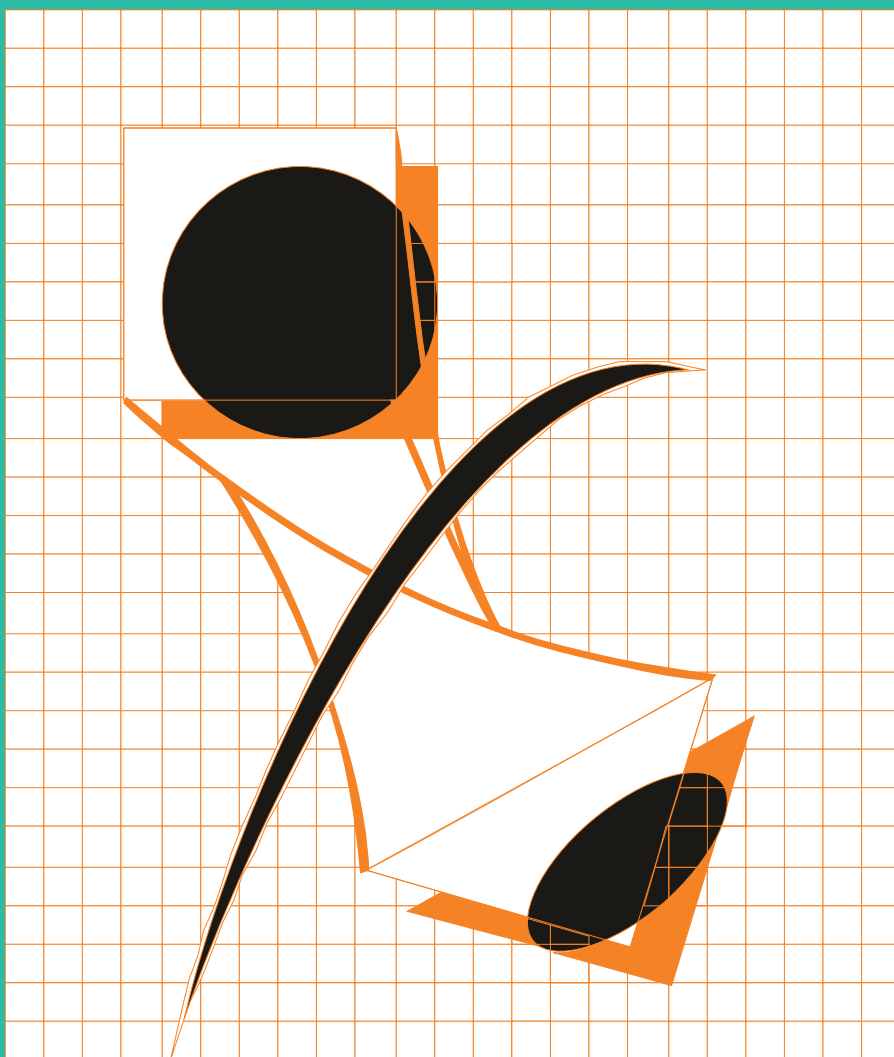


ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT



Наука

Экология

Технология

Оборудование

Печатные платы

Образование

Science

Environments

Processes

Equipment

PC boards

Training



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.

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/>.

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, vin-62@mail.ru

д.х.н. Байрачный Б.И., Харьков, Украина;
д.т.н. Ваграмян Т. А., 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,
vin-62@mail.ru

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;
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

Журнал www.galvanotehnika.info

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА и ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Издаётся с 1992 г.

№ 2

2020 год

том 28

Содержание

<i>Электроосаждение металлов и сплавов</i>	О роли факторов макро- и микрораспределения покрытий компонентов электронных устройств С.С. Кругликов	4	
	Влияние структуры электрохимически осажденных покрытий никель-фосфор на их физико-механические и коррозионно-защитные свойства С.С. Перевозников, Л.С. Цыбульская	10	
	Электрохимическое получение электрохромных полимерных пленок на основе гидроксифенилпорфиринов Ю.А. Филимонова, С.А. Чуловская, С.М. Кузьмин, В.И. Парфенюк	21	
	Технологические и экологические аспекты микродугового оксидирования П.И. Бутягин, С.С. Арбузова, А.В. Большанин, А.И. Кондратенко	29	
	Получение никелевых осадков с высокоразвитой поверхностью в условиях импульсного электролиза Н.И. Останин, Т.Н. Останина, Н.А. Мерзляков, В.С. Никитин, В.М. Рудой, Т.А. Кулошвили	39	
	Влияние акридинового красителя на структуру и магнетосопротивление электрохимически осажденных поликристаллических висмутовых пленок В.С. Шендюков, С.С. Перевозников, Д.И. Тишкевич, А.С. Федотов, Л.С. Цыбульская	56	
	О влиянии параметров электрического режима и условий массопереноса на толщину и химический состав чередующихся слоев многослойных нанопроволок С.С. Кругликов, Т.Г. Царькова, Е.С. Кругликова, О.И. Воробьева, Н.В. Нефедова	65	
	<i>Информация</i>	Курсы повышения квалификации	78-79
		Выставки, конференции, семинары	77
		Информация для авторов	80-82

**ELECTROPLATING & SURFACE
TREATMENT***Published since 1992***№ 2****2020****т. 28****Contents**

<i>Electroplating of metals and alloys</i>	On the role of macro- and microdistribution factors in the plating of electronic components <i>Sergey S. Kruglikov</i>	4
	Effect of structure of electrodeposited nickel–phosphorous coatings on their physico-mechanical and corrosion-protective properties <i>S.S. Perevoznikov, L.S. Tsybulskaya</i>	10
	Electrochemical formation of electrochromic polymer films based on hydrooxyphenyl porphyrin <i>Y.A. Filimonova, S.A. Chulovskaya, S.M. Kuzmin, V.I. Parfenyuk</i>	21
	Technological and ecological aspects of microarc oxidation <i>P.I. Butyagin, S.S. Arbuzova, A.V. Bolshinin, A.I. Kondratenko</i>	29
	Formation nickel deposits with large thru surface area by pulsing electrodeposition <i>N.I. Ostanin, T.N. Ostanina, N.A. Merzlyakov, V.S. Nikitin, V.M. Rudoy, T.A. Kuloshvili</i>	39
	Effect of acridine dye on the structure and magnetoresistance of electrochemically deposited polycrystalline bismuth films <i>V.S. Shendyukov, S.S. Perevoznikov, D.I. Tishkevich, A.S. Fedotov, I.S. Tsybulskaya</i>	56
	On the effects of electric parameters and mass transport processes on the thickness and chemical composition of series of layers in multilayer nanowires <i>S.S. Kruglikov, T.G. Tsarkova, E.S. Kruglikova, O.I. Vorobyova, N.V. Nefedova</i>	65
<i>Information</i>	On the training courses for plating engineers	78-79
	Congresses, Conferences, Meetings	77

Russian Society of Platers
www.galvanicrus.ru

УДК 621.357.7

On the role of macro- and microdistribution factors in the plating of electronic components

© **Sergey S. Kruglikov**

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047 Moscow,
Miusskaya sq., 9. e-mail: skruglikov@mail.ru

Keywords: current macro- and microdistribution, leveling power, electronic devices

Current and metal distribution on different areas of the cathode surface may be controlled predominantly either by macrodistribution or by microdistribution depending on the size and shape of surface irregularities which may exist on the cathodic areas of the components of modern electronic devices. This problem has been discussed in the present paper and possible ways to control metal distribution have proposed.

О роли факторов макро- и микрораспределения покрытий компонентов электронных устройств

© **С.С. Кругликов**

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047,
Москва, Миусская пл., 9. e-mail: skruglikov@mail.ru

Ключевые слова: макро и микрораспределение тока, выравнивающая способность, электронные устройства

Распределение тока и металла на различных участках поверхности катода может контролироваться преимущественно факторами макро- и микрораспределения в зависимости от размеров и формы поверхности участков, встречающихся при нанесении покрытий на компоненты электронных устройств. В статье рассмотрены различные пути управления процессом распределения металла на поверхности катода.

Introduction

Various plating processes are used in the electronic industry. Numerous components of electronic devices have different combinations of conductive (i. e. cathodic) and nonconductive (dielectric) areas on their surface. Apart from that the size, shape and orientation of the cathodic areas with respect to surrounding nonconductive areas may be different for each individual discrete cathode.

In the course of the electrodeposition process all cathodic areas form usually a system of discrete cathodes connected in parallel. Therefore local current densities and corresponding metal deposition rates may be influenced by macro- and microdistribution factors. An evaluation of the role of these factors is an object of the present paper.

Geometric characteristics

Major types of individual cathode areas include flat conductive areas of different size and shape, located on a nonconductive plate, blind holes and trenches with conductive inner walls and bottoms or only conductive bottoms, cylindrical through-holes with conductive walls.

General classification of the surfaces of individual cathodes based on the profiles of their surfaces was proposed by Kardos and Foulke [1]: the profiles, on which the distribution of current density is controlled by the electric resistance of the solution and the electrode polarization are considered as macroprofiles. The electrode potential may be different at different points of a macroprofile.

The profiles are considered as microprofiles, if the solution resistance and the electrode polarization do not determine the distribution of current density on a cathode or on a selected area on its surface. The electrode potential is of the same value at different points of a microprofile. Usually the macrodistribution is observed on an object to be plated as a whole or within a selected cathode area with the dimensions more than one millimeter.

Microdistribution takes place usually on the profiles with geometric parameters comparable with the effective thickness of the diffusion layer. The latter ranges from 0.1 to 0.5 mm under the conditions of natural convection and can be reduced by about ten times, if the plating solution is agitated.

Nonuniform microdistribution of current density is usually related with the differences in the diffusion rate to (or from) different points on the cathode surface caused by the differences in the effective thickness of the diffusion layer.

For submicroprofiles the thickness of the diffusion layer is much larger than the dimensions of the elements of the profile. Therefore there is no dif-

ference in the rate of diffusion to (from) different points of the submicroprofile. Electrocrystallization process controls usually the evolution of submicroprofiles in the course of the electrolysis. Macro- and microdistribution factors play no significant role in the distribution of current density on submicroprofiles – they predict absolutely uniform distribution of current density on submicroprofiles. The effective thickness of the diffusion layer δ is practically same over the profiles of submicroscale.

Thus the profiles of a cathode surface may be divided into following three groups:

1. Macroprofiles.
2. Microprofiles.
3. Submicroprofiles.

This classification is illustrated in Fig.1, where the differences in the effective thickness of the diffusion layer become negligible for both macro- and submicroprofiles.

Apart from the scale factor the shape of a cathode profile should also be taken into account. Local radius of curvature at a selected area on the cathode surface is an important surface characteristic for macro- and microprofiles (Fig. 2).

If the microdistribution is not uniform in a particular case, the radiuses of curvature of microprotrusions and microrecesses become very important characteristic since the diffusion of rate-determining species will be greater to (or from) the micro-

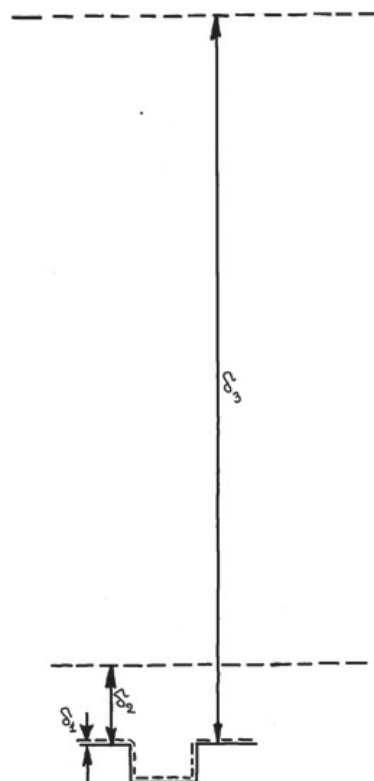


Fig. 1. Effective thickness of the diffusion layer on macro- (1), micro- (2) and submicroprofiles (3)

peaks and smaller into (or from) the microrecesses (Fig. 2). So, if the diffusion rate of metal ions is a rate-determining stage in the electrodeposition process, higher rate of the diffusion to microprotrusions will be responsible for higher local current densities on them. A typical example is the electrodeposition of a metal at current density approaching its limiting value. If there are protrusions and recesses on the cathode surface with the radii comparable with the thickness of the diffusion layer, the distribution of the diffusion rate of metal ions may be similar to the macrodistribution of current density on a geometrically similar macroprofile (Fig. 2).

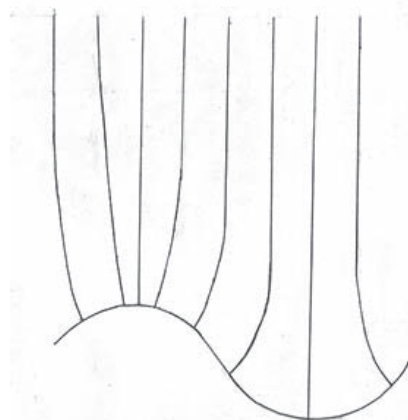


Fig. 2. Distribution of current density on a macroprofile and similar distribution of diffusion rate on a geometrically similar microprofile

Electrochemical characteristics

Macrodistribution factors. Wagner's number is a major characteristic determining the macrodistribution of current density. For a so-called infinitely distant counterelectrode the type of the macrodistribution depends on the numerical value of Wagner's number:

$$W = \left| \frac{dE}{di} \right|_{\alpha} / L$$

here W is Wagner's number – a dimensionless parameter; i is the current density; E is the electrode potential; α is the specific conductance; L is the characteristic length, representing both the shape and the size of the electrode as a whole or of a selected area on its surface.

The product $\left| \frac{dE}{di} \right|_{\alpha} = T$ is called “throwing power index”, since it represents the contribution of electrochemical parameters to the current distribution.

Wagner's number is known as a criterion of electrochemical similarity, since the macrodistribution is same in geometrically similar systems, if W is

of the same numerical value or is much higher than unity. If we take, for example, two geometrically similar bolts, the ratio of maximum and minimum local current densities on their surfaces will be same for both bolts, provided W is of the same value. This means that for the larger bolt the plating solution should have proportionally larger value of throwing power index:

$$L_1/L_2 = \left(\left| \frac{dE}{di} \right|_{\alpha} \right)_1 / \left(\left| \frac{dE}{di} \right|_{\alpha} \right)_2 \quad (2)$$

Three types of macrodistribution are considered on the basis of Wagner's number:

- (a) $W \gg 1$,
- (b) $W \sim 1$,
- (c) $W \ll 1$.

Type (a) corresponds to the uniform macrodistribution. Type (c) represents an opposite case in which none of electrochemical parameters produces any effect on the electric field in the vicinity of the electrode, and the distribution of current density on the electrode is controlled exclusively by the shape but not absolute dimensions. In the case (c) so called primary current distribution is realized which is similar in all geometrically similar systems irrespectively of their absolute dimensions.

As the $\left| \frac{dE}{di} \right|_{\alpha}$ product for the solutions used in the electroplating varies from approximately 0.2 mm to 2 cm, all relatively smooth microprofiles (e. g. mechanically polished surfaces) should demonstrate equal current densities on protrusions and in recesses. On the other hand, the actual (i.e. secondary) current distribution will coincide with the primary one on all objects with the size more than several decimeters. In practical industrial electroplating processes case (b) usually takes place. Only exception is chromium plating, where irrespectively of the size of work pieces secondary distribution coincides with the primary one.

Thus, a numerical value of throwing power index becomes very important characteristic of plating baths, and most favored of them belong to cyanide-based type which combines high conductivity and high value of dE/di .

Especially for electronic applications suppliers of plating chemicals have put on the market a number of copper plating baths with unusually high values of throwing power index – up to 10-20 cm.

A combination of periodic cathodic deposition of metal and partial anodic dissolution of metal layer may sometimes improve the macrodistribution of metal coating under certain conditions [3]. They are:

$$W_c > W_A \quad (3)$$

Here W_c and W_A represent cathodic and anodic processes.

As the geometric characteristics belong to the same surface, and the same solution is used, dE/di is the only parameter responsible for any difference

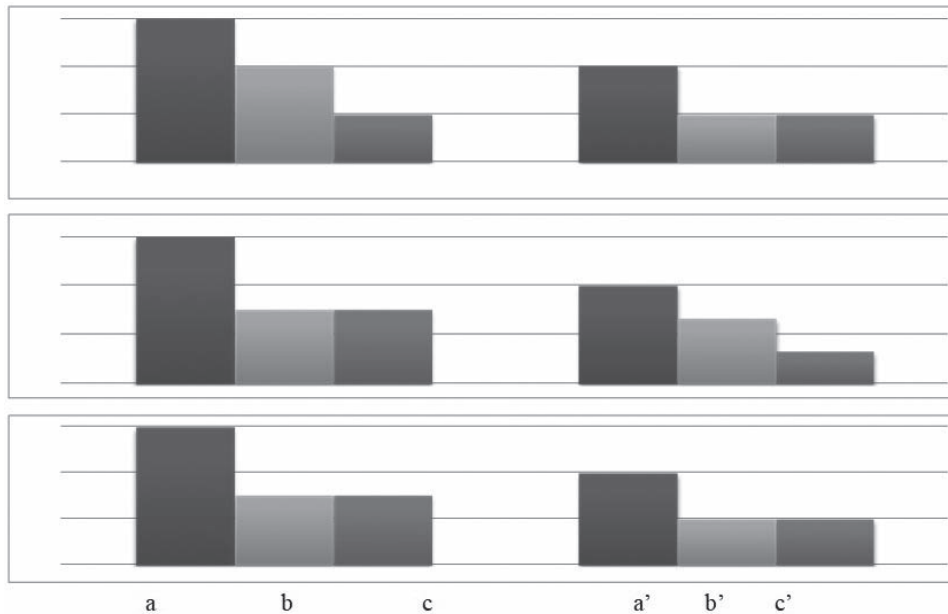


Fig. 3. Effect of PR on the final thickness of metal deposit obtained on the cathode areas with higher and lower current densities:
a, a' – metal deposited during the cathodic pulse
b, b' – metal stripped during the anodic pulse
c, c' – final amount of metal after the cathodic and cathodic pulses

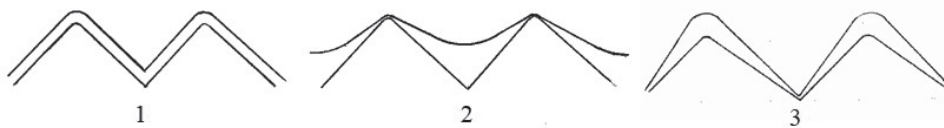


Fig. 4. Three types of microdistribution: uniform one (1); positive leveling (2); negative leveling (3)

between W_C and W_A . It means that it is possible to compensate the consequences of nonuniform macrodistribution by using periodic reverse of current provided the nonuniform distribution in the cathodic periods is compensated by still more nonuniform dissolution of some part of metal in the anodic periods (see Fig. 3).

Unfortunately there are some claims that PR current improve metal distribution in all cases. Actually, there is no positive effect, if $W_C = W_A$ ($|dE/di|_C = |dE/di|_A$) and there is a negative effect, if $W_C < W_A$ ($|dE/di|_C < |dE/di|_A$).

Higher current density lower current density

Microdistribution factors. If in a particular case the macrodistribution factors play no role ($W \gg 1$), a nonuniform distribution is usually related with the effects of mass transport, i. e. higher and lower rates of diffusion to (or from) different points of a given microprofile. In a contrast to macrodistribution, where current density on the protrusions is always higher than on the recesses, the deviations of microdistribution from a uniform one can be of two opposite types: positive leveling and negative leveling (antileveling) (Fig.4).

In order to express these deviations on a quantitative scale so called leveling power was proposed [2]:

$$P = (\partial \ln i / \partial \ln \delta)_E \quad (3)$$

here P is the leveling power; i is partial current density for metal ions discharge (if current efficiency is constant, i coincides with the cathodic current density); δ is the effective thickness of the diffusion layer, and E is the electrode potential.

Three types of microdistribution are known:

- (1) $P = 0$ - uniform microdistribution,
- (2) $P > 0$ - positive leveling,
- (3) $P < 0$ - negative leveling (antileveling).

In addition to leveling power so called microthrowing power, MTP, is sometimes used:

$$MTP = 1 - |P| \quad (4)$$

Microthrowing power characterizes a relative deviation of actual microdistribution from a uniform one. Therefore, a uniform microdistribution corresponds to $MTP = 1$. Any deviations from that are considered as “poor” microthrow. However from the point of view of practice P is more informative characteristic rather than MTP.

Under certain conditions the concentration field for the diffusing species in the vicinity of the electrode (i.e. in the diffusion layer) is equivalent to the electric field in a primary current distribution. For such a case an actual current distribution on a given microprofile can be calculated in the following way:

$$\frac{i_1 - i_2}{i_{av}} = -P \frac{i_1^* - i_2^*}{i_{av}^*} \quad (5)$$

here i_{av} and i_{av}^* are average values of partial (i) and primary (i^*) current densities, and 1 and 2 designate local values of partial and primary current densities.

Leveling power seems to be very important characteristic of a plating process in all cases, when the average thickness of the deposited layer is comparable with the absolute dimensions of discrete cathode areas, especially if they have three-dimensional shape.

Negative leveling is observed in all plating solutions, when the partial cathodic current density is approaching its limiting value. At lower current densities it can happen in the absence of free ligand in solutions based on complexes of metals. Certain additives to plating solutions may also cause antileveling – if they reduce the cathode polarization.

In practical electroplating a wide range of organic additives which can give any desirable P value (between 0 and +1) are commercially available for the majority of conventional plating baths. Their mechanism of action can be in general described as a diffusion-controlled inhibition of metal ions discharge [2].

In the case of submicroprofiles both positive and negative leveling effects are disappearing, current distribution is approaching a uniform one, and the electrocrystallization effect plays most important role.

Evolution of the microprofile

Flat cathodic areas on a flat dielectric surface. If the size of a single cathodic area in any direction (e. g. the length of a conductor) corresponds to a macroscale, then the current distribution in this direction is controlled by macrodistribution factors. At the same time the width of such elements is in the microscale. Therefore the type of the microdistribu-

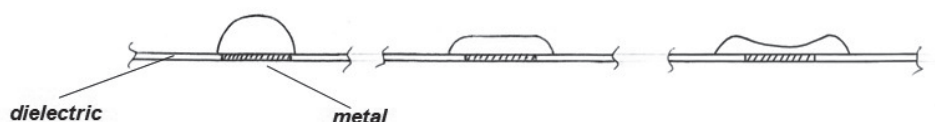


Fig. 5. Evolution of the cathode surface microprofile. $W \gg 1$, $d = 20 \mu\text{m}$:
(a) $P > 0$; (b) $P = 0$; (c) $P < 0$

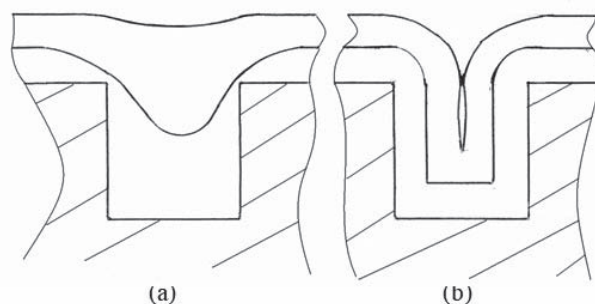


Fig. 6. Electrodeposition of a metal in a blind hole;
 $H=100\mu\text{m}$, $d=100\mu\text{m}$, $T \approx 1\text{cm}$, $W = 100$.
(a) $P \approx +1$; (b) $P = 0$

tion and the evolution of the cathode profile will be similar to those on discs or squares (Fig. 5).

Blind holes with conductive side walls and bottoms. Cylindrical blind holes or trenches rectangular in the cross-section may have conductive walls and bottoms. If the depth of them ranges from one to several hundred microns the leveling power plays a decisive role in the formation of metal deposit (Fig. 6).

So under the conditions of uniform microdistribution ($P = 0$) blind holes with conductive walls and bottoms the holes should not have vertical side walls in order to prevent the formation of voids. This condition becomes especially important, if the electrode profile is in the submicroscale, where current distribution is practically uniform in all solutions.

Blind holes and trenches with conductive bottoms. If a metal is deposited only on the conductive bottoms, all free space is filled with deposited metal. Leveling power will effect the evolution of the deposit surface when its thickness approaches the depth of the holes/trenches. The character of further growth will follow that one in Fig. 4.

Through-holes plating – a combination of macro- and microdistribution factors

Through-holes with high aspect-ratio may be controlled by only microdistribution factors (if $W \gg 1$) or by a combination of macro- and microdistribution ($W \sim 1$). For the through-holes L is determined by the following product:

$$L = (H/d) H \quad (6)$$

here H is the depth of the hole, and d is its diameter. H/d is the aspect ratio.

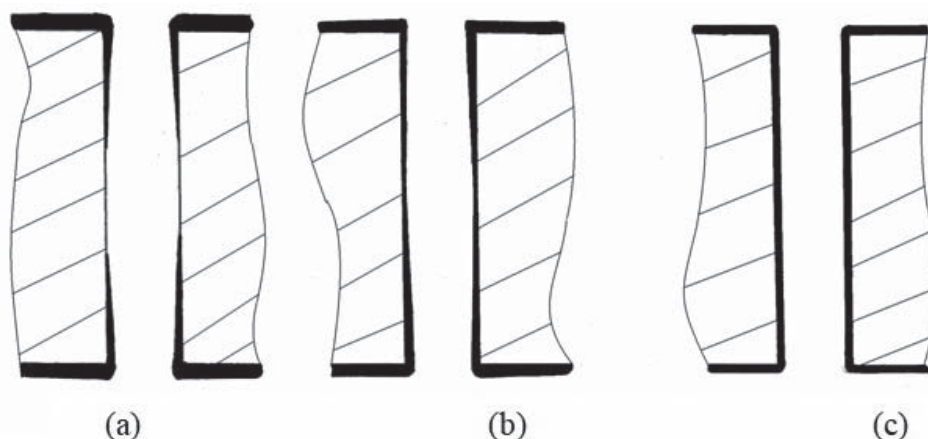


Fig. 7. Three types of copper deposit distribution in through-holes.

Holes depth $H = 0.18$ cm and diameter $d = 0.04$ cm. L is about 0.8 cm, aspect ratio $A = 4.5$.

(a) $T = 0.1$ cm; $W = 0.12$; (b) $T = 1$ cm; $W = 1.2$; (c) $T = 10$ cm; $W = 12$

It follows from eq. (6) that the current distribution in the through-holes with high aspect-ratio may be controlled by the macrodistribution factors, if L is of the order of millimeters-centimeters (Fig. 6). However for the same aspect-ratio but smaller geometric scale ($L < 10 \mu\text{m}$) macrodistribution factors have no influence and the diffusion rate into the holes may become a decisive factor (Fig 7).

References

1. Kardos O., Foulke D.G. Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. Ed. By W. Tobias, vol. 2, Interscience, 1962, p.145.
2. Kruglikov S.S., Smirnova T.A. // Proc. Interfinish 1972, Basel, Vorster-Verlag, 1973. P.105.

Сведения об авторах

Кругликов Сергей Сергеевич - д.х.н., профессор, e-mail: skruglikov@mail.ru

Conclusions

1. Different types of current distribution are realized simultaneously on different areas of the surface of various components of electronic devices
2. Combinations of processes with and without leveling additives allow to obtain desirable evolution of the cathode surface.
3. The use of PR current may help to solve some problems related with insufficient macro-throwing power.

3. Wang Z.X., Wang S., Yang Z., Wang Z.L. Influence of additives and pulse parameters on uniformity of through-hole copper plating // Transactions of the Institute of Metal Finishing. 2010. V. 88, № 5. P. 272-276. DOI: 10.1179/002029610X12791981507884

Information about authors

Sergey S. Kruglikov - Prof., Dr.Sc, e-mail: skruglikov@mail.ru

Для цитирования

С.С. Кругликов. О роли факторов макро- и микрораспределения покрытий компонентов электронных устройств // Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. Т. 28, № 2. С. 4-9.

For citation

Sergey S. Kruglikov. On the role of macro- and microdistribution factors in the plating of electronic components // Galvanotekhnika I obrabotka poverkhnosti. 2020. V. 28, № 2. P. 4-9.

УДК 621.357.7

Влияние структуры электрохимически осажденных покрытий никель-фосфор на их физико-механические и коррозионно-защитные свойства

© **С.С. Перевозников, Л.С. Цыбульская**

Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», 220006, Беларусь, Минск, ул. Ленинградская, 14
Тел. +375(17)209-51-96, e-mail: tsybul@bsu.by

Ключевые слова: электроосаждение, покрытие никель-фосфор, структура, морфология, микротвердость, износостойкость, коррозионно-защитная способность.

Определено влияние концентрации фосфористой кислоты в электролите никелирования, катодной плотности тока на состав, структуру, морфологию покрытий Ni-P, а также на проявляемые ими физико-механические и коррозионно-защитные свойства. Показано, что варьированием концентрации НЗРОЗ и плотности тока содержание фосфора в сплаве может изменяться от 1,5 до 21,5 ат. % (рис. 1) и могут быть получены покрытия Ni-P кристаллические, аморфно-кристаллические и рентгеноаморфные (рис. 2 и 3). Установлена взаимосвязь между структурой покрытий Ni-P и проявляемыми ими физико-механическими (рис. 4) и коррозионно-защитными свойствами (рис. 5, 8). Показано, что стабильно низкий весовой износ (5-10 мкг/м), при высоком уровне микротвердости (5400-5500 МПА), коррозионной стойкости и защитной способности в нейтральной хлоридсодержащей среде обладают покрытия Ni-P с рентгеноаморфной структурой (рис. 9).

Effect of structure of electrodeposited nickel-phosphorous coatings on their physico-mechanical and corrosion-protective properties

© **S.S. Perevoznikov, L.S. Tsybulskaya**

Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University,
220006, Republic of Belarus, Minsk, Leningradskaya Str., 14

Keywords: electroplating, nickel-phosphorus coatings, structure, morphology, microhardness, wear resistance, corrosion protective ability.

The effect of phosphorous acid content in electrolyte on composition, structure, physical-mechanical properties and corrosion protective ability of nickel-phosphorous coatings were studied. It was shown that content of phosphorous in Ni-P alloy can be changed from 1.5 to 21.5 at. % by varying of phosphorous acid content and used cathodic current density (Fig. 1). Crystalline, amorphous-crystalline and X-ray amorphous coatings can be obtained (Fig. 2, 3). The relationship between structure of Ni-P coatings and their physico-mechanical properties and corrosion protective ability was found. (Fig. 5, 8). It was shown, that X-ray amorphous coatings have high wear resistant with high microhardness also as high corrosion protective ability (Fig. 9).

Введение

В эпоху быстро развивающейся микроэлектроники, приборо- и машиностроения, ядерной энергетики и космической техники требования, предъявляемые к защитным функциональным металлическим покрытиям, становятся особенно высокими. Среди существующих способов получения металлических покрытий электрохимический метод осаждения является одним из наиболее распространенных. К достоинствам процесса электрохимического осаждения следует отнести высокую скорость нанесения покрытий и меньшую температуру, стабильность электролитов во времени и их относительно простой состав. В последние десятилетия разработан ряд защитных функциональных покрытий, обладающих набором таких необходимых в эксплуатации свойств, как высокая твердость и износостойкость, коррозионная и защитная способность, низкое переходное электрическое сопротивление, способность к пайке и ультразвуковой сварке. Наиболее успешно применяемыми покрытиями во многих областях техники являются покрытия никель-бор [1-5], никель-кобальт-бор [6-8], кобальт-бор [9-12]. В работах [1-12] показано, что введение в металлическую матрицу никеля, кобальта или сплава никель-кобальт неметаллического компонента бора позволяет изменять структуру и морфологию формируемого покрытия, управлять физико-механическими, электрическими и защитно-коррозионными свойствами покрытия.

В настоящее время большое внимание уделяется разработке энерго- и ресурсосберегающих процессов автокаталитического нанесения покрытия никель-фосфор на различные металлические поверхности: деформируемые сплавы алюминия, различные марки стали, полимерные материалы [13]. При нанесении покрытия на детали сложной конфигурации с большим количеством мелких резьбовых и глухих отверстий этот метод является незаменимым, так как он обеспечивает формирование плотных, равномерных, практически беспористых покрытий [14]. Однако метод химического осаждения покрытий Ni-P не является

технологичным из-за высокой температуры проведения процесса (80-95 °С), необходимости непрерывной коррекции раствора по убывшим компонентам, недостаточной стабильности раствора, невозможности автоматизации процесса. При автокаталитическом формировании покрытий Ni-P не удается варьировать содержание фосфора в широком диапазоне. При осаждении покрытий из кислых гипофосфитных растворов оно составляет 11-18 ат. %, из щелочных – уменьшается до 7-13 ат. % [15, 16]. Получить покрытие Ni-P с меньшим или большим содержанием фосфора химическим методом не удается. Всех вышеперечисленных недостатков лишен процесс электрохимического осаждения покрытий никель-фосфор. Он осуществляется при более низкой температуре (50-60 оС) с достаточно высокой скоростью осаждения, позволяет в широком интервале варьировать содержание фосфора в покрытии [17]. Одним из наиболее ценных свойств аморфных покрытий Ni-P является их высокая коррозионная стойкость в щелочных и нейтральных хлоридсодержащих средах [18-21], они могут даже являться альтернативой хромовым покрытиям [22]. Несмотря на все достоинства процесса электрохимического осаждения покрытия никель-фосфор, он пока не нашел широкого практического применения. Влияние содержания фосфора на структуру и свойства формируемых покрытий носит фрагментарный характер [23, 24].

Целью данной работы является изучение влияния содержания фосфора в электрохимически осажденных покрытиях Ni-P на структуру и проявляемые ими физико-механические и коррозионно-защитные свойства.

Методическая часть

Покрытия Ni-P получены методом электрохимического осаждения из электролита состава (г/дм³): NiSO₄·7H₂O – 180, NiCl₂·6H₂O – 10, H₃PO₄ – 10, KH₂PO₄ – 14, H₃PO₃ – 0,5-30, pH 2. В качестве подложки использовали медную фольгу для изучения структуры и физико-механических свойств покрытий и пластины из углеродистой стали Ст3

(3×3 см²) для исследования их коррозионно-защитной способности. Перед нанесением покрытия образцы предварительно механически полировали, химически обезжировали в щелочном растворе с наложением ультразвука и травили в кислотных травителях для меди и стали. Осаждение Ni и Ni-P проводили в термостатируемой электрохимической ячейке (60±2 °C) при вертикальном колебании катода с частотой 30 мин⁻¹, при катодной плотности тока 0,5–4 А/дм² в течение времени необходимо до достижения толщины покрытия 20 мкм. pH электролита в процессе осаждения поддерживали на одном уровне (pH 2) с помощью концентрированной H₂SO₄. Содержание фосфора в Ni-P определяли колориметрически по образованию фосфорнованадиевомолибденового комплекса с помощью фотоколориметра КФК-2, а также рентгенофлуоресцентным методом с помощью спектрофотометра Epsilon 1 (PANalytical). Толщину покрытия определяли гравиметрически.

Исследование фазового состава покрытий проводили на дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном CuK_α-излучении. Дифрактограммы регистрировали в режиме сканирования по точкам (шаг 0,1°, время набора импульсов на точку 10 с). Параметр кристаллической решетки α покрытий Ni и Ni-P определяли по дифракционному пику (222) из соотношения Вульфа-Брэгга. Физическое уширение (β₁₁₁ и β₂₂₂) оценивали как полуширину рефлекса на половине его высоты,

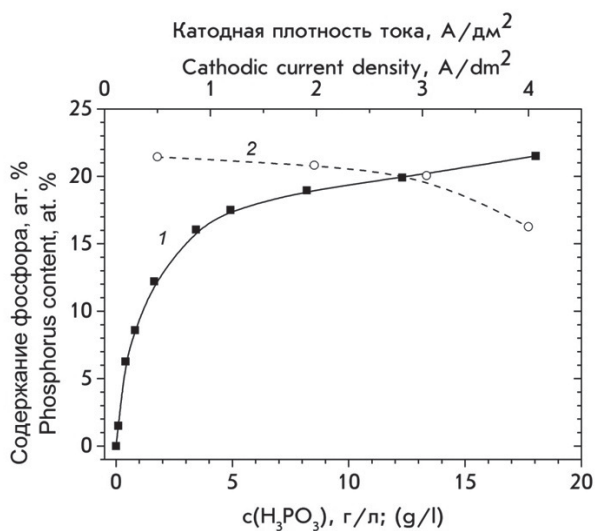


Рис. 1. Зависимость содержания фосфора в покрытии Ni-P от концентрации фосфористой кислоты в электролите (1) ($j_k = 2 \text{ A/dm}^2$) и катодной плотности тока (2) ($c(\text{H}_3\text{PO}_3) = 18 \text{ г/л}$)

Fig. 1. The dependence of phosphorous content in Ni-P coatings on phosphorous acid concentration in electrolyte (1) ($j_c = 2 \text{ A/dm}^2$) and cathodic current density (2) ($c(\text{H}_3\text{PO}_3) = 18 \text{ г/л}$)

выраженную в радианах.

Морфологию поверхности исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Leo-1455 VP.

Микротвердость покрытий измеряли на приборе DuraScan 20 при нагрузке 50 г (0,49 Н). Триботехнические испытания проводили в режиме трения без смазки на трибометре АТВП, работающем по схеме возвратно-поступательного движения цилиндрического образца по контртелу, при номинальном контактом давлении 1 МПа.

Коррозионно-электрохимическое поведение покрытий Ni-P изучали методом вольтамперометрии в 3,5 % растворе NaCl с использованием потенциостата ПИ-50 Pro2 (Elins, Черноголовка). Регистрацию вольтамперограмм осуществляли в стандартной трехэлектродной ячейке в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода – платиновую проволоку. Для проведения импедансометрических исследований к образцам с нанесенным покрытием приклеивали цилиндры из оргстекла диаметром 2 см и высотой 4 см, которые заполняли 3,5 % раствором NaCl. Коррозионные испытания проводили в течение 1000–2000 часов, периодически выполняя измерения импеданса системы. Образцы с покрытием служили в качестве рабочего электрода, платиновый противозлектрод и хлорсеребряный электрод сравнения погружали в 3,5 % раствор NaCl. Спектры импеданса регистрировали с помощью потенциостата Autolab PGSTAT302N. Обработку полученных данных проводили с использованием программного обеспечения Nova.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены зависимости содержания фосфора в покрытии Ni-P от концентрации фосфористой кислоты ($[\text{H}_3\text{PO}_3]$) в электролите и от катодной плотности тока (j_k). С увеличением $[\text{H}_3\text{PO}_3]$ от 0,5 до 12 г/дм³ содержание фосфора в покрытии заметно растет от 1,5 до 20 ат. % и очень незначительно (до 21,5 ат. %) при последующем ее увеличении до 18 г/л (рис. 1, кр. 1). Рост катодной плотности тока от 0,5 до 4 А/дм² приводит к снижению содержания фосфора в покрытии от 21,5 до 16,3 ат. % (рис. 1, кр. 2). Таким образом, регулировать состав покрытий Ni-P можно как изменением концентрации фосфористой кислоты в электролите, так и катодной плотности тока.

Согласно данным рентгенофазового анализа никелевое покрытие, полученное в отсутствие H₃PO₃, кристаллизуется с ГЦК кристаллической решеткой никеля. Для покрытия характерна

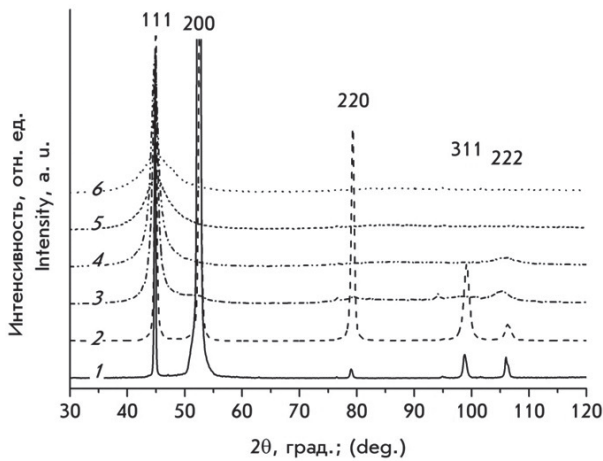


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм покрытий Ni (1) и Ni-P (2-6) с разным содержанием фосфора, ат. %: 2 – 1,5; 3 – 5,5; 4 – 9,0; 5 – 16,5; 6 – 21,5

Fig. 2. Fragments of the diffraction patterns of the Ni coating (1) and Ni-P (2-6) with different phosphorous content, at. %: 2 – 1,5; 3 – 5,5; 4 – 9,0; 5 – 16,5; 6 – 21,5

текстура роста с преимущественным расположением кристаллографических плоскостей {100} параллельно плоскости покрытия и параметром $a=0,3524$ нм (рис. 2, 3). Физическое уширение дифракционных линий незначительно ($\beta_{222}=6,5 \cdot 10^{-3}$ рад) и связано с углом рассеяния α зависимостью $\beta \sim \sec \theta$. Подобная зависимость указывает на влияние размеров кристаллитов электроосажденного никеля на физическое уширение рефлексов. Включение 1,5 ат. % фосфора в покрытие приводит к перераспределению интенсивностей между рефлексами 111, 200 и 220 (рис. 2, кр. 2), увеличению физического уширения дифракционной линии 222 до $\beta_{222} = 28 \cdot 10^{-3}$ рад и к уменьшению параметра ГЦК решетки до $a=0,3520$ нм (рис. 3). При этом $\beta \sim \tan \theta$, что указывает на большое количество дефектов кристаллической решетки осажденного покрытия. Уменьшение параметра a свидетельствует о том, что атомы фосфора, имеющие меньший атомный радиус ($r = 1,15 \text{ \AA}$), замещают атомы никеля с большим атомным радиусом ($r = 1,24 \text{ \AA}$) в его кристаллической решетке. В диапазоне концентраций фосфора 1,5 – 3,7 ат. % параметр кристаллической решетки практически не изменяется, затем наблюдается его рост до $a=0,3534$ нм при 9,0 ат. % фосфора (рис. 3, кр. 1). Увеличение параметра решетки покрытий Ni-P выше параметра решетки никеля указывает на образование твердого раствора фосфора в никеле с расположением атомов фосфора в позициях внедрения и замещения. Величина физического уширения дифракционных линий при этом максимальна и составляет $222 \cdot 150 \cdot 10^{-3}$ рад (рис. 3, кр. 2). Несмотря

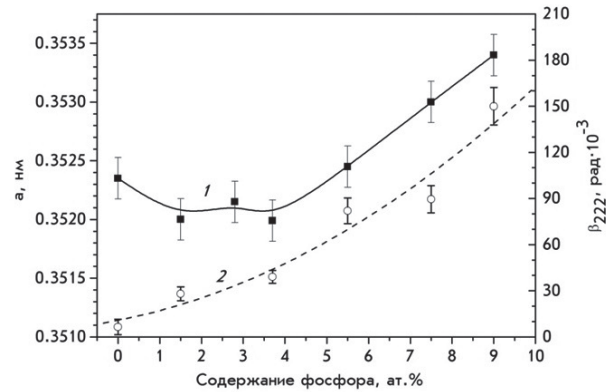


Рис. 3. Зависимость параметра кристаллической решетки (1) и величины физического уширения β_{222} (2) покрытий Ni-P от содержания фосфора

Fig. 3. The dependence of the crystal lattice parameter (1) and the magnitude of physical broadening of β_{222} (2) of Ni-P coatings on phosphorous content

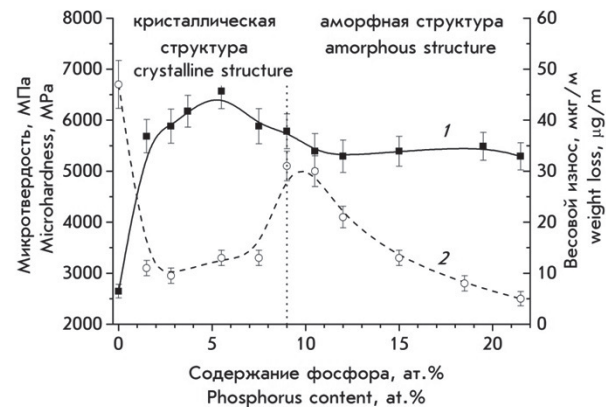


Рис. 4. Зависимости микротвердости (1) и весового износа (2) покрытий Ni-P от содержания в них фосфора
Fig. 4. Dependences of microhardness (1) and weight loss (2) of Ni-P coatings on phosphorus content

ря на то, что покрытие с 9,0 ат. % фосфора все еще сохраняет преимущественно кристаллическую структуру, существенное повышение фоновой интенсивности в области углов рассеяния 80–95 градусов свидетельствуют о формировании смешанной аморфно-кристаллической структуры. При концентрациях фосфора в покрытиях 16,5 и 21,5 ат. % на дифрактограмме регистрируется только один размытый максимум-галло, характерный для дифракции от аморфных материалов (рис. 2).

Микротвердость покрытий Ni-P имеет сложную зависимость от состава. Для никелевого покрытия она равна 2700 МПа. При внедрении 1,5 ат. % фосфора микротвердость резко возрастает до 5800 МПа; далее плавно растет до 6700 МПа при увеличении содержания фосфора до 5,5 ат. % (рис. 4, кр.1). Для покрытий с рентгеноаморфной структурой микротвердость ниже по сравнению

с покрытиями Ni-P кристаллической структуры и составляет 5400–5500 МПа (рис. 4, кр. 1).

Введение фосфора в никелевое покрытие (1,5 ат. %) приводит к резкому уменьшению весового износа, который остается на стабильно низком уровне до концентрации фосфора 7,5 ат. % (рис. 4, кр. 2). Ярко выраженный максимум на кривой зависимости весового износа покрытия от содержания фосфора совпадает с переходом структуры покрытия от кристаллической к аморфной. Увеличение содержания фосфора в аморфных покрытиях приводит к снижению весового износа: минимальное значение (5 мкг/м) наблюдаются при концентрации фосфора 21,5 ат. % (рис. 4, кр. 2). Сопоставляя данные по весовому износу покрытий Ni-P с результатами измерения их микротвердости, можно отметить отсутствие корреляции между этими характеристиками. В частности, наибольшей микротвердостью (6700 МПа) характеризуются кристаллические покрытия с содержанием фосфора 5,5 ат. % при стабильно низком весовом износе (12 мкг/м), в то время как наиболее высокой износостойкостью характеризуются аморфные покрытия Ni-P (5–10 мкг/м) при несколько меньшей их микротвердости (5400–5500 МПа).

Эффективность коррозионно-защитных свойств покрытий заключается в их инертности к агрессивной среде, а также в их способности к предохранению материала-основы от контакта с этой средой. Метод вольтамперометрии позволяет исследовать устойчивость покрытий в коррозионных средах при различных потенциалах анодной поляризации. Метод импедансометрии позволяет изучать систему подложка-покрытие-среда в естественных условиях. Для полного описания коррозионно-защитных свойств покрытий Ni-P были использованы оба метода.

На рисунке 5 представлены катодные и анодные поляризационные кривые покрытий Ni и Ni-P с различным содержанием фосфора. Поляризационные исследования показали, что внедрение фосфора в никелевое покрытие смещает коррозионный потенциал в катодную область от минус 0,190 В для чистого никеля до минус 0,315 В для покрытия Ni-P (5,5 ат. % P), мало влияет на процесс катодного восстановления кислорода и несколько увеличивает перенапряжение катодного выделения водорода. Более значительное влияние оказывает внедрение фосфора на процесс анодного окисления покрытий. Для никелевого покрытия наблюдается область квазипассивного состояния в области потенциалов около 0 В (рис. 5, кр. 1). Для кристаллических и аморфно-кристаллических покрытий Ni-P область квазипассивного состояния сдвигается в катодную область

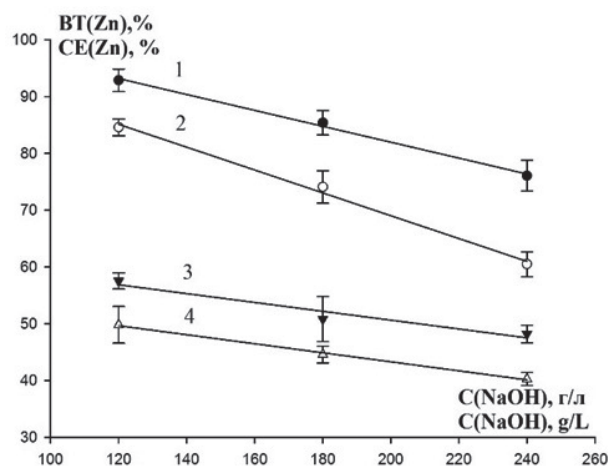


Рис. 5. Поляризационные кривые, снятые в 3,5 % растворе NaCl, для покрытий Ni (1) и Ni-P (2-4) с разным содержанием фосфора, ат. %: 2 – 5,5, 3 – 9,0, 4 – 21,5

Fig. 5. Polarization curves obtained in a 3.5% NaCl solution for Ni (1) and Ni-P (2-4) coatings with different phosphorus contents, at. %: 2 – 5.5, 3 – 9.0, 4 – 21.5

до минус 0,150 В, значения тока возрастают на два порядка до $(1-2) \cdot 10^{-4}$ А/см² (рис. 5, кр. 2 и 3). Для рентгеноаморфного покрытия квазипассивной области не наблюдается, анодные токи значительно снижаются, что свидетельствует о заметном повышении его коррозионной устойчивости (рис. 5, кр. 4).

Импедансные спектры, записанные после выдерживания образцов в 3,5 % растворе NaCl в течение 1 и 672 ч (28 суток), представлены на рисунке 6. Диаграммы Найквиста имеют форму слабо искаженного полукруга, указывая на то, что перенос заряда является лимитирующей стадией коррозионного процесса (рис. 6, а, в, д, ж). Согласно диаграммам Боде, аморфные и аморфно-кристаллические покрытия, имеют одну постоянную времени (рис. 6, е, з). Для их интерпретации была использована эквивалентная схема с сопротивлением раствора, включенным последовательно с параллельно соединенными сопротивлением переноса заряда ($R_{пт}$) и емкостью двойного электрического слоя ($C_{дс}$), рис. 7, а. Покрытия Ni и Ni-P с кристаллической структурой, согласно диаграммам Боде, характеризуются двумя постоянными времени (рис. 6, б, г). Для их интерпретации была использована более сложная эквивалентная схема с двумя дополнительными элементами ($R_{доп}$ и $C_{доп}$) для описания коррозионных процессов в питтингах (рис. 7, б). Рассчитанные из спектров импеданса параметры эквивалентной схемы для разных времен выдерживания образцов в 3,5 % NaCl представлены на рисунке 8, из которого видно, что поведение покрытий Ni и Ni-P с кристаллической структурой существенно отличается от

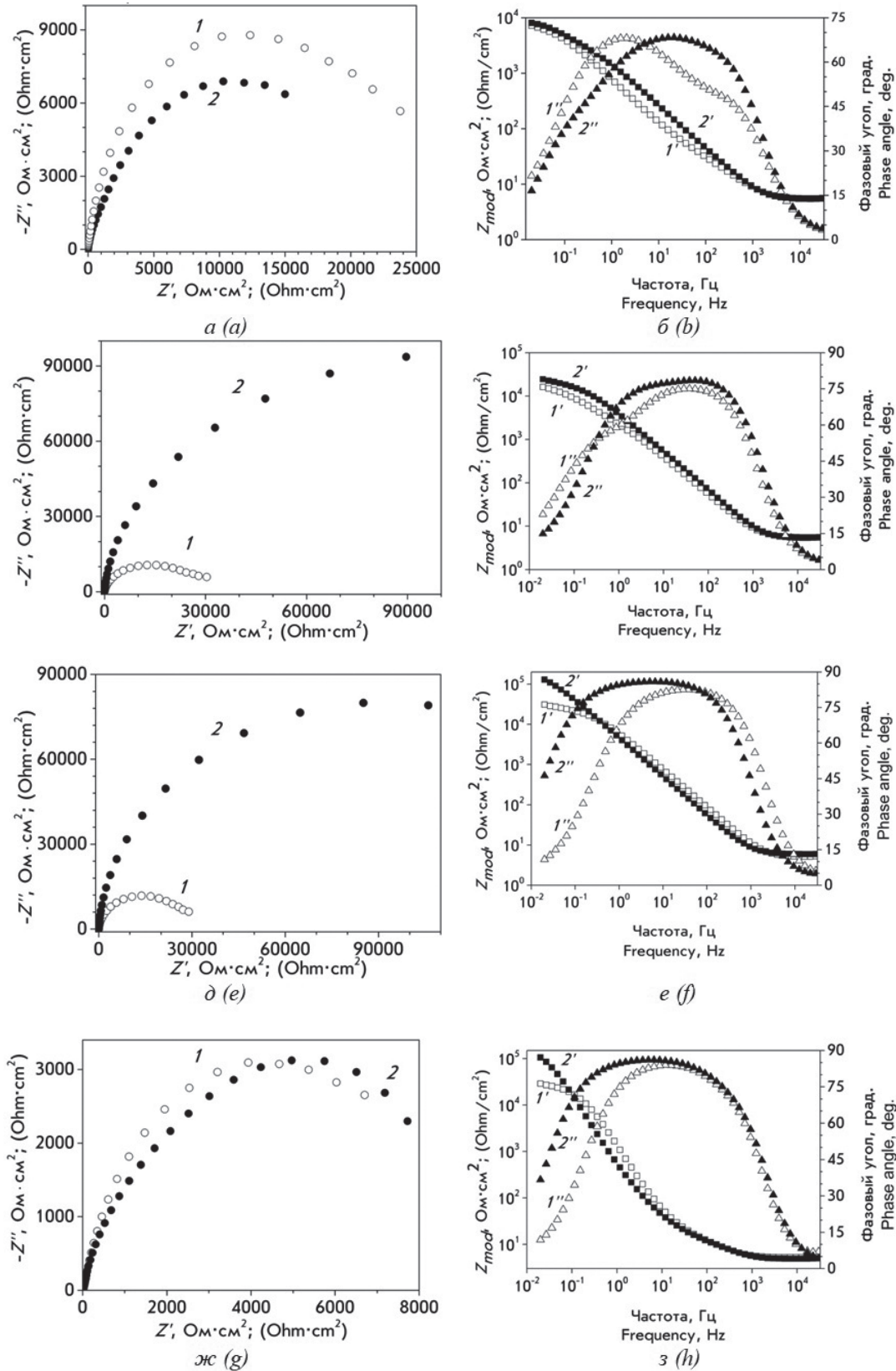


Рис. 6. Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста (а, в, д, ж) и Бодэ (б, г, е, з), после 1 (1, 1', 1'') и 672 ч (2, 2', 2'') тестирования покрытий Ni (а, б) и Ni-P (в – з) с содержанием фосфора, ат. %: 5,5 – в, г; 9,0 – д, е; 21,5 – ж, з

Fig. 6. Impedance spectra presented in the form of Nyquist (a, c, e, g) and Bode (b, d, f, h) diagrams, after 1 (1, 1', 1'') and 672 h (2, 2', 2'') immersion testing of Ni (a, b) and Ni-P coatings (c – h) with phosphorus content, at. %: 5.5 – c, d; 9.0 – e, f; 21.5 – g, h

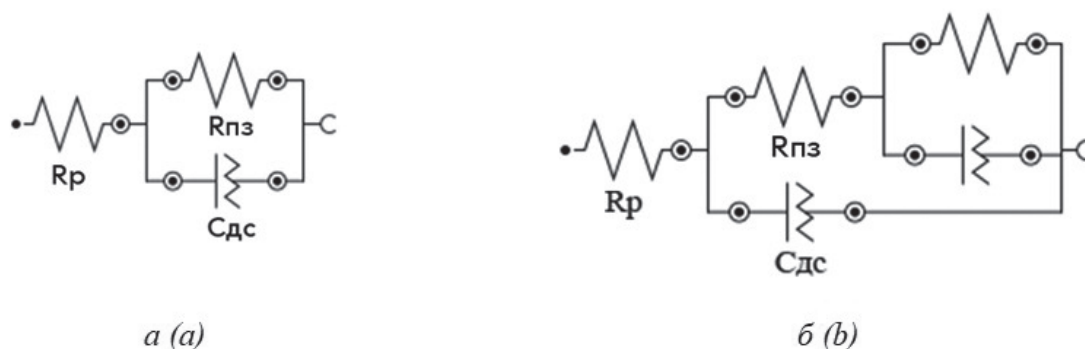


Рис. 7. Эквивалентные схемы, используемые для интерпретации импедансных спектров покрытий Ni и Ni-P на стали с одной (а) и двумя (б) постоянными времени
Fig. 7. Equivalent circuits used to interpret the impedance spectra of Ni and Ni-P coatings on steel with one (a) and two (b) time constants

поведения покрытий Ni-P с аморфно-кристаллической и рентгеноаморфной структурой. $R_{пз}$ для Ni и Ni-P с кристаллической структурой изменяется скачкообразно в интервале 10–40 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ в течение первых 10 суток тестирования (рис. 8, кр. 1, 2). Такие резкие колебания $R_{пз}$ могут свидетельствовать о питтинговых пробоях, что также подтверждается двумя постоянными времени на диаграммах Боде (рис. 6, б, г). При малом размере питтингов они могут блокироваться продуктами коррозии стальной подложки. Периодически протекающие процессы активации-пассивации питтингов на поверхности образца, контактирующего с агрессивной средой, приводят к значительным колебаниям $R_{пз}$. Однако после 250 ч испытаний $R_{пз}$ для покрытий Ni и Ni-P стабилизируется на уровне 10 и 25 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, соответственно. После дальнейшего тестирования (1000 ч) для Ni покрытия $R_{пз}$ возрастает незначительно (до 13 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) и в гораздо большей степени (до 40 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) из-

меняется для кристаллического покрытия Ni-P (рис. 8, кр.1 и 2).

В случае покрытий с рентгеноаморфной и аморфно-кристаллической структурой в первые часы наблюдается быстрый рост сопротивления переноса заряда до 170–200 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, что, по-видимому, связано с образованием пассивирующей пленки на поверхности покрытий. В дальнейшем рост $R_{пз}$ замедляется, но после 700 ч вновь ускоряется, причем для покрытий с аморфно-кристаллической структурой интенсивнее, чем для Ni-P с рентгеноаморфной структурой (рис. 8, кр. 3, 4).

На покрытиях Ni и Ni-P с кристаллической структурой уже после 168 ч были зафиксированы очаги питтинговой коррозии (вставки, рис. 9, а, б). Также наблюдаются темные и светлые участки, что свидетельствует о неравномерном характере коррозии, обусловленном разделением поверхности покрытия на катодные и анодные макрообласти. Электронномикроскопическое исследование этих макрообластей показало, что на светлых участках

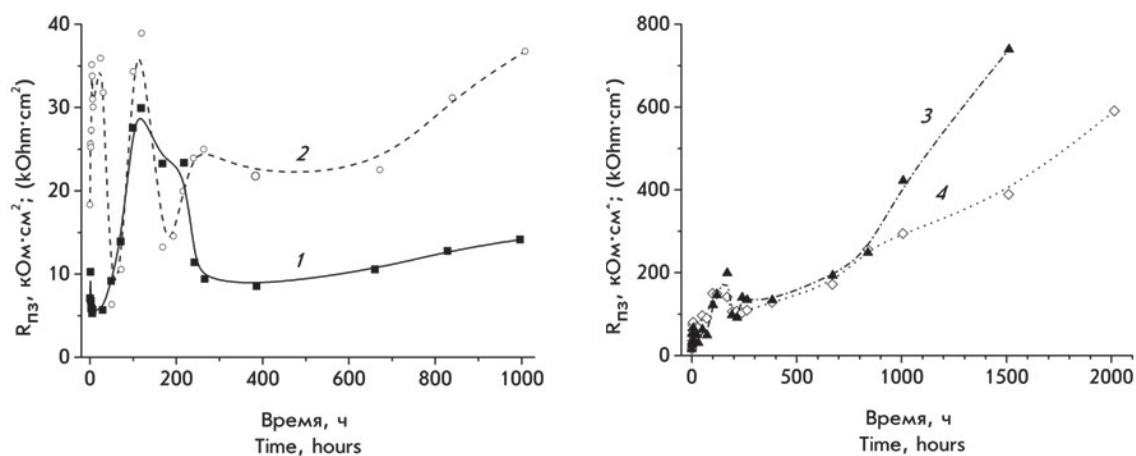


Рис. 8. Зависимость сопротивления переноса заряда от времени выдерживания образцов в 3,5 % растворе NaCl с разной структурой: кристаллической Ni (1) и Ni-P (2), аморфно-кристаллической (3) и аморфной (4)

Fig. 8. Dependence of charge transfer resistance on the time of samples immersion in a 3.5% NaCl solution with a different structure: crystalline Ni – P (2), amorphous-crystalline Ni–P (3), and amorphous Ni–P (4)

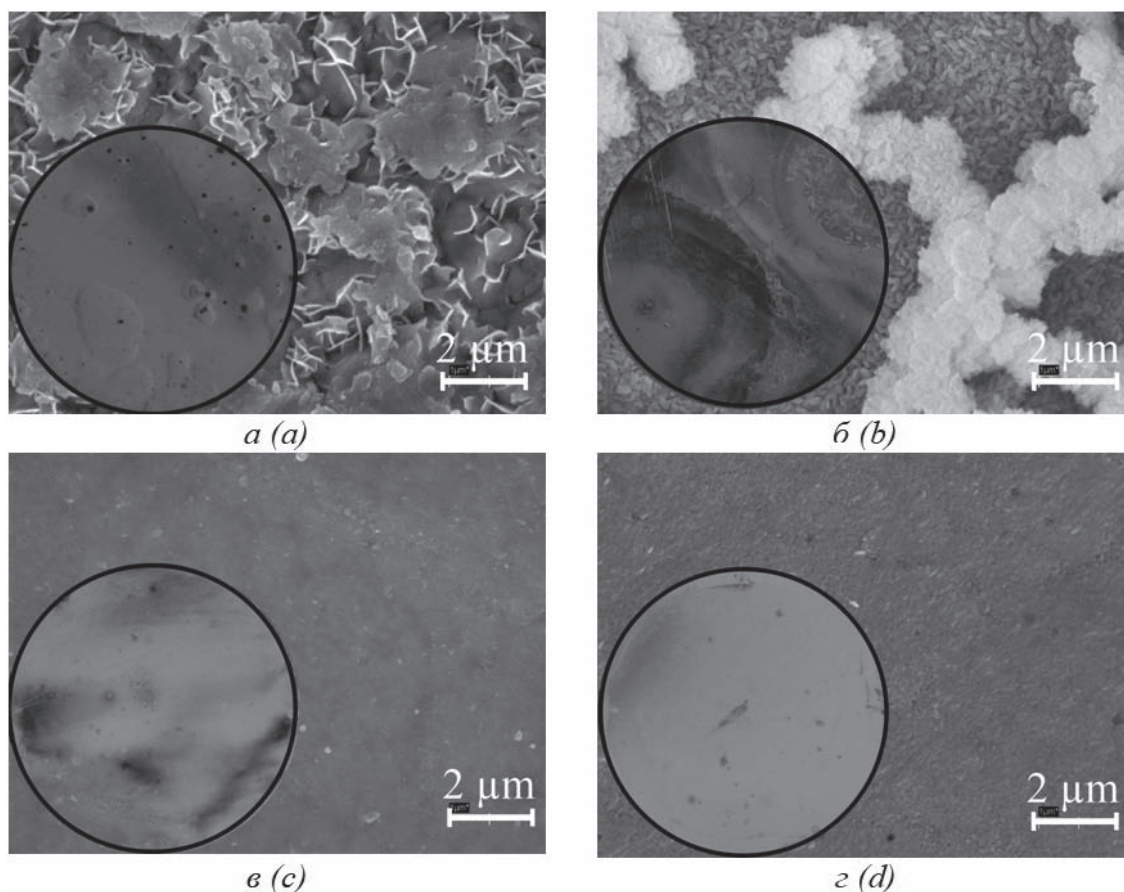


Рис. 9. СЭМ изображения и фотографии (вставки) поверхности кристаллических покрытий Ni (а) и Ni–P (б) после 168 ч тестирования, а также аморфно-кристаллических (в) и рентгеноаморфных Ni–P (г) после 1500 ч тестирования в среде 3,5% раствора NaCl

Fig. 9. SEM images and photographs (insets) of the surfaces of crystalline coatings of Ni (a) and Ni – P (b) after 168 hours of testing, as well as amorphous-crystalline (c) and X-ray amorphous coatings (d) of Ni – P after 1500 hours of testing in the medium of 3.5% NaCl solution

практически не наблюдается изменения исходной морфологии поверхности покрытий, в то время как на темных участках происходит формирование характерных микроструктур, свидетельствующих об активном коррозионном растворении (рис. 9, а, б). В случае покрытий с аморфно-кристаллической и рентгеноаморфной структурой даже после 1500 ч тестирования очагов питтинговой коррозии замечено не было (вставки, рис. 9, в, г). На поверхности аморфно-кристаллических покрытий также появляются темные участки, однако на микрофотографиях изменения морфологии поверхности не наблюдаются, что может свидетельствовать о малой толщине образующегося слоя продуктов коррозии (рис. 9, в). На микрофотографиях аморфных покрытий после коррозионных испытаний также не наблюдается заметных изменений морфологии поверхности, а сохранение блеска покрытий свидетельствует об очень малой

толщине образующейся защитной пассивирующей пленки (рис. 9, г).

Заключение

Методом электрохимического осаждения из кислого электролита никелирования (рН 2) с фосфористой кислотой в качестве поставщика фосфора получены покрытия Ni–P с содержанием фосфора от 1,5 до 21,5 ат. %. Показано, что изменение концентрации фосфора в покрытии приводит к трансформации его структуры от кристаллической к аморфно-кристаллической и рентгеноаморфной. Установлено, что физико-механические и коррозионно-защитные свойства покрытий Ni–P зависят от их состава и структуры. Рентгеноаморфные покрытия Ni–P (21,5 ат. %) имеют наиболее низкий весовой износ (~5 мкг/м), наиболее высокую коррозионную и защитную способность в нейтральной хлоридсодержащей среде при достаточно высокой микротвердости (5500 МПа).

Литература

1. Bekish Yu. N., Poznyak S.K., Tsybul'skaya L.S., Gaevskaya T.V. Electrodeposited Ni-B alloy coatings: structure, corrosion resistance and mechanical properties // *Electrochim. Acta*. 2010. V. 55. P. 2223-2231.
2. Bekish Yu. N., Poznyak S.K., Tsybul'skaya L.S., Gaevskaya T.V. Corrosion behavior of Electrodeposited Ni-B coatings in neutral chloride-containing media // *Problems of Corrosion and Corrosion Protection of Materials*: 2 Vol. / Special issue of Journal "Physico-chemical Mechanics of Materials". №8. Lviv: Karpenko Physico-Mechanical Institute. 2010. V. 1. P. 317-323.
3. Ананьева Е.Ю., Рогожин В.В. Особенности электрохимического осаждения покрытий никель-бор из электролитов с добавкой диметиламиноборана // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2005. Т. 13, №1. С. 35-41.
4. Звягинцева А.В. Взаимосвязь структуры и свойств гальванических никелевых покрытий, легированных бором в изделиях электронной техники // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2007. Т. 15, №1. С. 16-22
5. Рогожин В.В. Использование покрытий никель-бор для замены драгоценных металлов на деталях радиоэлектроники // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2007. Т. 15, №3. С. 36-42
6. Бекиш Ю.Н., Позняк С.К., Гаевская Т.В., Цыбульская Л.С. Состав, структура и коррозионные свойства электрохимически осажденных сплавов никель-кобальт-бор // *Свиридовские чтения: Сб. ст. Мн.: БГУ, 2014. Вып. 10. С. 19-33.*
7. Bekish Yu.N., Poznyak S.K., Tsybul'skaya L.S., Gaevskaya T.V., Kukareko V.A., Mazanik A.V. Electrodeposited Ni-Co-B Alloy Coatings: Preparation and Properties // *J. Electrochem. Soc.* 2014. V. 161, № 12. P. 620-627.
8. Бекиш Ю.Н., Цыбульская Л.С., Гаевская Т.В., Позняк С.К. Покрытия сплавами Ni-Co и Ni-Co-B: электрохимическое осаждение, структура и свойства // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2013. Т. 21, №1. С. 16-24.
9. Бекиш Ю.Н., Грабчиков С.С., Цыбульская Л.С., Кукареко В.А., Перевозников С.С. Электрохимически осажденные сплавы кобальт-бор: формирование и структурные особенности // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2013. Т. 49, №3. С. 319-324.
10. Цыбульская Л.С., Кукареко В.А., Бекиш Ю.Н., Гаевская Т.В., Кононов А.Г. Химический состав, структура и свойства электрохимически осаж-

References

1. Bekish Yu. N., Poznyak S.K., Tsybul'skaya L.S., Gaevskaya T.V. Electrodeposited Ni-B alloy coatings: structure, corrosion resistance and mechanical properties // *Electrochim. Acta*. 2010. V. 55. P. 2223-2231.
2. Bekish Yu. N., Poznyak S.K., Tsybul'skaya L.S., Gaevskaya T.V. Corrosion behavior of Electrodeposited Ni-B coatings in neutral chloride-containing media // *Problems of Corrosion and Corrosion Protection of Materials*: 2 Vol. / Special issue of Journal "Physico-chemical Mechanics of Materials". №8. Lviv: Karpenko Physico-Mechanical Institute. 2010. V. 1. P. 317-323.
3. Anan'eva E.Yu., Rogozhin V.V. Features of electrochemical deposition of nickel - boron coatings from electrolytes with the addition of dimethylaminoborane // *Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti*. 2005. V. 13, № 1. P. 35-41.
4. Zvyaginceva A.V. Relationship between the structure and properties of nickel plated coatings doped with boron in electronic products // *Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti* 2007. V. 15, № 1. P. 16-22.
5. Rogozhin V.V. The using of nickel-boron coatings for the replacement of precious metals with electronics parts // *Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti*. 2007. V. 15, № 3. P. 36-42.
6. Bekish Yu.N., Poznyak S.K., Gaevskaya T.V., Tsybul'skaya L.S. Composition, structure and corrosion properties of electrochemically deposited nickel-cobalt-boron alloys // *Sviridov readings*, 2014. № 10. P. 19-33.
7. Bekish Yu.N., Poznyak S.K., Tsybul'skaya L.S., Gaevskaya T.V., Kukareko V.A., Mazanik A.V. Electrodeposited Ni-Co-B Alloy Coatings: Preparation and Properties // *J. Electrochem. Soc.* 2014. V. 161, № 12. P. 620-627.
8. Bekish Yu.N., Tsybul'skaya L.S., Gaevskaya T.V., Poznyak S.K. Coatings with Ni - Co and Ni - Co - B alloys: electrochemical deposition, structure and properties // *Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti*. 2013. V. 21, № 1. P. 16-24.
9. Bekish Yu.N., Grabchikov S.S., Tsybul'skaya L.S., Kukareko V.A., Perevornikov S.S. Electrochemically deposited cobalt-boron alloys: formation and structural features // *Fizikohimiya Poverkhnosti i Zashchita Materialov*. 2013. V. 49, № 3. P. 319-324.
10. Tsybul'skaya L.S., Kukareko V.A., Bekish Yu.N., Gaevskaya T.V., Kononov A.G. Chemical composition, structure and properties of electrochemically deposited cobalt-boron

- денных покрытий кобальт-бор // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81, № 9. С. 1479-1483.
11. Цыбульская Л.С., Бекиш Ю.Н., Позняк С.К., Гаевская Т.В. Электрохимическое осаждение покрытий Со-В и их коррозионная стойкость в кислых и нейтральных средах // Вопросы химии и химической технологии. 2011. №4 (2). С. 266-268
12. Ганавати Б., Кукареко В.А., Цыбульская Л.С., Перевозников С.С. Структурное состояние и трибологические свойства покрытий Со-Р // Физика металлов и металловедение. 2014. Т. 115, № 10. С. 1100-1108.
13. Скопинцев В.Д., Моргунов А.В., Винокуров Е.Г. Повышение производительности процесса химического никелирования // Гальванотехника и обработка поверхности. 2016. Т. 24, №3. С. 26-31.
14. Бабяк С.И., Евграфов В.А., Моргунов А.В., Скопинцев В.Д. Физико-механические и коррозионные свойства химических никель-фосфор-медь покрытий // Гальванотехника и обработка поверхности. 2009. Т. 17, №1. С. 31-37.
15. Скопинцев В.Д., Винокуров Е.Г. Теоретические и прикладные аспекты автокаталитического формирования покрытий на основе сплава никель-фосфор. М: ВИНТИ РАН: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018. – 228 с.
16. Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н. Никелирование. / Под редакцией В.Н. Кудрявцева. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. – 192 с.
17. Перевозников С.С., Позняк С.К., Цыбульская Л.С., Кукареко В.А., Кононов А.Г. Структура, механические свойства и электрохимическое поведение электроосажденных сплавов Ni-P // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск: БГУ, 2012. № 8. С. 123-130.
18. Ping-Ho L., Wen-Ta T., Ju-Tung L. [et al.] The electrochemical behavior of electroless plated Ni-P alloys in concentrated NaOH solution // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142, № 1. P. 91-96.
19. Rongjie G., Min D., Xiaoxia S., et al. Study of the Corrosion Resistance of Electroless Ni-P Deposits in a Sodium Chloride Medium // J. of Ocean University of China. 2007. V. 6, № 4. P. 349-354.
20. Krolkowski A., Butkiewicz P. Anodic behaviour of Ni-P alloys studied by impedance spectroscopy // Electrochim. Acta. 1993. V. 38. P. 1979-1983
21. Krolkowski A., Karbownicka B., Jaklewicz O. Anodic dissolution of amorphous Ni-P alloys // Electrochim. Acta. 2006. V. 51. P. 6120-6127.
22. Wang L., Gao Y., Xu T. [et al.] Corrosion resistance and lubricated sliding wear behaviour of novel Ni-P graded alloys as an alternative to hard Cr deposits // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 252. P. 7361-7372.
- coatings // Journal of Applied Chemistry. 2008. V. 81. № 9. P. 1479-1483.
11. Tsybul'skaya L.S., Bekish YU.N., Poznyak S.K., Gaevskaaya T.V. Electrochemical deposition of Co - B coatings and their corrosion resistance in acidic and neutral environments // Voprosy Himii i Himicheskoy Tekhnologii. 2011. № 4 (2). P. 266-268
12. Ganavati B., Kukareko V.A., Tsybul'skaya L.S., Perevoznikov S.S. Structural state and tribological properties of Co - P coatings // Fizika Metallov i Metallovedenie. 2014. V. 115, № 10. P. 1100-1108.
13. Skopintsev V.D., Morgunov A.V., Vinokurov E.G. Increasing of electroless nickel process performance // Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2016. V. 24, № 3. P. 26-31.
14. Babyak S.I., Evgrafov V.A., Morgunov A.V., Skopintsev V.D. Physico-mechanical and corrosive properties of electroless nickel-phosphorus-copper coatings // Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2009. V. 17, № 1. P. 31-37.
15. Skopincev V.D., Vinokurov E.G. Theoretical and applied aspects of autocatalytic formation of coatings based on nickel - phosphorus alloy. Moscow. - 2018. - 228 p.
16. Mamaev V.I., Kudryavcev V.N. Nikelirovanie. Moscow. - 2014. - 192 p.
17. Perevoznikov S.S., Poznyak S.K., Tsybul'skaya L.S., Kukareko V.A., Kononov A.G. Structure, mechanical properties, and electrochemical behavior of electrodeposited Ni - P alloys // Sviridov readings 2012. № 8. P. 123-130.
18. Ping-Ho L., Wen-Ta T., Ju-Tung L., et al. The electrochemical behavior of electroless plated Ni-P alloys in concentrated NaOH solution // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142, № 1. P. 91-96.
19. Rongjie G., Min D., Xiaoxia S., et al. Study of the Corrosion Resistance of Electroless Ni-P Deposits in a Sodium Chloride Medium // J. of Ocean University of China. 2007. V. 6, № 4. P. 349-354.
20. Krolkowski A., Butkiewicz P. Anodic behaviour of Ni-P alloys studied by impedance spectroscopy // Electrochim. Acta. 1993. V. 38. P. 1979-1983
21. Krolkowski A., Karbownicka B., Jaklewicz O. Anodic dissolution of amorphous Ni-P alloys // Electrochim. Acta. 2006. V. 51. P. 6120-6127.
22. Wang L., Gao Y., Xu T., et al. Corrosion resistance and lubricated sliding wear behaviour of novel Ni-P graded alloys as an alternative to hard Cr deposits // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 252. P. 7361-7372.

23. Yuan X., Sun D., Yu H. [et al.] Structure and mechanical properties of Ni-P electrodeposited coatings // Appl. Surf. Sci. 2009. V. 255. P. 3613-3617
24. Daly B. P., Barry F. J. Electrochemical nickel-phosphorus alloy formation // Int. Mat. Rev. 2003. V. 48, № 5. P. 326-338.

23. Yuan X., Sun D., Yu H. [et al.] Structure and mechanical properties of Ni-P electrodeposited coatings // Appl. Surf. Sci. 2009. V. 255. P. 3613-3617
24. Daly B. P., Barry F. J. Electrochemical nickel-phosphorus alloy formation // Int. Mat. Rev. 2003. V. 48, № 5. P. 326-338.

Сведения об авторах

Перевозников Сергей Сергеевич - научный сотрудник; Моб. тел. +375-29-277-80-62. E-mail: perevoznikovs@yandex.by

Цыбульская Людмила Сергеевна - ведущий научный сотрудник, к.х.н.; Моб. тел. +375-29-3570-670. E-mail: tsybul@bsu.by

Information about authors

Sergey S. Perevoznikov - researcher; Тел. +375-29-277-80-62. E-mail: perevoznikovs@yandex.by

Ludmila S. Tsybulskaya - Ph.D. (Chemistry), leading researcher; Mob. tel. +375-29-3570-670. E-mail: tsybul@bsu.by

Для цитирования

С.С. Перевозников, Л.С. Цыбульская. Влияние структуры электрохимически осажденных покрытий никель-фосфор на их физико-механические и коррозионно-защитные свойства // Гальванотехника и обработка поверхности. 2020 Т. 28, № 2. С. 10-20.

For citation

S.S. Perevoznikov, L.S. Tsybulskaya. Effect of structure of electrodeposited nickel-phosphorous coatings on their physico-mechanical and corrosion-protective properties // Galvanotekhnika I obrabotka poverkhnosti. 2020. V. 28, № 2. P. 10-20.

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 нею 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 544.65

Электрохимическое получение электрохромных полимерных пленок на основе гидроксифенилпорфиринов

© Ю.А. Филимонова¹, С.А. Чуловская¹, С.М. Кузьмин^{1,2},
В.И. Парфенюк^{1,3}

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
153045, Иваново, ул. Академическая, 1

²Ивановский государственный энергетический университет,
153003, Иваново, ул. Рабфаковская, 34

³Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, Иваново, пр. Шереметевский, 7; Тел. +7(920)3650627, e-mail: allergia@inbox.ru

Ключевые слова: полипорфириновые пленки, иницированное супероксидом электрохимическое осаждение, морфология поверхности, электрохимизм.

Методом иницированного супероксид анион-радикалом электрохимического осаждения в диметилсульфоксиде получены плёнки на основе 2H-5,10,15,20-тетракис(3'-гидроксифенил)порфирина и 2H-5,10,15,20-тетракис(4'-гидроксифенил)порфирина. Изучены процессы осаждения полипорфириновых пленок. Показано влияние функционального заместителя на процесс формирования пленок, их морфологию и электрохромные свойства. Продемонстрирована обратимость спектральных характеристик для полимерных пленок на основе 2H-5,10,15,20-тетракис(4'-гидроксифенил)порфирина.

Electrochemical formation of electrochromic polymer films based on hydroxyphenyl porphyrin

© Y.A. Filimonova¹, S.A. Chulovskaya¹, S.M. Kuzmin^{1,2},
V.I. Parfenyuk^{1,3}

¹ G.A. Krestov Institute of solutions chemistry, Ivanovo, 153045, ul. Akademicheskaya, 1

² Ivanovo State University of chemical technology,
153003, Ivanovo, ul. Rabfakovskaya, 34; tel. +79203650627

³ Ivanovo State University of chemical technology,
153000, Ivanovo, Sheremet'evskiy pr., 7; tel. +79203650627

Keywords: inhibition of the electrochemical process, corrosion, polyporphyrin films, superoxide anion-radical, cyclic voltammetry, impedance spectroscopy, atomic force microscopy.

Films based on 2H-5,10,15,20-tetrakis(3'-hydroxyphenyl)porphyrin and 2H-5,10,15,20-tetrakis(4'-hydroxyphenyl)porphyrin were obtained by the method of superoxide-initiated electrochemical deposition in dimethylsulfoxide. The deposition of polyporphyrin films was studied. The influence of the functional substituent on the process of film formation, their morphology and electrochromic properties is shown. The reversibility of the spectral characteristics was demonstrated for polymer films based on 2H-5,10,15,20-tetrakis(4'-hydroxyphenyl)porphyrin.

Введение

В настоящее время объектами многочисленных научных исследований являются порфирины. Хромофорные [1] и полупроводниковые [2-5] свойства материалов на основе порфиринов, в совокупности с большим разнообразием порфириновых структур, получаемых варьированием периферийных заместителей и возможностью формирования устойчивых комплексов порфиринов с различными металлами [6-8], позволяет считать данный класс соединений достаточно перспективным для решения актуальных практических задач.

Пленки на основе (гидроксифенил)порфирина или их металлокомплексов перспективны в качестве катализаторов реакций окисления [9], фотокатализаторов [10], электрокатализаторов реакций восстановления кислорода [11], датчиков различных типов [12, 13], активных слоёв фотоэлектрических устройств [14], нелинейной оптики [15] и др.

Разработка методов формирования полимерных материалов [16-21] и получение информации о взаимосвязи структуры порфиринового прекурсора со свойствами формируемого материала имеет принципиальное значение для практического применения. Ранее [4, 19, 20] нами показано, что замещенные тетрафенилпорфирины могут формировать пленку на поверхности электрода в насыщенных кислородом растворах диметилсульфоксида (ДМСО) при потенциалах электровосстановления кислорода. Было установлено, что пленки, полученные методом иницированного супероксидом электрохимического осаждения, могут применяться как компоненты защитного органического покрытия [22], использоваться в качестве электрокатализаторов в реакции восстановления O_2 [23, 24]. В настоящей работе показано влияние положения заместителя в гидроксифенилпорфирине на морфологию полипорфириновых пленок, их спектральные и электрохромные свойства.

Экспериментальная часть

В работе использовали порфирины-лиганды 2H-5,10,15,20-тетраakis(3'-гидроксифенил)порфирин ($H_2T(3-OHPh)P$) и 2H-5,10,15,20-тетраakis(4'-гидроксифенил)порфирин ($H_2T(4-OHPh)P$), синтез которых описан ранее [25]. Структура исследуемых порфиринов представлена на рис. 1. Для электрохимических исследований готовили растворы, содержащие $1 \cdot 10^{-3}$ М порфирина и 0.02 М тетрабутиламмония перхлората (ТБАП) в ДМСО. Растворы готовили весовым методом, используя аналитические весы «Sartorius» ME215S.

Электрохимические эксперименты выполнены с использованием потенциостата SP-150 (Bio-Logic Science Instruments). Осаждение полипорфириновых пленок проводили из насыщенных кислородом растворов в трехэлектродной электрохимической ячейке (рис. 2 а). В качестве рабочего электрода использовали ИТО слой (поверхностное сопротивление около 100 Ом/квадрат), нанесенный на стеклянную пластину. Потенциал рабочего электрода задавали относительно каломельного ($Hg/Hg_2Cl_2, Cl^-$ (1 М LiCl)) электрода сравнения, используя капилляр Лuggина. Вспомогательным электродом служил диск из платинированной платины диаметром 25 мм. Насыщение раствора кислородом осуществляли пропусканием газа в течение 30 минут через капиллярную трубку, погруженную в раствор. При проведении

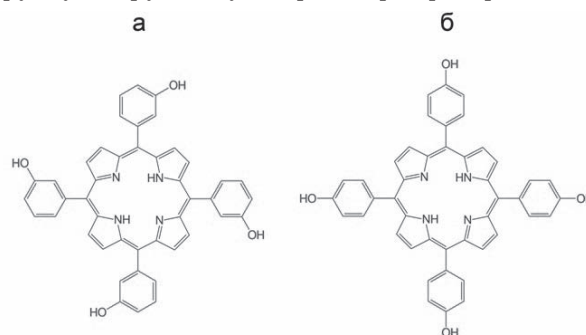


Рис. 1. Структура $H_2T(3-OHPh)P$ (а) и $H_2T(4-OHPh)P$ (б)
Fig. 1. Structure of $H_2T(3-OHPh)P$ (a) and $H_2T(4-OHPh)P$ (b)

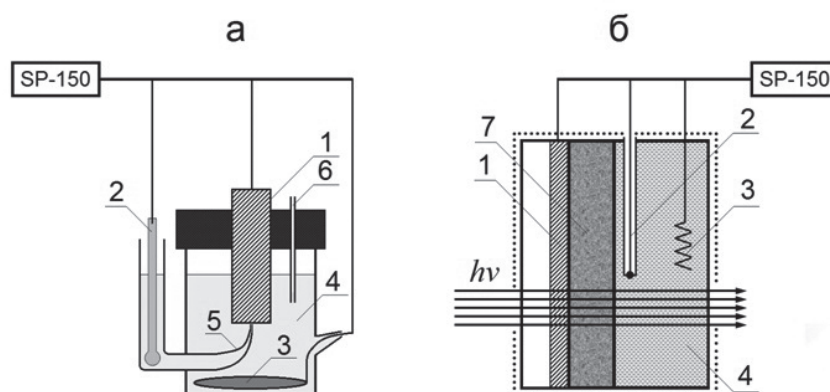


Рис. 2. Схема электрохимических ячеек: для получения полипорфириновых пленок (а), для спектроскопических исследований полипорфириновых пленок (б). 1 – прозрачный ИТО электрод, 2 – электрод сравнения, 3 – вспомогательный электрод, 4 – раствор электролита, 5 – капилляр Лuggина, 6 – трубка для насыщения газами или дегазации растворов 7 – полипорфириновая пленка

Fig. 2. Electrochemical cells: for polyporphyrin films deposition (a), for spectroelectrochemical study of polyporphyrin films (b). 1 - ITO electrode, 2 - reference electrode, 3 - counter electrode, 4 - electrolyte solution, 5 - Luggin capillary, 6 - tube for gas saturation or degassing of solutions, 7 - polyporphyrin film

электрохимического эксперимента газ пропускали над раствором. Пленки осаждали в потенциодинамическом режиме при циклировании потенциала в диапазоне от -2.0 до 1.5 В, скорость развертки потенциала составляла 20 мВ/с.

Исследования поверхностных свойств полипорфириновых пленок выполняли на микроскопе Solver-47- Pro. Обработка изображений проведена с помощью программного обеспечения Nova RC.

Спектроэлектрохимические исследования (схема на рис. 2 б) полипорфириновых пленок выполняли в кварцевой кювете заполненной ацетонитрилом в качестве иммерсионной среды, содержащим 0.02 М ТБАП. Потенциал рабочего электрода, в качестве которого служила полипорфириновая пленка, осажденная на ИТО, задавали относительно Ag/Ag^+ квазиэлектрода сравнения. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока. Значения потенциала рабочего электрода изменяли с шагом 0.1 В ступенчато. При заданном потенциале записывали спектр поглощения пленки в диапазоне 350 – 800 нм на спектрометре Varian Cary 50 через 100 секунд потенциостатической поляризации рабочего электрода.

Обсуждение результатов

При инициированном супероксид анион-радикалом формировании полипорфириновой пленки происходит изменение формы ЦВА кривых от цикла к циклу (рис. 3 а, б). Отметим ряд общих особенностей в изменении ЦВА кривых при формировании пленки. В области потенциалов от -0.5 до -1.5 В наблюдается электрохимический отклик одноэлектронного электровосстановления кислорода, приводящего к образованию супероксид

анион радикала [25, 26–37]. В отличие от процесса в чистом растворителе, в растворах, содержащих исследуемые гидроксифенилпорфирины, электровосстановление кислорода необратимо вследствие взаимодействия синтезируемого супероксида с порфирином [4, 25]. Для второго и последующих циклов наблюдается уменьшение амплитуды тока электровосстановления кислорода и смещение положения максимума в отрицательную область. Это может быть объяснено пассивацией поверхности при формировании пленки и дополнительным омическим падением потенциала на ней.

Следует отметить существенное влияние структуры заместителя на процесс формирования полипорфириновой пленки. В отличие от $\text{H}_2\text{T}(3\text{-OHPh})\text{P}$ (рис. 3 а), при осаждении пленок поли- $\text{H}_2\text{T}(4\text{-OHPh})\text{P}$ (рис. 3 б) в течение первых двух циклов на ЦВА наблюдаются интенсивные электрохимические отклики электроокисления, что может указывать на больший вклад процессов окисления в случае формирования пленки паразамещенного порфирина. После пятого цикла максимум пика электровосстановления наблюдается при потенциале около $+1.2$ В в случае формирования пленки поли- $\text{H}_2\text{T}(3\text{-OHPh})\text{P}$ и около $+1.4$ В в случае формирования пленки поли- $\text{H}_2\text{T}(4\text{-OHPh})\text{P}$. При этом для поли- $\text{H}_2\text{T}(3\text{-OHPh})\text{P}$ амплитуда пика уменьшается в процессе циклирования, а для поли- $\text{H}_2\text{T}(4\text{-OHPh})\text{P}$ – возрастает, что, вероятно, связано с более выраженными пассивирующими свойствами пленок поли- $\text{H}_2\text{T}(3\text{-OHPh})\text{P}$ [22]. Пик электровосстановления в области около 0 В для поли- $\text{H}_2\text{T}(3\text{-OHPh})\text{P}$ и около $+0.2$ В для поли- $\text{H}_2\text{T}(4\text{-OHPh})\text{P}$ возрастает в процессе циклирования. Этот пик связан, по-видимому, с восста-

новлением окисленной формы полипорфирина. Величина плотности тока этого пика для пленки поли- $H_2T(4-OHPh)P$ выше, чем для пленки поли- $H_2T(3-OHPh)P$, что может указывать на большее количество образовавшегося полимера в случае паразамещенного гидроксифенилпорфирина.

Несмотря на заметные различия процессов формирования пленки, морфология поверхности пленок не имеет существенных различий (рис. 4). Анализ структуры поверхности методами программного пакета Nova RC показывает, что поверхность пленки сформирована округлыми глобулами с латеральным размером около 70 нм в случае пленки поли- $H_2T(3-OHPh)P$, и около 120 нм в случае поли- $H_2T(4-OHPh)P$. Средняя шероховатость (при анализе области размером 3×3 мкм) составила 2.6 нм в случае пленки поли- $H_2T(3-OHPh)P$, и 2.7 нм в случае поли- $H_2T(4-OHPh)P$.

При этом, электрохромные свойства полученных пленок отличаются существенно. В отличие от пленки поли- $H_2T(3-OHPh)P$, поли- $H_2T(4-OHPh)P$ пленка может быть окислена с обратимым изменением ее спектральных характеристик (рис. 5). Переход полипорфириновой пленки в окисленную форму сопровождается снижением интенсивности поглощения полосы Core (426 нм), исчезновением Q-

полос (522, 562, 595, 652 нм) и появлением широких полос I (около 460 нм) и II (около 680 нм). Появившиеся полосы отнесены нами к окисленной форме пор-

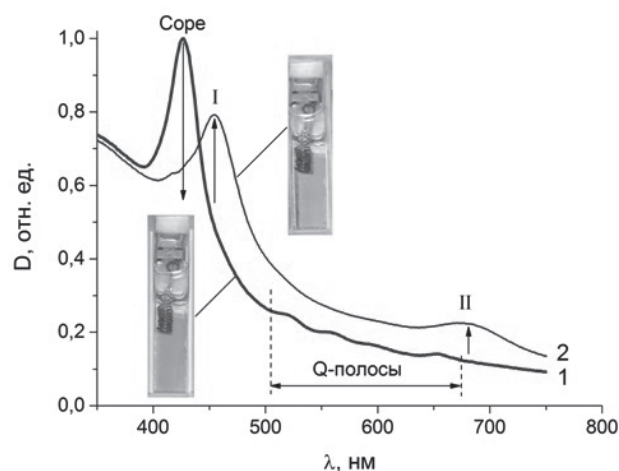


Рис. 5. Спектры поли- $H_2T(4-OHPh)P$ плёнки, записанные при потенциале а 0 В (1) и +1.2 В (2) относительно Ag/Ag^+
Fig. 5. Spectra of poly- $H_2T(4-OHPh)P$ film recorded at 0 V (1) and +1.2 V (2) vs Ag/Ag^+

фиринового полимера на основании литературных данных [38, 39]. Обратимые спектральные измене-

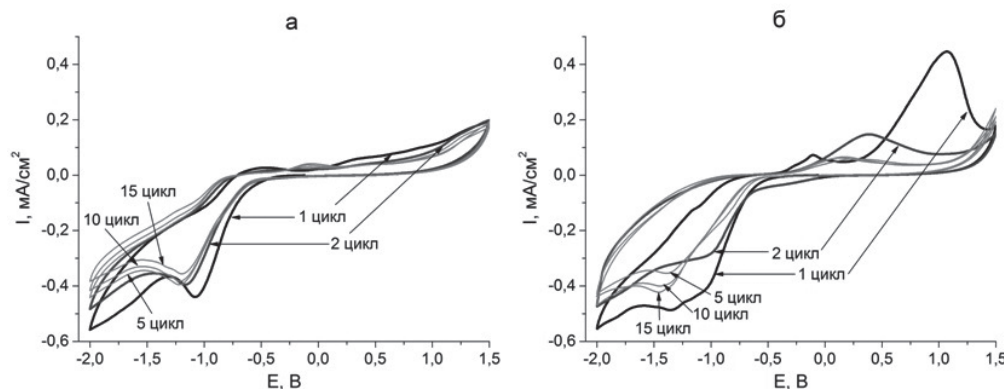


Рис. 3. Изменение формы ЦВА кривых при циклировании потенциала для растворов $H_2T(3-OHPh)P$ (а) и $H_2T(4-OHPh)P$ (б). Представлены 1, 2, 5, 10, 15 циклы

Fig. 3. CV curves shape changing during the potential cycling for solutions of $H_2T(3-OHPh)P$ (a) and $H_2T(4-OHPh)P$ (b). The cycles numbered 1, 2, 5, 10, 15 are shown

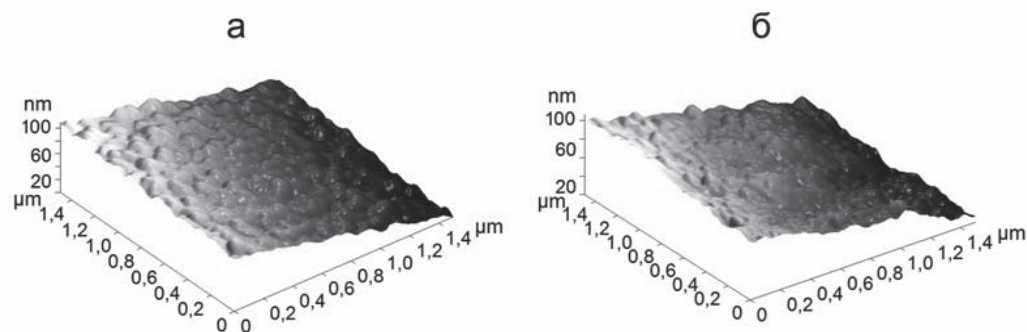


Рис. 4. 3D-АСМ изображения поверхностей пленок поли- $H_2T(3-OHPh)P$ (а) и поли- $H_2T(4-OHPh)P$ (б)
Fig. 4. 3D-AFM images of the poly- $H_2T(3-OHPh)P$ (a) and poly- $H_2T(4-OHPh)P$ (b) film surfaces

ния полипорфириновой пленки открывают широкие возможности для ее практического применения.

Заключение

В настоящей работе методом иницированного супероксид анион-радикалом электрохимического осаждения в диметилсульфоксиде получены плёнки на основе гидроксифенилпорфиринов. Наше исследование показало, что наряду с изученными ранее полупроводниковыми и электрокаталитическими свойствами, пленки на основе гидроксифенилпорфиринов обладают электрохромными свойствами. Использование для формирования материала растворителя с низкой летучестью и

токсичностью, приводящее, при этом, к получению полимерных мультифункциональных пленок позволяет рассматривать предложенный и развиваемый нами метод в качестве перспективного для дальнейшего технологического применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России по государственному заданию № 01201260482. Авторы выражают благодарность центру коллективного пользования "Верхне-Волжский региональный центр физико-химических исследований" (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново за исследования поверхности пленок.

Литература

1. Giovannetti R., Uddin J.(editor) The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins, in Macro To Nano Spectroscopy, InTech, 2012.
2. Chen Z., Wang J., Zhang S., Zhang Y., Zhang J., Li R., Peng T. Porphyrin-Based Conjugated Polymers as Intrinsic Semiconducting Photocatalysts for Robust H₂ Generation under Visible Light // ACS Applied Energy Materials. 2019. V. 2. P. 5665-5676.
3. Филимонова Ю.А., Чуловская С.А., Кузьмин С.М., Парфенюк В.И. Влияние режима осаждения на полупроводниковые свойства порфириновых пленок // Перспективные материалы. 2019. №6. С. 5-12.
4. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I., Koifman O.I. Superoxide-assisted electrochemical deposition of semiconductor polyhydroxyphenylporphyrin films // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. P. 309-311.
5. Sahabudeen H., Qi H., Ballabio M., Polojij M. et al. Highly Crystalline and Semiconducting Imine-Based Two-Dimensional Polymers Enabled by Interfacial Synthesis Angew // Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 2 - 11.
6. Dong Q., Qu W., Liang W., Tai F., Guo K., Leung C.-W., Lo Y.H., Wong W.-Y. Porphyrin-based metallopolymers: Synthesis, characterization and pyrolytic study for the generation of magnetic metal nanoparticles // Journal of Materials Chemistry C. 2016. V. 4. P. 5010-5018.
7. Younis S.A., Lim D.-K., Kim K.-H., Deep A. Metalloporphyrinic metal-organic frameworks: Controlled synthesis for catalytic applications in environmental and biological media // Advances in Colloid and Interface Science. 2020. V. 277. 102-108.
8. Mondal P., Rath S.P. Cyclic metalloporphyrin dimers: Conformational flexibility, applications and future prospects // Coordination Chemistry Reviews. 2020. V. 405. 213117.

References

1. Giovannetti R., Uddin J.(editor) The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins, in Macro To Nano Spectroscopy, InTech, 2012.
2. Chen Z., Wang J., Zhang S., Zhang Y., Zhang J., Li R., Peng T. Porphyrin-Based Conjugated Polymers as Intrinsic Semiconducting Photocatalysts for Robust H₂ Generation under Visible Light // ACS Applied Energy Materials. 2019. V. 2. P. 5665-5676.
3. Filimonova Y.A., Chulovskaya S.A., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I. The influence of the deposition mode on the semiconductor properties of porphyrin films // Perspektivnye materialy. 2019. V. 6. P. 5-12.
4. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I., Koifman O.I. Superoxide-assisted electrochemical deposition of semiconductor polyhydroxyphenylporphyrin films // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. P. 309-311.
5. Sahabudeen H., Qi H., Ballabio M., Polojij M. et al. Highly Crystalline and Semiconducting Imine-Based Two-Dimensional Polymers Enabled by Interfacial Synthesis Angew // Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 2 - 11.
6. Dong Q., Qu W., Liang W., Tai F., Guo K., Leung C.-W., Lo Y.H., Wong W.-Y. Porphyrin-based metallopolymers: Synthesis, characterization and pyrolytic study for the generation of magnetic metal nanoparticles // Journal of Materials Chemistry C. 2016. V. 4. P. 5010-5018.
7. Younis S.A., Lim D.-K., Kim K.-H., Deep A. Metalloporphyrinic metal-organic frameworks: Controlled synthesis for catalytic applications in environmental and biological media // Advances in Colloid and Interface Science. 2020. V. 277. 102108.
8. Mondal P., Rath S.P. Cyclic metalloporphyrin dimers: Conformational flexibility, applications and future prospects // Coordination Chemistry Reviews. 2020. V. 405. 213117.

9. Cintra T.E., Saltarelli M., de F. Salmazo R.M., da Silva T.H., Nassar E.J., Trujillano R., Rives V., Vicente M.A., de Faria E.H., Ciuffi K.J. Catalytic activity of porphyrin-catalysts immobilized on kaolinite // *Appl. Clay Sci.* 2019. V. 168. P. 469–477.
10. Ge R., Li X., Zhuang B., Kang S.-Z., Qin L., Li G. Assembly mechanism and photoproduced electron transfer for a novel cubic Cu₂O/tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin hybrid with visible photocatalytic activity for hydrogen evolution // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2017. V. 211. P. 296–304.
11. Sonkar P.K., Prakash K., Yadav M., Ganesan V., Sankar M., Gupta R., Yadav D.K. Co(II)-porphyrin-decorated carbon nanotubes as catalysts for oxygen reduction reactions: an approach for fuel cell improvement // *J. Mater. Chem. A*. 2017. V. 5. P. 6263–6276.
12. Lu X., Quan Y., Xue Z., Wu B., Qi H., Liu D. Determination of explosives based on novel type of sensor using porphyrin functionalized carbon nanotubes // *Colloids Surf. B: Biointerfaces*. 2011. V. 88. P. 396–401.
13. Rajabi H.R., Zarezadeh A., Karimipour G. Porphyrin based nano-sized imprinted polymer as an efficient modifier for the design of a potentiometric copper carbon paste electrode // *RSC Adv*. 2017. V. 7. P. 14923–14931.
14. Mondal B., Bera R., Nayak S.K., Patra A. Graphene induced porphyrin nano-aggregates for efficient electron transfer and photocurrent generation // *J. Mater. Chem. C*, 2016. V. 4. P. 6027–6036.
15. Iqbal A., Asif H.M., Zhou Y., Zhang L., Wang T., Shehzad F.K., Ren X. From Simplicity to Complexity in Grafting Dawson-Type Polyoxometalates on Porphyrin, Leading to the Formation of New Organic–Inorganic Hybrids for the Investigation of Third-Order Optical Nonlinearities // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 8763–8774.
16. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. Structures and properties of porphyrin-based film materials part I. The films obtained via vapor-assisted methods // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2018. V. 253. P. 23–34.
17. Койфман О.И., Агеева Т.А., Базанов М.И. и др. Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений / под. ред. О.И. Койфмана. М.: Ленанд. 2019. 848 с.
18. Парфенюк В.И., Тесакова М.В., Чуловская С.А., Кузьмин С.М. Электроосаждение и характеристика полипорфириновых пленок на основе Mn-комплексов аминозамещенных тетрафенилпорфиринов // *Макрогетероциклы*. 2019. Т. 12. С. 154–164.
19. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. Superoxide-assisted electrochemical deposition of Mn-aminophenyl porphyrins: process characteristics and properties of the films // *Electrochimica Acta*. 2018. V. 292. P. 256–267.
9. Cintra T.E., Saltarelli M., de F. Salmazo R.M., da Silva T.H., Nassar E.J., Trujillano R., Rives V., Vicente M.A., de Faria E.H., Ciuffi K.J. Catalytic activity of porphyrin-catalysts immobilized on kaolinite // *Appl. Clay Sci.* 2019. V. 168. P. 469–477.
10. Ge R., Li X., Zhuang B., Kang S.-Z., Qin L., Li G. Assembly mechanism and photoproduced electron transfer for a novel cubic Cu₂O/tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin hybrid with visible photocatalytic activity for hydrogen evolution // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2017. V. 211. P. 296–304.
11. Sonkar P.K., Prakash K., Yadav M., Ganesan V., Sankar M., Gupta R., Yadav D.K. Co(II)-porphyrin-decorated carbon nanotubes as catalysts for oxygen reduction reactions: an approach for fuel cell improvement // *J. Mater. Chem. A*. 2017. V. 5. P. 6263–6276.
12. Lu X., Quan Y., Xue Z., Wu B., Qi H., Liu D. Determination of explosives based on novel type of sensor using porphyrin functionalized carbon nanotubes // *Colloids Surf. B: Biointerfaces*. 2011. V. 88. P. 396–401.
13. Rajabi H.R., Zarezadeh A., Karimipour G. Porphyrin based nano-sized imprinted polymer as an efficient modifier for the design of a potentiometric copper carbon paste electrode // *RSC Adv*. 2017. V. 7. P. 14923–14931.
14. Mondal B., Bera R., Nayak S.K., Patra A. Graphene induced porphyrin nano-aggregates for efficient electron transfer and photocurrent generation // *J. Mater. Chem. C*. 2016. V. 4. P. 6027–6036.
15. Iqbal A., Asif H.M., Zhou Y., Zhang L., Wang T., Shehzad F.K., Ren X. From Simplicity to Complexity in Grafting Dawson-Type Polyoxometalates on Porphyrin, Leading to the Formation of New Organic–Inorganic Hybrids for the Investigation of Third-Order Optical Nonlinearities // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 8763–8774.
16. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. Structures and properties of porphyrin-based film materials part I. The films obtained via vapor-assisted methods // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2018. V. 253. P. 23–34.
17. Kojfman O.I., Ageeva T.A., Bazanov M.I. i dr. Funkcional'nyematerialy na osnove tetrapirrol'nyh makrogeterociklicheskih soedinenij / pod. red. O.I. Kojfmana. Moscow: Lenand. 2019. - 848 p.
18. Parfenyuk V.I., Tesakova M.V., Chulovskaya S.A., Kuzmin S.M. Electrodeposition and Characterization of Polyporphyrin Films Based on Mn-Complexes of Amino-substituted Tetraphenylporphyrins // *Macroheterocycles*. 2019. V. 12. P. 154–164.
19. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. Superoxide-assisted electrochemical deposition of Mn-aminophenyl porphyrins: process characteristics and properties of the films // *Electrochimica Acta*. 2018. V. 292. P. 256–267.

20. Чуловская С.А., Кузьмин С.М., Парфенюк В.И. Формирование пленок поли-аминофенилпорфирина, активируемое супероксид анион-радикалом // Макрогетероциклы. 2015. Т. 8. С. 259-265.
21. Шитов Д.Ю., Чуловская А.Л., Кравченко Т.П., Раков Э.Г. Композиционные материалы на основе полипропилена с углеродными нанонаполнителями // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 4 (133). С. 131-135.
22. Филимонова Ю.А., Холодков И.В., Чуловская С.А., Кузьмин С.М., Парфенюк В.И. Электрохимическое формирование тонкопленочных полипорфириновых покрытий, ингибирующих электрохимический процесс на электродах // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т. 27, № 4. С. 12-18.
23. Тесакова М.В., Парфенюк В.И. Модификация поверхности электродов полипорфириновыми пленками для электрокаталитического восстановления кислорода // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т. 27, № 4. С. 19-27.
24. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. Highly conductive polyporphyrin films obtained by superoxide-assisted electropolymerization of para - aminophenyl porphyrin // Materials Chemistry and Physics. 2020. V. 241. 122394.
25. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. The coulometric approach to the superoxide scavenging activity determination: The case of porphyrin derivatives influence on oxygen electroreduction // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2015. V. 19. P. 1053-1062.
26. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. Mechanism and superoxide scavenging activity of hydroxy substituted tetraphenylporphyrins via coulometric approach // J. Electroanal. Chem. 2016. V. 772. P. 80-88.
27. Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Тесакова М.В., Семейкин А.С., Парфенюк В.И. Замещенные тетрафенилпорфирины как перспективные молекулярные системы с высокой антиоксидантной активностью // Макрогетероциклы. 2014. Т. 7. С. 218-224.
28. Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Парфенюк В.И. Оценка антиоксидантной активности тетракис(пара-аминофенил)порфина по отношению к супероксид анион-радикалу методом вольтамперометрии // Макрогетероциклы. 2013. Т. 6. С. 334-339.
29. Maricle D.L., Hodgson W.G. Reducion of Oxygen to Superoxide Anion in Aprotic Solvents // Anal. Chem. 1965. V. 37. P. 1562-1565.
30. Sawyer D.T., Roberts J.L. Electrochemistry of oxygen and superoxide ion in dimethylsulfoxide at platinum, gold and mercury electrodes // J. Electroanal. Chem. 1966. V. 12. P. 90-101.
31. Fujinaga T., Isutsy K., Adachi T. Polarographic Studies of Dissolved Oxygen in DMSO-Water Mixtures // Bull. Chem. Soc. Jap. 1969. V. 42. P. 140-145.
20. Chulovskaya S.A., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I. Poly-Aminophenylporphyrin Film Formation Activated by Superoxide Anion Radical // Macroheterocycles. V. 2015. V. 8 (3). P. 259-265.
21. SHitov D.YU., CHulovskaya A.L., KRAVchenko T.P., RAKOV E.G. Kompozicionnye materialy na osnove polipropilena s uglevodnymi nanonapolnitelyami // Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii. 2012. V. 26, № 4 (133). P. 131-135.
22. Filimonova Y.A., Kholodkov I.V., Chulovskaya S.A., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I. Electrochemical formation of thin polyporphyrin coatings inhibiting corrosion process on electrodes // Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2019. V. 27, № 4. P.12-18.
23. Tesakova M.V., Parfenyuk V.I. Modification of the surface of electrodes by polyporphyrin films for electrocatalytic reduction of oxygen // Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2019. V. 27, № 4. P. 19-27.
24. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. Highly conductive polyporphyrin films obtained by superoxide-assisted electropolymerization of para - aminophenyl porphyrin // Materials Chemistry and Physics. 2020. V. 241. 122394.
25. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. The coulometric approach to the superoxide scavenging activity determination: The case of porphyrin derivatives influence on oxygen electroreduction // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2015. V. 19. P. 1053-1062.
26. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. Mechanism and superoxide scavenging activity of hydroxy substituted tetraphenylporphyrins via coulometric approach // J. Electroanal. Chem. 2016. V. 772. P. 80-88.
27. Kuz'min S.M., Chulovskaya S.A., Tesakova M.V., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I. Substituted Tetraphenylporphyrins as Promising Molecular Systems with High Antioxidant Activity // Macroheterocycles. 2014. V. 7. P. 218-224.
28. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. Estimation of Antioxidant Activity of Tetrakis(p-aminophenyl)-porphine regard to Superoxide Ions by Voltammetry Method // Macroheterocycles. 2013. V. 6. P. 334-339.
29. Maricle D.L., Hodgson W.G. Reducion of Oxygen to Superoxide Anion in Aprotic Solvents // Anal. Chem. 1965. V. 37. P. 1562-1565.
30. Sawyer D.T., Roberts J.L. Electrochemistry of oxygen and superoxide ion in dimethylsulfoxide at platinum, gold and mercury electrodes // J. Electroanal. Chem. 1966. V. 12. P. 90-101.
31. Fujinaga T., Isutsy K., Adachi T. Polarographic Studies of Dissolved Oxygen in DMSO-Water Mixtures // Bull. Chem. Soc. Jap. 1969. V. 42. P. 140-145.
32. Březina M., Hofmanová-Matějková A.J. Electrochemical generation of superoxide ion on

32. Březina M., Hofmanová-Matějková A.J. Electrochemical generation of superoxide ion on carbon paste electrodes // *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1973. V. 44. P. 460–462.
33. Tsushima M., Tokuda K., Ohsaka T. Use of Hydrodynamic Chronocoulometry for Simultaneous Determination of Diffusion Coefficients and Concentrations of Dioxygen in Various Media // *Anal. Chem.* 1994. V. 66. P. 4551–4556.
34. Islam M.M., Okajima T., Ohsaka T.J. In situ CCD video and voltammetric studies on enhanced cathodic peak observed at a hanging mercury drop electrode during consecutive two one-electron redox reactions in aprotic solutions // *Electroanal. Chem.* 2008. V. 618. P. 1–10.
35. Ó'Laoire C.M. Investigations of oxygen reduction reactions in non-aqueous electrolytes and the lithium-air battery // *Chemistry Dissertations.* 2010. Paper 17.
36. Ortiz M.E., Nunez-Vergara L.J., Squella J.A. Cyclic voltammetric behaviour of the O_2/O_2^- redox couple at a HMDE and its interaction with nisoldipine // *J. Electroanal. Chem.* 2002. V. 519. P. 46–52.
37. Hayyan M., Ibrahim M.H., Hayyan A., Ali Hashim M. Investigating the long-term stability and kinetics of superoxide ion in dimethyl sulfoxide containing ionic liquids and the application of thiophene destruction // *Brazilian Journal of Chemical Engineering.* 2017. V. 34. P. 227–239.
38. De Luca G., Romeo A., Scolaro L.M. Aggregation Properties of Hyperporphyrins with Hydroxyphenyl Substituents // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. P. 14135–14141.
39. Gacka E., Wojcik A., Mazurkiewicz-Pawlicka M., Malolepszy A., Stobiński L., Kubas A., Hug G.L., Marciniak B., Lewandowska-Andralojc A. Noncovalent Porphyrin–Graphene Oxide Nanohybrids: The pH-Dependent Behavior // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. P. 3368–3380.
- carbon paste electrodes // *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1973. V. 44. P. 460–462.
33. Tsushima M., Tokuda K., Ohsaka T. Use of Hydrodynamic Chronocoulometry for Simultaneous Determination of Diffusion Coefficients and Concentrations of Dioxygen in Various Media // *Anal. Chem.* 1994. V. 66. P. 4551–4556.
34. Islam M.M., Okajima T., Ohsaka T.J. In situ CCD video and voltammetric studies on enhanced cathodic peak observed at a hanging mercury drop electrode during consecutive two one-electron redox reactions in aprotic solutions // *Electroanal. Chem.* 2008. V. 618. P. 1–10.
35. Ó'Laoire C.M. Investigations of oxygen reduction reactions in non-aqueous electrolytes and the lithium-air battery // *Chemistry Dissertations.* 2010. Paper 17.
36. Ortiz M.E., Nunez-Vergara L.J., Squella J.A. Cyclic voltammetric behaviour of the O_2/O_2^- redox couple at a HMDE and its interaction with nisoldipine // *J. Electroanal. Chem.* 2002. V. 519. P. 46–52.
37. Hayyan M., Ibrahim M.H., Hayyan A., Ali Hashim M. Investigating the long-term stability and kinetics of superoxide ion in dimethyl sulfoxide containing ionic liquids and the application of thiophene destruction // *Brazilian Journal of Chemical Engineering.* 2017. V. 34. P. 227–239.
38. De Luca G., Romeo A., Scolaro L.M. Aggregation Properties of Hyperporphyrins with Hydroxyphenyl Substituents // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. P. 14135–14141.
39. Gacka E., Wojcik A., Mazurkiewicz-Pawlicka M., Malolepszy A., Stobiński L., Kubas A., Hug G.L., Marciniak B., Lewandowska-Andralojc A. Noncovalent Porphyrin–Graphene Oxide Nanohybrids: The pH-Dependent Behavior // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. P. 3368–3380.

Сведения об авторах

Филимонова Юлия Александровна – аспирант; e-mail: allergia@inbox.ru

Чуловская Светлана Альбертовна – к.х.н., н.с. e-mail: chulovskaya@yandex.ru

Кузьмин Сергей Михайлович – к.х.н., с.н.с., E-mail: smk@isc-ras.ru

Парфенюк Владимир Иванович – д.х.н., проф., E-mail: vip@isc-ras.ru

Information about authors

Filimonova Yuliya Aleksandrovna – postgraduate student, e-mail: allergia@inbox.ru

Chulovskaya Svetlana Albertovna – Ph. D., researcher, e-mail: chulovskaya@yandex.ru

Kuzmin Sergey Mikhailovich – Ph. D., senior researcher, e-mail: smk@isc-ras.ru

Parfenyuk Vladimir Ivanovich – Dr. Sci., Prof., e-mail: vip@isc-ras.ru

Для цитирования

Ю.А. Филимонова, С.А. Чуловская, С.М. Кузьмин, В.И. Парфенюк. Электрохимическое получение электрохромных полимерных пленок на основе гидроксифенилпорфиринов // *Гальванотехника и обработка поверхности.* 2020. Т. 28, № 2. С. 21–28.

For citation

Filimonova Y.A., Chulovskaya S.A., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I. Electrochemical formation of electrochromic polymer films based on hydroxyphenyl porphyrin // *Galvanotekhnika I obrabotka poverkhnosti.* 2020. V. 28, № 2. P. 21–28.

УДК 621.357.7

Технологические и экологические аспекты микродугового оксидирования

© П.И. Бутягин, С.С. Арбузова, А.В. Большанин,
А.И. Кондратенко

АО «МАНЭЛ», 634040, Томск, Владимира Высоцкого 25, ст.12
Тел. 8 (3822) 606 590, e-mail: svetlana.safronova@manel.ru

Ключевые слова: микродуговое оксидирование, сплавы алюминия, коррозионная стойкость, твердость.

В данной статье рассматриваются технологические и экологические аспекты процесса микродугового оксидирования на примере производственной деятельности компании МАНЭЛ

Technological and ecological aspects of microarc oxidation

© P.I. Butyagin, S.S. Arbuzova, A.V. Bolshinin,
A.I. Kondratenko

JSC "MANEL", St.Vladimira Vysotskogo 25/12, Tomsk, 634040,
Tel. 8 (3822) 606 590, e-mail: svetlana.safronova@manel.ru

Key words: microarc oxidation, aluminum alloys, corrosion resistance, hardness.

Technological and ecological aspects of the microarc oxidation are proposed using the example of MANEL's production activities.

Введение

Разработка новых технологий нанесения высокоэффективных и надежных покрытий для защиты и упрочнения металлических изделий, является актуальной задачей современной науки и техники [1-4]. Одним из перспективных процессов, способных решить подобные задачи является микродуговое оксидирование (МДО).

МДО – это процесс получения оксидных покрытий на сплавах алюминия, титана, магния в

растворах при высоком импульсном напряжении, обеспечивающем наличие локальных микроарядов на поверхности обрабатываемого металла.

Благодаря своим преимуществам в сравнении с такими процессами как анодирование, химическое оксидирование и др., микродуговое оксидирование находит все большее применение в приборостроении и машиностроении. К основным преимуществам МДО относится получение покрытий с комплексом ценных свойств. Например,

получение коррозионностойких покрытий с высокими показателями механических (твердость, износостойкость, адгезия и др.), оптических или диэлектрических свойств [4-6]. Кроме этого, МДО-технология - это минимизация производственных площадей и сокращение времени технологического процесса, т.к. не требуется предварительная подготовка поверхности деталей перед покрытием – травление, осветление и сопутствующие им операции промывки [3-4].

В настоящее время имеется ряд зарубежных и отечественных разработок по формированию многофункциональных МДО-покрытий [3-5, 7-9]. Некоторые отечественные предприятия машиностроительного комплекса уже применяют МДО-технологии на своем производстве. Однако более широкое внедрение сдерживается отсутствием промышленно выпускаемых экономичных источников питания для МДО, малой известностью практического применения МДО, подтверждающего стабильность получения покрытий с требуемыми свойствами в серийном производстве, недостаточной технико-экономической проработкой вопроса и рядом других организационно-технических вопросов.

Компания МАНЭЛ в течение 10 лет производит МДО-покрытия различного назначения. В данной статье описаны результаты собственных исследований состава и свойств МДО-покрытий, особенностей их формирования и применения, а также приводится анализ экологичности технологии МДО компании МАНЭЛ.

Результаты и их обсуждение

Технология МДО МАНЭЛ. Микродуговое оксидирование как технология реализуется по схеме аналогичной гальваническим технологиям, применяемым в машиностроении, но с меньшим количеством технологических операций. На рис.1 представлена последовательность операций процесса микродугового оксидирования в сравнении с анодированием. Следует отметить, что ванна обезжиривания перед нанесением МДО-покрытий применяется только для сильно загрязненных деталей. Покрываемая деталь, погружается в ванну с электролитом. В связи с тем, что в процессе нанесения покрытия электролит нагревается и требуется поддержание необходимой температуры (для получения качественного покрытия, продления срока службы электролита и уменьшения его расхода за счет испарения), ванна снабжена змеевиком, через который прокачивается охлаждающая жидкость, поступающая из охладителя или водопроводной системы. В конструкцию ванны входит также барботер для перемешивания раствора электролита. Чаще всего, ванна МДО

изготавливается из нержавеющей стали, которая является противоэлектродом [3-4, 10]. Если ванна изготовлена из полипропилена, то в ванне МДО имеются противоэлектроды из нержавеющей стали или сплава алюминия, титана. К ванне (противоэлектродам) и штанге, на которой крепятся покрываемые детали, подключается источник питания. Аналогично процессу анодирования на детали (аноде) формируется требуемое покрытие.

Система источник питания - ванна МДО в технологии компании МАНЭЛ полностью электробезопасна и при организации производства не требуются специальные защитные ограждения.

Отличительной особенностью микродугового оксидирования является участие в процессе формирования покрытия поверхностных микро-разрядов. Воздействие высоких температур в зоне пробоя (~2000 °С) в течение короткого времени (время существования разрядов — сотни микросекунд) приводит к формированию покрытий, существенно отличающихся по составу и свойствам, от покрытий, получаемых анодированием.



Рис. 1. Сравнительное количество операций в технологических процессах анодирования и МДО
Fig.1. The comparative number of operations in the technological processes of anodizing and MAO

Свойства МДО-покрытий. Микродуговое окислирование является сложным многофакторным процессом. Применительно к практическим задачам нами проведен ряд исследований по изучению влияния электрических режимов работы источника питания, составов электролитов, сплава металлов на характеристики и свойства МДО-покрытий, которые позволили внедрить результаты наших разработок в практику.

Важными свойствами МДО-покрытий с точки зрения их эксплуатационных характеристик, являются: толщина, микротвердость, пористость, адгезия и коррозионная стойкость. Технология МАНЭЛ позволяет получать покрытия толщиной от 1 до 150 мкм в зависимости от поставленной задачи заказчиком. Необходимая толщина покрытия определяется назначением и условиями эксплуатации изделий (табл. 1). Для нанесения подслоя под окрашивание достаточно 5-15 мкм. Для придания покрытию антикоррозионных свойств необходимо 20-50 мкм. Износостойкость покрытия обеспечивается толщиной 40-150 мкм. МДО-покрытие компании МАНЭЛ является

финишным покрытием и не требует дополнительной механической обработки.

Предлагаемая технология позволяет получать покрытия с заданной пористостью (рис.2). В зависимости от режима МДО меняется размер (от 200 нм до 20 мкм) и количество пор, управляя которыми, мы получаем возможность разрабатывать покрытия для решения задач заказчика. Покрытия с развитой поверхностью удерживают смазочные материалы, уменьшая трение и износ. Пористая поверхность МДО-покрытий обеспечивает адгезию полимерных материалов к поверхности металла. В табл. 2 приведены данные по адгезии полимерных материалов для различных технологий.

Испытания показали, что МДО-покрытия АО «МАНЭЛ» обеспечивают адгезию, достаточную для предотвращения отрыва лакокрасочного покрытия от поверхности изделия при механических нагрузках. Выявлено, что ударпрочность покрытия при использовании МДО-подслоя выше, чем при использовании анодирования или хромирования.

Таблица 1. Назначение и характеристики МДО-покрытия [1]
Table 1. Application and properties of the MAO coating [1]

Назначение МДО-покрытия Applications	Толщина МДО-покрытия, мкм Thickness, μm	Пористость Porosity, %	Шероховатость R_a , мкм Roughness, μm
Подслой для последующего полимерного окрашивания For painting	5-15	30	0,8 – 1,1
Коррозионностойкое Anticorrosion	20-70	20-5	1,0 – 2,5
Износостойкое Wear resistant	20-150	30-1	1,0 – 4,0

Таблица 2. Физико-механические показатели эмали ЭП-140, нанесенной на подслоя (5-7 мкм), полученный по различным технологиям
Table 2. Physico-mechanical properties of the enamel EP-140 deposited on the underlayer (5-7 microns)

Тип подслоя Underlayer type	Адгезия, балл (ГОСТ 15140-78, метод 2) Adhesion, value (GOST 15140-78, method 2)	Адгезионная прочность, МПа (ГОСТ 27890) Adhesive strength, MPa (GOST 27890)	Прочность на отрыв Peel strength	Прочность при ударе (ГОСТ 4765-73) Impact Strength (GOST 4765-73)
МДО	1	4,5-4,0	Держится	50
Анодирование	1	5,2-3,7	Держится	35-20
Фосфатирование	1	5,2	Держится	50
Хромирование	1	5,2	Держится	45

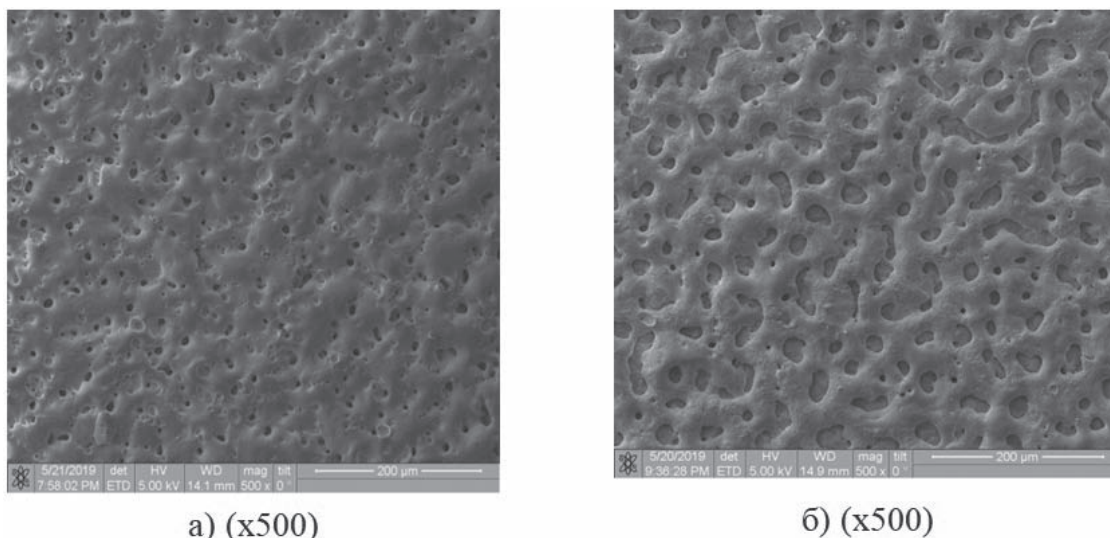


Рис. 2. Влияние длительности импульса на морфологию поверхности МДО-покрытия ($h=30\text{мкм}$) на алюминиевом сплаве Д16. а) – 200мкс (пористость=11%, средний размер пор = 10мкм), б) – 400мкс (пористость=24%, средний размер пор = 20мкм)

Fig.2. The correlation between pulse duration and morphology of the MAO coating on D16 (2024) aluminum alloy ($h = 30\ \mu\text{m}$). а) - 200 μs (porosity = 11%, average pore size = 10 μm), б) - 400 μs (porosity = 24%, average pore size = 20 μm)

Таблица 3. Изменение внешнего вида покрытий «MANEL-B» в процессе испытаний на коррозионную стойкость

Table 3. Corrosion resistance of «MANEL-B» - coating

Сплав Alloy	Толщина покрытия, мкм Coating thickness, μm	Пористость, % Porosity, %	Степень коррозии поверхности образца (в %) при различном времени выдержки (ч) в камере нейтрального соляного тумана Corrosion degree, %						
			0-24ч (h)	96ч (h)	294ч (h)	460ч (h)	720ч (h)	1000ч (h)	1500ч (h)
Д16 (2024)	20	7	0		2	10	20	30	
	35	8	0		1	5	10	15	
	55	10	0			1	5	7	
АМг2 (5052)	20	7	0					1	
	35	8	0					1	
	55	9	0					1	
ВТ1-0	20	10	0						
	35	11	0						
	55	12	0						

Количество пор, их размер и толщина покрытия определяют защитные свойства образцов после МДО-обработки. Управляя пористой структурой покрытия, мы обеспечиваем требуемую коррозионную стойкость готового изделия. В табл. 3 приведены данные влияния толщины и пористости покрытия на коррозионные свойства деталей из сплавов алюминия и титана. Испытание образцов проводилось в камере нейтрального соляного тумана при температуре $(35\pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 1500 часов в соответствии с ГОСТ 9.308-85.

Наличие коррозионных разрушений оценивалось визуально по следующим показателям: изменение цвета, коррозия точками и пятнами.

По результатам испытаний образцов можно отметить, что с увеличением толщины покрытия, коррозионная стойкость увеличивается. Покрытия на сплавах алюминия АМг2м и ВТ1-0 демонстрируют высокую коррозионную стойкость на протяжении всех испытаний. Нанесение покрытия микродуговым оксидированием на сплавы с пониженной коррозионной стойкостью (Д16) уве-

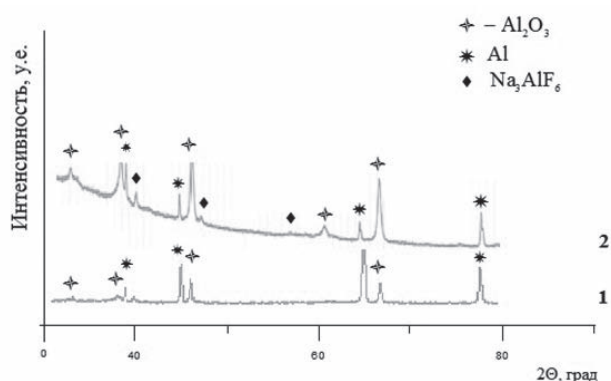


Рис. 3. Фазовый состав МДО-покрытия на сплаве Д16, полученного в электролите «MANEL-W» (1- вблизи границы металл-покрытие, 2- на внешней поверхности покрытия)

Fig. 3. Phase composition of the MAO – coating (1- near the metal-coating boundary, 2- on the outer surface of the coating)

личивает срок их службы. После 460ч испытаний образцов с покрытием на сплаве Д16 в соляном тумане появляются первые признаки коррозионных изменений в виде отдельных темных пятен размером 0,1–0,5мм. Степень коррозии поверхности образца составляет от 0 до 2%. При дальнейшем увеличении времени испытаний до 1500ч наилучшие защитные свойства проявляют образцы с толщиной покрытия 35–55мкм.

Исследования микротвердости МДО-покрытий позволили выявить неоднородность механических свойств МДО-покрытий по толщине. Значения микротвердости покрытия возле границы с металлом выше, чем во внешних его слоях. Снижение микротвердости покрытия по мере удаления от поверхности сплава металла обусловлено изменением фазового состава: вблизи границы металл-покрытие содержание фаз α -, γ – Al_2O_3 выше, чем на внешней поверхности покрытия (рис. 3). Это объясняется более длительным воздействием высокотемпературных микроплазменных разрядов вблизи границы покрытия

с основой металла. Во внешних слоях покрытия формируются только низкотемпературные фазы, характеризующиеся более низкой твердостью, образованные компонентами электролита и элементами металла-основы. Увеличение количества пор во внешних слоях МДО-покрытия приводит также к снижению его микротвердости. Микротвердость МДО-покрытия более чем в 6–10 раз превышает микротвердость материала подложки алюминия. Так микротвердость МДО-покрытия на сплаве алюминия Д16 составляет 789 – 1039 НВ, в то время как твердость для самого сплава Д16 составляет 130НВ.

Результаты тепловых испытаний и оценка величин коэффициентов теплопроводности МДО-покрытий (табл. 4) показала, что тонкие слои $h = 10 - 15$ мкм практически сохраняют теплопроводность металла, позволяя защитить готовое изделие от коррозии, обеспечивая хорошую адгезию последующих слоев наносимых материалов (лаков, паст и др.). Дальнейшее увеличение толщины МДО – покрытия приводит к снижению теплопроводности. Низкие коэффициенты теплопроводности и стойкость МДО – покрытий к высокотемпературным воздействиям свидетельствуют о возможности их применения в качестве теплозащитных материалов, оберегающих детали и конструкции от термического воздействия.

Технология МДО АО «МАНЭЛ» позволяет получать покрытия различного состава, который определяет декоративные свойства покрытия (белый, черный, коричневый, зеленый). Декоративные покрытия также обеспечивают защиту от коррозии, обладают высокой износостойкостью и хорошими оптическими свойствами. В последние три года наибольший интерес заказчики проявляют к черному покрытию (Мд.Окс35ч.) [15], популярность которого обусловлена тем, что МДО-покрытие обеспечивает более качественные свойства, чем покрытие получаемое анодированием (табл. 5).

Таблица 4. Влияние толщины МДО-покрытия, полученного на сплаве АК7, на его теплопроводность

Table 4. The thermal conductivity of MAO coating on AK7 aluminum alloy

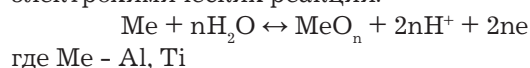
Толщина МДО покрытия, мкм Thickness, μm	Коэффициент теплопроводности эквивалентный $\lambda\epsilon$, Вт/мК Thermal conductivity coefficient equivalent $\lambda\epsilon$, W / mK
0	175,6
10	170,3
20	166,8
30	163,0
40	159,2
70	148,7

Таблица 5. Сравнение покрытий Мд.Окс35ч. и Ан.Окс черный
Table 5. Comparison of the black coating obtained by anodizing and microarc oxidation

Характеристики Properties	Мд.Окс35ч. MAO-coating	Ан.Окс черный Anodized coating
Тип применяемого электролита Bath type	Фосфатсодержащий «MANEL-B» (pH=5-6)	Сернокислотный с последующим наполнением черным красителем Sulfate type + black dye
Толщина покрытия, мкм Coating thickness, μm	25-40	15-40
Пористость, % Porosity	10-30 (при среднем размере пор, average pores size 1-15 мкм)	20-30 (при среднем размере пор, average pores size 0,002-0,006 мкм)
Коррозионная стойкость в соляном тумане, часы Corrosion resistance stability in salt fog, hrs	2000	560
Максимальная микротвердость, HV Maximum microhardness	600	500
Максимальные электроизоляционные свойства, напряжение пробоя, В Breakdown voltage, V	1700 после пропитки лаком after lacquer impregnation	Нет информации No information
Термостойкость Thermo stability	Без растрескивания 300°C Without cracking at 300°C	Растрескивание при 100°C Cracking at 100°C
Стабильность и равномерность окрашивания Stability and uniformity of dyeing	Да Yes	Неравномерное окрашивание детали, не стабильное окрашивание от партии к партии Non uniform colour
Чувствительность к материалу Sensitivity to the material	Покрытие на литейных сплавах равномерное, стабильный цвет. Деформируемые сплавы без ограничений Uniform coating on dye alloys. Stable color.	Затруднено получение покрытия на литейных сплавах. В зависимости от деформируемого сплава возможна разнотонность Problem with producing coating.
Степень черноты Black color degree	0,96	0,93
Устойчивость к воздействию ультрафиолетового излучения Resistance against UV-light	Покрытие сохраняет цвет No discoloration	Покрытие меняет цвет Color changes

В отличие от анодирования покрытие, полученное микродуговым окислением - это равномерное матовое черное покрытие на деталях, изготовленных из различных сплавов алюминия (деформируемые, литейные) и любой геометрической формы. Стабильность черного цвета объясняется тем, что в отличие от технологии окрашивания анодных пленок, покрытие является

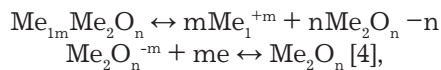
результатом управляемых микроплазменных и электрохимических реакций.



Формирование покрытия идет не только за счет окисления обрабатываемого металла, но и за счет встраивания в покрытие компонентов электролита

Таблица 6. Показатели экологической опасности электролитов компании МАНЭЛ
Table 6. Ecological hazard indicators of MANEL electrolytes

Параметры \ Электролит Parametr \ Electrolyte	MANEL-W	MANEL-B
pH	7-9	5-6
Количество замен электролита в год Number of bath replacements per year	2-4	4
Токсичность (класс)	3	3
Наличие подготовительных операций (травление, обезжиривание, осветление) перед МДО-процессом Pretreatments	Нет No	Нет No
Критерий потенциальной экологической опасности электролита по [16] Criterion of environment	2,2	2,6
Способ обработки сточных вод Waste water treatment	Применение вакуум-выпарного аппарата для концентрирования производственных стоков и уменьшения объема утилизируемых отходов; замкнутый цикл использования промывных вод Vacuum evaporation of rinse water	Применение вакуум-выпарного аппарата для концентрирования производственных стоков и уменьшения объема утилизируемых отходов; замкнутый цикл использования промывных вод Vacuum evaporation of rinse water



где $\text{Me}_1 - \text{Fe}; \text{Me}_2 - \text{Al}, \text{Ti}$

$\text{Me}_{1m}\text{Me}_2\text{O}_n$ – соединения железа, обеспечивающие стабильный черный цвет покрытия, что обеспечивает стабильность покрытия по цвету даже на комбинированных изделиях, состоящих из сплавов алюминия и титана. В то время как в анодировании окрашивание анодной пленки зависит от нестабильного процесса, требующего контроля pH раствора, его температуры и концентрации красителя.

Такая многофункциональность, высокие износостойкие и адгезионные характеристики МДО-покрытия позволяют широко применять их в машиностроении и приборостроении.

Экологические аспекты. Известно, что в электролитах, применяемых в МДО, не используются соединения хрома, меди, никеля, цинка, агрессивные растворы серной, азотной, соляной кислот, что характерно для гальванических производств.

Нами проведена оценка степени экологической безопасности технологического процесса микродугового оксидирования, применяемого в компании МАНЭЛ. В таблице 6 представлены основные показатели МДО-процессов, протекающих

в двух базовых электролитах АО «МАНЭЛ» и влияющих на экологическую опасность.

Из приведенных данных следует, что процесс микродугового оксидирования по экологическим характеристикам является малотоксичным. Критерий потенциальной экологической опасности электролита, рассчитанный согласно [16], составляет 2,2 для электролита MANEL-W и 2,6 для электролита MANEL-B, что более чем в 1×10^3 раз меньше, чем для электролита сернокислотного анодирования с последующим уплотнением в растворе бихромата калия. Электролиты не требуют частой замены. Так замена электролита MANEL-W производится не чаще 1 раза в 6 месяцев при 2-х сменном графике работы предприятия (площадь покрытых деталей составляет 1500 – 2000 м² (площадь единовременной загрузки – до 3-х м²) при $V_{\text{ванны}}=1,0 - 1,2 \text{ м}^3$), а электролита MANEL-B – не чаще 1 раза в 2-3 месяца (площадь покрытых деталей составляет 70-130 м² (площадь единовременной загрузки – до 1-го м²) при $V_{\text{ванны}}=0,9-1,2 \text{ м}^3$). Для увеличения срока службы электролитов специалистами АО «МАНЭЛ» разработаны методики их корректирования. Кроме того, процесс МДО исключает подготовительные операции (травление, обезжиривание, осветление), а значит, исключается использование таких

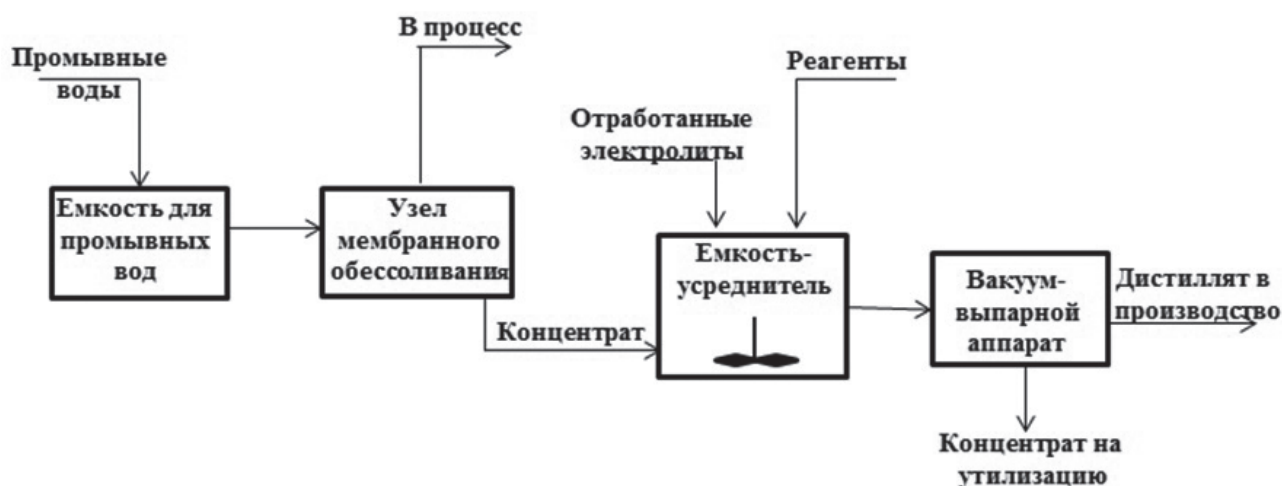


Рис. 4. Схема очистки сточных вод
Fig. 4. Wastewater treatment scheme

загрязняющих окружающую среду веществ, как концентрированные растворы серной, соляной, азотной кислот, концентрированные растворы щелочей.

Достаточно часто исследователи упоминают о том, что микродуговое оксидирование представляет собой один из экологически безопасных методов качественной обработки поверхности материала с целью придания ей упрочняющих, защитных и декоративных свойств [3-4, 17]. Покрытие отдельных деталей или их небольших партий (1 - 100 штук в год), действительно, не требует организации сложных очистных сооружений. При увеличении объема производства покрываемых деталей до десятков тысяч штук в месяц увеличивается унос электролита с покрытыми деталями, требуется утилизация больших объемов растворов, особенно при покрытии крупногабаритных деталей (площадь поверхности 3 и более м²). В этом случае необходимо введение системы очистки сточных вод и утилизации отработанных электролитов. Специалистами АО «МАНЭЛ» разработана система утилизации для линии МДО, которая включает комплексную установку очистки сточных вод с предварительным концентрированием промывной воды и последующим доконцентрированием на вакуум-выпарном аппарате (рис. 4). Очищенная промывная вода возвращается в промывку.

Таким образом, разработанные технологические решения по очистке промывных вод и утилизации электролитов МДО-производства, позволяют значительно экономить материальные ресурсы предприятия путем предотвращения безвозвратных потерь воды.

Заключение

Практика применения показала, что благодаря своим уникальным свойствам, которые обеспечиваются многофункциональностью, МДО-покрытия успешно конкурируют с покрытиями, получаемыми традиционными технологиями, например, анодированием. Формируемые методом МДО покрытия обладают высокими эксплуатационными характеристиками, позволяющими эффективно использовать их для повышения надежности и долговечности деталей и узлов машин, оборудования.

Перспективность развития МДО-технологии заложена в высокой скорости производства покрытия, экологичности в сравнении с гальваническими процессами, высоком качестве получаемых покрытий.

Показано, что технология микродугового оксидирования может применяться в серийном производстве деталей, обеспечивая стабильное качество покрытия на десятках тысяч деталей.

Литература

1. Гордиенко П.С., Достовалов В.А., Жевтун И.Г. и др. Микродуговое оксидирование при импульсной поляризации в гальванодинамическом режиме // Электронная обработка материалов. 2013. №4. С. 35-42
2. Михеев А.Е., Гирн А.В., Вахтеев Е.В. и др. Процесс формирования структуры и состава МДО-покрытий на алюминиевых сплавах // Вестник СибГАУ. 2013. №2. С. 206-212.
3. Суминов И.В. Эпельфельд А.В., Людин В.Б. и др. Микродуговое оксидирование – М.: ЭКО-МЕТ, 2005. – 368 с.
4. Мамаев А.И., Мамаева В.А. Сильноточковые процессы в растворах электролитов – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2005. – 254 с.
5. Арбузова С.С., Бутягин П.И., Большанин А.В. и др. Микроплазменная электролитическая обработка поверхности металлов: свойства покрытий, их применение // Известия высших учебных заведений. Физика. 2019. Т. 62, № 11. С. 117-122.
6. Михеев А.Е., Гирн А.В., Ивасев С.С. и др. Исследование свойств защитных покрытий для космических аппаратов // Вестник СибГАУ. 2013. Т. 49, № 3. С.217-224.
7. Криштал М.М., Ивашин П.П., Полуниин А.В. Применение МДО алюминиевых и титановых сплавов для улучшения эксплуатационных характеристик деталей в двигателестроении // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. 2011. №3. С. 47 – 51.
8. Sieber M., Mehner T., Dietrich D. Wear-resistant coatings on aluminium produced by plasma anodizing - a correlation of wear properties, microstructure, phase composition and distribution // Surface Coating Technology. 2014. V. 240. P. 96-102.
9. Беспалова Ж.И., Паненко И.Н., Большенко А.В. и др. Износостойкость и защитные свойства композиционных покрытий, полученных микродуговым оксидированием // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2012. №1. С. 123-125.
10. Шандров Б.В., Морозов Е.М., Жуковский А.В. Основы технологии микродугового оксидирования. – М.: ИД Альянс. 2008. 80 с.
11. Борисов А.М., Крит Б.Л., Людин В.Б. и др. Микродуговое оксидирование в электролитах – суспензиях (обзор) // Электронная обработка материалов. 2016. №1. С. 50-77.
12. Беспалова Ж.И., Паненко И.Н. Исследование влияния состава электролита и режимов проведения процесса микродугового оксидирования на структуру, морфологию и свойства оксидно-керамических покрытий // Электрон-

References

1. Gordienko P.S., Dostovalov V.A., Zhevtun I.G. et al. Microarc oxidation in pulsed polarization in the galvanodynamic mode // Electronic Materials Processing. 2013. №4. P. 35-42
2. Mikheev A.E., Girn A.V., Vakhteev E.V. et al. The process of forming the structure and composition of MAO coatings on aluminum alloys // Vestnik SibGAU. 2013. №2. P. 206-212.
3. Suminov I.V. Epelfeld A.V., Lyudin V.B. and others. Microarc oxidation - M.: ECOMET, 2005. - 368 p.
4. Mamaev A.I., Mamaev V.A. High Current Processes in Electrolyte Solutions - Novosibirsk: Publishing House of the SB RAS, 2005. - 254 p.
5. Arbuzova S.S., Butyagin P.I., Bolshaniin A.V. et al. Microplasma electrolytic surface treatment of metals: properties of coatings, their application // Izvestiya Vuzov. Physic. 2019. V. 62, № 11. P. 117-122.
6. Mikheev A.E., Girn A.V., Ivasev S.S. et al. Study of the properties of protective coatings for spacecraft // Vestnik SibGAU. 2013. V. 49, № 3. P. 217-224.
7. Krishtal M.M., Ivashin P.P., Polunin A.V. Application of MAO for aluminum and titanium alloys to improve the operating characteristics of parts in engine manufacturing // Bulletin of the Samara State Aerospace University. 2011. № 3. P. 47 - 51.
8. Sieber M., Mehner T., Dietrich D. Wear-resistant coatings on aluminum produced by plasma anodizing - a correlation of wear properties, microstructure, phase composition and distribution // Surface Coating Technology. 2014. V. 240. P. 96-102.
9. Беспалова Ж.И., Паненко И.Н., Большенко А.В. et al. Wear resistance and protective properties of composite coatings obtained by microarc oxidation // News of universities. North Caucasus region. Technical science. 2012. № 1. P.123-125.
10. Shandrov B.V., Morozov E.M., Zhukovsky A.V. The basics of microarc oxidation technology. - M.: Publishing House Alliance. 2008. 80 p.
11. Borisov A.M., Krit B.L., Ludin V.B. et al. Microarc oxidation in electrolytes - suspensions (review) // Electronic Materials Processing. 2016. № 1. P.50-77.
12. Беспалова Ж.И., Паненко И.Н. Investigation of the influence of the electrolyte composition and modes of the microarc oxidation process on the structure, morphology and properties of oxide-ceramic coatings // Electronic Materials Processing. 2018. V. 54, № 1. P. 22-29.
13. Butyagin P.I., Khokhryakov E.V., Mamaev A.I.. Formation of complex coatings in an

ная обработка материалов. 2018. Т. 54, № 1. С. 22-29.

13. Бутягин П.И., Хохряков Е.В., Мамаев А.И., Формирование в растворе электролита покрытий сложного состава в условиях микроплазменного процесса // Гальванотехника и обработка поверхности. 2003. Т. 11, №2. С. 21-23.

14. Ramazanova Zh.M. Influence of the process of microplasma treatment in electrolyte solutions on the oxide coating properties // International Journal of Mechanical Engineering and Technology. 2018. V. 9, № 12. P. 709-721

15. ГОСТ 9.318-2013 «Покрытия нанокристаллические неметаллические неорганические, полученные методом микродугового оксидирования на алюминии и его сплавах. Общие требования и методы контроля».

16. Милешко Л.П., Нестюрина Е.Е., Хлебникова А.С. Анализ экологичности электролитов для анодного окисления алюминия // Технологии техносферной безопасности интернет – журнал. 2014. №2 (54). <http://ipb.mos.ru/ttb>

17. Сибилева С.В., Козлова Л.С. Обзор технологий получения покрытий на титановых сплавах плазменным электролитическим оксидированием // Авиационные материалы и технологии. 2016. Т. 44, № S2. С.3-10.

electrolyte solution in a microplasma process // Gal'vanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2003. V. 11, № 2. P. 21-23.

14. Ramazanova Zh.M. Influence of the process of microplasma treatment in electrolyte solutions on the oxide coating properties // International Journal of Mechanical Engineering and Technology. 2018. V. 9, № 12. P. 709-721

15. GOST 9.318-2013 "Nanocrystalline nonmetallic inorganic coatings obtained by microarc oxidation on aluminum and its alloys. General requirements and control methods."

16. Milesheko L.P., Nestyurina E.E., Khlebinskaya A.S. Ecological analysis of electrolytes for anodic oxidation of aluminum // Technosphere Safety Technologies Internet Journal. 2014. V. 54, № 2. <http://ipb.mos.ru/ttb>

17. Sibileva S.V., Kozlova L.S. Overview of technologies for producing coatings on titanium alloys by plasma electrolytic oxidation // Aviation materials and technologies. 2016. V. 44, № S2. P. 3-10.

Сведения об авторах

Бутягин Павел Игоревич - к.т.н., ген. директор АО «МАНЭЛ», e-mail: pavel.butyagin@manel.ru;

Арбузова Светлана Сергеевна - к.х.н, нач. ОРПИТ АО «МАНЭЛ», e-mail: svetlana.safronova@manel.ru;

Большанин Антон Владимирович - вед. инженер АО «МАНЭЛ», e-mail: anton.bolshinin@manel.ru;

Кондратенко Антон Игоревич - инженер АО «МАНЭЛ», e-mail: anton.kondratenko@elesy.ru;

Information about authors

Butyagin Pavel - e-mail: pavel.butyagin@manel.ru;

Arbuzova Svetlana - e-mail: svetlana.safronova@manel.ru;

Bol'shanin Anton - e-mail: anton.bolshinin@manel.ru;

Kondratenko Anton - e-mail: anton.kondratenko@elesy.ru;

Для цитирования

Бутягин П.И., Арбузова С.С., Большанин А.В., Кондратенко А.И. Технологические и экологические аспекты микродугового оксидирования // Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. Т. 28, № 2. С. 29-38.

For citation

Butyagin P.I., Arbuzova S.S., Bolshinin A.V., Kondratenko A.I. Technological and ecological aspects of microarc oxidation // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2020. V. 28, № 2. P. 29-38.

УДК 66.087.7

Получение никелевых осадков с высокоразвитой поверхностью в условиях импульсного электролиза

© Н.И. Останин, Т.Н. Останина, Н.А. Мерзляков,
В.С. Никитин, В.М. Рудой, Т.А. Кулошвили

Уральский федеральный университет (УрФУ) им. первого Президента
России Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
Тел.: 8(922) 612-17-34, e-mail: ostni@mail.ru

Ключевые слова: никель, дендритные осадки, импульсный электролиз, перенапряжение, выделение водорода, выделение кислорода

Исследовано влияние параметров двухимпульсного режима электролиза на процесс электроосаждения пористых дендритных осадков никеля из электролита состава, г/л: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 57,4; NaCl – 200; NH_4Cl – 50, $\text{pH}=4,8$. Для выбора параметров электролиза получена катодная поляризационная кривая (рис. 1) и проведены исследования с помощью метода хронопотенциометрии при постоянном токе. Величина тока нечетных импульсов (i_{oc}), во время которых происходило осаждение дендритного осадка, превышала предельный ток в 2,5–3,5 раза, а ток четных импульсов ($i_{\text{зак}}$) закрепления осадка был в 2 раза меньше. Время импульсов осаждения дендритного осадка больше переходного времени.

Смещение потенциала в область положительных значений при увеличении количества импульсов (рис. 2) свидетельствует о том, что реальная плотность тока в процессе электролиза становится меньше из-за развития поверхности, но остается достаточно высокой для зарождения новых дендритов. Осаждение никеля в условиях кинетического контроля в период четных импульсов способствовало закреплению дендритов на поверхности подложки.

Получены пористые осадки никеля, прочно сцепленные с основой, в импульсных режимах $i_{\text{oc}}/i_{\text{зак}} = 500/100; 600/100$ и $700/100 \text{ A/m}^2$, при времени импульса осаждения $t_{\text{oc}} = 5-6$ с и времени импульса закрепления дендритов $t_{\text{зак}} = 3$ с (рис. 3). Определены площади поверхности дендритных осадков никеля (таблица 1) с помощью метода импедансной спектроскопии. Существенное влияние на величину поверхности и свойства осадков оказывает величина тока и продолжительность импульсов.

Перенапряжение процессов выделения водорода и кислорода на образцах с дендритными осадками никеля оценивали по катодным и анодным поляризационным кривым (рис. 6) в растворе 6 моль/л КОН. Участки поляризационных кривых в области токов, близких к условиям, используемым в промышленности, в полулогарифмических координатах представлены на рис. 6А, Б. Полученные результаты показали, что при плотности тока 3000 A/m^2 перенапряжение выделения водорода на никелевых электродах с дендритной поверхностью на 190–330 мВ меньше, а выделения кислорода на 170–280 мВ меньше, чем на гладком никеле.

Высказано предположение, что отсутствие корреляции между площадью поверхности дендритных осадков и снижением перенапряжения катодного и анодного процессов связано с тем, что при увеличении толщины дендритного слоя большую роль начинает играть структура пористого слоя и экранирование поверхности пузырьками газа.

Formation nickel deposits with large thru surface area by pulsing electrodeposition

© N.I. Ostanin, T.N. Ostanina, N.A. Merzlyakov,
V.S. Nikitin, V.M. Rudoy, T.A. Kuloshvili

Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, 620002,
Ekaterinburg, Mira str., 19

Phone: 8(922) 612-17-34, e-mail: ostni@mail.ru

Keywords: nickel, dendritic deposits, pulsing electrolysis, overvoltage, hydrogen evolution, oxygen evolution

The effect of the parameters of the two-pulse electrolysis on the process of electrodeposition of porous nickel dendritic deposits was investigated from the electrolyte, g/l: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 57.4; NaCl – 200; NH_4Cl – 50, pH = 4.8. Cathodic polarization curve was obtained (Fig. 1) in order to determine the parameters of the electrolysis, and studies were carried out using the method of chronopotentiometry at constant current. Current of odd pulses (i_{dep}), during which the dendritic deposit was formed, exceeded the limiting current by 2.5–3.5 times, and the current of even pulses (i_{fix}) for fixing the deposit was 2 times smaller than the limit current. The time of the dendritic electrodeposition pulses was longer than the transition time.

The potential's shift to the positive values with increasing number of pulses (Fig. 2) indicates that the real current density in the electrolysis process becomes smaller due to surface development, but remains high enough for the emergence of new dendrites. Nickel deposition under kinetic control during even pulses contributed to the fixation of dendrites on the substrate surface.

Porous nickel deposits strongly bonded to the base were obtained in the pulse modes $i_{\text{dep}}/i_{\text{fix}} = 500/100$; 600/100 and 700/100 A/m², at the time of the deposition pulse $t_{\text{dep}} = 5\text{--}6$ s and the time of the dendrite fixation pulse $t_{\text{fix}} = 3$ s (Fig. 3). Surface areas of nickel dendritic deposits were determined (Table 1) using the method of impedance spectroscopy. The current value and pulse duration have a significant effect on the surface size and deposits properties.

The overvoltage of hydrogen and oxygen evolution processes on samples with nickel dendritic deposits was estimated by the cathodic and anodic polarization curves (Fig. 6) in a solution of 6 M KOH. Sections of polarization curves in the area of currents close to the industrial conditions are shown in semi-logarithmic coordinates in Fig. 6 A, B. The results obtained showed that at the current density of 3000 A/m², the overvoltage of hydrogen evolution on nickel electrodes with a dendritic surface is 190–330 mV smaller, and oxygen evolution is 170–280 mV smaller than that on a smooth nickel.

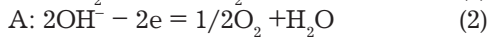
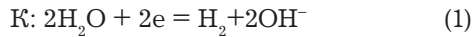
It is suggested that the lack of correlation between the surface area of dendritic deposits and the reduction of cathodic and anodic overvoltage is due to the fact that a higher thickness of the dendritic layer, the structure of the porous layer and the shielding of the surface by gas bubbles starts to play an important role.

Введение

В настоящее время в связи с бурным развитием водородной энергетики остро стоят вопросы получения водородного топлива. Электрохимический метод синтеза водорода имеет ряд преимуществ, таких как чистота получаемого газа, простота и экологичность процесса [1]. Основным

недостатком получения водорода электролизом является высокий уровень энергопотребления.

Повысить эффективность процесса электролитического получения водорода можно, уменьшив перенапряжение электродных процессов, протекающих при разложении воды: выделение водорода на катоде и кислорода на аноде:



В качестве электродов при щелочном электролизе воды используют переходные металлы [2, 3], которые характеризуются низким перенапряжением выделения водорода и кислорода. На практике чаще всего используют никелевые электроды. Для снижения сопротивления электродных процессов никелевые покрытия модифицируют фосфором [2, 4, 5], молибденом [4, 6], кобальтом [2, 7], ванадием [8], рением [9], серой [10], на поверхность никеля наносят оксидные, сульфидные и другие катализаторы [11, 12, 13].

Другим способом повышения эффективности технологического процесса получения водорода является использование электродов с развитой поверхностью. Это позволяет при сохранении производительности электролизера снизить истинную плотность тока и, следовательно, перенапряжение электродных процессов. В ряде работ показано, что при электроосаждении композиционных покрытий на основе никеля мелкодисперсные частицы углерода [14], графена [15], оксида титана [16] или порошка никеля [2] зарекабатываются в катод, что приводит к получению покрытий с шероховатой поверхностью. Кулешовым В.Н. с соавторами было показано [2], что пористый композиционный слой никеля не только снижает перенапряжение выделения водорода, но и является стабильной основой для последующего нанесения катализатора (для модифицирования). В данном способе для получения равномерного покрытия необходимо поддерживать во взвешенном состоянии дисперсные частицы, что усложняет процесс нанесения покрытия.

Этих недостатков лишен метод получения осадков никеля с развитой поверхностью электролизом в условиях высоких диффузионных ограничений по доставке ионов металла к катоду. При токах, превышающих предельный диффузионный ток на гладкой поверхности в несколько раз [17], происходит осаждение никеля в форме дендритного осадка, пористость такого рыхлого слоя может достигать 79%. Проведенные исследования показали, что при использовании в качестве электродов пористых дендритных осадков никеля в области плотностей токов (2500–4000 А/м²), используемых в электролизерах по получению водорода, перенапряжение процесса выделения водорода уменьшается на 300–400 мВ, а процесса окисления воды с образованием кислорода – на 100 мВ. Однако определенную сложность представляет выбор условий электролиза, при которых дендриты прочно удерживаются на поверхности подложки.

Широкие возможности для формирования в процессе электролиза покрытий с высокоразвитой поверхностью представляет импульсный электролиз. В работе Кругликова С.С. с соавторами [18] описаны различные способы управления процессом осаждения для получения механически прочных гальванических покрытий с шероховатой поверхностью. Импульсный режим в этом случае состоит из чередующихся стадий образования микродендритов при плотности тока, близкой к предельной диффузионной, и стадии упрочнения дендритов при более низкой плотности тока. Полученные покрытия авторы использовали в качестве адгезионного слоя при получении медной фольги.

Целью настоящей работы являлось получение пористых никелевых осадков с использованием импульсного гальваностатического режима электролиза и оценка перенапряжения процессов выделения водорода и кислорода на электродах с такими покрытиями.

Методика эксперимента

Для получения пористых никелевых осадков использовали электролит (№ 1), рекомендуемый [8] для получения порошков никеля. Состав электролита (г/л): NiSO₄ · 7H₂O – 57,4; NaCl – 200; NH₄Cl – 50; рН = 4,8. Для приготовления растворов использовали реактивы квалификации «ХЧ». Величину рН раствора измеряли рН-метром марки рН МЕТЕР Анион – рН410.

Поляризационные исследования осуществляли с помощью электрохимической рабочей станции Solartron 1280С. Поляризационные кривые получали в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 1 мВ/с. Величину переходного времени определяли с помощью метода хронопотенциометрии на постоянном токе.

Рабочий электрод представлял собой пластину и был изготовлен из никелевой фольги, одну сторону которой изолировали лаком ХВ 784. Площадь рабочей поверхности электрода составляла 1 см². Поверхность рабочего электрода предварительно обезжиривали. Химическое обезжиривание проводили в насыщенном растворе кальцинированной соды. Катодное электрохимическое обезжиривание проводили в растворе, содержащем (г/л): NaOH – 5, Na₂CO₃ – 30, Na₃PO₄ · 12H₂O – 30, при плотности тока 5 А/дм² в течение 3 минут. Затем на поверхность фольги наносили слой никеля толщиной 10 мкм. Осаждение проводили при плотности тока 2 А/дм² в течение 25 минут из электролита (№ 2), содержащего, (г/л): NiSO₄ · 7H₂O – 180, NiCl₂ · 6H₂O – 40, H₃BO₃ – 30 и Na₂SO₄ – 70. В качестве вспомогательного электрода использовали никелевую фольгу. Потенциал рабочего элект-

трода измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Поляризационные измерения и электроосаждение проводили при температуре 25 °С.

Дендритные осадки никеля получали в условиях импульсного гальваностатического электролиза. Импульсные режимы представляли собой чередование импульсов тока и пауз, а также чередование импульсов постоянного тока разной величины. В последнем случае во время нечетных импульсов (i_{oc} , t_{oc}) происходило осаждение дендритного осадка никеля, а во время четных импульсов (i_{zak} , t_{zak}) – упрочнение дендритов для повышения адгезии осадка [18]. Значения плотностей тока приведены в расчете на геометрическую поверхность электрода.

Площадь поверхности пористых осадков никеля оценивали с помощью метода импедансной спектроскопии. Спектры импеданса снимали в растворе индифферентного электролита 0,5 М Na_2SO_4 . Вспомогательным электродом являлась платиновая пластина, в качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод. Измерения импеданса проводили с помощью электрохимической станции Solartron 1280С в отсутствие внешнего тока на исходных гладких электродах и на электродах с рыхлым осадком. Обработку результатов измерений импеданса проводили в программе ZView.

Морфологию осадков анализировали с помощью микроскопа Bresser Advance ICD с камерой Levenhuk MC800 при увеличении в 40 раз.

Результаты и их обсуждение

Для выбора параметров импульсного режима электролиза были получены поляризационные кривые в исследуемом электролите (№ 1) (рис. 1). Экспериментальная поляризационная кривая указывает на совместное протекание двух процессов: восстановление ионов никеля и водорода. Площадка на поляризационной кривой соответствует плотности тока ~ 190 А/м².

Известно [19, 20], что формирование рыхлых дендритных осадков происходит при плотности тока выше предельной, поэтому плотность тока нечетных импульсов составила 400, 500, 600 и 700 А/м². Амплитуда тока четных импульсов, во время которых происходило упрочнение дендритного осадка, была равна 100 или 150 А/м² в расчете на геометрическую поверхность, что меньше площадки предельного тока на кривой (рис. 1).

После включения тока, в течение переходного времени (τ) концентрация разряжающихся ионов у поверхности электрода уменьшается до нуля. При этом происходит осаждение преимущественно компактного металла [21]. Для получе-

ния дендритных осадков продолжительность нечетных импульсов задавали больше переходного времени.

Переходное время (τ) оценивали по хронопотенциограммам, полученным при задании постоянного тока. В области плотностей тока (i) 300–360 А/м² сохранялось постоянное произведение $A = i\sqrt{\tau} = 816$ А·см^{0,5}/м², что позволило определить переходное время при более высоких плотностях тока, а также рассчитать коэффициент диффузии ионов никеля $5,7 \cdot 10^{-10}$ м²/с.

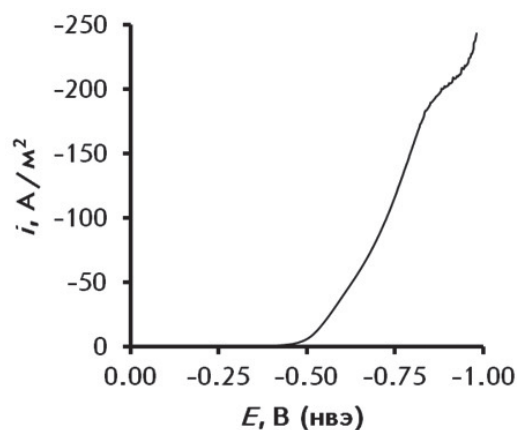


Рис. 1. Суммарная поляризационная кривая восстановления ионов никеля и водорода в исследуемом электролите (№ 1)

Fig. 1. Total polarization curve of reduction of nickel ions and hydrogen in the studied electrolyte (№ 1)

В процессе импульсного электролиза, состоявшего в чередовании импульсов тока (400 А/м²) и пауз одинаковой продолжительности, близкой по величине к переходному времени (4 с), были получены компактные осадки никеля. При увеличении плотности тока до 600 А/м² и продолжительности импульсов до 5 с на поверхности формировались дендриты небольшого размера, прочно сцепленные с основой.

В дальнейшем длительность импульсов осаждения дендритов (нечетные импульсы) варьировали от 5 до 15 с, а импульсов упрочнения дендритов (четных импульсов) от 3 до 10 с. Время получения осадков составляло 40 минут.

В случае двухимпульсного режима реальная плотность тока в каждый следующий нечетный импульс становится меньше из-за развития поверхности, но остается достаточно высокой для зарождения новых дендритов. Об этом свидетельствует смещение потенциалов в область положительных значений при увеличении количества импульсов (рис. 2). Известно [20], что при уменьшении плотности тока скорость удлинения дендритов снижается, а поперечное сечение ветвей возрастает. Благодаря двум процессам: снижение реальной плотности тока по мере увеличения ко-

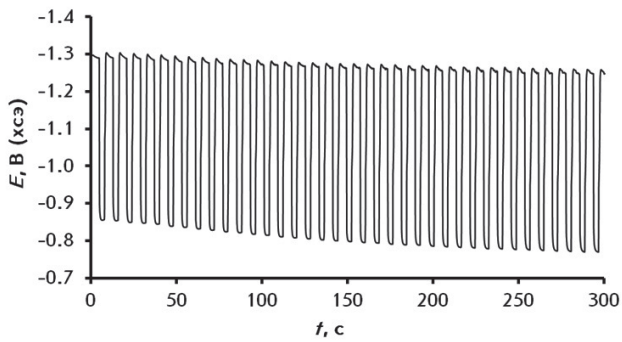


Рис. 2. Изменение потенциала при импульсном задании тока $i_{oc}(t_{oc})/i_{зак}(t_{зак})$, А/м²(с): 600(5)/100(3)

Fig. 2. Changes of potential under pulsing current $i_{dep}(t_{dep})/i_{fix}(t_{fix})$, А/м²(с): 600(5)/100(3)

личества нечетных импульсов и осаждение никеля в условиях кинетического контроля в период четных импульсов, происходило закрепление дендритов никеля на поверхности подложки.

В импульсных режимах $i_{oc}/i_{зак} = 500/100$; 600/100 и 700/100 А/м² были получены пористые осадки никеля, прочно сцепленные с основой, при времени импульса осаждения $t_{oc} = 5-6$ с и времени импульса закрепления дендритов $t_{зак} = 3$ с (рис. 3А, Б и В). На микрофотографиях осадков, полученных при плотности тока осаждения 500 А/м², видно, что поверхность шероховатая, образова-

на отдельными дендритными частицами. С повышением тока до 600 и 700 А/м² увеличивается количество дендритов на поверхности, четко просматривается их разветвленное строение и появляются ямки, образованные каналами удаления водорода (рис. 3Б и В).

Существенное влияние на свойства осадков оказывает продолжительность импульсов. С повышением времени импульса осаждения t_{oc} до 10-15 с высота дендритов увеличивается, что приводит к снижению прочности сцепления осадка с основой и осыпанию дендритных частиц. При увеличении времени импульса закрепления $t_{зак}$ от 3 (рис. 3В) до 10 с (рис. 3Г) усиливается сглаживание поверхности осадка: уменьшается глубина пор между дендритами и каналов выделения водорода.

При повышении плотности тока импульса закрепления осадка до 150 А/м² формировался осадок, состоящий из более крупных дендритов (рис. 4), которые осыпались при механическом воздействии.

Для определения площади поверхности пористых осадков никеля использовали метод импедансной спектроскопии [22, 23]. Поведение пористых осадков при воздействии переменного тока можно описать с помощью эквивалентной

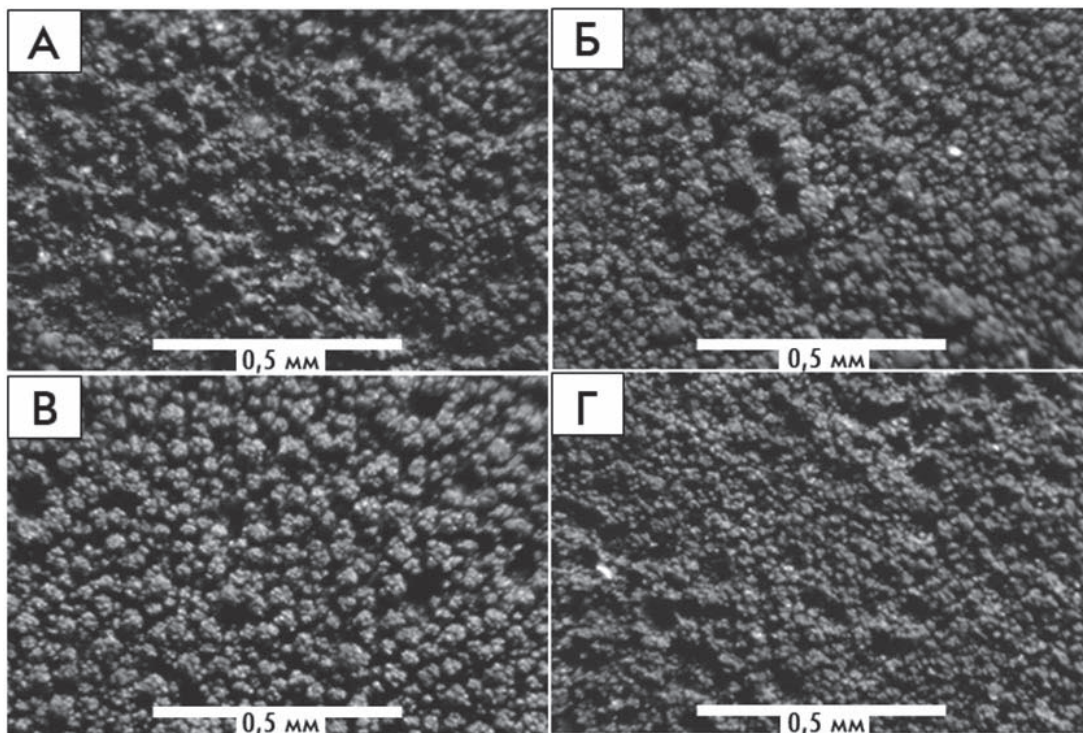


Рис. 3. Внешний вид осадков никеля, полученных в условиях двухимпульсного режима электролиза. Время электролиза 40 минут. Параметры электролиза $i_{oc}(t_{oc})/i_{зак}(t_{зак})$, А/м²(с): А – 500(6)/100(3); Б – 600(5)/100(3); В – 700(5)/100(3); Г – 700(5)/100(10)

Fig. 3. The appearance of nickel deposits obtained under the conditions of two-pulse electrolysis. The electrolysis time is 40 minutes. The parameters of electrolysis $i_{dep}(t_{dep})/i_{fix}(t_{fix})$, А/м²(с): А – 500(6)/100(3); Б – 600(5)/100(3); В – 700(5)/100(3); Г – 700(5)/100(10)

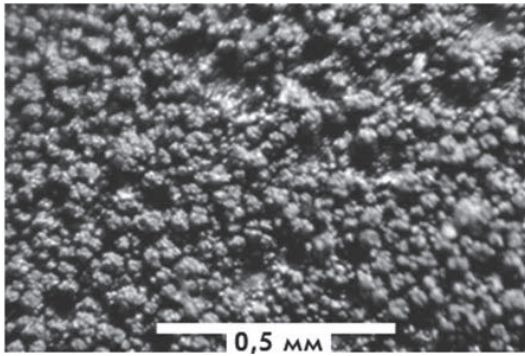


Рис. 4. Внешний вид осадков никеля, полученных в условиях двухимпульсного режима электролиза. Время электролиза 40 минут. Параметры электролиза $i_{oc}(t_{oc})/ i_{zak}(t_{zak})$: 600(6)/150(6) А/м²(с)

Fig. 4. The appearance of nickel deposit obtained under the conditions of two-pulse electrolysis. The electrolysis time is 40 minutes. The parameters of electrolysis $i_{dep}(t_{dep})/ i_{fix}(t_{fix})$: 600(6)/150(6) А/м²(с)

схемы, содержащей элемент постоянной фазы (СРЕ) (рис. 5).

Импеданс элемента постоянной фазы (ZCPE) в случае шероховатых поверхностей описывает емкостные свойства границы раздела фаз [23]:

$$Z_{CPE} = T^{-1}(j\omega)^{-p}$$

где T – фактор пропорциональности, p – экспоненциальный показатель, определяющий фазовое отклонение. Для учета возможных электродных реакций в схеме параллельно элементу СРЕ включено сопротивление переноса заряда ($R_{пз}$).

Для расчета средней емкости двойного электрического слоя использовали соотношение, предложенное в работе [25]:

$$C_{дс} = T^{1/p} / (1/R_{э} + 1/R_{пз})^{1/p-1}$$

В основе расчета площади поверхности дендритного осадка лежит представление о том, что удельная емкость двойного электрического слоя гладкого электрода и границы раздела фаз внутри пористого электрода одинаковы. По измеренной

емкости гладкого электрода и его площади ($S_{гп}$) определяли удельную емкость двойного электрического слоя ($C_{дс}^{уд} = 2,5 \cdot 10^{-5}$), а затем рассчитывали площадь электрода с рыхлым осадком:

$$S_{ос} = C_{дс}^{oc} / C_{дс}^{уд}$$

Здесь $C_{дс}^{oc}$ – двойнослойная емкость дендритного осадка, Φ ; $C_{дс}^{уд}$ – удельная емкость на гладком электроде, $\Phi \cdot \text{см}^{-2}$; $S_{ос}$ – площадь осадка, см^2 .

Полученные значения площади поверхности дендритных осадков никеля приведены в табл. 1. При изменении тока нечетного импульса i_{oc} от 600 до 700 А/м² и одинаковом $t_{oc} = 5$ с поверхность осадков возрастает, что связано с увеличением толщины слоя осадка и разветвленности дендритов [19]. Повышение времени импульса осаждения дендритов до 6 с привело к увеличению поверхности образца 1 по сравнению с образцом 2 даже при меньшей плотности тока (500 А/м²). С ростом продолжительности импульса закрепления (при $i_{oc} = 700$ А/м²) от 3 до 10 с поверхность уменьшается вследствие утолщения ветвей дендритов вплоть до их срастания.

Для оценки перенапряжения процессов выделения водорода и кислорода на образцах с дендритными осадками никеля были получены катодные и анодные поляризационные кривые в растворе 6 М КОН.

Перенапряжение выделения водорода и кислорода рассчитывали как разницу потенциалов под током и равновесных:

$$\eta_{H_2} = E_i - E_{p,H_2} \text{ и } \eta_{O_2} = E_i - E_{p,O_2}$$

Равновесные потенциалы реакций (1) и (2) в растворе 6 М КОН определяли по уравнению Нернста:

$$E_{p,H_2} = E_{2H_2O/OH^-, H_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-} = -0,894 \text{ В} \quad (E_{2H_2O/OH^-, H_2}^0 = -0,828 \text{ В})$$

$$E_{p,O_2} = E_{O_2/OH^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-} = 0,334 \text{ В} \quad (E_{O_2/OH^-}^0 = 0,401 \text{ В})$$

Таблица 1. Влияние условий импульсного электролиза на площадь поверхности дендритных осадков никеля и снижение перенапряжения для выделения водорода и кислорода при плотности тока 3000 А/м². Время осаждения 40 минут

Table 1. Influence of pulsing electrolysis conditions on the surface area of nickel dendritic deposits and reduction of overvoltage for evolution of hydrogen and oxygen at current density of 3000 А/м². Deposition time is 40 minutes

№	$i_{oc}, \text{ А/м}^2$	$t_{oc}, \text{ с}$	$i_{zak}, \text{ А/м}^2$	$t_{zak}, \text{ с}$	$S, \text{ см}^2$	$\Delta\eta_{H_2}, \text{ мВ}$	$\Delta\eta_{O_2}, \text{ мВ}$
	$i_{dep}, \text{ А/м}^2$	$t_{dep}, \text{ с}$	$i_{fix}, \text{ А/м}^2$	$t_{fix}, \text{ с}$	$S, \text{ см}^2$	$\Delta\eta_{H_2}, \text{ мВ}$	$\Delta\eta_{O_2}, \text{ мВ}$
1	500	6	100	3	52,7	330	170
2	600	5	100	3	30,6	300	280
3	700	5	100	3	65,2	190	170
4	700	5	100	10	48,0	230	80

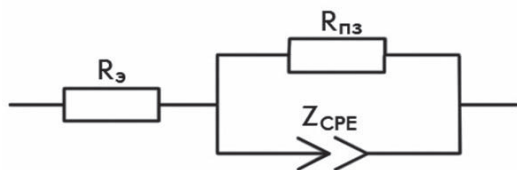


Рис. 5. Эквивалентная схема импеданса электрода с пористым осадком:

$R_э$ – сопротивление раствора электролита, $R_{пз}$ – сопротивление переноса заряда, $Z_{СФЕ}$ – элемент постоянной фазы

Fig. 5. Equivalent circuit of impedance of the electrode with a porous deposit:

$R_э$ – resistance of the electrolyte solution, $R_{пз}$ – charge transfer resistance, $Z_{СФЕ}$ – constant phase element

Участки поляризационных кривых в области токов, близких к условиям, используемым в промышленности, в полулогарифмических координатах представлены на рис. 6. Видно, что абсолютная величина перенапряжения выделения водорода (рис. 6А) и кислорода (рис. 6Б) на электродах с дендритными осадками ниже, чем на гладком никеле. Для сравнения свойств осадков, полученных в разных импульсных режимах, были рассчитаны значения $\Delta\eta$ (табл. 1), характеризующие снижение перенапряжения на дендритном осадке (η_{oc}) по сравнению с перенапряжением на гладком никеле ($\eta_{пл}$):

$$\Delta\eta = |\eta_{oc}| - |\eta_{пл}|$$

Полученные результаты показали, что при плотности тока 3000 А/м^2 перенапряжение выделения водорода на никелевых электродах с дендритной поверхностью на 190–330 мВ меньше, а выделения кислорода на 170–280 мВ меньше, чем на гладком никеле.

Определенной корреляции между поверхностью дендритных осадков и снижением перенапряжения катодного и анодного процессов не наблюдается. Максимальное снижение перенапряжения водорода и кислорода зафиксировано на электроде с осадком, который был получен в режиме $i_{oc}(t_{oc})/i_{зак}(t_{зак})$: 600(5)/100(3). При этом, согласно данным импедансных измерений, максимальную поверхность имели дендритные осадки, полученные при плотности тока импульса роста дендритов 700 А/м^2 . Можно предположить, что снижение $\Delta\eta$ на образце 3 связано с тем, что не вся поверхность участвует в электродном процессе. При увеличении толщины слоя дендритного осадка (осадок, полученный в режиме $i_{oc}(t_{oc})/i_{зак}(t_{зак})$: 700(5)/100(3)) усиливается экранирование части поверхности пузырьками газа вследствие затруднения его отвода от электрода, близкого по свойствам к пористым структурам, что способствует вытеснению электродных реакций выделения водорода или кислорода на внешнюю поверхность рыхлого слоя.

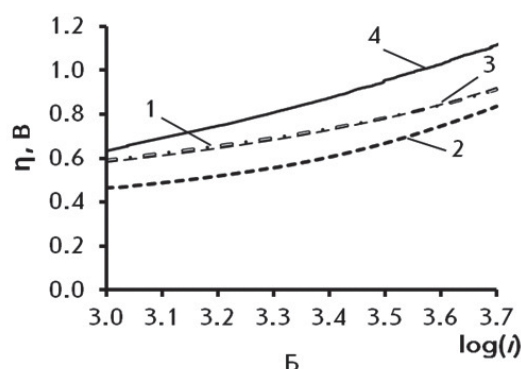
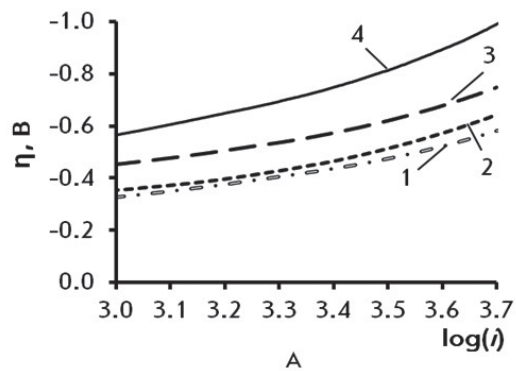


Рис. 6. Зависимость перенапряжения выделения водорода (А) и кислорода (Б) от $\log(i)$ в 6 М растворе КОН на образцах с дендритными осадками (1, 2, 3) и на гладком электроде (4). Номера кривых на рисунке соответствуют условиям электролиза, приведенным в таблице 1

Fig. 6. The dependence of the overvoltage of hydrogen (А) and oxygen (Б) evolution on $\log(i)$ in 6 M KOH solution on samples with dendritic deposits (1, 2, 3) and on a smooth electrode (4). The curve numbers in the figure correspond to the electrolysis conditions given in table 1

Уменьшение поверхности осадков (табл. 1, образец 4) при увеличении времени импульса закрепления до 10 с приводит к снижению величины $\Delta\eta$. Причем особенно явно это проявляется для реакции выделения кислорода.

Закключение

На основании поляризационных исследований выбраны параметры двухимпульсного режима электролиза: плотность тока импульса роста дендритного осадка в 2,5–3,5 раза выше, а плотность тока импульса закрепления в 2 раза меньше предельной плотности тока, и получены дендритные осадки никеля, прочно сцепленные с подложкой.

Установлено, что площадь поверхности дендритных осадков никеля увеличивается с ростом плотности тока и времени импульса осаждения дендритного осадка и уменьшается при повышении длительности импульса закрепления.

Потенциодинамические исследования в растворе 6 М КОН показали, что при плотности тока 3000 А/м^2 на никелевых электродах с раз-

витой поверхностью перенапряжение выделения водорода на 190–330 мВ, а перенапряжение выделения кислорода на 170–280 мВ меньше, чем на гладком никелевом электроде. Определенной зависимости между площадью поверхности дендритных осадков и снижением перенапряжения электродных процессов не установлено. Можно предположить, что с увеличением толщины дендритного слоя большую роль начинает играть

структура пористых слоев и экранирование поверхности пузырьками газа.

Работа выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации (контракт № 02.А03.21.0006) и в рамках государственного задания № 0836-2020-0037.

Литература

1. Якименко Л.М. Электрохимические процессы в химической промышленности. Производство водорода, кислорода, хлора и щелочей. – М.: Химия, 1981. – 280 с.
2. Кулешов В.Н., Коровин Н.В., Кулешов Н.В., Удрис Е.Я., Бахин А.Н. Разработка новых электрокатализаторов для низкотемпературного электролиза воды // Электрохимическая энергетика. 2012. Т. 12, № 2. С. 51–58.
3. Кузнецов В.В., Голянин К.Е., Ляшенко С.Е., Ляхов Б.Ф. Электроосаждение сплава Fe-Mo и перспективы его использования в качестве катодного материала при электрохимическом получении водорода // Гальванотехника и обработка поверхности. 2013. Т. 22, № 4. С. 18–23.
4. Кулешов В.Н., Кулешов Н.В., Довбыш С.А., Удрис Е.Я., Славнов Ю.А., Григорьев С.А., Яштулов Н.А. Высокоэффективные композитные катоды для щелочного электролиза воды // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90, № 3. С. 327–331.
5. Долгих О.В., Кравцова Ю.Г., Соцкая Н.В. Влияние состава электроосажденных Ni-P сплавов на скорость реакции выделения водорода // Электрохимия. 2010. Т. 46, № 8. С. 977–984.
6. Манилевич М.Ф., Куцый А.В., Козин Л.Ф. Закономерности выделения водорода на катодах, модифицированных сплавом Mo-Co // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46, № 5. С. 454–460.
7. Mohanraj Anand Raj, Stephen Arumainathan. Comparative study of hydrogen evolution behavior of nickel cobalt and nickel cobalt magnesium alloy film prepared by pulsed electrodeposition // Vacuum. 2019. V. 160. p. 461–466.
8. Abouatallah R., Kirk D., Thorpe S., Graydon J. Reactivation of nickel cathodes by dissolved vanadium species during hydrogen evolution in alkaline media // Electrochimica Acta. 2001. V. 47, № 4. P. 613–621.
9. Кузнецов В.В., Гамбург Ю.Д., Жуликов В.В., Баталов Р.С., Филатова Е.А. Электрохимический синтез сплава никель-рений и его электро-

References

1. Yakimenko L.M. Electrochemical processes in the chemical industry. Production of hydrogen, oxygen, chlorine and alkalis. – M.: Himiya, 1981. – 280 p. (in Russian)
2. Kuleshov V.N., Korovin N.V., Kuleshov N.V., Udris E.Ya., Bakhin A.N. Development of new electrocatalysts for low-temperature water electrolysis // Elektrohimicheskaya energetika. 2012. V. 12, № 2. P. 51–58. (in Russian)
3. Kuznetsov V.V., Golyanin K.E., Lyashenko S.E., Lyakhov B.F. Electrodeposition of Fe-Mo alloy and prospects for its use as a cathode material for electrochemical production of hydrogen // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2013. V.22, № 4. P. 18–23. (in Russian)
4. Kuleshov V.N., Kuleshov N.V., Dovbysh S.A., Udris E.Ya., Slavnov Yu.A., Grigoriev S.A., Yashtulov N.A. High-performance composite cathodes for alkaline water electrolysis // Zhurnal prikladnoj himii. 2017. V. 90, № 3. P. 327–331. (in Russian)
5. Dolgikh O.V., Kravtsova Yu.G., Sotskaya N.V. The effect of composition of electrodeposited Ni-P alloys on the hydrogen evolution rate // Russian Journal of Electrochemistry. 2010. V. 46, № 8. P. 918–924.
6. Manilevich F.D., Kutsyy A.V., Kozin L.F. Regularities of hydrogen evolution on cathodes modified with Mo-Co alloy // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2010. V. 46, № 5. P. 454–460.
7. Mohanraj Anand Raj, Stephen Arumainathan. Comparative study of hydrogen evolution behavior of nickel cobalt and nickel cobalt magnesium alloy film prepared by pulsed electrodeposition // Vacuum. 2019. V. 160. P. 461–466.
8. Abouatallah R., Kirk D., Thorpe S., Graydon J. Reactivation of nickel cathodes by dissolved vanadium species during hydrogen evolution in alkaline media // Electrochimica Acta. 2001. V. 47, № 4. P. 613–621.
9. Kuznetsov V.V., Hamburg Yu.D., Zhulikov V.V., Batalov R.S., Filatova E.A. Electrochemical synthesis of Nickel-rhenium alloy and its electrocatalytic

- каталитические свойства // Гальванотехника и обработка поверхности. 2018. Т. 26, № 4. С. 4-12.
10. Kryukov Yu.I., Lukovtsev V.P., Petrenko E.M. Разработка эффективных способов активации анодов для электролиза воды // Электрохимическая энергетика. 2012. Т. 12, № 1. С. 39-41.
11. Jiajia Lu, Zheng Tang, Lin Luo, Shibin Yin, Pei Kang Shen, Panagiotis Tsiakaras. Worm-like S-doped RhNi alloys as highly efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction // Applied Catalysis B: Environmental. 2019. V. 255. 117737.
12. Sapountzi F.M., Gracia J.M., (Kees-Jan) Weststrate C.J., Fredriksson H.O.A., Niemantsverdriet J.W. Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas // Progress in Energy and Combustion Science. 2017. V. 58. P. 1-35.
13. Jamesh Mohammed-Ibrahim, Xiaoming Sun. Recent progress on earth abundant electrocatalysts for hydrogen evolution reaction (HER) in alkaline medium to achieve efficient water splitting – A review // Journal of Energy Chemistry. 2019. V. 34. P. 111-160.
14. Shujuan Wang, Xingli Zou, Tianyu Shi, Kai Ding, Zhongya Pang, Ying Huang, Wei Tang, Qian Xu, Zhongfu Zhou, Xionggang Lu. Facile electrodeposition of three-dimensional flower-like structure of nickel matrix composite electrodes for hydrogen evolution reaction // Applied Surface Science. 2019. V. 498. 143768.
15. Flis-Kabulska I., Flis J. Electrodeposits of nickel with reduced graphene oxide (Ni/rGO) and their enhanced electroactivity towards hydrogen evolution in water electrolysis // Materials Chemistry and Physics. 2020. V. 241. 122316.
16. Protsenko V.S. et al. Application of a deep eutectic solvent to prepare nanocrystalline A.S.e Ni and Ni/TiO₂ coatings as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. V. 44, № 45. P. 24604-24616.
17. Останин Н.И., Трофимов А.А., Останина Т.Н., Шнайдер Е.А. Электроосаждение никелевых покрытий с развитой поверхностью в диффузионном режиме // Фундаментальные исследования. 2017. № 5. С. 61-65.
18. 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.
19. Naboychenko S.S., Yefimov N.A. Handbook of Non-Ferrous Metal Powders: Technologies and Applications [ed. by O. Neikov]. – 2nd ed. – Elsevier, 2019. – 995 p.
- properties // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2018. V. 26, № 4. P. 4-12. (in Russian)
10. Kryukov Yu.I., Lukovtsev V.P., Petrenko E.M. Development of effective methods for activating anodes for water electrolysis // Elektrohimicheskaya energetika. 2012. V. 12, № 1. P. 39-41. (in Russian)
11. Jiajia Lu, Zheng Tang, Lin Luo, Shibin Yin, Pei Kang Shen, Panagiotis Tsiakaras. Worm-like S-doped RhNi alloys as highly efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction // Applied Catalysis B: Environmental. 2019. V. 255. 117737.
12. Sapountzi F.M., Gracia J.M., (Kees-Jan) Weststrate C.J., Fredriksson H.O.A., Niemantsverdriet J.W. Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas // Progress in Energy and Combustion Science. 2017. V. 58. P. 1-35.
13. Jamesh Mohammed-Ibrahim, Xiaoming Sun. Recent progress on earth abundant electrocatalysts for hydrogen evolution reaction (HER) in alkaline medium to achieve efficient water splitting – A review // Journal of Energy Chemistry. 2019. V. 34. P. 111-160.
14. Shujuan Wang, Xingli Zou, Tianyu Shi, Kai Ding, Zhongya Pang, Ying Huang, Wei Tang, Qian Xu, Zhongfu Zhou, Xionggang Lu. Facile electrodeposition of three-dimensional flower-like structure of nickel matrix composite electrodes for hydrogen evolution reaction // Applied Surface Science. 2019. V. 498. 143768.
15. Flis-Kabulska I., Flis J. Electrodeposits of nickel with reduced graphene oxide (Ni/rGO) and their enhanced electroactivity towards hydrogen evolution in water electrolysis // Materials Chemistry and Physics. 2020. V. 241. 122316.
16. Protsenko V.S. et al. Application of a deep eutectic solvent to prepare nanocrystalline A.S.e Ni and Ni/TiO₂ coatings as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. V. 44, № 45. P. 24604-24616.
17. Ostanin N.I., Trofimov A.A., Ostanina T.N., Schneider E.A. Electrodeposition of nickel coatings with a developed surface in the diffusion mode // Fundamental'nye issledovaniya. 2017. № 5. P. 61-65. (in Russian)
18. Kruglikov S.S., Nekrasova N.E., Kasatkin V.E., Kornilova S.I. Application of pulsed current for obtaining mechanically strong electroplating coatings with a developed surface // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2016. V. 24, № 4. P. 30-38. (in Russian)
19. Naboychenko S.S., Yefimov N.A. Handbook of Non-Ferrous Metal Powders: Technologies and Applications [ed. by O. Neikov]. – 2nd ed. – Elsevier, 2019. – 995 p.

20. Ostanina T.N., Rudoi V.M., Patrushev A.V., Darintseva A.B., Farlenkov A.S. Modelling the dynamic growth of copper and zinc dendritic deposits under the galvanostatic electrolysis conditions // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2015. V. 750. P. 9-18.
21. Gamburg Y.D., Zangari G. *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. Springer New York, Springer Science+Business Media, LLC, 2011. – 367 p.
22. Останина Т.Н., Рудой В.М., Никитин В.С., Даринцева А.Б., Залесова О.Л., Поротникова Н.М. Определение поверхности дендритных электролитических порошков цинка и оценка ее фрактальной размерности // *Известия Вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2014. № 3. С. 15-20.
23. Nikitin V.S., Rudoi V.M., Ostanina T.N., Dolmatova E.A. Determination of the surface area of loose metal deposits by impedance spectroscopy // *Journal of Analytical Chemistry*. 2017. V. 72, № 4. P. 390-395.
24. Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications [ed. by E. Barsoukov and J.R. Macdonald]. – 2nd ed. – Hoboken; New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005. – 616 p.
25. Jurczakowski R., Hitz C., Lasia A. Impedance of porous Au-based electrodes // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004. V. 572, № 2. P. 355-366.

Сведения об авторах

Останин Николай Иванович – к.т.н., доцент, e-mail: n.i.ostanin@urfu.ru. Тел.: 8(912) 274-34-44.

Останина Татьяна Николаевна – д.х.н., профессор, e-mail: ostni@mail.ru. Тел.: 8(922) 612-17-34.

Мерзляков Никита Андреевич – студент, e-mail: nekitdnb@yandex.ru. Тел.: 8(912) 051-12-16.

Никитин Вячеслав Сергеевич – к.х.н., научный сотрудник, e-mail: nikitin-viacheslav@mail.ru. Тел.: 8(912) 695-09-62.

Рудой Валентин Михайлович – д.х.н., профессор, e-mail: vlmx@rambler.ru. Тел.: 8(912) 636-98-02.

Кулошвили Тина-Тини Саулис Асули – аспирант, инженер, e-mail: wolf.ramm@mail.ru. Тел.: 8(922) 208-17-37.

Для цитирования

Н.И. Останин, Т.Н. Останина, Н.А. Мерзляков, В.С. Никитин, В.М. Рудой, Т.А. Кулошвили. Получение никелевых осадков с высокоразвитой поверхностью в условиях импульсного электролиза // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2020. Т.28, № 2. С. 39-48.

20. Ostanina T.N., Rudoi V.M., Patrushev A.V., Darintseva A.B., Farlenkov A.S. Modelling the dynamic growth of copper and zinc dendritic deposits under the galvanostatic electrolysis conditions // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2015. V. 750. P. 9-18.

21. Gamburg Y.D., Zangari G. *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. Springer New York, Springer Science+Business Media, LLC, 2011. – 367 p.

22. Ostanina T.N., Rudoi V.M., Darintseva A.B., Zalesova O.L., Porotnikova N.M. Determination of the surface of dendritic electrolytic zinc powders and evaluation of its fractal dimension // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2016. V. 57, № 1. P. 47-51.

23. Nikitin V.S., Rudoi V.M., Ostanina T.N., Dolmatova E.A. Determination of the surface area of loose metal deposits by impedance spectroscopy // *Journal of Analytical Chemistry*. 2017. V. 72, № 4. P. 390-395.

24. Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications [ed. by E. Barsoukov and J.R. Macdonald]. – 2nd ed. – Hoboken; New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005. – 616 p.

25. Jurczakowski R., Hitz C., Lasia A. Impedance of porous Au-based electrodes // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004. V. 572, № 2. P. 355-366.

Information about authors

Ostanin Nikolay Ivanovich – Cand. Sci. (Techn.), Associate Professor, e-mail: n.i.ostanin@urfu.ru. Tel.: 8(912) 274-34-44.

Ostanina Tatyana Nikolaevna – Dr. Sci. (Chem.), Professor, e-mail: ostni@mail.ru. Tel.: 8(922) 612-17-34.

Merzlyakov Nikita Andreevich – student, e-mail: nekitdnb@yandex.ru. Tel.: 8(912) 051-12-16.

Nikitin Vyacheslav Sergeevich – Cand. Sci. (Chem.), Researcher, e-mail: nikitin-viacheslav@mail.ru. Tel.: 8(912) 695-09-62.

Rudoy Valentin Mikhailovich – Dr. Sci. (Chem.), Professor, e-mail: vlmx@rambler.ru. Tel.: 8(912) 636-98-02.

Kuloshvili Tina-Tini Saulis Asuli – graduate student; Engineer, e-mail: wolf.ramm@mail.ru. Tel.: 8(922) 208-17-37.

For citation

N.I. Ostanin, T.N. Ostanina, N.A. Merzlyakov, V.S. Nikitin, V.M. Rudoy, T.A. Kuloshvili. Formation nickel deposits with large thru surface area by pulsing electrodeposition // *Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti*. 2020. V. 28, № 2. P. 39-48

Н₂O 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**

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

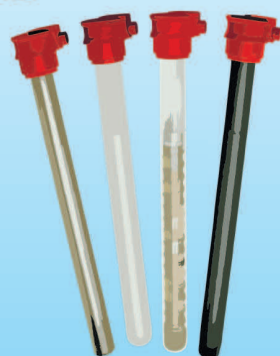


INNOVATIVE PUMP
AND FILTER TECHNOLOGY



MAZURCZAK
THERMOPROZESSE

НАГРЕВ · БЕЗОПАСНОСТЬ · КАЧЕСТВО



Погружные нагреватели
ROTKAPPE® / 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 • Интернет: www.ecomet.ru или 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»
Бесцианистый щелочной	Аммонийно-хлоридный
<ol style="list-style-type: none">1. Высокая рассеивающая способность- процесс идеален для цинкования сложнопрофилированных изделий2. Высокоблестящие нетемнеющие покрытия без “пузырей” осаждаются в широком диапазоне параметров3. Толщину покрытий можно увеличивать до 35 мкм и выше4. Покрытия пластичные – выдерживают ударные нагрузки, развальцовки, изгибы и т.д.	<ol style="list-style-type: none">1. При разогреве электролита до 55 °С и выше качество покрытий сохраняется2. Электролит пенится мало3. Цинковать можно в барабанах и на подвесках4. Покрытия получаются без пригаров на выступающих частях и отлично поддаются хромированию5. Шелушение покрытий отсутствует до значительных толщин (25 мкм и выше)6. Работает при высоком содержании железа в ванне



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



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



ХИМСИНТЕЗ

Пассивирующие концентраты (CrVI-free)
Финишная обработка покрытий

Ирида-ХромТри(А,В,АF,ВF,К)

Ирида-СилХром

Силатек-08(top-coat)

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



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

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



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

ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ГАЛЬВАНИКИ

НАСОСЫ ФИЛЬТРЫ НАГРЕВАТЕЛИ МЕШАЛКИ



ЭЛМА
торговый дом

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

УДК 544.654.2+548.735.6+537.312.8

Влияние акридинового красителя на структуру и магнетосопротивление электрохимически осажденных поликристаллических висмутовых пленок

**© В.С. Шендюков¹, С.С. Перевозников¹, Д.И. Тишкевич²,
А.С. Федотов³, Л.С. Цыбульская¹**

¹Белорусский государственный университет «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,
220006, Минск, Ленинградская 14, Тел. 8(029) 7114224, e-mail: schendi@mail.ru

²Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр
Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»,
Минск, П. Бровки 19

³Белорусский государственный университет, Минск, Бобруйская 5.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение, висмут, акридиновый краситель, текстура роста, магнетосопротивление.

Было исследовано электроосаждение поликристаллических висмутовых пленок из кислого перхлоратного электролита. Изучено влияние различных факторов на процесс разряда ионов висмута. Установлено влияние акридинового красителя на структуру и морфологию висмутовых пленок. Было показано, что наличие в электролите висмутирования акридинового красителя приводит к торможению процесса разряда ионов висмута на начальном этапе (угол наклона Тафеля – 58,8 мВ/декаду) и к ускорению процесса при высоких плотностях тока (угол наклона Тафеля – 39,2 мВ/декаду). Также показано, что отжиг висмутовых пленок, полученных в присутствии акридинового красителя, при плотности тока 0,18 мА/см², температуре, близкой к температуре плавления висмута (267±1 °С), в течение 5 часов приводит к повышению магнетосопротивления на порядок в температурной области 3-50 К.

Effect of acridine dye on the structure and magnetoresistance of electrochemically deposited polycrystalline bismuth films

**© V.S. Shendyukov¹, S.S. Perevoznikov¹, D.I. Tishkevich²,
A.S. Fedotov³, I.S. Tsybulskaya¹**

¹ Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, 220006,
Republic of Belarus, Minsk, Leningradskaya Str., 14

² SSPA "Scientific and Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus", P. Brovki str., 19

³ Belarusian State University, F. Skaryna Av. 4

Key words: electrochemical deposition, bismuth, acridine dye, magnetoresistance, growth texture.

Electrodeposition of bismuth films from acid perchlorate electrolyte was investigated. The influence of various factors on the discharge process of bismuth ions has been studied. The effect of an acridine dye on the structure and morphology of the films was established. It was shown that the presence of an acridine dye in the bismuth electrolyte leads to inhibition of the discharge of bismuth ions at the initial stage (Tafel tilt angle – 58.8 mV/decade) and accelerates the process at high current densities (Tafel tilt angle – 39.2 mV/decade). It was also shown that annealing of bismuth films obtained in the presence of an acridine dye at a current density of 0.18 mA/cm² and a temperature close to the melting point of bismuth (267±1 °C) for 5 hours leads to an increase in the magnetoresistance by an order of magnitude over the temperature range 3–50 K.

Введение

Исследование электрохимических покрытий на основе висмута в последние годы стало привлекать все больше внимания. Это связано с наличием у висмута уникальных электрических, физических и химических свойств. Висмут обладает большим магниторезистивным эффектом, что позволяет использовать его в датчиках магнитного поля и как термоэлектрические пленки [2–4]. Также висмут рассматривается как перспективный материал для использования в электрохромных [2,5] и полупроводниковых [6] устройствах. Висмут является самым нетоксичным из всех тяжелых металлов, что позволило найти ему применение в качестве новых экологически безопасных электродов для анализа тяжелых металлов взамен ядовитого ртутного капаящего электрода [7], а также в качестве экранов для защиты микросхем и полупроводниковых приборов от ионизирующих излучений взамен высокотоксичных свинцовых экранов [8]. Литературы о взаимосвязи режимов электроосаждения, текстуры роста и электрофизических свойств поликристаллических пленок висмута на металлических подложках не так уж и много [1,9,10,11], а данные о влиянии блескообразующей добавки – акридинового красителя [8] и вовсе отсутствуют.

Таким образом, целью работы является изучение процесса электрохимического синтеза поликристаллических пленок висмута полученных из перхлоратного электролита и влияния акридинового красителя на структуру, морфологию и магнетосопротивление формируемых висмутовых пленок.

Методика эксперимента

Электроосаждение висмутовых пленок проводили в кислом перхлоратном электролите состава, моль/л: $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$ – 0,51, HClO_4 – 3, акридиновый краситель – 5 мл/л. В качестве подложек использовали медный фольгированный стеклотекстолит. В качестве стабилизированного источника тока использовали источник питания МНИПИ Б5-78/6, в качестве анодов – висмутовые стержни (содержание Bi 97,5% и Pb 2,5%). Плотность катодного тока

варьировали от 0,18 до 70 мА/см². Электрохимический процесс осуществляли при температуре 18–20 °С и непрерывном перемешивании электролита с помощью магнитной мешалки ИКА С-MAG HS 7 со скоростью вращения магнита 700 об/мин.

Толщину висмутовых пленок оценивали гравиметрическим методом на аналитических весах с точностью до $5 \cdot 10^{-5}$ г. Висмутовые пленки отделяли от подложки и разрезали на прямоугольные образцы размером 8×3 мм для изучения структуры, морфологии поверхности и измерения магнетосопротивления.

Рентгенограммы получали с помощью дифрактометра PanAnalytical Emperean по точкам с шагом 0,01 град. с использованием монохроматического Cu K_α -излучения. Исследование морфологии поверхности осуществляли с помощью электронного микроскопа LEO 1455VP.

Поляризационные кривые снимали на потенциостате-гальваностате Autolab PGSTAT302N, сопряженным с управляющим компьютером. Измерения выполняли в стеклянной трехэлектродной двухкамерной ячейке, оснащенной вспомогательным висмутовым электродом, насыщенным хлорид-серебряным электродом сравнения с капилляром Луггина. Для поддержания в ячейке требуемой температуры электролита использовали термостат VEB MLW. Поляризационные измерения проводили в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 1 мВ/с для получения квазистационарных значений тока. В качестве рабочих электродов использовали свежесаженные пленки висмута толщиной ~ 5 мкм на медной фольге площадью 1 см². Нерабочую поверхность электрода изолировали химически стойким лаком.

Отжиг висмутовых пленок проводили в инертной атмосфере. Образец помещали в пробирку, из которой откачивали воздух, затем ее наполняли гелием и запаивали. Пробирку помещали в емкость с отожженным песком для равномерного распределения температурного поля. Отжиг проводили с помощью печи OWEN в течение 5 часов при температуре нагревателя (267 + 1) °С. Контроль температуры осуществляли с помощью термопары, подключенной к мультиметру Agilent

34401. Пробирка с образцом оставалась в печи до полного ее охлаждения.

Исследование электромагнитных свойств Вi-пленок осуществляли с помощью установки Cryogen Free Measurement System. Измерения магнетосопротивления проводили в температурном диапазоне 3-300 К в магнитном поле до 8 Тл, направленном перпендикулярно направлению пропускания электрического тока через образец. Образцы имели форму прямоугольников. Длину и ширину каждого образца уточняли с помощью оптического микроскопа МРВ-2, снабженного коллиматорной линейкой (цена деления 0,01 мм), толщину – с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1488 VP.

Магнетосопротивление рассчитывали по формуле:

$$r(H) = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} \times 100\%$$

где, H – магнитное поле (Тл), ρ – удельное сопротивление (Ом).

Результаты исследований и их обсуждение

Катодные поляризационные кривые (ПК) осаждения пленок висмута при различных условиях синтеза представлены на рис. 1, из них видно, что перемешивание электролита практически не оказывает влияния на ход катодной поляризационной кривой вплоть до -110 мВ. Процесс осаждения плотных, пластичных, поликристаллических пленок (рис. 2а) протекает в кинетически лимитированном режиме до 10 мВ (рис. 1 кривые 1 и 2). Далее – в смешанном диффузионно-кинетическом (от 10 мВ до минус 110 мВ).

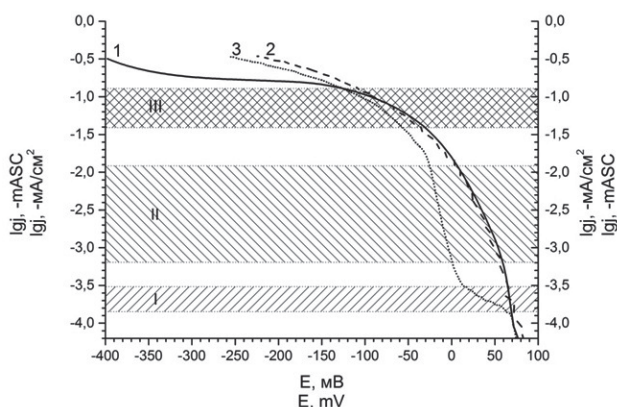


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые осаждения висмута: без перемешивания (1), при перемешивании (2), с перемешиванием и наличием в растворе акридинового красителя 5 мл/л (3)

Fig. 1. Cathodic polarization curves of bismuth deposition: without stirring (1), with stirring (2), with stirring and the presence of 5 ml/l of acridine dye in the solution (3)

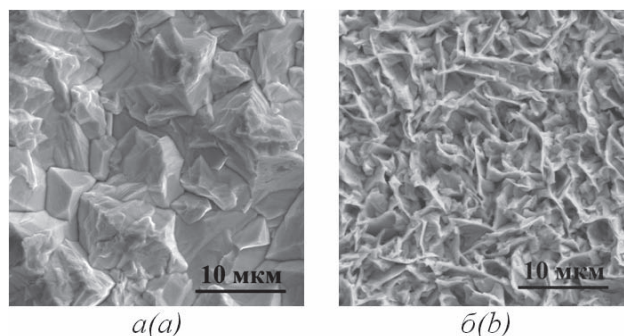


Рис. 2. СЭМ изображения висмутовых пленок осажденных в кинетическом (а) и диффузионном (б) режимах без акридинового красителя

Fig. 2. SEM images of bismuth films deposited in the kinetic (a) and diffusion (b) modes without acridine dye

В отсутствие перемешивания электролита в интервале потенциалов от минус 110 до минус 350 мВ наблюдается плато плотности тока, процесс осаждения протекает в диффузионно-контролируемом режиме (рис. 1 кривая 1). Дальнейшее смещения поляризационной кривой в катодную область отрицательных значений потенциалов приводит к образованию на поверхности электрода рыхлого порошкообразного осадка темно-серого цвета, механически легко удаляемого с поверхности (рис. 2б). Наблюдается переход от компактных плотных пленок к рыхлым дендритообразным.

Вероятнее всего, образование рыхлого порошкообразного висмутового покрытия можно связать с изменением механизма электрокристаллизации и лимитирующей стадии разряда-ионизации. Как видно из рис. 1 кривой 3, наличие в электролите висмутирования акридинового красителя приводит к значительному торможению процесса кристаллизации висмута на начальном этапе. Величина Тафелевского наклона резко увеличивается на I участке кривой и составляет 58,8 мВ/декаду. Такие изменения в ходе ПК можно связать с прочной адсорбцией добавки на висмутовом электроде. Также можно наблюдать снижение зависимости плотности тока от потенциала, что может быть связано с затруднением проникновения ионов висмута через пленку акридинового красителя, адсорбированного на поверхности электрода (эффект Лошкарёва [11]). На участке II – при наличии в электролите акридинового красителя – разряд висмута происходит со значительно меньшим Тафелевским наклоном – 39,2 мВ/декаду, чем в его отсутствие – 62,25 мВ/декаду соответственно. Возрастание плотности тока может свидетельствовать о десорбции акридинового красителя с поверхности висмутового электрода. В тоже время в области более высоких плотностей тока (участок III) акридиновый краситель не оказывает существенного влияния на ход поляризационной кривой. Таким образом, можно заключить, что в зависимости

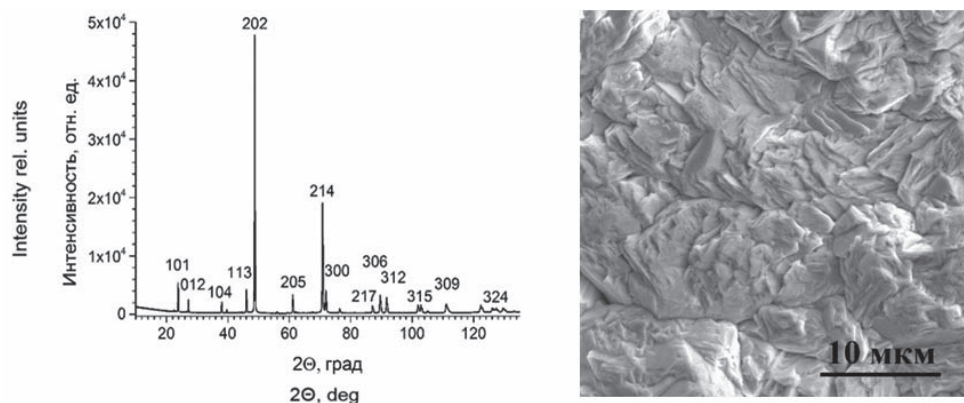


Рис. 3. Рентгенограммы и СЭМ изображения висмутовых пленок осажденных при катодной плотности тока $0,18 \text{ mA/cm}^2$ в присутствии акридинового красителя

Fig. 3. X-ray diffraction patterns and SEM images of bismuth films deposited at a cathodic current density of 0.18 mA/cm^2 in the presence of an acridine dye

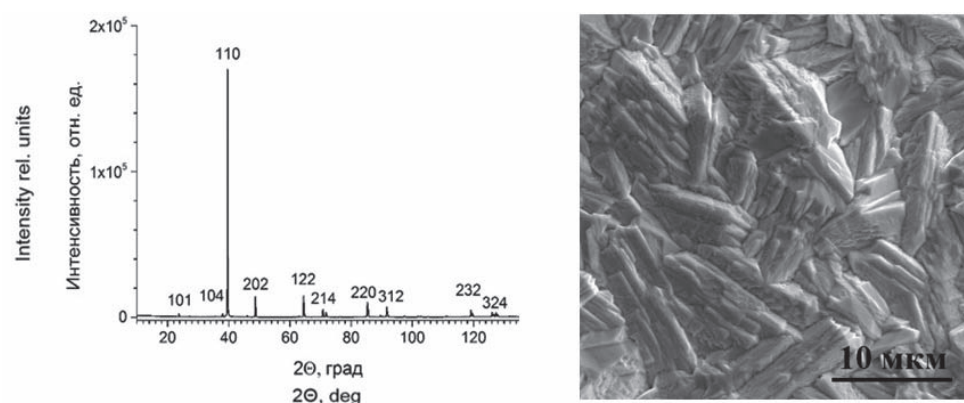


Рис. 4. Рентгенограммы и СЭМ изображения висмутовых пленок осажденных при катодной плотности тока $2,30 \text{ mA/cm}^2$ в присутствии акридинового красителя

Fig. 4. X-ray diffraction patterns and SEM images of bismuth films deposited at a cathodic current density of 2.30 mA/cm^2 in the presence of an acridine dye

от приложенного потенциала и присутствия в электролите акридинового красителя процесс разряда ионов висмута может проходить по различным механизмам и вероятнее всего приводит к получению пленок висмута с разной структурой и свойствами. Для подтверждения данного предположения были выбраны значения плотностей тока $0,18$ и $2,30 \text{ mA/cm}^2$, характерные для участков поляризационных кривых с разным Тафелевским наклоном. При указанных значениях плотностей тока были синтезированы в присутствии акридинового красителя в электролите – и отделены от подложки висмутовые пленки толщиной 50 мкм . Ранее нами было показано, что для Bi -пленок, синтезированных без добавок характерна текстура с преимущественным расположением кристаллографических плоскостей (012) параллельно плоскости подложки. С преобладающей крупнокристаллической пирамидальной структурой и средним значением размера зерен $8-9 \text{ мкм}$ [8]. Введение же акридинового красителя не приводит к существенному влиянию на размер зерна растущей пленки Bi в диапазоне плотностей тока

от $0,18$ до $2,30 \text{ mA/cm}^2$, однако оказывает влияние на текстуру роста пленок (рис. 3). Для пленок, полученных при плотности тока $0,18 \text{ mA/cm}^2$, наибольшую интенсивность имеют рефлексы (202) и (214) и формируются плотные осадки с усредненным размером зерен $8-10 \text{ мкм}$, на которых отчетливо видна микроструктура ступенек роста (рис. 3).

Повышение плотности тока до $2,30 \text{ mA/cm}^2$ приводит к формированию пленок с меньшим размером зерен ($4-6 \text{ мкм}$), вытянутой формы, а также к переориентации направления их роста: самым интенсивным становится рефлекс (110) (рис. 4).

Для оценки влияния на электромагнитные свойства Bi -пленок акридинового красителя в электролите висмутирования были проведены измерения электрического сопротивления в магнитном поле (до 8 Тл) образцов, полученных при выбранных плотностях тока $0,18$ и $2,30 \text{ mA/cm}^2$, при которых, согласно данным вольт-амперометрии, процесс осаждения протекает в кинетическом режиме с различным Тафелевским наклоном.

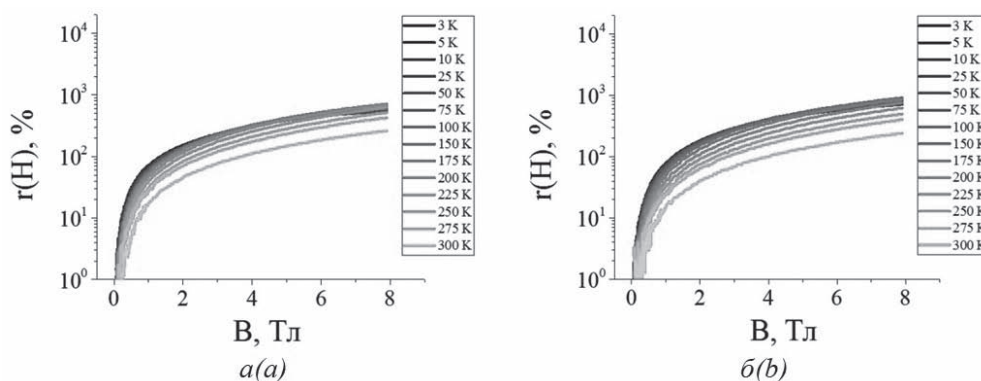


Рис. 5. Магнетосопротивление Bi-пленок полученных при плотности тока 0,18 мА/см² (а,) и 2,30 мА/см² (б) в присутствии акридинового красителя, до отжига
Fig. 5. Magnetoresistance of Bi-films synthesized at current density 0.18 mASC (a) and 2.30 mASC (b) in the presence of an acridine dye, before annealing

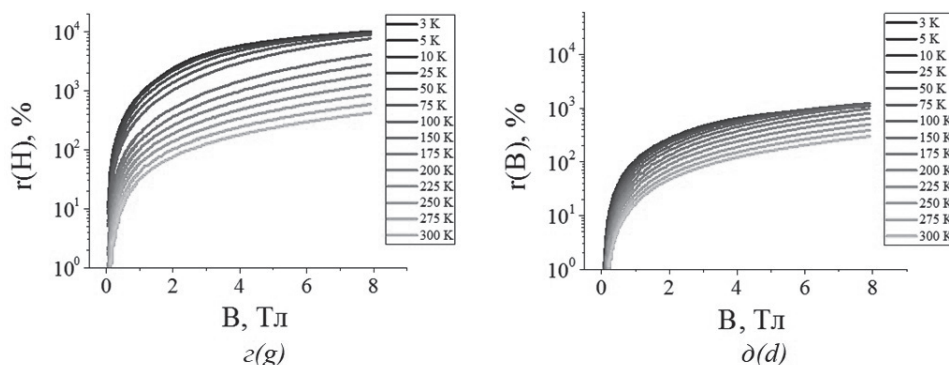


Рис. 6. Магнетосопротивление Bi-пленок полученных при плотности тока 0,18 мА/см² (г) и 2,30 мА/см² (д) в присутствии акридинового красителя, после отжига
Fig. 6. Magnetoresistance of Bi-films synthesized at current density 0.18 mASC (g) and 2.30 mASC (d) in the presence of an acridine dye, after annealing

Из литературы известно, что поликристаллические пленки висмута полученные путем электроосаждения характеризуются небольшим размером зерен, что не позволяет достичь большого значения магнетосопротивления, поскольку мелкие зерна приводят к низким значениям проводимости по причине рассеяния электронов на границе зерен [12]. Как видно из рис. 5а и 5б, относительное магнетосопротивление $r(H)$ исходных висмутовых пленок, полученных в присутствии акридинового красителя при разных плотностях тока (0,18 и 2,30 мА/см²), имеющих различную текстуру роста и близкий средний размер зерен (8-10 и 4-6 мкм), имеет значение одного порядка $1 \cdot 10^3$ %. Для пленок, полученных при 0,18 мА/см², изменения $r(H)$ от силы приложенного магнитного поля (до 8 Тл) проявляются в меньшей степени по сравнению с пленками, полученными при плотности тока 2,30 мА/см² в зависимости от температуры среды (3-300 К).

Также известно, что при прогреве висмутовых пленок происходит формирование крупнокристаллической структуры, в результате чего зерна укрупняются, количество дефектов и гра-

ниц между зернами становится меньше, что приводит к подавлению рассеяния на межзеренных границах. Таким образом, можно добиться уменьшения удельного электрического сопротивление, которое приводит к увеличению значений магнетосопротивления электроосажденных поликристаллических висмутовых пленок (рис 6).

Из рисунка 6 видно, что прогрев висмутовых пленок осажденных при плотности тока 0,18 мА/см² привел к увеличению магнетосопротивления на порядок, при температуре 3 К, и составил $1 \cdot 10^4$ %, а для пленок полученных при плотности тока 2,30 мА/см² – к увеличению на 25-35 %.

Выводы

В данной работе нами был исследован процесс электроосаждения поликристаллических висмутовых пленок из перхлоратного электролита висмутирования в присутствии акридинового красителя. Показано, что наличие в электролите добавки приводит к торможению процесса разряда ионов висмута на начальном этапе и к ускорению при плотностях

тока 2,30 мА/см², вплоть до области диффузионных ограничений. Также, было замечено, что наличие в электролите висмутирования добавки, приводит к формированию плотных качественных покрытий со структурой, отличной от привычной (012), в зависимости от выбранной плотности тока.

Показано, что отжиг Bi-пленок при температуре близкой к температуре плавления висмута ($t_{пл. Bi} = 271 \pm 1$ °С) приводит к увеличению магнетосопротивления на порядок. Для пленок, полученных при плотности тока 0,18 мА/см² в присутствии акридинового красителя, отжиг привел к повышению магнетосопротивления до $1 \cdot 10^4$ %. Для сравнения, другим исследователям удалось достигнуть значения магнетосопротивления для поликристаллических висмутовых пленок в диапазоне температур 3–300 К – $2 \cdot 10^3$ % [2] и $3 \cdot 10^4$ % [12] соответственно.

Литература

1. Sandnes E., Williams M.E., Bertocci U. Electrodeposition of bismuth from nitric acid electrolyte // *Electrochem. Acta*. 2007. V. 52. P. 6221-6228.
2. Yang F.Y., Kai Liu, Kimin Hong, Reich D.H., Searson P.S., Chien C.L. Large magnetoresistance of electrodeposited single-crystal bismuth thin films // *Science*. 1999. V. 284. P. 1335-1337.
3. Ziegler J.P. Status of reversible electrochromic devices // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 1999. V. 56. P. 477-493.
4. Fedotov A.S., Poznyak S.K., Tsybul'skaya L.S., et al. Polycrystalline bismuth films: correlation between grain structure and electron transport // *Phys. Status Solidi B*. 2015. V. 252, № 9. P. 2000-2005.
5. Torresi S.I.C., Carlos I.A. Optical characterization of bismuth reversible electrochromic devices // *J. Electroanal. Chem.* 1996. V. 414. P. 11-16.
6. Bard A.J. Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements // Marcel Dekker, Inc., New York, USA. 1986. V. IX. Part B.
7. Svancara I., Prior C., Wang J., et al. Decade with bismuth-based electrodes in electroanalysis // *Electroanalysis*. 2010. V. 22. P. 1405-1420.
8. Tishkevich D.I., Tsybul'skaya L.S., Perevoznikov S.S., et al. Electrochemical deposition regimes and influence of organic additives on the structure of Bi films // *J. Alloys and Compounds*. 2018. V. 735. P. 1943-1948.
9. Jeffrey C.A., Harrington D.A., Morin S. In situ scanning tunneling microscopy of bismuth electrodeposition on Au (111) surfaces // *Surf. Sci.* 2002. V. 512, № 1-2. P. L367-372.
10. Fedotov A.S., Shepelevich V.G., Poznyak S.K., et al. Simulation of polycrystalline bismuth films seebeck coefficient based on experimental texture identification // *Mater. Chem. Phys.* 2016. V. 177. P. 413-416.
11. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. – М.: Высш. шк. 1987. С. 247
12. Chang J.H., Kim Han J., Jeon M.H., Lee W.Y. Microstructure and magnetoresistance of sputtered bismuth thin films upon annealing // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 98. P. 023906-1 – 023906-7

References

1. Sandnes E., Williams M.E., Bertocci U. Electrodeposition of bismuth from nitric acid electrolyte // *Electrochem. Acta*. 2007. V. 52. P. 6221-6228.
2. Yang F.Y., Kai Liu, Kimin Hong, Reich D.H., Searson P.S., Chien C.L. Large magnetoresistance of electrodeposited single-crystal bismuth thin films // *Science*. 1999. V. 284. P. 1335-1337.
3. Ziegler J.P. Status of reversible electrochromic devices // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 1999. V. 56. P. 477-493.
4. Fedotov A.S., Poznyak S.K., Tsybul'skaya L.S., et al. Polycrystalline bismuth films: correlation between grain structure and electron transport // *Phys. Status Solidi B*. 2015. V. 252, № 9. P. 2000-2005.
5. Torresi S.I.C., Carlos I.A. Optical characterization of bismuth reversible electrochromic devices // *J. Electroanal. Chem.* 1996. V. 414. P. 11-16.
6. Bard A.J. Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements // Marcel Dekker, Inc., New York, USA. 1986. V. IX. Part B.
7. Svancara I., Prior C., Wang J., et al. Decade with bismuth-based electrodes in electroanalysis // *Electroanalysis*. 2010. V. 22. P. 1405-1420.
8. Tishkevich D.I., Tsybul'skaya L.S., Perevoznikov S.S., et al. Electrochemical deposition regimes and influence of organic additives on the structure of Bi films // *J. Alloys and Compounds*. 2018. V. 735. P. 1943-1948.
9. Jeffrey C.A., Harrington D.A., Morin S. In situ scanning tunneling microscopy of bismuth electrodeposition on Au (111) surfaces // *Surf. Sci.* 2002. V. 512, № 1-2. P. L367-372.
10. Fedotov A.S., Shepelevich V.G., Poznyak S.K., et al. Simulation of polycrystalline bismuth films seebeck coefficient based on experimental texture identification // *Mater. Chem. Phys.* 2016. V. 177. P. 413-416.
11. Damaskin, B.B., Petri, O.A. Electrochemistry. – M.: Higher school. 1987. P. 247
12. Chang J.H., Kim Han J., Jeon M.H., Lee W.Y. Microstructure and magnetoresistance of sputtered bismuth thin films upon annealing // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 98. P. 023906-1 – 023906-7

Сведения об авторах

Шендюков Владислав Сергеевич – научный сотрудник; тел.: 8(029)7114224

Перевозников Сергей Сергеевич – научный сотрудник

Цыбульская Людмила Сергеевна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник

Тишкевич Дарья Ивановна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник

Федотов Александр Сергеевич – кандидат физико-математических наук

Information about authors

Shendyukov Vladislav S. – Researcher, e-mail: schendi@mail.ru; tel.: 8(029)7114224

Perevoznikov Sergey S. – Researcher

Tsybulskaya Ludmila S. – PhD Chemical Sciences, Leading Researcher

Tishkevich Darya I. – PhD Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher

Fedotov Alexander S. – PhD Physical and Mathematical Sciences

Для цитирования

Шендюков В.С., Перевозников С.С., Тишкевич Д.И., Федотов А.С., Цыбульская Л.С. Влияние акридинового красителя на структуру и магнетосопротивление поликристаллических висмутовых пленок // Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. Т.28, № 2. С. 56-62

For citation

Shendyukov V.S., Perevoznikov S.S., Tishkevich D.I., Fedotov A.S., Tsybulskaya L.S. Effect of acridine dye on the structure and magnetoresistance of electrochemically deposited polycrystalline bismuth films // Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2020. V. 28, № 2. P. 56-62

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: ooogranitm68@granit-m.ru • granit@tamb.ru • bark@granit-m.ru

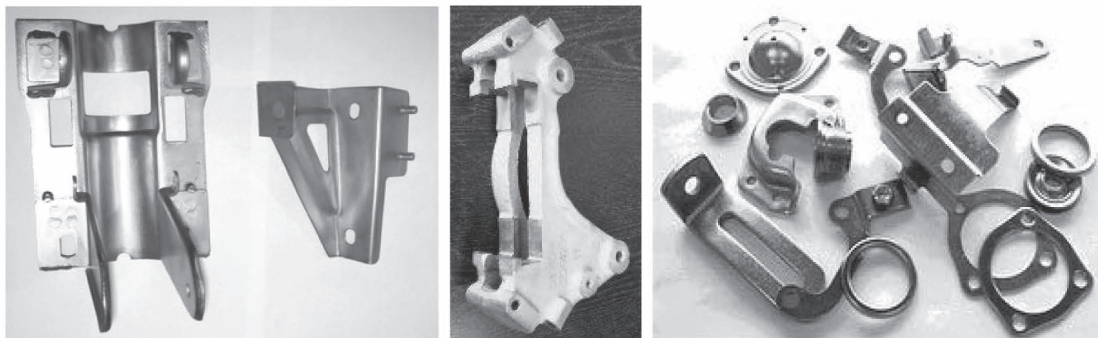
www.granit-m.ru

ООО «АРБАТ»

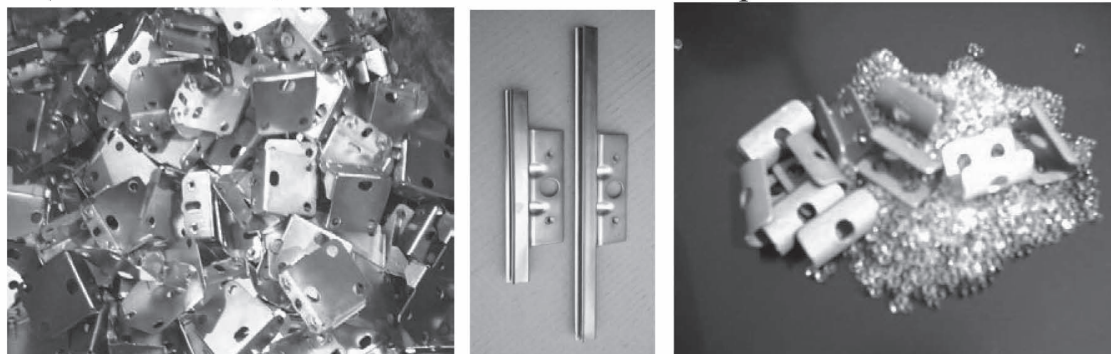
445017, г. ТОЛЬЯТТИ, Молодежный бульвар 22-110,
тел/факс 8482-254632, факс 8482-220352

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

Подробнее на: www.galvanicrus.ru



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»

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 сульфатных 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 <http://bestgalvanik.ru>

УДК 621.357.7

О влиянии параметров электрического режима и условий массопереноса на толщину и химический состав чередующихся слоев многослойных нанопроволок

**С.С. Кругликов¹, Т.Г. Царькова¹, Е.С. Кругликова²,
О.И. Воробьева¹, Н.В. Нефедова¹**

¹ Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Москва, Миусская пл., 9. e-mail: skruglikov@mail.ru

² Московский Политех, 107023, Москва, Б. Семеновская, 38

Ключевые слова: электроосаждение нанопроволок, многослойные нанопроволоки, гальваностатический режим, состав слоев, толщина слоев.

Анализируются возможности управления составом сплава в процессе получения пучков нанопроволок путем темплатного электроосаждения в порах диэлектрика, а при получении многослойных нанопроволок – и химическим составом, и толщиной чередующихся слоев. Отмечается нежелательность наличия диффузионных ограничений скорости катодных реакций, а при невозможности их устранения – целесообразности проведения процесса на катодах с высокой пористостью поверхности диэлектрика. По вышеуказанным причинам при выборе электрического режима процесса следует использовать стационарный или импульсный гальваностатический режим.

On the effects of electric parameters and mass transport processes on the thickness and chemical composition of series of layers in multilayer nanowires

**S.S. Kruglikov¹, T.G. Tsarkova¹, E.S. Kruglikova²,
O.I. Vorobyova¹, N.V. Nefedova¹**

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047 Moscow,
Miuskaya sq., 9. e-mail: skruglikov@mail.ru

² Moscow Polytech, Moscow, 107023, B. Semyonovskaya, 38.

Keywords: electrodeposition of nanowires, multilayer nanowires, electrodeposition under galvanostatic conditions, composition of deposited layers, thickness of deposited layers.

Parameters of the electrodeposition process are discussed which can insure stable chemical composition of deposited alloys and in the electrodeposition of multilayer nanowires - also desirable and stable thickness of deposited layers. Diffusion-controlled process cannot stabilize the composition of deposited alloys. Galvanostatic regime or galvanostatic pulses can stabilize the composition of deposited alloys and also the thickness of their layers.

Введение

Конец 20-го - начало 21-го века характеризуются появлением и быстрым развитием ряда новых электрохимических процессов, связанных с решением экологических проблем гальванических производств: регенерация хроматных растворов, используемых для пассивирования цинка, кадмия и меди [1-5], а также нитратно-аммонийных растворов снятия кадмиевых покрытий [6], что позволило устранить их периодический сброс на очистные сооружения, извлечение тяжелых металлов и хромовой кислоты из ванн улавливания [7-36], резко сократившее количество гальваношламов, содержащих соединения тяжелых металлов.

Развитие производства электронной техники и появление микроэлектроники привело к созданию группы новых электрохимических технологий: получение адгезионных гальванических покрытий, позволяющих обеспечить прочное соединение металлов с полимерами [37], создание электрических схем микроэлектронных устройств комбинацией процессов электроосаждения и травления меди в производстве электронной техники [38-40], микроформирование путем заполнения электроосажденным металлом полостей в диэлектрических материалах - так называемое темплатное электроосаждение [41]. К последней группе процессов относится получение пучков нанопроволок электроосаждением металлов и сплавов в порах диэлектрика с катодным токоподводом ко дну пор [42-49]. Эти процессы используют как для получения пучков нанопроволок из индивидуальных металлов и сплавов, так и для формирования многослойных проволок, состоящих из чередующихся слоев разного химического состава [50-60].

При получении нанопроволок из различных сплавов возникает проблема регулирования состава сплава, а также постоянства его в заданных пределах по всей длине нанопроволок. При формировании многослойных нанопроволок помимо регулирования состава сплавов в чередующихся слоях возникает еще одна проблема - получение

слоев постоянной и регулируемой толщиной по всей длине каждой нанопроволоки.

Опубликованные результаты ряда исследований [50-53] процесса формирования многослойных нанопроволок, состоящих из чередующихся слоев меди и ее сплавов с никелем или кобальтом, демонстрируют большой разброс по толщине слоев и по их химическому составу.

Ниже с позиций теоретической электрохимии обсуждаются возможности управления процессом формирования нанопроволок - их составом (если осаждаются сплавы), а при получении многослойных нанопроволок - составом и толщиной чередующихся слоев.

Теоретический анализ

Роль массопереноса при формировании нанопроволок. Во всех электрохимических процессах, протекающих на поверхности растущего конца нанопроволоки, диффузионный слой для каждого участника электродной реакции состоит из двух частей: внутреннего диффузионного слоя - незаполненной металлом части канала поры и внешнего диффузионного слоя - раствора, прилегающего к пористой поверхности диэлектрика. В неподвижной жидкости в отсутствие вынужденной или естественной конвекции и существенного вклада миграционной составляющей массопереноса имеет место подобие концентрационного поля и электрического поля первичного распределения тока [57].

В реальных условиях жидкость можно рассматривать как неподвижную, если эффективная толщина диффузионного слоя находится в пределах линейного участка на кривых: концентрация диффундирующих частиц - расстояние от поверхности твердого тела.

Если расстояние между соседними порами много больше их радиуса, то практически отсутствует взаимное влияние (конкуренция) диффузионных потоков, формирующихся у соседних пор (в этом случае их можно рассматривать как «бесконечно удаленные друг от друга»). В свою очередь, эффективная толщина внешней части

диффузионного слоя в таких условиях равна радиусу поры [43].

При оценке роли процессов массопереноса в формировании пучков нанопроволок необходимо проанализировать два предельных случая, а все остальные оценивать по степени их приближения к одному из предельных. Вариант (1) – суммарная площадь пор занимает не более 3% фронтальной поверхности образца.

Вариант (2) – суммарная площадь пор составляет не менее 10% от фронтальной поверхности.

В варианте (1) начальное значение эффективной толщины диффузионного слоя равно глубине поры (внутренняя часть диффузионного слоя), плюс радиус поры (внешняя часть диффузионного слоя). В процессе заполнения поры металлом или сплавом моменту заполнения поры металлом или сплавом толщина внутренней части диффузионного слоя уменьшается и после заполнения поры остается только внешняя часть. Поскольку глубина пор обычно превышает их радиус на два порядка величины, коэффициент массопереноса диффундирующих к катодной поверхности частиц при этом возрастает также на два порядка. Иными словами, на образцах с низкой пористостью невозможно регулировать скорость массопереноса участников катодной реакции в процессе электроосаждения нанопроволок.

В варианте (2) характерной особенностью является взаимодействие диффузионных потоков к соседним порам, в результате которого эффективная толщина внешней части диффузионного слоя может существенно возрасти.

Выбор оптимального режима массопереноса. Самый простой и надежный вариант – проведение процесса электроосаждения в условиях отсутствия диффузионных ограничений для всех участников катодной реакции. По этой же причине целесообразно использовать электролиты с высокими концентрациями ионов осаждаемых металлов. Если диффузионные ограничения используются как средство регулирования состава осаждаемого сплава [43], то следует подобрать такой состав электролита, из которого возможно осаждение сплава требуемого состава при минимальных диффузионных ограничениях. В тех случаях, когда диффузионные ограничения не устраняются, они будут зависеть от пористости слоя диэлектрика, габаритной плотности тока и от гидродинамического режима. Можно ожидать, что влияние условий массопереноса на процесс формирования нанопроволок начнет проявляться, когда габаритная плотность тока превысит 5-10%

от ее предельной величины. Последнюю можно оценить и чисто теоретически и, более надежно – из результатов поляризационных измерений. Для стабилизации условий массопереноса лучше использовать катоды с максимальным числом пор на единицу площади поверхности, так как в этих условиях существенно увеличивается эффективная толщина внешней части диффузионного слоя, которая не изменяется в процессе заполнения пор металлом. Тем самым будет стабилизирована и суммарная толщина диффузионного слоя.

Получение многослойных нанопроволок электроосаждением слоев из разных растворов. Основное достоинство этого варианта процесса – возможность регулировать химический состав поучаемых слоев в широких пределах. Однако не исключена возможность их загрязнения за счет разряда ионов из остатков растворов, заполняющих свободный объем пор при переносе катода из одного раствора в другой. С этим явлением можно бороться, вводя дополнительную стадию промывки при переносе катода из одного раствора в другой.

При осаждении металлов, склонных к пассивированию целесообразно использовать электролиты, предупреждающие пассивирование, например, для никеля – кислый хлоридный электролит. Однако здесь может возникнуть новая проблема – образование пузырьков водорода.

Электрические параметры. Точное регулирование количества металла или сплава, осаждаемого в каналы пор за определенное время, определяется законом Фарадея. Таким образом, параметром регулирования должно быть количество электричества. Широко используемый во многих опубликованных работах [41, 42, 44, 54, 57] потенциостатический режим или режим постоянного напряжения на электродах не могут обеспечить управление процессом на основе закона Фарадея. С другой стороны, управление катодным потенциалом необходимо, чтобы обеспечить оптимальные условия для разряда ионов определенного вида. Таким образом, на первом этапе необходимо получить вольт-амперную характеристику процесса для конкретного состава электролита, чтобы определить параметры стационарного или импульсного гальваностатического режима, соответствующего требуемому диапазону потенциалов. Затем, зная начальную глубину пор и измерив время их заполнения и пошедшее на это количество электричества, можно найти соотношение между габаритной и истинной катодной плотностями тока (иными словами, определить соотношение между габаритной и катодной повер-

хностями. После этого можно проводить процесс электроосаждения нанопроволок в стационарном или импульсном гальваностатическом режиме. Чередование гальваностатических импульсов определенной длительности позволяет при получении многослойных нанопроволок контролировать в узких пределах и химический состав осаждаемых сплавов.

Литература

1. Кругликов С.С., Тележкина А.В., Капустин Е.С., Кравченко Д.В. Анодные материалы для электролиза хроматно-нитратных растворов. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2017. Т. 25, № 3. С. 37-40.
2. Кругликов С.С., Некрасова Н.Е., Кузнецов В.В., Тележкина А.В., Филатова Е.А., Волков М.А. Модифицированный процесс электрохимической регенерации хроматных растворов пассивирования кадмия. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2018. Т. 26, № 3. С.41-46.
3. Кругликов С.С. Применение электромембранных процессов для стабилизации и регулирования состава растворов в электролизерах. // Гальванотехника и обработка поверхности, 2018. Т. 26, № 2. С.41-47.
4. Филатова Е.А., Тележкина А. В., Кругликов С.С., Кругликова Е. С., Ильина К. В. Об оптимизации основных параметров процесса электрохимической регенерации хроматного раствора пассивирования кадмиевых покрытий. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2018. Т. 26, № 4. С. 59-66.
5. Кругликов С.С., Некрасова Н.Е., Кузнецов В.В., Филатова Е.А., Тележкина А.В., Новикова Н.Г. Безотходный электромембранный процесс регенерации раствора пассивирования цинковых покрытий. // Практика противокоррозионной защиты. 2019. Т. 24, № 1. С. 56-63.
6. Ерохина Н. С., Кругликов С.С., Васильев Д.Н., Тарасова М.В., Кругликова Е. С., Пшеничкина Т. В. Извлечение ионов кадмия из раствора снятия кадмия на основе нитрата аммония. Опыт промышленной эксплуатации погружного электрохимического модуля. // Гальванотехника и обработка поверхности, 2019. Т. 27, № 3. С. 52-55.
7. Saljoughi E., Mousavi S.M. Preparation and characterization of novel polysulfone membranes for the removal of cadmium from contaminated water // Sep. Purif. Technol. 2012. V. 90. P. 22-30.
8. Marder L., Bernardes A.M., Ferreira J.Z. Cadmium electroplating wastewater treatment

Выводы

При электроосаждении нанопроволок гальваностатический импульсный или стационарный режим обеспечивает возможность контролировать количество осаждаемого металла или сплава. Одновременный контроль катодного потенциала позволяет управлять природой продуктов электрохимических реакций и, в частности, получать нанопроволоки из сплавов заданного состава.

References

1. Kruglikov S. S., Telezhkina A.V., Kapustin E.S., Kravchenko D.V. Anode Materials for the Electrolysis of Chromate-Sulfate Solutions // Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2017. V. 25, № 3. P. 37-40.
2. Kruglikov S.S., Nekrasova N.E., Kuznetsov V.V., Filatova E.A., Telezhkina A.V. Modified Process for the Electrochemical Regeneration of Cadmium Passivating Solutions // Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2018. V. 26, № 3. P. 41-46.
3. Kruglikov S.S. Application of Electromembrane Processes for the Stabilization and Control of Process Solutions in Electrolytic Cells // Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2018. V.26, № 2. P. 41-47.
4. Filatova T.A., Telezhkina A.V., Kruglikov S.S., Kruglikova E.S., Il'ina K.V. Optimization of Major Process Parameters in the Electrochemical Regeneration of Chromate Solutions Used for the Passivation of Cadmium-Plated Parts // Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2018. V. 26, № 4. P. 59-66.
5. Kruglikov S.S., Nekrasova N.E., Kuznetsov V.V., Filatova E.A., Telezhkina A.V., Novikova N.G. Zero-waste regeneration of zinc passivating solutions by electromembrane process // Praktika protivokorozionnoi zashchity. 2019. V. 24, № 1. P. 56-63.
6. Erokhina N.S., Kruglikov S. S., Vasiliev D. N., Tarasova M.V., Kruglikova E.S., Pshenichkina T.V. Recovery of cadmium from stripping solutions based on ammonium nitrate. Industrial experience of the operation of the immersed electrochemical module // Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2019. V. 27, № 3. P. 52-55.
7. Saljoughi E., Mousavi S.M. Preparation and characterization of novel polysulfone membranes for the removal of cadmium from contaminated water // Sep. Purif. Technol. 2012. V. 90. P. 22-30.
8. Marder L., Bernardes A.M., Ferreira J.Z. Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electro dialysis system // Sep. Purif. Technol. 2004, V. 37. P. 247-255.

- using a laboratory-scale electro dialysis system // *Sep. Purif. Technol.* 2004. V. 37. P.247-255.
9. Allieux F.M., Kapruwan P., Milne N., Kong L., Fattacioli J., Chen Y., Dumeé L.F. Electro-capture of heavy metal ions with carbon cloth microfluidic devices // *Sep. Purif. Technol.* 2018. V. 194. P. 26-32.
10. Bulgariu L., Bulgariu D. Selective extraction of Hg(II), Cd(II) and Zn(II) ions from aqueous media by a green chemistry procedure using aqueous two-phase systems // *Sep. Purif. Technol.* 2013. V. 118. P. 209-216.
11. Landaburu Aguirre J., Pongracz E., Keiski R.L. Separation of cadmium and copper from phosphorous rich synthetic waters by micellar-enhanced ultrafiltration // *Sep. Purif. Technol.* 2011. V. 81. P. 41-48.
12. Vasudevan S., Lakshmi J. Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water – a novel approach // *Sep. Purif. Technol.* 2011. V. 80. P. 643-651.
13. Singh V., Panley S., Singh S.K., Sanghi R. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption using poly(acrylamide) modified guar gum-silica nanocomposites // *Sep. Purif. Technol.* 2009. V. 67. P. 251-261.
14. Bhunia P., Chatterjee S., Rudra P., De S. Chelating polyacrylonitrile leads for the removal of lead and cadmium from wastewater // *Sep. Purif. Technol.* 2018. V. 193. P. 202-213.
15. Cay S., Uyanik A., Ozasik A. Single and binary component adsorption of copper (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using tea-industry waste // *Sep. Purif. Technol.* 2004. V. 38. P.273-280.
16. Zhai Y., Wei X., Zeng G., Zhang D., Chu K. Study of adsorbent derived from sewage sludge for the removal of Cd²⁺, Ni²⁺ in aqueous solutions // *Sep. Purif. Technol.* 2004. V. 38. P. 191-196.
17. Reddy B.R., Priya D.N., Park K.H. Separation and recovery of cadmium(II), cobalt(II) and nickel(II) from sulfate leach liquors of spent Ni-Cd batteries using phosphorous based extractants // *Sep. Purif. Technol.* 2006. V. 50. P. 161-166.
18. Abbasn I.A., Al-Amer A.M., Laoui T., Atieh M.A. Heavy metal removal by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications // *Sep. Purif. Technol.* 2016. V. 157. P. 141-161.
19. Okieimen F.E., Sokbaike C.E., Ebhoaye J.E. Removal of cadmium and copper ions from aqueous solution with cellulose graft copolymers // *Sep. Purif. Technol.* 2005. V. 44. P. 85-89.
20. Shenashen M.A., Elshehi E.A., Sherif A. El-Safty, Khairy M. Visual monitoring and removal of divalent copper, cadmium, and mercury ions from water by using mesoporous cubic Ia3d aluminosilica sensors // *Sep. Purif. Technol.* 2013. V. 116. P. 73-86.
9. Allieux F.M., Kapruwan P., Milne N., Kong L., Fattacioli J., Chen Y., Dumeé L.F. Electro-capture of heavy metal ions with carbon cloth microfluidic devices // *Sep. Purif. Technol.* 2018, V. 194, P. 26-32.
10. Bulgariu L., Bulgariu D. Selective extraction of Hg(II), Cd(II) and Zn(II) ions from aqueous media by a green chemistry procedure using aqueous two-phase systems // *Sep. Purif. Technol.* 2013. V. 118, P. 209-216.
11. Landaburu Aguirre J., Pongracz E., Keiski R.L. Separation of cadmium and copper from phosphorous rich synthetic waters by micellar-enhanced ultrafiltration // *Sep. Purif. Technol.* 2011. V. 81. P. 41-48.
12. Vasudevan S., Lakshmi J. Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water – a novel approach // *Sep. Purif. Technol.* 2011. V. 80. P. 643-651.
13. Singh V., Panley S., Singh S.K., Sanghi R. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption using poly(acrylamide) modified guar gum-silica nanocomposites // *Sep. Purif. Technol.* 2009. V. 67. P. 251-261.
14. Bhunia P., Chatterjee S., Rudra P., De S. Chelating polyacrylonitrile leads for the removal of lead and cadmium from wastewater // *Sep. Purif. Technol.* 2018. V. 193. P. 202-213.
15. Cay S., Uyanik A., Ozasik A. Single and binary component adsorption of copper (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using tea-industry waste // *Sep. Purif. Technol.* 2004. V. 38. P.273-280.
16. Zhai Y., Wei X., Zeng G., Zhang D., Chu K. Study of adsorbent derived from sewage sludge for the removal of Cd²⁺, Ni²⁺ in aqueous solutions // *Sep. Purif. Technol.* 2004. V. 38. P. 191-196.
17. Reddy B.R., Priya D.N., Park K.H. Separation and recovery of cadmium(II), cobalt(II) and nickel(II) from sulfate leach liquors of spent Ni-Cd batteries using phosphorous based extractants // *Sep. Purif. Technol.* 2006. V. 50. P. 161-166.
18. Abbasn I.A., Al-Amer A.M., Laoui T., Atieh M.A. Heavy metal removal by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications // *Sep. Purif. Technol.* 2016. V. 157. P. 141-161.
19. Okieimen F.E., Sokbaike C.E., Ebhoaye J.E. Removal of cadmium and copper ions from aqueous solution with cellulose graft copolymers // *Sep. Purif. Technol.* 2005. V. 44. P. 85-89.
20. Shenashen M.A., Elshehi E.A., Sherif A. El-Safty, Khairy M. Visual monitoring and removal of divalent copper, cadmium, and mercury ions from water by using mesoporous cubic Ia3d aluminosilica sensors // *Sep. Purif. Technol.* 2013. V. 116. P. 73-86.
21. Denisli A., Garipcan. B., Karabakan A., Sai R., Patir S. Metal-complexing ligand

21. Denisli A., Garipcan B., Karabakan A., Sai R., Patir S. Metal-complexing ligand methacryloylamidocysteine containing polymer beads for Cd(II) removal // *Sep. Purif. Technol.* 2003, V. 30. P. 3-10.
22. Salehi E., Madaleni S.S., Heidari F. Dynamic adsorption of Ni(II) and Cd(II) ions from water using 8-hydroxyquinoline ligand immobilized PVDF membrane isotherms, thermodynamix and kinetics // *Sep. Purif. Technol.* 2012. V. 94. P 18.
23. Fiol N., Escusa I.V., Martinez M., Miralles N., Seratols J. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste // *Sep. Purif. Technol.* 2006. V. 59. P. 132-140.
24. Charles O., Hamouz S. Al., Estatie M., Tawfik A. Saleh. Removal of Cadmium ions from wastewater by dithiocarbamate functionalized pyrrole-based terpolymers // *Sep. Purif. Technol.* 2017. V. 177. P. 101-109.
25. Jiha M.K., Gupta D., Choubey P.K., Kumar V., Lee J.-Ch. Solvent extraction of copper, zinc, cadmium and nickel from sulfate solution in mixer settler unit (MSU) // *Sep. Purif. Technol.* 2014. V. 122. P. 119-127.
26. Mauchauffee S., Meux E., Schneider M. Selective precipitation of cadmium from nickel cadmium sulfate solutions using sodium deaconate // *Sep. Purif. Technol.* 2008. V. 62. P. 394-400.
27. Ghaeabaghi M., Irannajad M., Azadmehr A.R. Leaching behaviour of cadmium from hazardous waste // *Sep. Purif. Technol.* 2012. V. 86. P. 9-18.
28. Mahandra H., Singh R., Gupta B. Liquid-liquid extraction studies on Zn(II) and Cd (II) using phosphonium ionic liquid (Cyphos IL 104) and recovery of zinc from zinc plating mud // *Sep. Purif. Technol.* 2017. V. 177. P. 281-292.
29. Sharma R.K., Puri A., Monga Y., Adholeya A. Newly modified silica-based magnetically-driven nano-adsorbent: A sustainable and versatile platform for efficient and selective recovery of cadmium from water and fly-ash ameliorated soil // *Sep. Purif. Technol.* 2014. V. 127. P. 121-130.
30. Segund J.O.D.V, Salazar-Banda G.R., Feitoza A.C.O., Vilar E.O., Cavalcanti E.B. Cadmium and lead removal from aqueous synthetic waste utilizing Chemelec electrochemical reactor: Study of the operating conditions // *Sep. Purif. Technol.* 2012. V. 88. P. 1107-1115.
31. Yaftian M.R., Zamani A.A., Parinejad M., E. Shams. Ion-pair extraction of cadmium complex anions from hydrochloric acid media using oxonium dicyclohexyl-18-crown-6-complex // *Sep. Purif. Technol.* 2005. V. 42. P. 175-180.
32. Svecova L., Spanelova M., Kubal M., Guibal E. Cadmium, lead and mercury biosorption on waste fungal biomass issued from fermentation industry. I. Equilibrium studies // *Sep. Purif. Technol.* 2006. V. 52. P. 142-153.
- methacryloylamidocysteine containing polymer beads for Cd(II) removal // *Sep. Purif. Technol.* 2003. V. 30. P. 3-10.
22. Salehi E., Madaleni S.S., Heidari F. Dynamic adsorption of Ni(II) and Cd(II) ions from water using 8-hydroxyquinoline ligand immobilized PVDF membrane isotherms, thermodynamix and kinetics // *Sep. Purif. Technol.* 2012. V. 94. P 18.
23. Fiol N., Escusa I.V., Martinez M., Miralles N., Seratols J. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste // *Sep. Purif. Technol.* 2006, V. 59. P. 132-140.
24. Charles O., Hamouz S. Al., Estatie M., Tawfik A. Saleh. Removal of Cadmium ions from wastewater by dithiocarbamate functionalized pyrrole-based terpolymers // *Sep. Purif. Technol.* 2017. V. 177. P. 101-109.
25. Jiha M.K., Gupta D., Choubey P.K., Kumar V., Lee J.-Ch. Solvent extraction of copper, zinc, cadmium and nickel from sulfate solution in mixer settler unit (MSU) // *Sep. Purif. Technol.* 2014. V. 122. P. 119-127.
26. Mauchauffee S., Meux E., Schneider M. Selective precipitation of cadmium from nickel cadmium sulfate solutions using sodium deaconate // *Sep. Purif. Technol.* 2008. V. 62. P. 394-400.
27. Ghaeabaghi M., Irannajad M., Azadmehr A.R. Leaching behaviour of cadmium from hazardous waste // *Sep. Purif. Technol.* 2012. V. 86. P. 9-18.
28. Mahandra H., Singh R., Gupta B. Liquid-liquid extraction studies on Zn(II) and Cd (II) using phosphonium ionic liquid (Cyphos IL 104) and recovery of zinc from zinc plating mud // *Sep. Purif. Technol.* 2017. V. 177. P. 281-292.
29. Sharma R.K., Puri A., Monga Y., Adholeya A. Newly modified silica-based magnetically-driven nano-adsorbent: A sustainable and versatile platform for efficient and selective recovery of cadmium from water and fly-ash ameliorated soil // *Sep. Purif. Technol.* 2014, V. 127. P. 121-130.
30. Segund J.O.D.V, Salazar-Banda G.R., Feitoza A.C.O., Vilar E.O., Cavalcanti E.B. Cadmium and lead removal from aqueous synthetic waste utilizing Chemelec electrochemical reactor: Study of the operating conditions // *Sep. Purif. Technol.* 2012. V. 88. P. 1107-1115.
31. Yaftian M.R., Zamani A.A., Parinejad M., E. Shams. Ion-pair extraction of cadmium complex anions from hydrochloric acid media using oxonium dicyclohexyl-18-crown-6-complex // *Sep. Purif. Technol.* 2005. V. 42. P. 175-180.
32. Svecova L., Spanelova M., Kubal M., Guibal E. Cadmium, lead and mercury biosorption on waste fungal biomass issued from fermentation industry. I. Equilibrium studies // *Sep. Purif. Technol.* 2006. V. 52. P. 142-153

- industry. I. Equilibrium studies // Sep. Purif. Technol. 2006. V. 52. P. 142-153
33. Некрасова Н.Е., Кругликова Е.С., Тележкина А.В., Капустин Е.С., Кравченко Д.В. Применение анода $Ti/IrO_2-SnO_2/PbO_2$ в растворе пассивирования кадмия // Гальванотехника и обработка поверхности. 2017. Т. 25, № 4. С. 4-9.
34. Кругликов С.С. Применение электромембранных процессов в технологии электрохимического хромирования. // Мембраны и мембранные технологии, 2016. Т. 6, № 3, С. 305-312.
35. Кругликов С.С., Колесников В.А., Некрасова Н.Е., Губин А.Ф. Регенерация электролитов хромирования с помощью электромембранных процессов. // Теоретические основы химической технологии. 2018. Т.52, № 5. С. 519-523.
36. Кругликов С.С., Некрасова Н.Е., Кузнецов В.В., Филатова Е.А. Электромембранный метод извлечения ионов кадмия из разбавленных растворов ванн улавливания после электрохимического кадмирования. // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9, № 2. С. 146-152.
37. 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.
38. Кругликов С.С. Особенности распределения скорости электроосаждения металлов и сплавов в процессах формирования электроосажденных слоев при нанесении покрытий на компоненты электронных устройств. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2017. Т. 25, № 1. С. 41-54.
39. Кругликов С.С., Колесников В.А., Некрасова Н.Е., Губин А.Ф. Роль факторов макро- и микрораспределения в процессах формирования слоев металлов и сплавов в производстве печатных плат и других компонентов электронных устройств. // Теоретические основы химической технологии. 2018. Т. 52, № 6. С. 663-675.
40. Кругликов С.С., Титова Н.В., Некрасова Н.Е., Кругликова Е.С., Тележкина А.В., Бродский В.А., Колесников В.А., Губин А.Ф. Прогнозирование микрораспределения скорости электроосаждения металла из электролитов с положительной и отрицательной выравнивающей способностью. // Электрохимия. 2019. Т. 55, № 1. С. 78-84
41. Zagorskiy D.L., Korotkov V.V., Frolov K.V., Sulyanov S.N., Kruglikov S.S., Kudryavtsev V.N., Bedin S.A. Track Pore Matrixes for the Preparation of Co, Ni and Fe Nanowires: Electrodeposition and their Properties. // Physics procedia. 2015. V. 80. P. 144-147.
42. Коротков В.В., Кудрявцев В.Н., Кругликов С.С., Загорский Д.Л., Сульянов С.Л., Бедин С.А.
33. Nekrasova N.E., Kruglikova E.S., Telezhkina A.C., Kapustin D.V., Kravchenko D.V. The Use of $Ti/IrO_2/SnO_2/PbO_2$ Anode in Cadmium Passivating Solution // Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti, 2017. V. 25, № 4. P. 4-9.
34. Kruglikov S.S. Application of Elerctromembrane processes in Chromium Electroplating Technology // Petroleum Chemistry. 2015. V. 56, № 10. P. 976-983.
35. Kruglikov S.S., Kolesnikov V.A., Nekrasova N.E., Gubin A.F. Regeneration of Chromium Electroplating Electrolytes by the Application of Electromembrane Processes // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2018. V. 52, № 5. P. 800-805.
36. Kruglikov S.S., Nekrasova N.E., Kuznetsov V.V., Filatova E.A. An Electromembrane Process for Cadmium Rexovery from Dilute Cadmium Electroplating Dragout Solutions // Membranes and Membrane Technology. 2019. V.11, № 2. P. 120-126.
37. Kruglikov S.S., Nekrasova N.E., Kasatkin V.E., Kornilova S.I. Electrodeposition of metal Layers with High Mechanical Strength and Large True Surface Area Using Pulsing Current // Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti, 2016. V. 24, № 4. P. 30-38.
38. Kruglikov S. S. Macro- and Microdistribution of the Deposition Rate in the Plating of the Components of Electronic Devices // Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti, 2017. V. 25, № 1. P. 41-54.
39. Kruglikov S.S., Kolesnikov V.A., Nekrasova N.E., Gubin A.F. Role of Macro- and Microdistribution in the Formaion of Metal and Alloy Layers in the Production of Printed Citcuits and Other Components of Electronic Devices // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2018. V. 52, № 6. P.975-986.
40. Kruglikov S.S., Titova N.V., Nekrasova N.E., Kruglikova E.S., Telezhkina A.V., Brodskiy V.A., Kolesnikov V.A., Gubin A.F. Predicting Microdistribution of Metal Electrodeposition Rate from Electrolytes with Positiv and Negative Leveling Power // Russian Journal of Electrochemistry. 2019. V. 54, № 12. P. 1195-1200.
41. Zagorskiy D.L., Korotkov V.V., Frolov K.V., Sulyanov S.N., Kruglikov S.S., Kudryavtsev V.N., Bedin S.A. Track Pore Matrixes for the Preparation of Co, Ni and Fe Nanowires: Electrodeposition and their Properties. // Physics procedia. 2015. V. 80. P. 144-147.
42. Korotkov V.V., Kudryavtsev V.N., Kruglikov S.S., Zagorskii D.L., Sul'yanov S.N., Bedin S.A. Electrodeposition of Metals of Iron Groop into the Pores of Track Membranes for the Preparation

Электроосаждение металлов группы железа в поры трековых матриц для получения нанопроволок // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. Т. 23, № 1. С. 24-33.

43. Кругликов С.С., Колесников В.А., Коротков В.В., Загорский Д.Л., Цыганова Т.В. О механизме функционирования квазипотенциостатического режима в темплатном электрохимическом процессе получения нанопроволок. // Теоретические основы химической технологии. 2019. Т. 53, № 6. С. 676-680

44. Загорский Д.Л., Артемов В.В., Коротков В.В., Кругликов С.С., Бедин С.А. Особенности роста и стабильность нанопроволок из различных металлов. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2016. №11. С. 87-94.

45. Давыдов А.Д., Волгин В.М. Темплатное электроосаждение металлов (обзор) // Электрохимия. 2018. Т. 52, № 9. С. 905-933.

46. Wang X.W., Yuan Z.H., Li J.S. Orientation growth of magnetic metal nanowires with face-centered cubic structure using template synthesis technique. // Mater. Characterization. 2011. V. 62. P. 642-646.

47. Al Mawlawi D., Coombs N., Moskovits M. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. P. 4421.

48. Proenca M.P., Sousa C.T., Ventura J., Vazquez M., Araujo J.P. Nickel growth inside ordered arrays of alumina nanopores. // Electrochim. Acta. 2012. V.72. P. 215-221.

49. Tzaneva B.R., Naydenov A.I., Todorova S.Zh., Videkov V. H., Milusheva V.S., Stefanov P.K. Cobalt electrodeposition in nanoporous anodic aluminium oxide for application as catalyst for methane combustion. // Electrochim. Acta. 2016. V.191. P.192-199.

50. Wang X.W., Yuan Z.H., Li J.S. Orientation growth of magnetic metal nanowires with face-centered cubic structure using template synthesis technique. // Mater. Characterization. 2011. V. 62. P. 642-646.

51. Bakonyi I., Peter L. Electrodeposited multilayer-films with giant magnetoresistance (GMR): Progress and problems// Progress Mater. Sci. 2010. V. 55. P. 107-115.

52. Valizadeh S., George J.M., Leisner P., Hultman L. Electrochemical synthesis of nanowires in porous polycarbonate membranes // Thin Solid Films. 2002. V.402. P. 262-271.

53. Pullini D., Busquets D., Ruotolo A., Innocenti G., Amigo V. Insights into pulsed of GMR multilayered nanowires. // J. Magnetism and Magnetic Mater. 2007. V. 316. P. 242-245.

54. Загорский Д.Л., Фролов К.В., Бедин С.А., Перунов И.В., Чуев М.А., Ломов А.А., Долуденко И.М. Структура и магнитные свойства нанопроволок из металлов группы железа, по-

of Nanowires // Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2015. V. 23, № 1. P. 24-33.

43. Kruglikov S.S., Kolesnikov V.A., Korotkov V.V., Zagorskiy D.L., Tsyganova T.V. On the Mechanism of Quasi-Potentiostatic Mode in the Template Electrochemical Synthesis of Nanowires // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2019. V.53, № 6. P. 1024-1027.

44. Zagorskiy D.L., Artemov V.V., Korotkov V.V., Kruglikov S.S., Bedin S.A. Specific features of the growth and stability of nanowires made of different metals // Surface Investigation X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2017. V. 11, № 1. P. 99-104.

45. Davyidov A.D., Volgin V.M. Template electrodeposition of metals. Review // Russian Journal of Electrochemistry. 2016. V. 52. P. 806.

46. Wang X.W., Yuan Z.H., Li J.S. Orientation growth of magnetic metal nanowires with face-centered cubic structure using template synthesis technique. // Mater. Characterization. 2011. V. 62. P. 642-646.

47. AlMawlawi D., Coombs N., Moskovits M. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. P. 4421.

48. Proenca M.P., Sousa C.T., Ventura J., Vazquez M., Araujo J.P. Nickel growth inside ordered arrays of alumina nanopores. // Electrochim. Acta. 2012. V.72. P. 215-221.

49. Tzaneva B.R., Naydenov A.I., Todorova S.Zh., Videkov V. H., Milusheva V.S., Stefanov P.K. Cobalt electrodeposition in nanoporous anodic aluminium oxide for application as catalyst for methane combustion. // Electrochim. Acta. 2016. V.191. P.192-199.

50. Wang X.W., Yuan Z.H., Li J.S. Orientation growth of magnetic metal nanowires with face-centered cubic structure using template synthesis technique. // Mater. Characterization. 2011. V. 62. P.642-646.

51. Bakonyi I., Peter L. Electrodeposited multilayer-films with giant magnetoresistance (GMR): Progress and problems// Progress Mater. Sci. 2010. V. 55. P. 107-115.

52. Valizadeh S., George J.M., Leisner P., Hultman L. Electrochemical synthesis of nanowires in porous polycarbonate membranes // Thin Solid Films. 2002. V. 402. P. 262-271.

53. Pullini D., Busquets D., Ruotolo A., Innocenti G., Amigo V. Insights into pulsed of GMR multilayered nanowires // J. Magnetism and Magnetic Mater. 2007. V. 316. P. 242-245.

54. Zagorskiy D.L., Frolov K.V., Bedin S.A., Perunov I.V., Chuev M.A., Lomov A.A., Doludenko I.M. Structure and Magnetic Properties of Nanowires of Iron Group Metals Produced by Matrix Synthesis // Physics of the Solid State. 2018. V.60, № 11. P. 2115.

- лученных методом матричного синтеза. // Физика твердого тела. 2018. №11. С. 2075.
55. Ohgai T., Hashiguchi K. Functional Nanowires Array Electrodeposited into Nanoporous Membrane Thin Films. // Phys.: Conf. Ser. Vol.417. P. 012047.
56. Blanco S., Vagras R., Mostany J., Bonnas C., Scharifker B.R. Modeling the Growth of Nanowire Arrays in Porous Membrane Templates. // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161, №8. P. 3341.
57. Жигалина О.М., Долуденко И.М., Хмеленин Д.Н., Загорский Д.Л., Бедин С.А., Иванов И.М. Структура нанопроволок Cu/Ni, полученных методом шаблонного синтеза. // Кристаллография. 2018. Т.63, №3. С. 455.
58. Жигалина О.М., Хмеленин Д.Н., Иванов И.М., Загорский Д.Л., Бедин С.А., Долуденко И.М. Электронная микроскопия слоистых наноструктур из нанопроволоки меди и никеля. // Наноматериалы и наноструктуры – XXI век. Т. 9, №2. С. 23.
59. Коротков В.В., Кудрявцев В.Н., Загорский Д.Л., Бедин С.А. Особенности электроосаждения кобальта в микро- и наноразмерные поры в трековых мембранах // Гальванотехника и обработка поверхности, 2011. Т. 19, № 4. С. 23.
60. Sulka G.D. Brzozka A., Zaraska L., Jaskula M. // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. P. 4368.

55. Ohgai T., Hashiguchi K. Functional Nanowires Array Electrodeposited into Nanoporous Membrane Thin Films. // Phys.: Conf. Ser. V. 417. P. 012047.
56. Blanco S., Vagras R., Mostany J., Bonnas C., Scharifker B.R. Modeling the Growth of Nanowire Arrays in Porous Membrane Templates. // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161, № 8. P. 3341.
57. Zhigalina O.M., Doludenko I.M., Khmelenin D.N., Zagorskiy D.L., Bedin S.A., Ivanov I.M. Structure of Cu/Ni Nanowires Obtained by Matrix Synthesis. // Crystallography Reports. 2018. V. 63, №3. P. 480.
58. Zhigalina O.M., Khmelenin D.N., Ivanov I.M., Zagorskiy D.L., Bedin S.A., Doludenko I.M. Electron microscopy of nanostructures formed by Cu-Ni layer nanowires. // Nanomaterials and nanostructures. XXI. V. 9, № 2. P. 23.
59. Korotkov V.V., Kudryavtsev V.N., Zagorskii D.L., Bedin S.A. Electrodeposition of Cobalt in Micro- and Nano-Sized Pores of Polymer ion-track Membranes // Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2011. V. 19, № 4. P. 23.
60. Sulka G.D. Brzozka A., Zaraska L., Jaskula M. // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. P. 4368.

Сведения об авторах

- Кругликов Сергей Сергеевич** - д.х.н., профессор, e-mail: skruglikov@mail.ru
- Кругликова Елена Сергеевна** – к.т.н., доцент
- Царькова Татьяна Григорьевна** - к.х.н., профессор РХТУ им. Д.И. Менделеева, tsarkova@muctr.ru
- Воробьева Ольга Ивановна** - к.х.н., доцент
- Нефедова Наталья Владимировна** - к.т.н., доцент

Information about authors

- Sergey S. Kruglikov** - Prof., Dr. Sc, e-mail: skruglikov@mail.ru
- Kruglikova E.S.** – Cand. Techn. Sci., ass. Prof.
- Tatyana G. Tsarkova** - Cand. of Sci., Prof., Mendeleev University of Chemical Technology of Russia tsarkova@muctr.ru
- Natalya V. Nefedova** - Cand. of Sci., assistant Prof.
- Olga I. Vorobyeva** - Cand. of Sci., assistant Prof.

Для цитирования

С.С. Кругликов, Т.Г. Царькова, Е.С. Кругликова, О.И. Воробьева, Н.В. Нефедова. О влиянии параметров электрического режима и условий массопереноса на толщину и химический состав чередующихся слоев многослойных нанопроволок // Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. Т. 28, № 1. С. 65-73

For citation

S.S. Krugliokov, T.G. Tsarkova, E.S. Kruglikova, O.I. Vorobyova, N.V. Nefedova. On the effects of electric parameters and mass transport processes on the thickness and chemical composition of series of layers in multilayer nanowires // Galvanotekhnika I obrabotka poverkhnosti. 2020. V. 28, № 1. P. 65-73.

**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. Желаяющим 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). 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, 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 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) **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) **не позднее 10 сентября 2020 года**.

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

e-mail: 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. **11-13 августа 2020 «ExpoElectronica 2020»** - 23-я Международная выставка электронных компонентов, модулей и комплектующих // Москва, МВЦ «Крокус-Экспо», павильон 3, залы 14,15

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, драг-металлов и их сплавов, многослойные и композиционные покрытия, а также нанесения оксидных, хроматных и фосфатных покрытий на металлы и сплавы.

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

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

Мастер-класс: обучение работе на ячейке Хулла.

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

Курсы повышения квалификации специалистов в области аналитического контроля.

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

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

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

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

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

Слушателям выдаются государственные свидетельства о повышении квалификации

СРОКИ ПРОВЕДЕНИЯ И УСЛОВИЯ УЧАСТИЯ В 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 переулоч, д. 17.

Проезд: м. «Сухаревская» и далее пешком по ул. Сретенка в сторону центра до Колокольников переулочка.

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 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. Спешилов¹, П.Ю. Лазарев^{1,2}, Т.А. Ваграмян¹

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, №. 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, №. 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
Фосфатирование. (Изд. 2-е, дополн. и перераб.) Григорян Н.С., и др.	300
Цинкование. Техника и технология. Окулов В.В. (Электронная версия)	100
Электролитическое хромирование. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н.	300
Организация гальванического производства. Оборудование, расчет производства, нормирование. Виноградов С.С. Электронная версия.	100
Экологически безопасное гальваническое производство. (Изд. 2-е, дополн. и перераб.) Виноградов С.С. Электронная версия.	100
Промывные операции в гальваническом производстве. Виноградов С.С. Электронная версия.	100
Никелирование. Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н.	300
Оксидирование алюминия и его сплавов. 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

Интернет-сайт журнала: www.galvanotehnika.info

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

Банк плательщика

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

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

Адреса организаций и фирм, поместивших рекламу

ООО "АРБАТ" (стр. 63)

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. 49)

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

Гальванические технологии (стр. 55)

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. 62)

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. с2)

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. с3)

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. 52)

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. 64)

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. 54)

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. 53)

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. 51)

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. 57)

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. 50)

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

ТД "Элма" (стр. 55)

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

Информация для авторов журнала "Гальванотехника и обработка поверхности" размещена на сайте 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

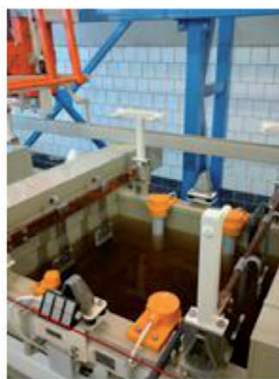


Сделано в России

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>

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+