствии с приведенными ниже примерами.

### СТАТЬИ ИЗ ЖУРНАЛОВ И СБОРНИКОВ

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.

Винокуров Е.Г., Бурухина Т.Ф., Колесников В.А., Фаина С.В. Концентрационный критерий классификации ресурсосберегающих составов растворов для электроосаждения металлических покрытий // *Теоретические основы химической технологии*. 2012. Т. 46, № 5. С. 569-575

Pavlov S.Yu., Kulov N.N. and Kerimov R.M. Improvement of chemical engineering processes using systems analysis // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2014. V. 48, N. 2. p. 117-123.

Кузнецов, А. Ю. Консорциум – механизм организации подписки на электронные ресурсы // *Российский фонд фундаментальных исследований: десять лет служения российской науке*. М.: Науч. мир, 2003. С.340-342.

### МОНОГРАФИИ:

Тарасова В. И. Политическая история Латинской Америки : учеб. для вузов. – 2е изд. – М. : Проспект, 2006. – С. 305–412.

Философия культуры и философия науки: проблемы и гипотезы : межвуз. сб. науч. тр. / Саратов. гос. ун-т; [под ред. С. Ф. Мартыновича]. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та. - 1999. - 199 с.

Райзберг Б. А., Лозовский Л. Ш., Стародубцева Е. Б. Современный экономический словарь. 5е изд., перераб. и доп. М.: ИНФРАМ, 2006. - 494 с.

### ПАТЕНТЫ:

Патент №2592601, МПК С23С 18/50. Способ химического нанесения покрытий из сплава никель-медь-фосфор / Скопинцев В.Д., Винокуров Е.Г., Жигунов Ф.Н., Невмятулина Х.А. №2015128839/02, заявл.16.07.2015, опубл. 27.07.2016. Бюл. №21.

#### МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИЙ

Скопинцев В.Д., Фирсова Т.Д. Базальтовые волокна и ткани с металлическими покрытиями // Покрытия и обработка поверхности: Тез. докл. 12-й международной научно-практической конференции. – М., 2015. – С. 97-98.

#### ИНТЕРНЕТ-ДОКУМЕНТЫ:

Официальные периодические издания : электронный путеводитель / Рос. нац. б-ка, Центр правовой информации. [СПб.], 2005–2007. URL: <http://www.nlr.ru/lawcenter/izd/index.html> (дата обращения: 18.01.2007).

Логинава Л. Г. Сущность результата дополнительного образования детей // Образование: исследовано в мире: междунар. науч. пед. интернет-журн. 21.10.03. URL: <http://www.oim.ru/reader.asp?nomer=366> (дата обращения: 17.04.07).

Рынок тренингов Новосибирска: своя игра [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://nsk.adme.ru/news/2006/07/03/2121.html> (дата обращения: 17.10.08).

#### 3. Требования к файлам, предоставляемым в электронном виде:

Рисунки к статьям, а также рекламные материалы должны быть выполнены с использованием следующих программ:

**Corel Draw версия до 12 включительно** (В Corel Draw все шрифты должны быть переведены в кривые или предоставляются файлы шрифтов)

**Adobe Photoshop 6.0** (изображение должно быть «плоским» - без слоев и дополнительных каналов, но если требуется вносить изменения, то все слои необходимо оставить)

**Adobe InDesign CS3** (должны присутствовать файлы всех шрифтов, а также все связанные файлы)

Допускается представление рисунков, выполненных с использованием **Exel, Origen**.

Цифры и надписи на оси абсцисс и ординат должны быть выполнены в одном кегле и гарнитуре.

(Рекомендуемый кегль - 18, гарнитура - JournalSansC).

**На рисунках не должно быть посторонних линий кроме осей и кривых.**

Рисунки должны быть выполнены в чёрно-белом варианте.

Поддерживаемые носители: CD, e-mail.

#### 4. Оформление формул в тексте.

Во избежание недоразумений и ошибок редакция рекомендует авторам не использовать в формулах русских букв. Все формулы должны быть набраны в редакторе формул

**Статьи, оформленные с нарушением вышеприведенных Правил, не будут приняты для публикации в журнале.**

## Submission of papers Zur Achtung den Autoren

Two copies should be submitted, in doublespaced typing on pages of uniform size with wide margins. Some flexibility of presentation will be allowed but authors are urged to arrange the subject matter clearly under such headings as: Introduction, Experimental details, Results, Discussion, etc. An abstract at ~300 words should accompany papers.

References should be numbered consecutively (in square brackets) throughout the text and collected together in a reference list at the end of the paper. Journal titles should be abbreviated according to the Chemical Abstracts Service Source Index, 1970 edition, and supplements. The abbreviated title should be followed by volume number, year (in parentheses) and page number.

Two sets of figures should be submitted. One set of line drawings should be in a form suitable for reproduction, drawn in black ink on drawing paper (letter height, 35 mm). Photographs should be submitted as clear blackandwhite prints on glossy paper. Each illustration must be clearly numbered. Legends to the illustrations must be submitted in a separate list. All tables and illustrations should be numbered consecutively and separately throughout the paper.

**Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности»  
К сведению подписчиков!**

Подписка на журнал производится через местные почтовые отделения.

Журнал включен в Объединенный каталог «Пресса России» 2020/1; каталог стран СНГ 2020/1; Каталог Украины 2020/1; адресный каталог «Библиотечный каталог» 2020/1.

Агентство АРЗИ. Индекс 87867.

**В редакции также можно приобрести:**

Журнал "Гальванотехника и обработка поверхности" и книги	Цена, руб
2019 год (4 номера)	900
2018 год (4 номера)	900
2017 год (4 номера)	900
2016 год (4 номера)	900
2015 год (4 номера)	800
2014 год (4 номера)	800
<b>Фосфатирование.</b> (Изд. 2-е, дополн. и перераб.) Григорян Н.С., и др.	300
<b>Цинкование. Техника и технология.</b> Окулов В.В. (Электронная версия)	100
<b>Электролитическое хромирование.</b> Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н.	300
<b>Организация гальванического производства.</b> Оборудование, расчет производства, нормирование. Виноградов С.С. Электронная версия.	100
<b>Экологически безопасное гальваническое производство.</b> (Изд. 2-е, дополн. и перераб.) Виноградов С.С. Электронная версия.	100
<b>Промывные операции в гальваническом производстве.</b> Виноградов С.С. Электронная версия.	100
<b>Никелирование.</b> Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н.	300
<b>Оксидирование алюминия и его сплавов.</b> Скопинцев В.Д.	300

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. Главный редактор **Кругликов С.С.**

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

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

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

Банк плательщика

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

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

## Адреса организаций и фирм, поместивших рекламу

### ООО "АРБАТ" (стр. 41)

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. 34)

600033 г.Владимир, ул. Элеваторная 6; E-mail: vladimir@vladbmt.ru, www.vladbmt.ru; (4922) 522343, 522348, факс (4922)522314

### Гальванические технологии (стр. 33)

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. 56)

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

### НАВИКОМ (стр. 40)

150007, г. Ярославль, ул. Университетская д.21;тел (4852)741-121, 741-567;E-mail: commerce@navicom.yar.ru;www.navicom.yar.ru

### РТС Инжиниринг (стр. 50)

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. 37)

108841, г. Троицк, ул. Полковника Курочкина, д. 19, пом. 12; 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. 57)

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. 39)

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. 38)

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

### НПП "ЭКОМЕТ" (стр. 36)

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. с3)

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. 35)

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

### ТД "Элма" (стр. 49)

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

Информация для авторов журнала "Гальванотехника и обработка поверхности" размещена на сайте [www.galvanotekhnika.info](http://www.galvanotekhnika.info)

Заказ № 2771. Тираж 500 экз.

Отпечатано в типографии ООО «АльфаСтайлС»  
107023, г. Москва, ул. Электrozаводская, дом 21, этаж 3,  
помещение СХІХ, комната 157,160

## ПРОГРАММА «КОРИАН»

### ПРЕДНАЗНАЧЕНА 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%).
- Программа работает на принципе циклической вольтамперометрии. 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.

Программа «Кориан» адаптирована к потенциостату типа **IPC-Compact**. Программа и прибор управляются персональным компьютером. Результаты анализа выдаются в цифровом виде и графически.

**В КОМПЛЕКТ АНАЛИЗАТОРА ВХОДЯТ:** прибор **IPC-Compact** - электронный блок, работающий с компьютером; -вращающийся электрод; -набор индикаторных электродов.

Программа КОРИАН, обладает высокой информативностью и позволяет:

- *осуществлять входной контроль поступающих на производство различных партий добавок;*
- *оценивать их стабильность и расход в процессе электролиза;*
- *оценить эффективность действия добавки в процентном выражении;*
- *определять количество и периодичность дозировки добавок;*
- *производить оценку степени очистки от органических загрязнений;*
- *определение стабильности и эффективности действия органической добавки.*

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 электролитах цинкования*

125047, Москва, Миусская пл.,д.9, РХТУ им.Д.И.Менделеева, кафедра ТЭП, тел.: 8(499)978-59-90, факс:8(495)609-29-64; E-mail:gtech@muctr.ru; lns42@bk.ru

## ExpoCoating Moscow

18-я Международная выставка  
материалов и оборудования  
для обработки поверхности,  
нанесения покрытий  
и гальванических производств

27-29  
октября  
2020

Москва,  
Крокус Экспо



Организатор — компания MVK  
Офис в Санкт-Петербурге

**MVK** Международная  
Выставочная  
Компания

+7 (812) 380 6000  
expocoating@mvk.ru

Запросите  
условия участия:

**expocoating-moscow.ru**

12+