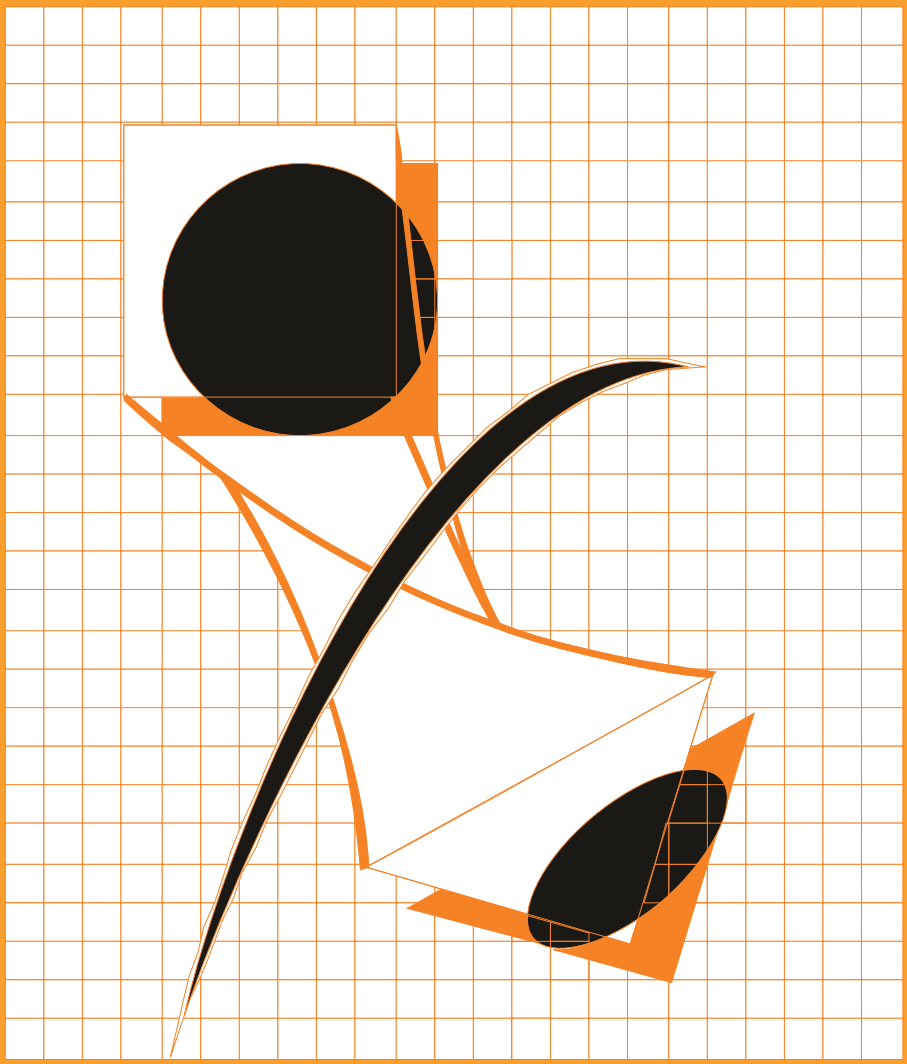
ISSN 0869-5326

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT



Наука
Экология
Технология
Оборудование
Печатные платы
Образование

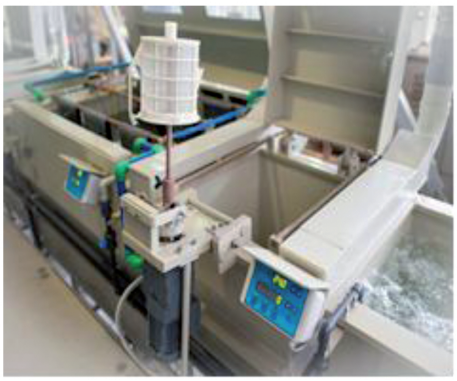
Science
Environments
Processes
Equipment
PC boards
Training

ТОМ 29 №4 2021 МОСКВА

Сделано в России

РТС 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 • htp://www.rts-engineering.ru

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.

125047, Moscow, Miusskaya 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.

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА и ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Издаётся с 1992 г.

№ 4 2021 год том 29

Содержание

Российское общество гальванотехников

www.galvanicrus.ru

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT

Published since 1992

№ 4 2021 v. 29

Contents

Russian Society of Platers

www.galvanicrus.ru

DOI: 10.47188/0869-5326_2021_29_4_4
УДК 544.651

Химическое золочение в щелочных и слабокислых растворах

© 2021 А.Н. Москвичев[1], В.В. Рогожин[2], А.А. Москвичев[1]

[1] Институт проблем машиностроения РАН - филиал «Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук», 603024, Нижний Новгород, Белинского ул., 85, Тел.8903057144, e-mail: man.meri.ras@yandex.ru
[2] Нижегородский государственный технический университет имени Р.Е. Алексеева 603084, г. Нижний Новгород, ул. Минина, д.24, Тел.8(831)4368373 e-mail: lentaros@yandex.ru

Сделан подробный критический анализ публикаций по вопросам химического золочения в боргидридных и гипофосфитных растворах. В цианистых боргидридных растворах можно получать золотые покрытия толщиной до 3 мкм на разных основах за счет протекания процесса автокаталитического окисления восстановителя как на никелевых сплавах, так и на основах из меди и золота. В гипофосфитных растворах удается получать покрытия толщиной не более 1 – 1.5 мкм и только на основах из никеля и его сплавов, поскольку в них выделение золота происходит за счет контактного вытеснения ионов золота из раствора металлом основы и в следствии окисления восстановителя на никелевой основе. Однако процесс окисления гипофосфита в этих раствора полностью прекращается после экранирования электроотрицательных основ осевшим золотом. Приведены составы растворов химического золочения, а также данные по механизму и кинетике процессов протекающих в ходе формирования золотых покрытий. Подробно описана роль компонентов растворов и влияние их концентраций на скорость золочения, толщину и свойства получаемых покрытий, время работы раствора. Отмечены достоинства и недостатки растворов.

Ключевые слова: золото, золотые покрытия, химическое золочение, растворы для химического золочения, механизм и кинетика химической металлизации

UDC 544.651

Electroless Gold Plating in Alkaline and Slightly Acidic Solutions

© 2021 A.N. Moskvichev[1], V.V. Rogozhin[2], A.A. Moskvichev[1]

[1]Institute of problems of mechanical engineering RAS - branch of "Federal state budgetary scientific institution "Federal research center Institute of applied physics of the Russian

Academy of Sciences", 603024 Nizhny Novgorod, Belinskogo str., 85, Tel. 8903057144, e-mail: man.meri.ras@yandex.ru
[2]Nizhny Novgorod state technical University named after R. E. Alekseev 603084, Nizhny Novgorod, Minina str., 24, Tel. 8(831)4368373, e-mail: lentaros@yandex.ru

A detailed critic their concentrations on the al analysis0 of publications on electroless gold plating in borohydride and hypophosphite solutions is made. In cyanide borohydride solutions, gold coatings up to 3 microns thick can be obtained on different bases due to the process of autocatalytic oxidation of the reducing agent on both nickel alloys and copper and gold bases. In hypophosphite solutions, it is possible to obtain coatings with a thickness of no more than 1 - 1.5 microns and only on bases made of nickel and its alloys, since gold is released in them due to the contact displacement of gold ions from the solution by the base metal and as a result of oxidation of the nickel-based reducing agent. However, the process of oxidation of hypophosphite in these solutions completely stops after shielding the electronegative bases with settled gold. The compositions of solutions used for electroless gold plating are given, as well as data on the mechanism and kinetics of processes occurring during the of gold coatings. The role of the solution components and the effect of their concentrations on the deposition rate, thickness and properties of the coatings obtained, and the working time of the solution are described in detail. The advantages and disadvantages of solutions are noted.

Keywords: gold, gold coatings, electroless gold plating, plating solutions, mechanism and kinetics of chemical metallization

Золото в виде покрытий различного функционального назначения широко применяется в изделиях электронной техники. Это связано с тем, что оно устойчиво к воздействию агрессивных сред, обладает высокой электро- и теплопроводностью, паяемостью, коррозионной стойкостью, образует низкотемпературную эвтектику с кремнием, что используется для напайки полупроводникового кремниевого кристалла на золотую основу, имеет высокую отражательную способность и т.д.

Мировое потребление золота в 2016 году составило 4309 тонн [1]. При этом рост потребления золота в значительной степени происходит за счет его промышленного использования в электронике. Так, в 1971 году в мире в этой отрасли промышленности было израсходовано 90 тонн, в 2016 году 255 тонн [1 – 3], а в 2017 уже 265 тонн золота [4]. В промышленно развитых странах, являющихся крупнейшими производителями электроники (США, Япония, Великобритания, Германия, Южная Корея), потребление золота и сильное увеличение его стоимости (с 1 доллара за грамм в 1970 году до более чем 40 долларов за грамм в 2016 [1]) все острее поднимает проблему его экономного использования, а также поиск его функциональных заменителей.

В настоящее время в технике применяется, главным образом, гальванический способ нанесения золотых покрытий. Из разработанных электролитов золочения практическое применение нашли в большинстве случаев кислые электролиты [3, 5, 6]. Это связано с тем, что в щелочных средах частично разрушаются основы многих деталей, герметики, фоторезисты, уплотнители, растворяется стекло и некоторые виды керамики. Миниатюризация, усложнение конструкции изделий, увеличение сложности рисунка токопроводящих дорожек электронных изделий резко повышают трудозатраты при монтаже деталей на токопроводящие подвески для нанесения золотых покрытий. Низкая рассеивающая способность электролитов гальванического золочения и большая площадь технологической арматуры, необходимой для монтажа и покрытия всех участков деталей, приводит к значительному непроизводительному расходу золота при таком способе нанесения золотых покрытий.

Этих недостатков в значительной степени лишен метод химического золочения, который является более перспективным для нанесения золотых покрытий на миниатюрные, сложно профилированные детали, особенно при необходимости их локальной металлизации. Этот способ отличает высокая равномерность распределения золота по поверхности деталей и возможность локального покрытия только их функциональных участков.

Описанные в литературе кислые и нейтральные растворы химического золочения обладают невысокими скоростями осаждении золота [7 – 11] и не позволяют получать золотые покрытия толщиной более 1.0 мкм на подслое никеля или его сплавах, широко применяемых в электронной технике, поскольку осаждение золота в них протекает, в основном, вследствие контактного

обмена. Этот процесс не является автокаталитическим и после экранирования никелевой основы золотом, дальнейшее выделение последнего на поверхности деталей практически прекращается [7 – 11]. Такая толщина золотого покрытия достаточна для последующей операции пайки, но не обеспечивает возможность осуществления эвтектической напайки кристалла кремния и термокомпрессионной разварки выводов. Для осуществления этих операций минимальная толщина золотого покрытия составляет 2.5 – 3.0 мкм [6]. Покрытия такой толщины можно получать из щелочных цианистых растворов химического золочения [12 - 16] однако они не нашли практического применения вследствие агрессивности раствора по отношению к применяемым для основ деталей материалам и высокой токсичности.

Имеющаяся в литературе информация о химических методах нанесения золотых покрытий довольно ограничена [17 – 19]. Опубликован ряд обзорных работ [20 – 22] посвященных анализу состава растворов химического золочения и их классификации на следующие группы:

- щелочные (pH более 8.0) [16. 23 – 29];
- нейтральные (pH = 6,5 – 8,0) [30];
- кислые (pH = 1,5 – 6,5) [31 – 34].

Наиболее полно и подробно изучены и описаны щелочные цианистые растворы химического золочения с боргидридом натрия в качестве восстановителя. Несколько меньше публикаций по гипофосфитным растворам. Остальные электролиты химического золочения описаны, главным образом, в патентной литературе.

Механизм выделения золота из различных типов электролитов химического золочения изучен недостаточно. Считается, что процесс золочения протекает автокаталитически, если из такого раствора происходит осаждение золота на золотую основу. Выделение золота в этом случае протекает по электрохимическому механизму и может быть описано следующей схематичной реакцией [20, 35, 36]:

$$Au^{+} + Red \rightarrow Ox + Au \qquad (1)$$

Процесс восстановления ионов металла при этом должен быть сильно заторможен в объеме раствора, чтобы избежать его самопроизвольного разложения и беспорядочного осаждения покрытия на всей поверхности детали и стенках сосудов. В то же время, он должен протекать со значительной интенсивностью в непосредственной близости от покрываемых участков или непосредственно на них. При этом металл основы выполняет роль проводника электронов, расходуемых на участках выделения металла и появляющихся на участках анодного окисления восстановителя [37]. Для протекания автокаталитического процесса необходимо, чтобы исходная поверхность, а затем и сам осаждаемый металл были катализаторами процесса окисления восстановителя.

Влияние различных факторов на кинетику автокаталитического процесса осаждения золотого покрытия рассматривается в работах Пауновица [38], Рэпсона [20], Гериш Т.В с соавторами [14, 15], Валтона [39].

По мнению большинства исследователей [40 – 42] процесс химического золочения является электрохимическим, т.е. состоит из сопряженных стадий, протекающих на металлизированной поверхности: анодной – окисление восстановителя и катодной – восстановление ионов золота. Последний наиболее подробно исследован применительно к гальваническому золочению [43 – 45]. Катодный процесс выделения золота из кислых цианоауратных электролитов в области невысоких поляризаций, характерных для процессов химического золочения, практически не изучен. По изучению механизма катодного осаждении золота в цианистых электролитах химического золочения также имеются только одиночные работы [40, 42].

Исследование зависимости стационарного потенциала золотого электрода в цианистом растворе химического золочения без восстановителя от концентрации золота, проведенное Окинакой [40], показало, что при температуре 348К эта зависимость в полулогарифмических координатах носит линейный характер с наклоном прямой около 69 мВ. Это соответствует электродному равновесию золотого электрода с одновалентным цианидным комплексом золота:

$$Au(CN)_2^{-} + e \leftrightarrow Au + 2CN^{-} \qquad (2)$$

Окинака предполагает, что стадии разряда иона золота в процессе химического золочения должна предшествовать адсорбция комплексного цианидного иона на электроде. В этом случае он указывает на следующую последовательность катодной стадии процесса [22]:

$$Au(CN)_{2sol}^{-} \rightarrow Au(CN)_{2ads}^{-} \qquad (3)$$

$$Au(CN)_{2ads}^{-} \rightarrow Au_{ads}^{+} + 2CN^{-} \qquad (4)$$

$$Au_{ads}^{+} + e \rightarrow Aumet \qquad (5)$$

Р.М. Вишомирскис отмечает [43] наличие двух предельных токов при катодном выделении золота из цианидного раствора, содержащего 0,173М золота. Первая потенциальная площадка наблюдается в области невысоких поляризаций золотого электрода от -0.1 до 0.3 В (НВЭ), а вторая при потенциалах от -0.5 до -0.7 В (НВЭ). Разбавление раствора по золоту снижает величины предельных токов, Выход по току для золота в области первого предельного тока увеличивается с ростом поляризации от 10 до 60%, а в области второй площадки достигает 100% (в расчете на протекание катодной реакции по уравнению (2)). При поляризациях бо-

лее 0.7 В выход по току для золота вновь падает за счет параллельного протекания процесса выделения водорода. Невысокий выход по току для золота при малых поляризациях связывается с обратным растворением золота вследствие его коррозии:

$$2AU+4KCN+O_2+H_2O \leftrightarrow 2KAu(CN)_2+H_2O_2+2KOH \quad (6)$$

$$2Au + 4KCN + H_2O_2 \rightarrow 2KAu(CN)_2 + 2KOH \quad (7)$$

Темно бархатный вид золотых покрытий, полученных в области малых поляризаций, автор объяснил наличием поверхностной пассивирующей пленки труднорастворимых соединений золота типа оксидов, гидроксидов и цианидов [44]. Образование такой пленки наблюдалось Р.М. Вишомирскисом с соавторами [45] и при катодном выделении золота из растворов тетрахлораурата.

В работах В.Н. Флерова с соавторами [43, 46] показано, что в кислом дицианоауратном растворе химического золочения процесс выделения золота при малых поляризациях контролируется стадией диффузии разряжающихся ионов золота (I) к поверхности электрода. Определенная по данным переменнотоковых исследований величина коэффициента диффузии составляет $1,5 \cdot 10^{-16}$ м^2/с, что характерно для диффузионных затруднений в твердой фазе. По мнению авторов, этой фазой является пленка, формирующаяся на поверхности золотого электрода и возможно состоящая из гидроксидных, оксидных и цианидных соединений золота, которая аналогична наблюдавшейся Р. М. Вишомирскисом [44] в цианидных электролитах гальванического золочения.

Образование катодных пассивирующих пленок оказывает сильное влияние на кинетику процесса выделения золота значительно затормаживая его осаждение при невысоких поляризациях процесса (до – 0.3 В). Эта область потенциалов практически не изучена в кислых цианоауратных электролитах золочения. В то же время в этой области потенциалов происходит выделение золота в случае процессов химической металлизации.

Щелочные растворы для химического золочения

Для химического осаждения золота на различные металлические основы, такие как золото, серебро, медь, железо, кобальт, никель, палладий, платина, латунь, ковар, пермаллой и сталь, Окинака и Сард [12, 13], а затем Т.В. Гериш, И.Г. Ерусалимчик и

Таблица 1. Рекомендуемые составы щелочных растворов химического золочения. (М)
Table 1. Recommended alkaline solutions for electroless gold plating. (M)

Компоненты раствора Components of the solution	Литература References					
	[12]	[12]	[13]	[14]	[15]	[23]
Дицианоаурат калия Potassium Dicyanoaurate	0,02	0,02	0,003	0,021	0,021	0,017-0,021
Цианид калия Potassium cyanide	0,2	0,02	0,1	0,1	0,1	0,07-0,15
Едкий кали Caustic potassium	0,2	0,8	0,2	0,125	0,125-0,16	0,10-0,18
Борогидрид калия Potassium borohydride	0,4	-	0,2	-	-	-
Борогидрид натрия Sodium borohydride	-	-	-	0,01	-	0,005-0,027
Диметилгидразинборан Dimethylhydrazinborane	-	0,32	-	-	-	-
Гидразинборан Hydrazine Borane	-	-	-	-	0,013	-
Вазелин Vaseline	-	-	-	-	-	0,03-0,06 (кг/м^3)
Температура, К Temperature, K	348	358	343	363-368	333	363
Толщина получаемого золотого покрытия за час, мкм The thickness of the resulting gold coating per hour, microns	до 3	0,6	6	до 3	1,5-20	до 3

Е.А. Ефимов [14, 15] предложили использовать щелочной цианистый раствор золочения с боргидридом, диметиламинобораном или гидразинбораном в качестве восстановителей (таблица 1).

Рекомендуемые растворы, однако, обладают относительно невысокой стабильностью [12, 14, 15, 23] вследствие чего используются, как правило, одноразово. При этом, как показала Т.В. Гериш с соавторами [14], малая стабильность подобных растворов в большинстве случаев объясняется их неправильным приготовлением. Для получения более стабильного раствора необходимо предварительно растворить в половинном объеме воды дицианоаурат калия с расчетным количеством цианида и частью щелочи. В оставшемся объеме воды растворяют щелочь и затем восстановитель. Далее растворы смешивают и нагревают до рабочей температуры.

Как показали проведенные исследования [12, 14], увеличение концентрации боргидрида от $0{,}13 \cdot 10^{-3}$ до $5{,}26 \cdot 10^{-2}$ М повышает скорость выделения золота на золотой основе от 0,5 до 3,0 мкм за час, но при этом значительно снижается стабильность раствора и наблюдается выделение в его объеме дисперсного золота после 15-25 минут нагрева при оптимальной температуре процесса. При концентрации восстановителя $5{,}26 \cdot 10^{-3}$ – $1{,}05 \cdot 10^{-2}$ М время устойчивой работы раствора составляет около трех часов.

Для исследования механизма процесса осаждения золота Окинака [40] и Е.А. Ефимов с соавторами [42] использовали хроновольтамперометрический метод, поскольку процесс выделения золота из таких растворов протекает по электрохимическому механизму.

Зависимости катодного тока от потенциала были получены при оптимальной температуре процесса в рабочих растворах основных составов (таблица 1) без восстановителя, а анодное окисление восстановителя изучалось в растворе, не имеющем в составе соль золота.

Как показали исследования, эти кривые пересекаются при величине потенциала -0,53В (НВЭ) близком к значению компромиссного потенциала золотого электрода в растворе химического золочения. Плотность тока в точке пересечения поляризационных кривых составляет 4А/м^2, что соответствует осаждению золота со скоростью до 1,5 мкм в час, и относительно близка к фактической скорости золочения в не перемешиваемом электролите.

Сопоставление полученных результатов с данными полярографического изучения окисления боргидрида на капающем ртутном электроде, полученными Гардинером и Коллатом [47], позволили Окинаке [40] сделать вывод, что восстанавливающим агентом в растворе золочения является не ион BH_4, а анион BH_3OH^-, являющимся промежуточным продуктом взаимодействия боргидрида с водой:

$$BH_4^- + H_2O \rightarrow BH_3OH^- + H_2 \quad (8)$$

$$BH_3OH^- + H_2O \rightarrow BO_2^- + 3H_2 \quad (9)$$

Проведенные Е.А. Ефимовым с соавторами [42] аналитические измерения количества выделенного золота, израсходованного боргидрида и объема выделившегося водорода показали, что восстанавливающими агентами в растворе золочения являются не только ионы BH_3OH^-, но и ионы $BH_2(OH)_2^-$, образование которых из боргидрида в водном растворе было доказано полярографическими исследованиями К.Н. Мочалова с соавторами [48].

Наблюдаемое в ходе процесса золочение выделение водорода Окинака [40] связывает как с реагированием борогидрида (см. уравнение (8)), так и с процессом окисления образующегося восстанавливающего агента. Е.А. Ефимов [42], однако, считает, что газовыделение происходит исключительно за счет реакции взаимодействия восстановителя с водой. Скорость реагирования боргидрида с водой составляет по данным Окинаки [40] 15,6 % в час. Произведенные им расчеты констант скоростей реакций (8) и (9) дают значения $K_1 = 3{,}29$ 10-5 с$^{-1}$, $K_2 = 1{,}43\ 10^{-3}$ с$^{-1}$ в 0.2 М едком кали при 348К [40], поэтому равновесная концентрация аниона BH_3OH^- не превышает 2,2 % от начального содержания боргидрида в растворе, основная часть которого подвергается дальнейшему реагированию по мере расходования реагирующего компонента в ходе процесса химического золочения (см. уравнение (9)).

Окинака [40] предполагает, что при анодном окислении ионов BH_3OH^- происходит выделение водорода и образование иона BO_2^- по следующей реакции:

$$BH_3OH^- + 3OH^- \rightarrow BO_2^- + 3/2H_2 + e \quad (10)$$

Е.А. Ефимов с соавторами [33], однако, считают, что анодная стадия процесса химического золочения протекает без газовыделения и ближе всего соответствует следующим реакциям:

$$BH_3OH^- + 3OH^- \rightarrow BO_2^- + 3H^+ + 2H_2O + 6e \quad (11)$$

$$BH_2(OH)_2^- + 2OH^- \rightarrow BO_2^- + 2H^+ + 2H_2O + 4e \quad (12)$$

Окинакой [12] и Т.В. Гериш с соавторами [14], отмечено значительное влияние содержания едкого натра на стабильность цианистого раствора химического золочения и скорость выделения золота. Так, при содержании щелочи менее 0.125 М происходит самопроизвольное разложение раствора при достижении рабочей температуры процесса. При увеличении концентрации едкого натра до 0.15 М раствор становится стабильным. Скорость процесса золочения максимальна при содержании щелочи 0.175 М и составляет 3 мкм за час; дальнейшее увеличение щелочности приводит уже к уменьшению скорости осаждения зо-

лота и при 0.5 М едкого натра процесс выделения золота прекращается.

В случае использование диметиламинобора в качестве восстановителя [12] увеличение содержания натриевой щелочи в электролите до 1.25 М наоборот ускоряет процесс золочения от 0.1 до 0.6 мкм за час. Подобные зависимости Окинака [12] объясняет тем, что ионы BH_3OH^- образуются в результате реагирования боргидрида с водой (см. (8), а в случае диметиламинобора образование этого иона происходит с участием аниона гидроксила:

$$(CH_3)_2NH \cdot BH_3 + OH^- \rightarrow (CH_3)_2NH + BH_3OH \quad (13)$$

На кинетику выделения золота оказывает существенное влияние и концентрация цианида калия в растворе. При увеличении его содержание от 0.108 до 0.169 М, как показали исследования Окинаки [40], скорость реагирования борогидрида с водой снижается на 1.6%. При этом уменьшается и скорость выделения золота. Снижение концентрации цианида ниже 0,092 М замедляет осаждение золота и при 0.03 М раствор уже самопроизвольно разлагается [14].

Процесс золочения начинает протекать с заметной скоростью только при температуре выше 343К [23, 49]. Скорость осаждения золота увеличивается примерно в два раза на каждые десять градусов последующего повышения температуры достигая примерно 3 мкм за час при 368К. Дальнейший нагрев вызывает уже разложение раствора [12, 49].

Увеличению скорости золочения в цианистых электролитах способствует механическое перемешивание раствора. При этом скорость процесса возрастает от 2 мкм за час в неподвижном электролите до 3 мкм за час в перемешиваемом растворе при оптимальной температуре процесса [12, 39, 40]. Одновременно наблюдается и увеличение равномерности осаждения золота по поверхности изделий [50]: в перемешиваемых растворах колебания в толщинах на сложно профилированных поверхностях не превышает 10%, в то время как в неподвижном растворе эта величина достигает 25%. Применение более интенсивного перемешивания с помощью ультразвука приводит к разложению раствора [39].

Определенное влияние на протекание процесса химического золочения может оказывать присутствие в электролите посторонних примесей. Окинака с соавторами [50] показали, что накопление в растворе до 0.01 моль/л ионов меди, хрома, молибдена, вольфрама, тантала, титана или циркония заметно не сказывается на кинетике выделения золота. Присутствие же ионов кобальта и железа в количествах более 0.001 моль/л приводит к разложению раствора. Накопление ионов никеля выше 0.001 моль/л уменьшает скорость золочения золотых пластин с 1.5 до 0.1 мкм за час. В дальнейшем такой раствор разлагается. Эти особенности влияния примеси никеля связаны, по мнению авторов, с образованием комплексного соединения никеля с цианидом типа $Ni(CN)_4^{2-}$, которое значительно тормозит процесс анодного окисления восстановителя за счет более высокой адсорбционной способности этого соединения на золоте по сравнению с боргидридом. При большом содержании никеля в растворе уменьшается количество свободного цианида, что приводит к разложению электролита. Примесь кремния в цианистом растворе химического золочения ухудшает адгезию золотого покрытия с основой. Накопление примеси органических соединений, попадающих из фоторезистов и герметиков, значительно снижает скорость выделения золота [50].

Существенное влияние на кинетику выделения золота оказывает металл основы. Согласно Т.В. Гериш с соавторами [51] выделение золота из цианистых растворов химического золочения происходит на никеле, кобальте, коваре, меди, золоте, латуни, бронзе, а на таких металлах как цинк, молибден, алюминий и олово процесс не идет. Наибольшая скорость золочения наблюдается на никелевой фольге, которая составляет ~2 мкм за час, на меди, кобальте и коваре ~1.8 мкм за час, золоте ~1.5 мкм за час и платине ~0.2 мкм за час. Скорость золочения зависит и от способа получения основы [51]. Так, например, на химически осажденных сплавах никель-фосфор золочение образцов, полученных в кислом растворе, идет более интенсивно, чем в щелочном. Подобное влияние материала на кинетику процесса авторы связывают с их различной каталитической активностью к процессу окисления восстановителя.

Более подробное изучение влияния материала основы на процесс химического выделения золота из цианистых растворов позволило авторам работ [51 – 53] разделить процесс осаждения во времени на два периода: первый – быстрый, зависящий от каталитических свойств основы, который продолжается в течение 5 – 10 минут, и второй – медленный, практически постоянный во времени, после перекрытия золотом металла основы. В последнем случае кинетика выделения золота определяется скоростью окисления восстановителя на золоте.

Сильное влияние на кинетику выделения золота оказывает кристаллографическая ориентация подслоя металла. Так, по данным Сарда [54] на монокристалле меди скорость процесса на плоскости {111} составляет 1.8 мкм за 40 минут, на плоскости {100} соответственно 1.0 мкм, а на плоскости {110} всего 0.8 мкм. Изучение осажденных слоев золота на монокристалле меди методом просвечивающей электронной спектроскопии показало эпитаксиальный рост начальных слоев с изобильным микродвойникованием, которое на плоскостях {100} и

{110} приводит постепенно к ориентации осадка подобной плоскости {111} и соответствующей скорости процесса осаждения золота.

Проведенные исследования физико-механических свойств золотых покрытий, осажденных из цианистых электролитов химического золочения с борогидридом в качестве восстановителя, позволили Окинаке сделать вывод [55], что эти покрытия пригодны для использования в производстве тонкопленочных интегральных схем и для выращивания балочных выводов вместо гальванического способа золочения. Однако в щелочных растворах неустойчивы диэлектрические основы многих деталей (стекло, керамика, фоторезисты, резистивные элементы), что может привести к существенному снижению надежности изготовленных приборов и изделий. Это потребовало внимания к разработке нейтральных и кислых нетоксичных растворов химического золочения.

Слабокислые растворы для химического контактного золочения

Разработке и изучению кислых растворов химического золочения посвящены работы Соха и Жака [56], В.Н. Флерова с соавторами [7, 46] и Валтона [39] (табл. 2).

Наиболее подробно исследован процесс выделения золота из цитратного раствора химического золочения с гипофосфитом в качестве восстановителя. Указывается [56], что из такого раствора можно получать покрытия как на основах из электроотрицательных металлов, так и на золоте. Исследуя кинетику выделения золота из данного раствора, Жак показал [56], что скорость золочения никелевых основ в таких электролитах снижается с 1,8 до 0,8 мкм за 30 минут процесса. Причем, как отмечает автор, снижение скорости выделения золота не связано с выработкой раствора по восстановителю. Механизм выделения золота в гипофосфитных растворах химического золочения был подробно изучен в работе В.Н. Флерова с соавторами [7]. Показано, в отличие от результатов работы [56], что выделения золота на золотой основе в таких растворах не происходит, т.е. золото в данном электролите не является каталитически активным к реакции окисления гипофосфита. Осаждение золота происходит только на основах из электроотрицательных металлов. Кинетика выделения золота на таких основах аналогична описанной в [56]. В первые 10-15 минут на никелевой основе скорость процесса составляет 1.8 мкм за час. Затем резко падает и через час осаждение золота практически прекращается. Как показали проведенные исследования, процесс выделения золота можно разделить на два периода: в начальный период золото осаждается преимущественно за счет реакции контактного обмена:

$$2Au(CN)_2^- + Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2Au + 4CN^- \quad (14)$$

Одновременно, но со значительно меньшей скоростью, происходит осаждение золота и за счет анодного окисления восстановителя на электроотрицательной основе в порах покрытия:

$$Au(CN)_2^- + H_2PO_2^- \rightarrow H_2PO_3^- + 2H^+ + Au + 2CN^- \quad (15)$$

В первые 10-15 минут доля реакции (15) составляет всего 5-10%, но по мере перекрытия поверхности изделия золотом основной вклад в суммарный процесс начинает вносить именно она. При перекрытии всей поверхности детали золотом процесс золочения практически прекращается.

Большое влияние на стабильность раствора и скорость осаждения золота оказывает величина pH раствора. Жак отмечает [56], что при уменьшении pH раствора от 7,0 до 4,5 скорость процесса в четыре раза увеличивается. При pH меньше 4,0 наблюдается объемное разложение раствора с выделением дисперсного металлического золота. Данные В.Н. Флерова с соавторами [7] указывают, однако, на более узкий интервал pH стабильности раствора – (6,5-7,0).

Основным недостатком данного электролита является невозможность получения золотых покрытий толщиной более 1 мкм даже на основах из электроотрицательных металлов. Для получения осадков толщиной до 2 мкм рекомендуется [57] из состава раствора исключить гипофосфитный восстановитель, но дополнительно ввести 0,23-0,38М дихлорида кобальта и 1,32-1,97М тиомочевины. Осаждение золота из такого раствора происходит только за счет контактного вытеснения золота из раствора компонентом электроотрицательной основы. Как показали исследования В.Н. Флерова с соавторами [58], введение тиомочевины в количестве 1,97М позволяет в 4-6 раз увеличить скорость золочения и получать матовые золотые покрытия толщиной даже в несколько микрон. Увеличение содержания дихлорида кобальта способствовало некоторому возрастанию скорости процесса, однако при концентрации более 0,38 М это приводит уже к ухудшению внешнего вида покрытия. Процесс более интенсивно протекает на основах из никель-фосфорного сплава с большим содержанием фосфора, что объясняется сильным облегчением растворения никеля в реакции контактного обмена.

Существенным недостатком золотых покрытий, полученных из тиомочевинного раствора химического золочения (вернее контактного золочения), является их высокая пористость, причем образующиеся поры являются сквозными до основы и крупными по размеру.

В целом изучение свойств золотых покрытий, осаждаемых из цианистых и слабокислых раство-

Таблица 2. Рекомендованные составы кислых и нейтральных растворов химического золочения. (М)
Table 2. Recommended compositions of acid and neutral solutions for electroless gold plating. (M)

Компоненты раствора Components of the solution	Литература References			
	[7, 56]	[46]	[39]	[39]
Дицианоаурат калия Potassium Dicyanoaurate	0,010-0,017	0,014-0,020	0,1	0,1
Лимонная кислота Citric acid	0,24	0,2-0,24	0,29	-
Хлорид аммония Ammonium chloride	1,4	-	-	-
Гипофосфит натрия Sodium hypophosphite	0,114	-	-	-
Гидразин сульфат Hydrazine Sulfate	-	0,08-0,24	-	-
Винная кислота Tartaric acid	-	-	-	0,4
Вольфрамовая кислота Tungstic acid	-	-	0,18	0,18
Едкий натр Caustic soda	-	-	0,4	0,4
Натриевая соль N,N-диэтиламиноуксусной кислоты Sodium salt of N,N-diethylaminoacetic acid	-	-	0,03	0,03
Калиевая соль фталевой кислоты Potassium salt of phthalic acid	-	-	0,1	0,1
Температура, К Temperature, K	365-369	363-365	358	358
Величина pH pH value	4,5-7,0	5	5-6	5-6
Толщина получаемого золотого покрытия на никеле и его сплавах за час, мкм The thickness of the resulting gold coating on nickel and its alloys per hour, microns	1,6	1,4	0,25	0,25

ров химического золочения [55], показало, что они выдерживают термокомпрессию при 793-823 К в течение 15 секунд в интервале толщин осадков от 0,3 до 1,1 мкм. Зависимость величины поверхностного сопротивления от толщины осаждаемого золота совпадает с расчетной для объемного отожженного золота.

Пористость покрытий на никелевых и медных основах снижается при увеличении концентрации соли золота в цианистом растворе. Испытание в парах азотной кислоты дает нулевую пористость при толщине 1,2 мкм для осадков, полученных из щелочного раствора с содержанием 0,03М золота и 1,4 мкм при концентрации золота 0,007М.

Микротвердость покрытий лежит в пределах до 107 Па и практически не зависит от содержания золота в растворе. После термической обработки при температуре 474 К в течение 6-8 часов выдержки она увеличивается до (1,67-2,16) 107 Па, что соответствует микротвердости осадков золота, полученных гальваническим способом [3].

Структура осадков сильно зависит от содержания золота в ванне. Высокие его концентрации способствуют осаждению слоев с поперечной структурой роста, для которой характерна меньшая пористость, желтый цвет и блеск покрытия в противоположность осадкам с внешним типом роста, осаждаемым из менее концентрированных растворов. В последнем случае осадки приобретают коричневый цвет.

Внешний вид золотых осадков меняется с толщиной покрытия [56, 59]. Так, в тонких пленках, по-

рядка десятых долей микрона, золото блестящее, а при большей толщине оно становится матовым.

Таким образом, нейтральные и кислые растворы химического (контактного) золочения, обладая существенными преимуществами перед щелочными в вопросе устойчивости в них основ покрываемых материалов не дают, однако, возможности получить на электроотрицательных металлах (сплавы никеля) золотые покрытия относительно большой толщины (3,0-3,5 мкм), которая необходима для осуществления посадки кристалла кремния на корпус прибора и разварки выводов.

Слабокислым раствором химического золочения, обладающим каталитической активностью к реакции окисления восстановителя на золоте, является дицианоауратный раствор с сульфатом гидразина в качестве восстановителя [34]. Каталитическая активность золота к реагированию восстановителя дает возможность получать относительно толстые (до 2,4 мкм) золотые покрытия на основах из разных металлов. Механизм процесса выделения золота из таких растворов является электрохимическим [41]. Каталитическая активность золота к реакции окисления гидразина в подобных растворах наблюдается только в узком интервале значений pH раствора (от 5 до 6), когда процесс протекает со смешанным катодно-анодным контролем с несколько более замедленной катодной стадией. Из раствора определенного состава с pH=5,0 на золотом подслое осаждается покрытие толщиной 0,45 мкм за час. Введение хлорида аммония в раствор в количестве 0,374 М не влияет на скорость выделения золота на золотой основе, а на никелевых основах эта добавка позволяет увеличить скорость осаждения золота до 1,4 мкм за час вместо 1,0 мкм за час в растворе без добавки. Получаемые покрытия обладают малой пористостью, светло-желтого цвета, чистотой 99,9%. Результаты исследований механизм выделения золота из этого электролита будут описаны в следующей нашей работе.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПФ РАН на проведение фундаментальных научных исследований на 2021–2023 гг. по теме № 0030-2021-0025.

Литература

1. Плешивцева А.А. Мировой рынок золота: промышленное потребление // Социально-экономические явления и процессы. 2017. Т.12, №2. С. 98-105.
2. Baker R.G., Sard R. Electroplating for electronics applications recount progress and future developments. Plating And Surface Finish. 1977. №8. P. 36-40.
3. Малышев В.М., Румянцев Д.В. Золото. М.: Металлургия, 1979. 288 с.
4. Chou E. Gold and the electronics sector. Gold Investor. 2018. №7. P.17-19.
5. Баранов Е.А., Беленький М.А., Гарбер М.И. и др. Инженерная гальванотехника в приборостроении. М.: Машиностроение, 1977. 512 с.
6. Ерусалимчик И.Г., Миронов Г.А. Гальванопокрытия в производстве полупроводниковых приборов и интегральных схем // Электронная промышленность. 1980. № 1. С. 4-9.
7. Курноскин Г.А., Белова И.В., Дьяконов В.А. и др. О механизме выделения золота из цитратных растворов химического золочения // Известия вузов: Химия и химическая технология. 1977. № 4. С. 533-535.
8. Kim K.H., Yu J., Kim J.H. A corrosion couple experiment reproducing the black pad phenomenon found after the electroless nickel immersion gold process // Scripta Materialia. 2010. V. 63, № 5. P. 508-511.
9. Bui Q. V., Yoon Jeong-Won, Jung Seung-Boo. Effect of gold immersion time on the

References

1. Pleshivtseva A.A. Mirovoi rinok zolota: promischlennoe potreblenie [The world gold market: industrial consumption]. *Socio-economic phenomena and processes*, 2017, vol.12, no. 2, pp. 98-105. (in Russian)
2. Baker R.G., Sard R. Electroplating for electronics applications recount progress and future developments. *Plating And Surface Finish*, 1977, no. 8, pp. 36-40.
3. Malyshev V.M., Rumyantsev D.V. Zoloto [Gold]. Moscow, Metallurgy, 1979. 288 p. (in Russian)
4. Chou E. Gold and the electronics sector. *Gold Investor*, 2018, no. 7, pp.17-19.
5. Baranov E.A., Belenky M.A., Garber M.I., etc. Ingenernaya galvanotechnika v priborostroenii [Electroplating engineering in instrument engineering]. *Moscow, Mechanical Engineering*, 1977. 512 p. (in Russian)
6. Yerkalimchik I.G., Mironov G.A. Galvanopokritiya v proizvodstve poluprovodnikovich priborov i integralnich shem [Electroplating in the production of semiconductor devices and integrated circuits]. *Electronic industry,* 1980, no. 1, pp. 4-9. (in Russian)
7. Kurnoskin G.A., Belova I.V., Diakonov V.A., etc. O mechnizme videleniya zolota iz citratnich rastvorov chimicheskogo zolocheniya [On the mechanism of gold extraction from citrate solutions of chemical gilding]. *University News: Chemistry and Chemical Technology*, 1977, no. 4, pp. 533-535. (in Russian)
8. Kim K.H., Yu J., Kim J.H. A corrosion couple experiment reproducing the black pad phenomenon found after the electroless nickel

electrochemical migration property of electroless nickel/immersion gold surface finishing // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2012. V. 12, № 4. P. 3506-3510. DOI: https://doi.org/10.1166/jnn.2012.5617
10. Медведев А., Мылов Г. Иммерсионное золочение. Эффект черных контактных площадок // Технологии в электронной промышленности. 2012. № 4. С. 16-17.
11. Медведев А., Набатов Ю., Семенов П., Шкундина С. Иммерсионное золочение под пайку // Технологии в электронной промышленности. 2010. № 2. С. 6-8.
12. Okinaka Y. Electroless gold deposition using borhydride or dimethylamine borane as reducing agent // Plating. 1970. № 9. P. 914-920.
13. Sard R., Okinaka Y., Waggener H.A. Electroless gold beam lead plating // Journal Electrochemical Society. Soc. 1974. №1. pp. 62-66.
14. Гериш Т.В, Ерусалимчик И.Г., Ефимов Е.А. Химическое осаждение золота методом восстановления борогидридом натрия // Электронная техника: серия 2. 1974. № 7(89). С. 64-70.
15. Ефимов Е.А., Гериш Т.В. Химическое золочение из гидразинборанного электролита // Сб. Современные методы защиты металлов от коррозии. 1979. С. 28-29.
16. Katakura Y. [High-speed electroless gold plating bath using KBH4 as reducing agent]. Proc. 10th World Congr. Metal Finish. Kyoto, 1980, pp. 138-141.
17. Katakura Y. Electroless precious metals plating processes // Metal Finishing Plant and Process. 1973. №6. P.184-185.
18. Richter F. Stromlose Goldplattirung // Galvanotechnik. 1959. №6. P. 315-317.
19. Burkhard M., Doner S. Das stromlose Vergolden // Metall. 1960. №6. P.564-566.
20. Rapson W.S., Groenewald T. The Use of Gold in Autocatalytic Plating Processes // Gold Bull. 1975. №4. P. 119-126.
21. Bacguias Guy. Les revetements par voie chimique // Metallurgie et construction Mecanique. 1965. №5. P. 373-378.
22. Royon J. Les depots chimiques d or // Traitemensts de surface. 1976. №148. P. 9-16.
23. Авторское Свидетельство 492595 (СССР). Раствор для химического золочения / Ефимов Е.А., Ерусалимчик И.Г., Гериш Т.В., Мецко Л.В. Опубл. в Б.И. 1975. №43. МКИ С23с 3/02.
24. US Patent 3515563. Autocatalytic metal plating. Photocircuit Corp./ McComack John F. – June 22, 1965, N 26273/65; The Official Journal (Patents), 1967, v. 4064, January 4; C7F Int.Cl. C23c 3/02.
25. US Patent 3700469. Electroless gold plating baths. Bell Telephone Laboratories/ Y. Okinaka.

immersion gold process. *Scripta Materialia*, 2010, vol. 63, no. 5, pp. 508-511.
9. Bui Q. V., Yoon Jeong-Won, Jung Seung-Boo Effect of gold immersion time on the electrochemical migration property of electroless nickel/immersion gold surface finishing. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, vol. 12, no. 4, pp. 3506-3510.
10. Medvedev A., Mylov G. Immersionnoe zolochenie. Effekt chernich kontaktnich ploschadok [Immersion gilding. The effect of black contact pads]. *Technologies in the electronic industry*, 2012, no. 4, pp. 16-17. (in Russian)
11. Medvedev A., Nabatov Yu., Semenov P., Shkundina S. Imersionnoe zolochenie pod paiku [Immersion gilding for soldering]. *Technologies in electronic industry*, 2010, no. 2, pp. 6-8. (in Russian)
12. Okinaka Y. Electroles Gold deposition using borhydride or dimethylamine borane as reducing agent. *Plating*, 1970, no. 9, pp. 914-920.
13. Sard R., Okinaka Y., Waggener H.A. Electroless gold beam lead plating. *Journal Electrochemical Society*, 1974, no.1, pp. 62-66.
14. Gerish T.V., Yerusalimchik I.G., Efimov E.A. Chimicheskoe osagdenie zolota metodom vosstanovleniya borogidridom natriya [Chemical precipitation of gold by reduction with sodium borohydride]. *Electronic engineering: series 2*, 1974, vol. 7(89), pp. 64-70. (in Russian)
15. Efimov E.A., Gerish T.V. Chimicheskoe zolochenie iz gidrazinoobraznogo elektrolita [Chemical gilding from a hydrazine-borane electrolyte]. *Modern methods of protecting metals from corrosion*, 1979, pp. 28-29.
16. Katakura Y. [High-speed electroless gold plating bath using KBH4 as reducing agent]. *Proc. 10th World Congr. Metal Finish. Kyoto*, 1980, pp. 138-141.
17. Katakura Y. Electroless precious metals plating processes. Metal Finishing Plant and Process, 1973, no. 6, pp.184-185.
18. Richter F. Stromlose Goldplattirung. *Galvanotechnik*. 1959, no. 6, pp. 315-317.
19. Burkhard M., Doner S. Das stromlose Vergolden. Metall, 1960, no. 6, pp. 564-566.
20. Rapson W.S., Groenewald T. The Use of Gold in Autocatalytic Plating Processes. Gold Bull, 1975, no. 4, pp. 119-126.
21. Bacguias Guy. Les revetements par voie chimique. Metallurgie et construction Mecanique, 1965, no. 5, pp. 373-378.
22. Royon J. Les depots chimiques d or. Traitemensts de surface. 1976, no. 148, pp. 9-16.
23. Yefimov E.A., Yerusalimchik I.G., Gerish T.V., Metsko L.V. Copyright Certificate 492595 (USSR). Solution for chemical gilding. Publ. in B.I. 1975. no. 43, MKI S23s 3/02.
24. US Patent 3515563. Autocatalytic metal plating. Photocircuit Corp./ McComack John F. – June 22,

– Ser. No 872610 Okt. 30, 1969, This application Mar. 8, 1971. Ser. No 122103; Official Gasette 1972 N 903, 24 Okt. N 4, Int. Cl C23c 3/02, U.S.Cl. 106-1.
26. Авторское Свидетельство 397562 (СССР). Способ химического золочения / Гершов В.М. Опубл. в Б.и., 1973, № 37; МКИ С23С 3/02.
27. US Patent 3515571. Deposition of gold films. Lockheed Alrcraft Corp./ J. Donald, Leviy. – No Drawing. Filed Julu 2. 1963, Ser No 292433; Official Gasette 1970, v. 875, 2 June N 1; Int. Cl. C23c 3/02, U.S.Cl. 117-35.
28. US Patent 2976181. Method of gold plating by chemical reduction. Hughes Aircraft Company/ Robert R.- No Drawing Filed Dec. 17, 1957, Ser. No 703291; Official Gasette 1961, v. 764, 21 Mar. N3; Cl. 117-130.
29. Japan Patent 551184. Electroless gold plating liq. Mitsubichi Denki/ Y. Takakura.- МПК С23с 3/02 N 53-105099, 05.03.80.
30. US Patent 3032436. Method and composition for plating by chemical reduction. Metal Processing Co./L.Ernest, D.Stewart.-No Drawing Filed Nov. 18.1960, Ser. No 70129;Offizial Gasette 1962, v.778, 1 May, N1;Cl. 117-71.
31. Патент Белоруссия 5520. Способ химического осаждения из растворов покрытий из золота / Воробьева Т.Н., Бобровская В.П., Рухля В.А., Римская А.А. Опубл. 30.09.2003, МПК С23С 18/44.
32. US Patent 3697296. Electroless gold plating bath and process. E.I.du Pont de Nemours and Company./ U.E.Bellis.- No Drawing, Filed Mar. 9. 1971, Ser No 122538; Official Gasette 1972, v.903, 10 Okt. №2; Int.Cl. C23c 3/02, U.S.Cl. 106-1.
33. Patent FR 1564064. Bain et pocede de depot d or par vole chimique. R.T.C.La Radiotechnique Compelec/ R.Lacal.- P.V. 142929 8 mars 1968; Bulletin Officiel 1969, 18 apr. N16; C23c 3/02.
34. Авторское Свидетельство 786381 (СССР). Раствор для химического золочения / Курноскин Г.А., Исаев В.В., Флеров В.Н. и др. Горьковский политехнический институт им. А.А. Жданова Заявл. 16.06.79. № 2797165.
35. Perrono J.L. Depots metalliques autocatalytiques et cinetique electrochimique // Trait Surface. 1978. №164. P. 11-15.
36. Catonne J.C. La cinetique de diffusion dans les depots chimiques. Autocatalyse // Trait Surface. 1976. №148. P. 25-27.
37. Spiro M. The heterogeneous catalusis bu metals of electron – transfer reactions in solution // Journal of the Chemical Society. 1960. №9. P. 3678-3679.
38. Paunovic M. Electrochemical aspects of electroless deposition of metals // Plating. 1968. №11. P.1161-1167.

1965, no. 26273/65; The Official Journal (Patents), 1967, v. 4064, January 4; C7F Int.Cl. C23c 3/02.
25. US Patent 3700469. Electroless gold plating baths. Bell Telephone Laboratories/ Y. Okinaka. – Ser. no. 872610 Okt. 30, 1969, This application Mar. 8, 1971. Ser. no. 122103; Official Gasette 1972 no. 903, 24 Okt. no. 4, Int. Cl C23c 3/02, U.S.Cl. 106-1.
26. Gershov V.M. Copyright Certificate 397562 (USSR). The method of chemical gilding. *Publ. in B.I.*, 1973, no. 37; MKI C23S 3/02.
27. US Patent 3515571. Deposition of gold films. Lockheed Alrcraft Corp./ J. Donald, Leviy. – No Drawing. Filed Julu 2. 1963, Ser no. 292433; Official Gasette 1970, v. 875, 2 June no. 1; Int. Cl. C23c 3/02, U.S.Cl. 117-35.
28. US Patent 2976181. Method of gold plating by chemical reduction. Hughes Aircraft Company/ Robert R.- No Drawing Filed Dec. 17, 1957, Ser. no. 703291; Official Gasette 1961, v. 764, 21 Mar. no. 3; Cl. 117-130.
29. Japan Patent 551184. Electroless gold plating liq. Mitsubichi Denki/ Y. Takakura.- МПК С23с 3/02 no. 53-105099, 05.03.80.
30. US Patent 3032436. Method and composition for plating by chemical reduction. Metal Processing Co./L.Ernest, D.Stewart.-No Drawing Filed Nov. 18.1960, Ser. no. 70129;Offizial Gasette 1962, v.778, 1 May, no. 1;Cl. 117-71.
31. Vorobyeva T.N., Bobrovskaya V.P., Rukhlya V.A., Rimskaya A.A. Patent Belarus 5520. A method of chemical precipitation from solutions of gold coatings. Publ. 30.09.2003, IPC C23s 18/44.
32. US Patent 3697296. Electroless gold plating bath and process. E.I.du Pont de Nemours and Company./ U.E.Bellis.- No Drawing, Filed Mar. 9. 1971, Ser no. 122538; Official Gasette 1972, v.903, 10 Okt. no. 2; Int.Cl. C23c 3/02, U.S.Cl. 106-1.
33. Patent FR1564064. Bain et pocede de depot d or par vole chimique. R.T.C.La Radiotechnique Compelec/ R.Lacal.- P.V. 142929 8 mars 1968; Bulletin Officiel 1969, 18 apr. no. 16; C23c 3/02.
34. Kurnoskin G.A., Isaev V.V., Flerov V.N. et al. Copyright Certificate 786381 (USSR). Solution for chemical gilding. Gorky Polytechnic Institute named after A.A.Zhdanov Application no. 2797165 dated 16.06.79.
35. Perrono J.L. Depots metalliques autocatalytiques et cinetique electrochimique. *Trait. Surface*, 1978, no. 164, pp. 11-15.
36. Catonne J.C. La cinetique de diffusion dans les depots chimiques. Autocatalyse. *Trait. Surface*, 1976, no.148, pp. 25-27.
37. Spiro M. The heterogeneous catalusis bu metals of electron – transfer reactions in solution. *Journal of the Chemical Society,* 1960, vol. 09, pp. 3678-3679.
38. Paunovic M. Electrochemical aspects of electroless deposition of metals. *Plating*, 1968, no. 11, pp.1161-1167.

39. Walton R.F. Electroless deposition of gold from aqueous solutions on base metals of nickel and iron-nickel-cobalt alloys // Journal Electrochemical Society. 1961. №8. P.57-64.
40. Okinaka Y. An Electrochemical Study of Electroless Gold – Deposition Reaction // Journal Electrochemical Society. 1973. №6. P. 739-744.
41. Курноскин Г.А., Исаев В.В., Флеров В.Н., Дьяконов В.А. Исследование кинетических затруднений процесса химического золочения в кислых растворах с гидразинным восстановителем // Известия вузов: Химия и химическая технология. 1980. №11. С. 1401-1404.
42. Ефимов Е.А., Гериш Т.В., Ерусалимчик И.Г. О механизме химического золочения из боргидридного электролита // Защита металлов. 1976. № 6. С. 724-726.
43. Вишомирскис Р.М. Кинетика электроосаждения металлов из комплексных электролитов. М. : Наука, 1969. 244 с.
44. Дзетавецкене С.Я., Буткявичуюс Ю.П., Вишомирскис Р.М. [Включение цианидов в электролитические золотые покрытия] Исследования в области осаждения металлов: Материалы XI республиканской конференции электрохимиков ЛитССР. Вильнюс, 1971, с.178.
45. Молчадские О.А., Вишомирскис Р.М. [О кинетике выделения золота из растворов тетрахлораурата] Исследования в области осаждения металлов: Материалы XVI республиканской конференции электрохимиков ЛитССР. Вильнюс, 1978, с.155-160.
46. Курноскин Г.А., Дьяконов В.А., Флеров В.Н. Осаждение золота из гидразинного электролита химического золочения // Известия вузов: Химия и химическая технология. 1980. № 6. С.742-744.
47. Gardiner J.A., Collat J.W. Polarography of the tetrahydroborane ion: The effect of hydrolysis of the system // Inorganic Chemistry. 1965. №8. P.1208-1212.
48. Мочалов К.Н., Хаин В.С., Гильманшин Г.Г. К вопросу о механизме гидролиза борогидридов и диборана // Труды Казанского химико-технологического института. 1964. вып.33. С.56-68.
49. Ефимов Е.А., Гериш Т.В., Ерусалимчик И.Г. Исследования процесса химического золочения с использованием в качестве восстановителя борогидрида натрия // Защита металлов. 1975. №3. С.383-385.
50. Okinaka Y., Sard R., Wolowodiuk C. u.a. Some practical aspects of electroless gold plating // Journal Electrochemical Society. 1974. №1. P. 56-62.
51. Гериш Т.В., Ефимов Е.А., Ерусалимчик И.Г. Исследование влияния материала подложки на процесс химического золочения из борогид-

39. Walton R.F. Electroless deposition of gold from aqueous solutions on base metals of nickel and iron-nickel-cobalt alloys. *Journal of the Chemical Society*, 1961, no. 8, pp.57-64.
40. Okinaka Y. An Electrochemical Study of Electroless Gold – Deposition Reaction. *Journal of the Chemical Society*, 1973, no. 6, pp. 739-744.
41. Kurnoskin G.A., Isaev V.V., Fleurov V.N., Dyakonov V.A. Issledovaniya kineticheskich zatrudnenii processa chimicheskogo zolocheniya v kislich rastvorach s gidrazinnim vosstanovitelem [Investigation of kinetic difficulties of the chemical gilding process in acid solutions with a hydrazine reducing agent]. *University News: Chemistry and Chemical Technology*, 1980, no. 11, pp. 1401-1404. (in Russian)
42. Efimov E.A., Gerish T.V., Yerusalimchik I.G. O mechanizme chimicheskogo zolocheniya iz borgidridnogo elektrolita [On the mechanism of chemical gilding from borohydride electrolyte]. *Protection of metals*, 1976, no. 6, pp. 724-726. (in Russian)
43. Vishomirskis R.M. Kinetika elektroosagdeniya metallov iz kompleksnich elektrolitov [Kinetics of electrodeposition of metals from complex electrolytes]. Moskow, Nauka, 1969. 244p. (in Russian)
44. Zetavetskene S.Ya., Butkevicius Yu.P., Vishomirskis R.M. [Inclusion of cyanides in electrolytic gold coatings] Research in the field of metal deposition: *Proceedings of the XI Republican Conference of Electrochemists of the Lithuanian SSR. Vilnius*, 1971, p.178.
45. Molchadskite O.A., Vishomirskis R.M. [On the kinetics of gold separation from tetrachloraurate solutions] Research in the field of metal deposition: *Proceedings of the XVI Republican Conference of Electrochemists of the Lithuanian SSR. Vilnius*, 1978, pp.155-160.
46. Kurnoskin G.A., Dyakonov V.A., Flerov V.N. Osagdenie zolota iz gidrazinnogo elektrolita chimicheskogo zolocheniya [Deposition of gold from hydrazine edectrolite of chemical gilding]. *University News: Chemistry and Chemical Technology*, 1980, no. 6, pp.742-744. (in Russian)
47. Gardiner J.A., Collat J.W. Polarography of the tetrahydroborane ion: The effect of hydrolysis of the system. *Inorganic Chemistry*, 1965, no. 8, pp.1208-1212.
48. Mochalov K.N., Khain V.S., Gilmanshin G.G. K voprosu o mechanizme gidroliza borogidridov [I diborana On the mechanism of hydrolysis of borohydrides and diborane]. *Proceedings of the Kazan Institute of Chemical Technology*, 1964, vol.33, pp.56-68. (in Russian)
49. Efimov E.A., Gerish T.V., Yerusalimchik I.G. Issledovaniya processa chimicheskogo zolocheniya s ispolzovaniem v kachestve vosstanovitelya borogidrida natriya [Studies of the chemical gilding process using sodium

ридного электролита // Электронная техника: серия 2. Вып. 9(91). С.101-105.
52. Sard R., Wonsiewicz B.C. Influence of substrate structure on electroless gold deposition // Journal Electrochemical Society. 1976. №11. P.1604-1612.
53. Sard R., Wonsiewicz B. C. The Electroless deposition of gold: Influence of the substrate structure // Gold Bull. 1977. №2. P. 53.
54. Sard R. Chemical deposition of single crystal gold films // Journal Electrochemical Society. 1970. №9, P.1156-1157.
55. Sard R., Okinaka Y., Raston R. Some properties of electroless gold deposits // Plating. 1971. №9. P.893-900.
56. Zak T. Untersuchngen uber die chemische Vergoldung // Oberfleche-Surfsce. 1968. №9. P.197-202.
57. US Patent 3506462. Electroless gold plating solutions. Nippon Electric Company/ T.Oda, K.Hayashi.- Filed Oct. 24 1967, Ser. No 677582, Claims priority application Japan, Oct. 29. 1966, 41/71246; Offizial Gazette 1970, v. 873, 14 Fpr. N 2; Int. Cl. C23c 3/00, U.S.Cl. 106-1.
58. Курноскин Г.А., Дьяконов В.А., Герасимова З.П. и др. Осаждение золота из нецианистых растворов химического золочения с добавками тиомочевины и дихлорида кобальта // Сб. Прикладная электрохимия. 1977. Вып. 6. С.42-44.
59. Glayman J. Le dorage chimique // Galvano. 1969. №389. P. 507-508.

borohydride as a reducing agent]. *Protection of metals*, 1975, no. 3, pp.383-385. (in Russian)
50. Y. Okinaka, R. Sard, C. Wolowodiuk u.a. Some practical aspects of electroless gold plating. *Journal Electrochemical Society*, 1974, no. 1, pp. 56-62.
51. Gerish T.V., Efimov E.A., Yerusalimchik I.G. issledovanie vliyaniya materiala podlojki na process chimicheskogo zolocheniya iz borogidridnogo elektrolita [Investigation of the effect of the substrate material on the process of chemical gilding from borohydride electrolyte]. *Electronic equipment: Series 2*, vol. 9(91), pp.101-105. (in Russian)
52. Sard R., Wonsiewicz B.C. Influence of substrate structure on electroless gold deposition. *Journal Electrochemical Society*, 1976, no. 11, pp. 1604-1612.
53. R. Sard, B. C. Wonsiewicz The Electroless deposition of gold: Influence of the substrate structure. *Gold Bull*, 1977, no. 2, p. 53.
54. Sard R. Chemical deposition of single crystal gold films. *Journal Electrochemical Society*. 1970, no. 9, pp.1156-1157.
55. Sard R., Okinaka Y., Raston R. Some properties of electroless gold deposits. *Plating*, 1971, no. 9, pp.893-900.
56. Zak T. Untersuchngen uber die chemische Vergoldung. *Oberfleche-Surfsce*, 1968, no. 9, pp.197-202.
57. US Patent 3506462. Electroless gold plating solutions. Nippon Electric Company/ T.Oda, K.Hayashi.- Filed Oct. 24 1967, Ser. no. 677582, Claims priority application Japan, Oct. 29. 1966, 41/71246; Offizial Gazette 1970, v. 873, 14 Fpr. no. 2; Int. Cl. C23c 3/00, U.S.Cl. 106-1.
58. Kurnoskin G.A., Dyakonov V.A., Gerasimova Z.P., etc. Osajdenie zolota iz necianistich rastvorov chimicheskogo zolocheniya s dobavkami tiomochevini I dichloride kobalta [Deposition of gold from non-cyanide solutions of chemical gilding with additives of thiourea and cobalt dichloride]. *Applied Electrochemistry* (Kazan), 1977, vol. 6, pp.42-44. (in Russian)
59. Glayman J. Le dorage chimique. Galvano,1969, no. 389, pp.507-508.

Сведения об авторах

Москвичев Александр Николаевич – к.т.н., с.н.с, e-mail: man.meri.ras@yandex.ru (автор, ответственный за переписку)

Рогожин Вячеслав Вячеславович – д.т.н., профессор, e-mail: lentaros@yandex.ru

Москвичев Александр Александрович – к.т.н., с.н.с, e-mail: triboman@mail.ru

Information about authors

Moskvichev Alexander Nikolaevich - Cand. Sci., Senior researcher, e-mail: man.meri.ras@yandex.ru (the author responsible for the correspondence)

Rogozhin Vyacheslav Vyacheslavovich - Dr. Sci., Professor, e-mail: lentaros@yandex.ru

Moskvichev Alexander Alexandrovich - Cand. Sci., Senior rese archer e-mail: triboman@mail.ru

Для цитирования

А.Н. Москвичев, В.В. Рогожин, А.А. Москвичев. Химическое золочение в щелочных и слабокислых растворах. 2021. Т. 29, № 4. С. 4-16.
DOI: 10.47188/0869-5326_2021_29_4_4

For citation

A.N. Moskvichev, V.V. Rogozhin, A.A. Moskvichev. Electroless Gold Plating in Alkaline and Slightly Acidic Solutions. *Galvanotekhnika I obrabotka poverkhnosti*, 2021, vol. 29, no. 4, pp. 4-16.
DOI: 10.47188/0869-5326_2021_29_4_4

DOI: 10.47188/0869-5326_2021_29_4_17
УДК 621.357.74

Анодная оксидная пленка как основа для последующего осаждения гальванопокрытия

© 2021 С. И. Желонкина, Т. И. Девяткина, В. В. Рогожин, М. Г. Михаленко

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, 603950, Нижний Новгород, ул. Минина, 24. Тел. +79043945951, e-mail: svetic_luch@mail.ru

В данной работе в качестве предварительной подготовки поверхности алюминиевых сплавов различных марок для последующего нанесения металлопокрытия предлагается использовать процесс анодирования в сульфатно-фосфатных электролитах. Рассмотрены основные характеристики оксидной пленки как основы для последующего осаждения медного и никелевого гальванопокрытий. Полученная оксидная пленка должна оставаться устойчивой в электролитах последующего осаждения металлопокрытия, пористой, эластичной, а ее поверхностный рельеф равномерным. При этом ее структура и качество осажденного металлопокрытия не должны существенно зависеть от легирующих компонентов анодируемых алюминиевых сплавов. Установлено, что для осаждения гальванопокрытий достаточно сформировать оксидную пленку толщиной не менее 0.5 мкм. Для осаждения никелевого покрытия с высоким выходом по току (до 90 %) и снижения влияния на процесс природы алюминиевых сплавов предложено предварительно формировать центры кристаллизации никеля на анодированных поверхностях. В результате оксидные пленки позволяют осадить качественные металлопокрытия, которые по характеристикам не уступают слоям, полученным по традиционной технологии с цинкатной обработкой. При этом разработанная технология подготовки алюминиевых сплавов позволяет наносить металлопокрытия без дополнительных изменений в технологический процесс в зависимости от природы сплавов.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, анодирование, электрохимическое оксидирование, оксидная пленка, оксид алюминия, меднение, никелирование, медное покрытие, никелевое покрытие

UDC 621.357.74

Anode oxide film as the basic for the subsequent electroplating

© 2021 S. I. Zhelonkina, T. I. Devyatkina, V. V. Rogozhin, M. G. Mikhalenko

Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev, Nizhny Novgorod, 603950, Minina St., 24. Phone: +7(904)3945951, e-mail: svetic_luch@mail.ru

In this work anodizing process in sulfate-phosphate solutions was used as a preliminary technology for surface preparation of aluminum alloys of various grades for the subsequent application of metal coating. The characteristics of the oxide film as a basis for the subsequent electrodeposition of electroplated coatings, in particular, copper and nickel, are considered. The oxide film must be stable in the bath of subsequent deposition of metal coating, porous, elastic, and has no surface roughness. Its structure and the quality of the subsequent deposited metal coating should not significantly depend on the alloying components of aluminum alloy. For the electrodeposition of electroplated coatings, it is necessary to form an oxide film with a thickness of at least 0.5 μm. To deposit nickel coating at high current efficiency up to 90 % and to reduce the effect of the nature of aluminum alloys, it is proposed to form preliminarily nickel crystallization centers on their pre-anodized surfaces. Such oxide films allow deposition of high-quality copper and nickel coatings, which are not inferior in characteristics to layers obtained by traditional technology with zincate treatment. At the same time, the developed technology for the preparation of aluminum alloys makes it possible to apply metal coatings to their surface without making additional adjustments to the technological process, depending on the nature of the alloys.

Keywords: aluminum alloys, anodizing, electrochemical oxidation, oxide film, aluminum oxide, copper plating, nickel plating, copper covering, nickel covering

Введение

Алюминий и его сплавы являются одними из главных конструкционных материалов в технике, а благодаря своим физико-химическим свойствам находят применение не только в различных областях промышленности, но и в бытовой сфере. Растущие потребности промышленности в полной мере удовлетворяются за счет постоянного создания новых видов алюминиевых сплавов, что подтверждается регулярным расширением их номенклатуры, вносимой в ГОСТ 4784-97.

Около трети производимого в мире алюминия используется под нанесение различных покрытий для придания его поверхности дополнительных свойств. Однако существующие технологии нанесения покрытий крайне чувствительны к составу самого покрываемого алюминиевого сплава, поэтому при их осаждении требуется тщательная предварительная подготовка поверхности для обеспечения высокой адгезии к основе и других свойств.

Направления развития технологии нанесения гальванических покрытий на алюминий и его сплавы подробно освещены в [1,2]. Наиболее изученным и получившим практическое применение методом подготовки является иммерсионный метод с предварительным контактным выделением пленок металлов. К данному типу методов относится широко применяемая на производстве цинкатная обработки [3]. При этом во многих научных трудах отмечаются трудности осаждения металлопокрытий, связанные с различным составом алюминиевых сплавов [1–5].

Для получения качественных металлопокрытий на алюминии и его сплавах используют различные специальные методы подготовки поверхности, при этом они сильно зависят от марки алюминиевого сплава, и поэтому подбираются в каждом случае индивидуально. При этом, это относится как химическим, электрохимическим так и физическим методам получения металлопокрытий [4, 5]. В свою очередь, неправильно подобранная подготовка поверхности алюминиевого сплава является частой причиной отслоения, осажденных металлопокрытий и появления других видов брака.

В настоящее время методам оксидирования, в особенности, электрохимическим путем уделяется особое внимание [6–8]. Все больше появляется работ, посвященных формированию оксидного слоя на конкретном типе сплава [9, 10]. В работе [11] отмечено, что исследования ведутся практически во всех аспектах технологии анодного оксидирования, таких как подготовка поверхности сплавов, составы электролитов анодного оксидирования и наполнения, технологические режимы оксидирования. При этом вопросу модифицирования анодно-оксидного покрытия, как актуальной задачи, посвящено большое количество публикаций. Тренд направлен на снижение влияния фазового состава поверхности алюминиевых сплавов на формируемую структуру оксидной пленки непосредственно в процессе анодирования.

В связи с этим основной целью исследования является осаждение качественного металлопокрытия на алюминиевые сплавы различных марок с предварительной унификацией их поверхности. Для унификации был выбран процесс анодирования, как наиболее перспективного метода [5].

Для этого необходимо было решить ряд задач:

- выявить основные физико-химические характеристики оксидной пленки, оказывающие на-

ибольшее влияние на последующее электроосаждение гальванопокрытия, и оптимизировать их;

- изучить влияние природы алюминиевого сплава на формируемую в процессе анодирования пленку, последующее ее действие на процесс осаждения гальванопокрытия и создать условия по минимизированию действия легирующих компонентов;

- проверить качество осажденного гальванопокрытия по разработанной технологии подготовки поверхности, включающей стадию анодирования, и сравнить его с традиционной заводской технологией с цинкатной обработкой.

Материалы и методы исследования

В качестве образцов использовались пластины, изготовленные из алюминиевых сплавов марок АД1М, АМг6БМ, АМцН2, В95пчУМ, Д16АТ, а также сложнопрофильный образец из сплава АД31Т.

Для приготовления электролитов анодирования, меднения и корректировки pH электролитов никелирования применяли H_2SO_4 — х.ч. Для анодирования использовали H_3PO_4 — х.ч. и $NH_4F{\cdot}HF$ — ч. Основные компоненты для электролитов никелирования и меднения $NiSO_4{\cdot}7H_2O$ и $CuSO_4{\cdot}5H_2O$ — х.ч., дикарбоновая кислота — ч.д.а., поливиниловый спирт – марки 16/1. Для приготовления электролитов меднения применяли 95 %-ный медицинский спирт C_2H_5OH.

Предварительная подготовка поверхности алюминиевых сплавов осуществлялась по методике [12] и включала процессы совмещенного обезжиривания-травления с последующим осветлением поверхности образцов. После подготовки образцы подвергались анодированию в течение 5 мин при анодной плотности тока 3 А/дм^2. Составы электролитов ванны сернокислого меднения и сульфатно-тартратного никелирования представлены в [12]. Время нанесения определялось требуемой толщиной металлопокрытия.

По изменению потенциала во времени с помощью потенциостата «Элинс P-30S» фиксировали фазовую поляризацию в ванне никелирования при $j_{кат}$ – 5 А/дм^2 для электрода из АД1М и при 4 А/дм^2 для остальных марок сплавов. Материал электрода сравнения и противоэлектродов – никелевая фольга НПА-1. Для поляризационных катодных кривых в качестве вспомогательных электродов и сравнения использовали платину. Потенциалы пересчитывались на шкалу нормального водородного электрода.

Толщину оксидного слоя определяли гравиметрически по методике ГОСТ 9.302–88.

Эластичность оксидных пленок определяли по методике ГОСТ 6806–73. В качестве исследуемого материала использовали алюминиевую фольгу, которую изгибали на трубках фиксированного диаметра от 26 до 20 мм.

Для изучения изменения процентного содержания легирующих компонентов в исследуемых алюминиевых образцах после подготовительных операций и анодирования был применен рентгенофлуоресцентный анализ. Измерения произведены на рентгенофлуоресцентном анализаторе «X-Strata 980» ф. «Oxford Instruments».

Адгезию покрытий к основе определяли методами нанесения сетки царапин, нагрева при температуре 200–210 °С в течение 1 ч в печи, изменения температуры, полирования с использованием бязевых кругов и пасты ГОИ № 1 и изгиба в соответствии с ГОСТ 9.302–88, а также адгезию покрытия исследовали в криокамере марки TSK-300 в диапазоне температур от минус 65 °С (3 ч) до плюс 60 °С (3 ч) в три цикла. Количественно адгезию оценивали отрывом покрытия от алюминиевой основы с использованием цифрового датчика силы с предельно допустимым усилием 25 Н (ООО «Учебное и лабораторное оборудование»). Для медного покрытия был проведен анализ адгезии с применением скретч-теста на установке марки «Revetest Скретч тестер (RST)», ф. «CSM Instruments».

Испытания на коррозионную стойкость покрытия проводились в камере солевого тумана марки «12 КТСТ 04-001». Режим распыления морского тумана: 15 мин распыление, 45 мин осаждение тумана в течение 24 ч при плюс 35 °С.

Исследование внутренней структуры оксидной пленки выполнено на двухлучевой станции «CrossBeam 540». Исследуемый алюминиевый образец крепился на алюминиевом стабике с помощью серебряного клея. Поперечный срез был получен непосредственно в процессе работы прибора.

Фотографии микропрофиля и поверхностные микроструктуры покрытий получали с помощью оптического микроскопа «Keyence VH-Z100UR» при использовании универсальной увеличивающей линзы «RZx100–x1000».

Результаты и их обсуждение

Для того, чтобы использовать анодирование в качестве подготовки под гальванопокрытия необходимо, чтобы формируемая оксидная пленка отвечала определенным характеристикам. Одной из главных характеристик является устойчивость оксидной пленки в ванне последующего осаждения металлопокрытия. В связи с этим были выявлены ограничения, накладываемые на состав и режимы работы ванны осаждения металлопокрытия: нельзя использовать щелочные электролиты; необходимо ограничить содержание депассивирующих Cl-ионов, в частности, иметь не более

Таблица 1. Определение эластичности оксидных пленок по ГОСТ 6806-73
Table 1. Determination of the elasticity of oxide films according to GOST 6806-73

Состав электролита анодирования, г/л Anodizing electrolyte composition, g/l	Диаметр цилиндра, при изгибе на котором появилась трещина, мм Diameter of the cylinder on which a crack appeared during bending, mm
H_2SO_4 – 275, H_3PO_4 -300	22
H_2SO_4 -275, H_3PO_4 -300, F-добавка H_2SO_4 -275, H_3PO_4 -300, F-additive	21
H_2SO_4 -300	22
H_2SO_4 -150, H_3PO_4 – 150	24

3 г/л NaCl в составе электролита, а температура должна быть не более 55 °С. Подробно устойчивость оксидных пленок рассмотрена на примере кислой среды электролита меднения в нашем исследовании [12].

Еще одним важным параметром оксидной пленки является толщина. Недостаточность толщины оксида будет приводить к плохому сцеплению с основой, т.к. гальванопокрытие начинает осаждаться не на поверхности оксидной пленки, а от самого дна поры. В процессе осаждения гальванопокрытие плотно врастает в глубь оксида, образуя отдельные конгломераты, которые впоследствии начинают объединяться в единый слой [13, 14]. Недостаточность толщины оксида приводит к появлению пузырей свежеосажденного покрытия из-за неудовлетворительной фиксации его в порах.

На толщину оксидной пленки напрямую влияет рабочий режим электролита анодирования. Например, на оксидных пленках, сформированных в концентрированном сульфатно-фосфатном электролите с F-добавкой на алюминиевых сплавах АМцН2 и АМг6БМ при 2 А/дм^2, имеющих толщину 0.21 мкм и 0.22 мкм, наблюдалось отслоение никелевого покрытия. Явление устранялось при плотностях тока 3–4 А/дм^2, где толщина оксидной пленки на различных алюминиевых сплавах была более 0.5 мкм. Для оксидных пленок, сформированных в разбавленных электролитах анодирования, наблюдалась такая же закономерность.

Однако соблюдение минимума толщины оксидной пленки не является достаточным условием для получения качественного гальванопокрытия, т.к. доступ ко дну пор может быть затруднен самой внутренней микрогеометрией оксидной пленки.

Одним из параметров оксидной пленки, который определяется ее внутренней микрогеометрией, является эластичность. Для оценки эластичности оксидной пленки перед нанесением металлопокрытий мы впервые предложили использовать метод изгиба на цилиндрах (трубках) заданного диаметра, согласно ГОСТ 6806-73, который ранее применялся для лакокрасочных покрытий. Установлено, что чем более высококонцентрированным по кислотам был состав электролита анодирования, тем меньшего диаметра трубки могли использоваться до появления растрескивания, что означает рост показателя эластичности (табл.1).

Стоит считать наиболее эластичной оксидную пленку, сформированную в сульфатно-фосфатном электролите с F-добавкой, т.к. трещины появляются при изгибе на трубке минимального диаметра 21 мм. Трещина, наблюдаемая на диаметре 24 мм, свидетельствует о наименьшей эластичности у пленки, сформированной в разбавленном сульфатно-фосфатном электролите. Из-за этого и происходит отслоение осажденного металлопокрытия на выступах сложнопрофильной детали, что и было зафиксировано при ее меднении.

Параметр эластичности определяется микрогеометрией оксида, которая напрямую зависит от состава электролита анодирования. Стоит отметить, что сформированные при одинаковых режимах оксидные пленки в сульфатно-фосфатных электролитах анодирования, отличающиеся только F-добавкой в составе, имеют абсолютно разную внутреннюю структуру. Так пленка, сформированная в электролите с F-добавкой, имеет перпендикулярно направленную к основе упорядоченную структуру (рис. 1a), которая позволяет получать мелкокристаллическое плотноупакованное медное покрытие. В сульфатно-фосфатном электролите без добавки оксид имеет елочную структуру (рис. 1b), свойственную для сернокислого электролита анодирования [10]. На такую пленку было невозможно осадить никелевое покрытие, а медное покрытие на сложнопрофильных деталях осаждалось часто с непрокрытиями. Как видно из поперечного среза оксидной пленки, в ее строении имеет место большое количество пустых полостей, носящие хаотичный порядок, приводящих в последствии к непрокрытиям.

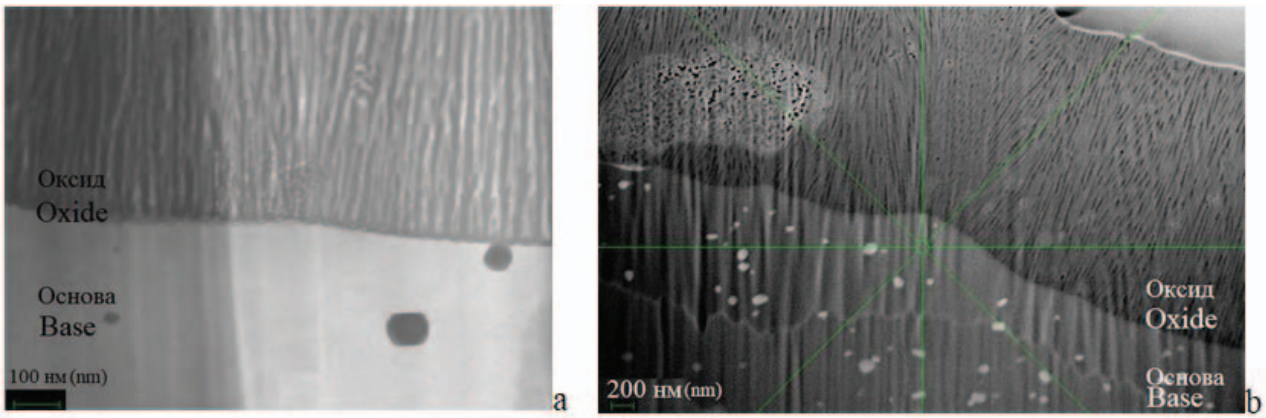


Рис. 1. SEM-изображение оксидной пленки, сформированной в электролите анодирования (г/л): H_2SO_4 – 275, H_3PO_4 – 300, содержащем a – F-добавку – 15 и b – без нее
Fig. 1. SEM-image of the oxide film formed in an anodizing electrolyte (g/l): H_2SO_4 – 275, H_3PO_4 – 300, containing a - F-additive – 15 and b - without it

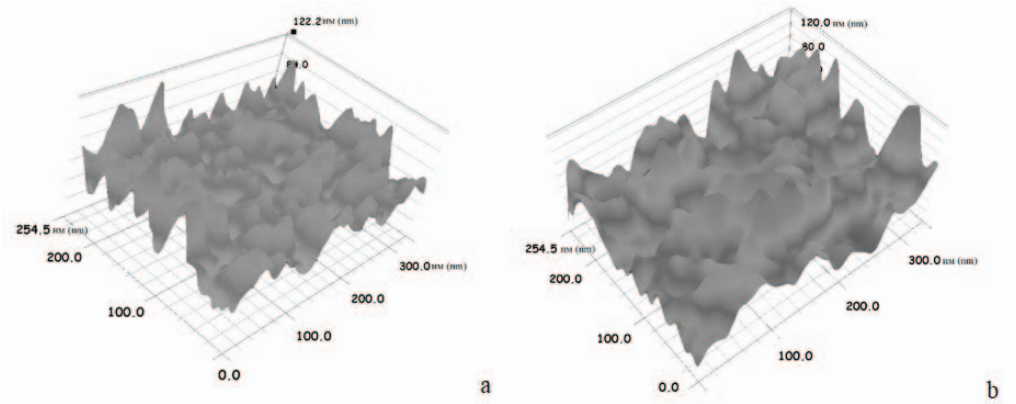


Рис. 2. Поверхностный микрорельеф оксидной пленки, сформированной в электролите анодирования (г/л): H_2SO_4 – 275, H_3PO_4 – 300, содержащем a – F-добавку – 15 и b – без нее
Fig. 2. Surface microrelief of the oxide film formed in an anodizing electrolyte (g/l): H_2SO_4 – 275, H_3PO_4 – 300, containing a – F-additive – 15 and b – without it

К тому же эти оксидные пленки отличаются и поверхностным микрорельефом. Средний перепад высот оксидной пленки, сформированной без F-добавки – 141 нм, а с ней рельеф получился более сглаженным и составил 80 нм (рис. 2), при этом медное покрытие, нанесенное на такую пленку, имеет мелкокристаллическую структуру. В свою очередь, медь, осажденная на другой оксид, наоборот, имеет крупнокристаллическую структуру.

Последней, но не по значимости, характеристикой оксидной пленки 00влияние на процесс электроосаждения металлопокрытия, может приводить к его отслоению. Легирующие компоненты, попавшие в процессе анодирования в состав оксидной пленки, способны вызывать дефекты в ее структуре, которые не обеспечивают сцепления металлопокрытия с алюминиевой основой. К тому же при нанесении никелевого покрытия легирующие компоненты алюминиевого сплава способствуют процессу выделения водорода в большей мере, чем осаждению никеля, что оказывается особенно существенным в начальный момент зарождения центров его кристаллизации.

В исходном состоянии во всем объеме алюминиевых образцов (АМг6, В95, АМцН2 и Д16) имеют место различные интерметаллидные включения [15-17], которые распределяются неравномерно (рис. 3). С помощью рентгенофлуоресцентного анализатора было зафиксировано изменение содержания легирующих компонентов в поверхностном слое алюминиевых сплавов до и после анодирования (табл.2).

Предварительная подготовка исследуемых сплавов представляла собой обезжиривание, проводимое обычно в щелочных растворах, с последующим осветлением поверхности и привела к общему снижению легирующих компонентов в поверхностном слое (табл. 2). После анодирования в сульфатно-фосфатных электролитах наблюдается значительное увеличение некоторых основных легирующих компонентов в оксидном слое, а именно марганца в сплавах АМцН2, АМг6БМ, Д16АТ, меди – в В95пчУМ, Д16АТ и железа, цинка

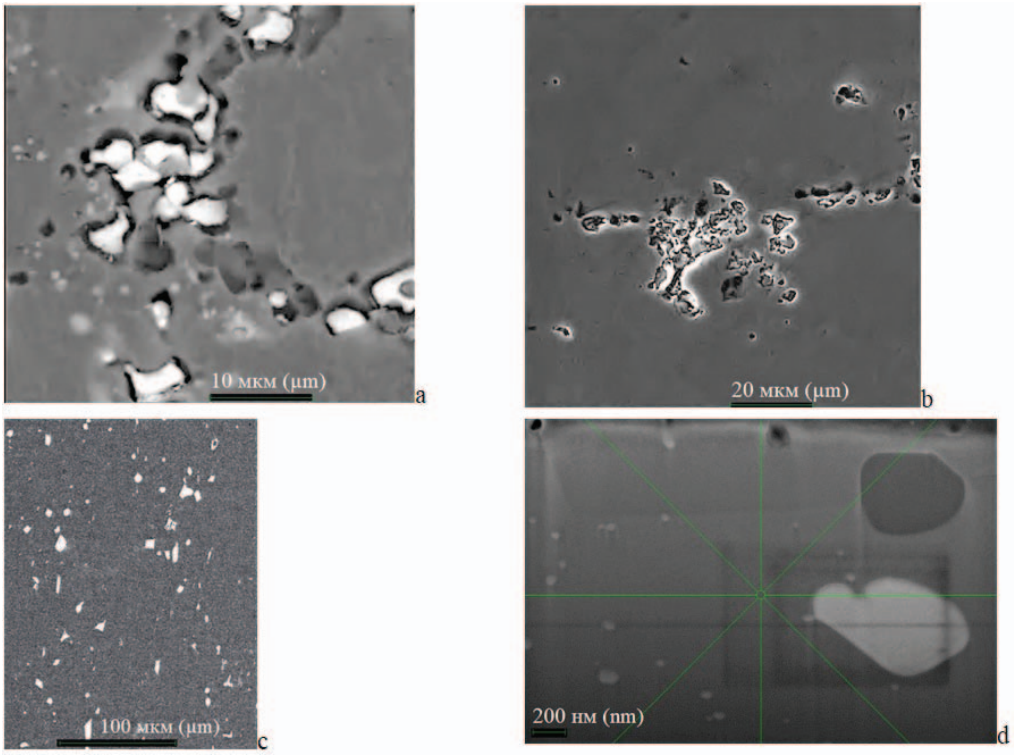


Рис. 3. SEM-изображения алюминиевых сплавов: a – Д16 [16], b – В95 [16], c – АМг6 [15], d – АМцН2 без обработки
Fig. 3. SEM-image of aluminum alloys a – D16, b – V95, c – AMg6, d – AMtsN2 without treatment

– в В95пчУМ (табл. 2). Это может быть связано с тем, что атомы железа, меди и марганца имплантированные в тонкий поверхностный слой алюминия перед оксидированием, сохраняются там, накапливаясь на границе металл-оксид [9], а ионы цинка обладают способностью мигрировать вдоль линии образующихся пор [10].

В свою очередь, накопление в оксиде легирующих компонентов будет приводить к возникновению дефектов в формируемом оксиде на поверхности алюминиевых сплавов в ходе анодирования. Например, после анодирования в сульфатно-фосфатном электролите было зафиксировано локальное нарушение в структуре формируемого оксида, вызванное интерметаллидными включе-

Таблица 2. Изменение содержания некоторых легирующих компонентов в алюминиевых сплавах после различного вида их обработки
Table 2. Change in the content of some alloying components in aluminum alloys after various types of processing

Сплав Alloy	Вид обработки* Treatment type*	Mn, %	Cu, %	Zn, %	Fe, %
АД1М AD1M	1	-	-1,0	-0,1	≤-0,5
	2		-	-	-0,01
АМг6БМ AMg6BM	1	-0,2	-0,2 ÷ -0,6	-0,16	-0,4 ÷ -0,5
	2	+0,05	-	0	0
В95пчУМ V95pchUM	1	-0,2 ÷ -0,6	-0,94 ÷ -1,54	-0,05	≤-0,28
	2	-	+0,01	+0,22	+0,04
Д16АТ D16AT	1	-0,23	-0,98	-0,19 ÷ -4,99	-0,33
	2	+0,04	+0,13	0	-0,01
АМцН2 AMtsN2	1	-0,05 ÷ -0,65	-0,13	-	-0,32 ÷ -0,42
	2	+0,06	0		-0,02

** 1 – Предварительная подготовка; 2 – Анодирование*
** 1 – Preliminary preparation; 2 – Anodizing*

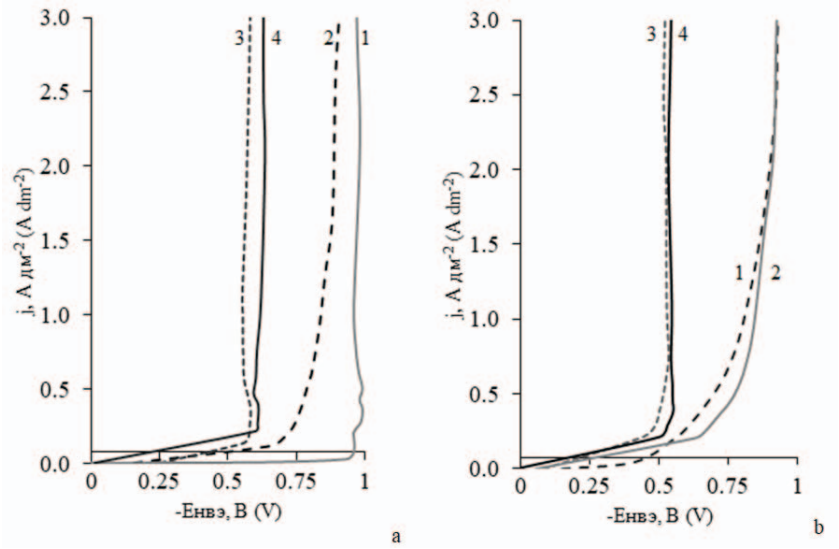


Рис. 4. Влияние легированных компонентов и имплантации никеля на ход катодных кривых выделения водорода в зависимости от способа обработки: предварительная подготовка (1); анодирование в электролите (г/л): H_2SO_4 – 150, H_3PO_4, – 250, F-добавка – 15 (2), тоже с добавкой Ni^{2+} – 3.11 (3); выдержка образца с подготовкой (3) в электролите никелирования (4) на сплавах a – АД1М и b – Д16АТ. Состав (г/л) фонового электролита: дикарбоновая кислота – 8, ПВС – 0.007; pH – 2.1

Fig. 4. Influence of alloyed components and nickel implantation on the curve trend of cathodic hydrogen evolution curves depending on the processing method : preliminary preparation (1); anodizing in electrolyte (g / l): H_2SO_4 – 150, H_3PO_4 – 250, F-additive – 15 (2); also with the addition of Ni^{2+} – 3.11 (3), sustaining the sample with preparation (3) in the nickel-plating electrolyte (4) on a – AD1M and b – D16AT alloys. Composition (g/l) of the background electrolyte: dicarboxylic acid – 8, PVA – 0.007; pH – 2.1

ниями, что иллюстрируется SEM-изображением на примере сплава АМцН2 (рис. 1b). Устранить такой дефект оказалось возможным посредством регулирования микрогеометрии формируемого оксида, с помощью введения F-добавки в состав электролита анодирования (рис. 1a).

Дефектами оксидной пленки можно управлять и регулируя поверхностную пористость, что оказывается особенно действенным для медьсодержащих сплавов, в частности Д16АТ. Было установлено, что при осаждении медного покрытия на оксидную пленку, сформированную в разбавленном сульфатно-фосфатном электролите, г/л: H_2SO_4 – 150, H_3PO_4 – 150, F-добавка – 15, на данный сплав временами наблюдалось непрокрытие основы. Такой брак медного покрытия наиболее вероятно связан с локальным нарушением во внутренней структуре оксида, возникшем из-за наличия в нем медных участков с пониженным перенапряжением для побочного анодного продукта – кислорода [18]. Действенным способом устранения дефекта в оксидной пленке и брака при последующем электроосаждении медного покрытия оказалось увеличение концентрации ортофосфорной кислоты до 250 г/л, приводящее к росту поверхностной пористости [12] с 15,5 % ±1,5 % до 25, 9 % ± 1,9 %, что обеспечивает свободный выход кислорода из поры без разрыва ее внутренних стенок.

Таким образом, негативное действие легирующих компонентов алюминиевых сплавов, заключающееся в нарушении структуры анодной оксидной пленки, можно минимизировать регулированием микрогеометрии оксида с помощью состава электролита анодирования.

Влияние легирующих компонентов еще более выражено в случае осаждения никелевого покрытия из кислых без хлоридных электролитов, т.к. оно всегда сопровождается параллельным процессом выделения водорода. Это влияние может выражаться в увеличении выхода по току для этого побочного процесса, особенно в начальный момент осаждения покрытия. Естественно, чем ниже перенапряжение водорода и большей каталитической активностью к реакции выделения водорода обладает поверхность, тем выше скорость выделения водорода при данном потенциале катода (рис. 4).

То есть те или иные легирующие компоненты, входящие в состав алюминиевых сплавов, способны влиять на перенапряжение выделения водорода. Одновременно по нему также можно судить о выходе в поверхностный оксидный слой этих компонентов, что выражается в сближении хода кривых 1 и 2 в случае высоколегированных сплавов (рис. 4b), а также находит подтверждение в табл. 2.

Как уже было отмечено, легирующие компоненты могут отрицательно влиять на процесс

осаждения никелевого покрытия. При осаждении никелевого покрытия из сульфатно-тартратного электролита на предварительно анодированные алюминиевые сплавы различных марок выход по току никеля не превышал 60–65 % Минимизировать влияние природы алюминиевого сплава при осаждении никелевого покрытия и обеспечить высокий выход по току до 90 % можно применением нашей разработанной технологии. Ее особенностью является предварительное имплантирование в оксидный поверхностный слой дополнительных центров кристаллизации никеля, что нивелирует действие легирующих элементов и стабилизирует высокий выход по току для никеля на различных анодированных сплавах. Этого удалось добиться несколькими способами [12]: активированием алюминиевых образцов в отдельной ванне с хлоридно-фосфатным раствором, в котором происходит подтравливание оксидной пленки и реализуется контактный обмен на алюминиевых участках, освобожденных от оксидной пленки; выдержкой алюминиевых образцов непосредственно в ванне никелирования без тока; введением непосредственно в состав электролита анодирования солей никеля.

Остановимся подробнее на последнем разработанном нами способе, по которому в состав пленки входит никель. Доказательством того, что на стадии анодирования никель включается в оксидную пленку, является сдвиг потенциала алюминиевого сплава в положительную сторону после его анодирования с добавлением никеля для процесса выделения водорода, что наблюдается для всех исследуемых образцов (кривая 3, рис.4). При этом в процессе анодирования формируется основное количество никельсодержащих центров, а выдержка образца в электролите никелирования способствует не увеличению их числа, а скорее их превращению в более крупные сферолиты на поверхности алюминиевых сплавов, т.к. кривая 4 практически повторяет ход кривой 3 (рис. 4).

Таким образом имплантированный в оксидную пленку никель способствует выделению водорода, снижая его перенапряжение вне зависимости от вида сплава (кривые 3 и 4, рис.4), однако его основной задачей является облегчение электроосаждения никеля, чему в обычных условиях практически не способствуют легирующие компоненты алюминиевых сплавов. Это можно доказать на основании изменения фазовой поляризации при электроосаждении покрытия. Фазовую поляризацию определили по разнице между потенциалом пика и плато на катодной кривой изменения потенциала во времени при фиксированном токе никелирования (рис. 5).

Фазовая поляризация оказывается наибольшей у обычных анодированных образцов, и незначительно отличается по величине для рассматриваемых сплавов, мВ: АД1М – 165.1 и АМг6БМ – 163.4, при этом АД1М содержит минимальное количество легирующих компонентов. Это свидетельствует о том, что сами легирующие компоненты, вышедшие на поверхность в ходе анодирования, не являются центрами кристаллизации для осаждения никеля. При добавлении никельсодержащей соли в состав электролита анодирования наблюдается значительное снижение фазовой поляризации особенно у АМг6БМ, в отличии от АД1М. Наиболее вероятно, что во время формирования оксидной пленки легирующие компоненты начинают вызывать дефектные нарушения, которые обычно приводят к расширению или

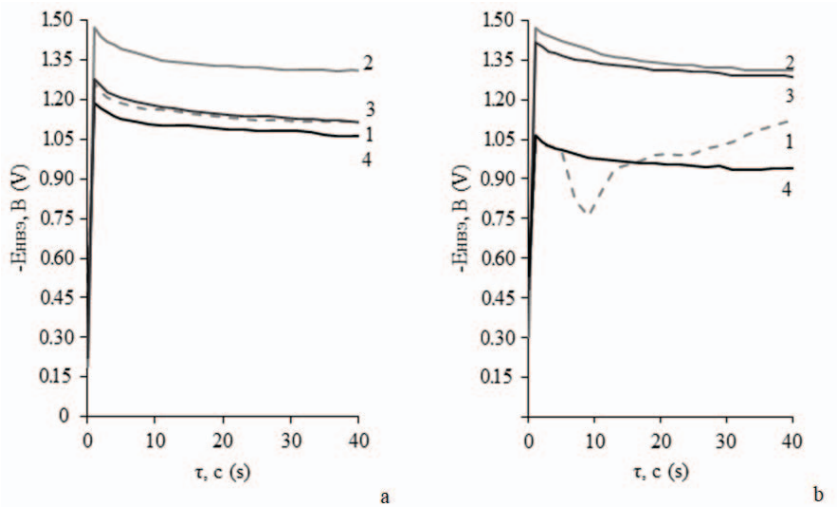


Рис. 5. Катодные кривые включения осаждения никеля на a – АД1М и b – АМг6БМ с различной обработкой, как на рис.4. Состав (г/л) электролита никелирования: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 100, дикарбоновая кислота – 8, ПВС – 0.007; pH – 2.1, t – 50 °C

Fig. 5. Cathodic curve of switching on nickel deposition on a - AD1M and b - AMg6BM with different treatments, as in Fig. 4. Composition (g/l) of the background electrolyte: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 100, dicarboxylic acid – 8, PVA – 0.007; pH – 2.1, t – 50 °C

Таблица 3. Изменение содержания некоторых легирующих компонентов в алюминиевых сплавах после различного вида их обработки
Table 3. Change in the content of some alloying components in aluminum alloys after various types of processing

Технология Technology	Покрытие Plating	Параметры Parameters				
		Ra, мкм (μm)	Класс чистоты Class of finish	Адгезия Adhesion		
				на отрыв, Н/мм² peel off test, N/mm²	по методу изгиба bending test	скретч-тест, Н scratch-test, N
Разработанная Developed	Ni	1.06	7	26–30	–	–
	Cu	1.31	6	более 30 more than this value	без повреждений на АД1М, АМцН2, В95пчУМ, Д16АТ damage-free on the AD1M, AMtsN2, V95pchUM, D16AT	8–22 для АД1М, АМцН2, В95пчУМ, Д16АТ for AD1M, AMtsN2, V95pchUM, D16AT; 40–55 для АМг6БМ for AMg6BM
Производственная Manufacturing	Ni	2.93	5	–	–	–
	Cu	3.06	5	–	трещины покрытия, частичное отслаивание на В95пчУМ, Д16АТ coating cracks, partial flaking on V95pchUM, D16AT	12–15 для В95пчУМ, Д16АТ for V95pchUM, D16AT

раздвоению поры [8]. Ион Ni^{2+}, обладающий выраженной адсорбционной способностью к составу оксидной пленки, способен затягиваться в такие труднодоступные при обычном электроосаждении никелевого покрытия пространства мезопор. По мере роста глубины оксида потенциал в поре становится более отрицательным и происходит восстановление иона Ni^{2+} до металла на дне поры еще в процессе анодирования. Последующей выдержкой алюминиевых образцов с такой оксидной пленкой в электролите никелирования удается не только существенно снизить фазовую поляризацию, но и сравнять ее величину для разных типов сплава, мВ: АД1М – 125.6 и АМг6БМ – 123.4.

Таким образом, предварительное создание центров кристаллизации при анодировании и последующей выдержке в электролите никелирования позволяет значительно облегчить процесс осаждения никеля и привести к унификации анодированной алюминиевой поверхности различных по природе сплавов. Такая подготовка позволяет не только устранить непрокрытие алюминиевой основы, но и осаждать беспористое никелевое покрытие с более высоким выходом по току 70–90 % для различных алюминиевых сплавов. Следует отметить, что центры кристаллизации на алюминиевой поверхности, сформированные по разработанному способу, повышают величину рассеивающей способности электролита никелирования с 16 % до 25 %, тем самым, обеспечивая более равномерное осаждение никеля.

К тому же никелевое покрытие, осажденное по разработанной технологии, получается более гладким и ровным в сравнении с никелем, осажденным по традиционной схеме с применением цинкатной обработки (табл. 3).

Также и медное покрытие, осажденное на предварительно анодированную поверхность превосходит традиционную технологию нанесения такого покрытия из пирофосфатного электролита на алюминиевую поверхность с цинкатной

обработкой по параметру микрошероховатости поверхности (табл. 3).

Все осажденные медные и никелевые покрытия по разработанной технологии прошли испытания на качество адгезии согласно ГОСТ 9.302-88. Осаждаемое медное гальванопокрытие показало высокую степень адгезии к алюминиевой основе как при высоких, так и при отрицательных температурах на всех исследуемых сплавах. Подробное исследование свойств адгезии медного покрытия к анодированной поверхности различных алюминиевых сплавов было представлено в [19].

Никелевое покрытие на анодированных основах получилось практически беспористым и подходит для его применения как самостоятельного, так и в качестве подслоя под другие покрытия. На основании испытаний в камере соляного тумана было установлено, что медное покрытие является понижено стойким, его рекомендуется использовать в качестве подслоя.

Заключение

В настоящей работе была рассмотрена технология электроосаждения медного и никелевого покрытия, в которой использован процесс анодирования в качестве способа подготовки, способного унифицировать поверхность алюминиевых сплавов. Этого удалось достичь за счет регулирования внутренней микрогеометрии оксидной пленки, с помощью оптимизации состава сульфатно-фосфатного электролита анодирования. При осаждении никелевого покрытия на предварительно анодированную поверхность было выявлено облегчение побочного процесса выделения водорода легирующими компонентами алюминиевого сплава. Для того, чтобы обеспечить высокий до 90 % выход по току никеля было предложено предварительно создавать центры его кристаллизации еще на стадии формирования оксидной пленки. Предложенные унифицированные технологические приемы позволяют наносить качественные гальванопокрытия на различные по составу алюминиевые сплавы.

Литература

1. Лукомский Ю.Я., Прияткин Г.М., Мулина Т.В., Ополовников В.Р., Киселева В.Л., Кольчугин А.В., Носкова О.Л. Электролитическое осаждение металлов на алюминий и его сплавы // Успехи химии. 1991. Т. 60, № 5. С. 1077 – 1103.
2. Климаков В.М., Каушпедас З.П., Тиминскас А.С. Технология подготовки поверхности и нанесения электрохимических покрытий на алюминий и его сплавы : Обзор. М. : ЦНИИНТИКПК, 1989. 32 с.
3. Davis J.R. Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys. ASM International, 1999. 313 p.
4. Желонкина С.И. Обзор современных способов подготовки поверхности алюминиевых сплавов под нанесение металлопокрытий (часть 2) // Упрочняющие технологии и покрытия. 2021. Т. 17, № 7 (199). С. 325 – 331. doi: 10.36652/1813-1336-2021-17-7-325-331.
5. Кравченко Д.В., Козлов И.А., Никифоров А.А. Способы подготовки поверхности алюминиевых сплавов для нанесения гальванических покрытий (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. № 6 (100). С. 82 – 99. doi: 10.18577/2307-6046-2021-0-6-82-99.
6. Скопинцев В.Д. Оксидирование алюминия и его сплавов. М. : Российский химико-технологический ун-т им. Д. И. Менделеева, 2015. 119 с.
7. Скопинцев В.Д., Марголин Л.Н., Фарафонов В.В. Развитие технологии анодного оксидирования алюминия и его сплавов // Гальванотех-

References

1. Lukomskii Yu.Ya., Priyatkin G.M., Mulina T.V., Opolovnikov V.R., Kiseleva V.L., Kol'chugin A.V., Noskova O.L. Electrolytic Deposition of Metals on Aluminium and Its Alloys. *Russian Chem. Reviews*, 1991, vol. 60, no. 5, pp. 539–554. doi: 10.1070/RC1991v060n05ABEH001093.
2. Klimakov V.M., Kaushpedas Z.P., Timinskas A.S. Tekhnologiya podgotovki poverhnosti i naneseniya elektrohimicheskih pokrytij na alyuminij i ego splavy : Obzor. Moscow, TsNIINTIKPK, 1989. 32 p. (in Russian)
3. Davis J.R. Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys. ASM International, 1999. 313 p.
4. Zhelonkina S.I. Obzor sovremennyh sposobov podgotovki poverhnosti alyuminievyh splavov pod nanesenie metallopokrytij (chast' 2) [Review of modern methods of presurface preparation of aluminum alloys for metal coating (part 2)]. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*, 2021, vol. 17, no. 7 (199), pp. 325 – 331. doi: 10.36652/1813-1336-2021-17-7-325-331. (in Russian)
5. Kravchenko D.V., Kozlov I.A., Nikiforov A.A. Sposoby podgotovki poverhnosti alyuminievyh splavov dlya naneseniya gal'vanicheskih pokrytij (obzor) [Methods for preparing the surface of aluminum alloys for electroplating (review)]. *Trudy VIAM,* 2021, № 6(100), pp. 82 – 99. doi: 10.18577/2307-6046-2021-0-6-82-99. (in Russian)
6. Skopincev V.D. Oksidirovanie alyuminiya i ego splavov. Moscow : Rossijskij himiko-tekhnologicheskij un-t im. D. I. Mendeleeva, 2015. 119 p. (in Russian).

ника и обработка поверхности. 2019. Т. 27, № 2. С. 9 – 22. doi: 10.47188/0869-5326_2019_27_2_9
8. Токарева И.А., Байрачный Б.И. Наноструктурированные анодные оксидные покрытия на вентильных металлах — задачи и возможности // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2017. Т. 15, № 4. С. 713 – 740. doi: 10.15407/nnn.15.04.0713.
9. Runge J. M. The Metallurgy of Anodizing Aluminum. Connecting science to practice. Springer International Publishing AG, 2018. 473 p. doi 10.1007/978-3-319-72177-4.
10. Мирзоев Р.А., Давыдов А.Д. Анодные процессы электрохимической и химической обработки металлов. СПб. : Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2013. 382 с.
11. Дуюнова В.А., Козлов И.А., Оглодков М.С., Козлова А.А. Современные тенденции анодного оксидирования алюминий-литиевых и алюминиевых сплавов (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 8 (80). С. 79 – 89. doi: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-79-89.
12. Девяткина Т.И., Лучнева С.И., Васин Е.Н, Черкашев Н.А., Исаев В.В., Беляев Е.С., Рогожин В.В. Подготовка поверхности алюминиевых сплавов для нанесения гальванических покрытий // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93, № 9. С. 1323–1331. doi: 10.31857/S0044461820090091.
13. Fukuda Y., Fukushima T., Nagayama M. Electrodeposition of nickel in the pores of anodic oxide films formed on aluminum in a 13M sulfuric acid solution // Journal of the metal finishing society of Japan. 1985. V. 36, № 1. P. 18–26. doi: 10.4139/sfj1950.36.18.
14. Гасенкова И.В., Андрухович И.М., Ткачев В.В. Электрохимическое осаждение никеля на анодированную поверхность алюминия // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2019. № 8. С. 35–40. doi: 10.1134/S0207352819080055.
15. Басинюк В. Л., Радусинович М., Ковалева С.А. Антикоррозийные экологически чистые композитные износостойкие покрытия на алюминиевых сплавах // Актуальные вопросы машиноведения. 2018. № 7. С. 287 – 289.
16. Воробьев Р.А., Сорокина С.А., Евстифеева В.В. Фазовый состав деформируемых алюминиевых сплавов Д16 и В95 с количественной оценкой пережога разных стадий развития // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2020. № 1. С. 68 – 78. doi: 10.17073/0021-3438-2020-1-68-78.
17. Шишкина Е.В., Чикова О.А., Петрова А.Н., Бродова И.Г., Чикова О.А., Храмова Н.В. [Из-

7. Skopintsev V.D., Margolin L.N., Farafonov V.V. Razvitie tekhnologii anodnogo oksidirovaniya alyuminiya i ego splavov [Development of anodic oxidation technology of aluminum and its alloys]. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 2019, vol. 27, no. 2, pp. 9 – 22. doi: 10.47188/0869-5326_2019_27_2_9. (in Russian).
8. Tokarieva I.A., Bayrachny B.I. Nanostrukturirovannye anodnye oksidnye pokrytiya na ventil'nyh metallah - zadachi i vozmozhnosti [Nanostructured Anodic Oxide Coatings on Valve Metals - Challenges and Opportunities]. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 2017, vol. 15, no. 4, pp. 713-740. doi: 10.15407/nnn.15.04.0713. (in Russian).
9. Runge J.M. The Metallurgy of Anodizing Aluminum. Connecting science to practice. Springer International Publishing AG, 2018, 473 p. doi 10.1007/978-3-319-72177-4.
10. Mirzoev R.A., Davydov A.D. Anodnye processy elektrohimicheskoj i himicheskoj obrabotki metallov [Anodic processes for electrochemical and chemical treatment of metals]. Saint Petersburg : Sankt-Peterburgskij politekhnicheskij universitet Petra Velikogo, 2013. 382 p. (in Russian).
11. Duyunova V.A., Kozlov I.A., Oglodkov M.S., Kozlova A.A. Sovremennye tendencii anodnogo oksidirovaniya alyuminij-litievyh i alyuminievyh splavov (obzor) [Modern trends in the anodic oxidation of aluminum-lithium and aluminum alloys (review)]. *Trudy VIAM*, 2019, vol. 8 (80), pp. 79 – 89. doi: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-79-89. (in Russian).
12. Devyatkina T.I., Luchneva S.I., Vasin E.N., Cherkashev N.A., Isaev V.V., Belyaev E.S., Rogozhin V.V. Surface Preparation of Aluminum Alloys For Electroplating. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2020, vol. 93, no. 9, pp. 1372-1379. doi: 10.1134/S1070427220090098.
13. Fukuda Y., Fukushima T., Nagayama M. Electrodeposition of nickel in the pores of anodic oxide films formed on aluminum in a 13M sulfuric acid solution. *Journal of the metal finishing society of Japan*, 1985, vol. 36, no. 1, pp. 18–26. doi: 10.4139/sfj1950.36.18.
14. Gasenkova I.V., Andrukhovich I.M., Tkachev V.V. Elektrohimicheskoe osazhdenie nikelya na anodirovannuyu poverhnost' alyuminiya [Electrochemical deposition of nickel on the anodized surface of aluminum]. *Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovaniya*, 2019, vol. 8, pp. 35 – 40. doi: 10.1134/S0207352819080055. (in Russian).
15. Basiniuk U.L., Radusinovic M., Kovaleva S.A. Antikorrozijnye ekologicheski chistye kompozitnye iznosostojkie pokrytiya na alyuminievyh splavah [Anti-corrosion ecologically clean composite wear-resistant coatings on aluminum alloys]. *Aktual'nye*

мерение методом наноиндентирования модуля Юнга и твердости субмикрокристаллов сплавов АМЦ и В95, полученных динамическим прессованием]. Инновации в материаловедении и металлургии : материалы II междунар. интерактив. науч.-практ. конф., г. Екатеринбург, 17-21 декабря 2012 г. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2012. С. 126 – 128.
18. Ma Y., Zhou X., Thompson G. E., Curioni M., Skeldon P., Zhang X., Sun Z., Luo C., Tang Z., Lu F. Anodic film growth on Al–Li–Cu alloy AA2099-T8 / Electrochimica Acta. 2012. № 80. P. 148 – 159. doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2012.06.126.
19. Девяткина Т.И., Беляев Е.С., Рогожин В.В., Максимов М.В. Исследование влияния состава электролита на адгезию и другие свойства покрытия с основой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87, № 10. С. 34 – 39. doi: 10.126896/1028-6861-2021-87-10-34-39.

voprosy mashinovedeniya, 2018, no. 7, pp. 287 – 289. (in Russian).
16. Vorob`ev R.A., Sorokina S.A., Evstifeeva V.V. Fazovyj sostav deformiruemyh alyuminievyh splavov D16 i V95 s kolichestvennoj ocenkoj perezhoga raznyh stadij razvitiya [Phase composition of deformable D16 and B95 aluminium alloys with the quantitative assessment of overburning of different stages of development]./ *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Cvetnaya metallurgiya*, 2020, no. 1, pp. 68 – 78. doi: 10.17073/0021-3438-2020-1-68-78. (in Russian).
17. Shishkina E.V., Chikova O.A., Petrova A.N., Brodova I.G., Chikova O.A., Hramova N.V. Izmerenie metodom nanoindentirovaniya modulya YUnga i tverdosti submikrokristallov splavov AMts i V95, poluchennyh dinamicheskim pressovaniem. Innovacii v materialovedenii i metallurgii [Measurement by nanoindentation of Young's modulus and hardness of submicrocrystals of AMTs and V95 alloys obtained by dynamic pressing]. *Materialy II mezhdunar. interaktiv. nauch.-prakt. konf.*, [g. Ekaterinburg, 17-21 dekabrya 2012 g. Ekaterinburg : Izd-vo Ural. un-ta, 2012. pp. 126-128. (in Russian).
18. Ma Y., Zhou X., Thompson G. E., Curioni M., Skeldon P., Zhang X., Sun Z., Luo C., Tang Z., Lu F. Anodic film growth on Al–Li–Cu alloy AA2099-T8. *Electrochimica Acta*, 2012, no. 80, pp. 148–159. doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2012.06.126.
19. Devyatkina T.I., Belyaev E.S., Rogozhin V.V., Maksimov M.V. Issledovanie vliyaniya sostava elektrolita na adgeziyu i drugie svojstva pokrytiya s osnovoj [Study of the effect of electrolyte composition on adhesion and other properties of a coating-base system]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2021, vol. 87, no. 10, pp. 34 – 39. doi: 10.126896/1028-6861-2021-87-10-34-39. (in Russian).

Сведения об авторах

Желонкина Светлана Игоревна - e-mail: svetic_luch@mail.ru (автор, ответственный за переписку)

Девяткина Татьяна Игоревна – к.т.н., доцент; e-mail: dticom14@gmail.com

Рогожин Вячеслав Вячеславович – д.т.н., профессор; e-mail: tesma@mts-nn.ru

Михаленко Михаил Григорьевич – д.х.н., профессор, e-mail: tep@nntu.ru

Information about authors

Zhelonkina S.I. – e-mail: svetic_luch@mail.ru

Devyatkina T.I. – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor; e-mail: dticom14@gmail.com

Rogozhin V.V. – Doctor of Technical Sciences, Professor; e-mail: tesma@mts-nn.ru

Mikhalenko M.G. – Doctor of Chemistry Sciences, Professor; e-mail: tep@nntu.ru

Для цитирования

С. И. Желонкина, Т. И. Девяткина, В. В. Рогожин, М. Г. Михаленко. Анодная оксидная пленка как основа для последующего осаждения гальванопокрытия // Гальванотехника и обработка поверхности. 2021. Т. 29, № 4. С. 17-28.
DOI: 10.47188/0869-5326_2021_29_4_17

For citation

S. I. Zhelonkina, T. I. Devyatkina, V. V. Rogozhin, M. G. Mikhalenko. Anode oxide film as the basic for the subsequent electroplating. *Galvanotekhnika I obrabotka poverkhnosti*, 2021, vol. 29, no. 4, pp. 17-28.
DOI: 10.47188/0869-5326_2021_29_4_17

DOI: 10.47188/0869-5326_2021_29_4_29
УДК 621.793

Электроосаждение и свойства покрытия сплавом Cr-P, полученного из водно-диметилформамидного электролита

© 2021 А.В. Тележкина[1], В.В. Жуликов[1,2], В.В. Душик[2], О.Ю. Графов[2], Е.В. Ковалевский[3], К.В. Фролов[1], В.В. Кузнецов[1]

[1] Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9. Тел. +79150678349, e-mail: vitkuzn1@mail.ru
[2] Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН 119071, Москва, Ленинский проспект, 31 корп. 4.
[3] Первый Московский государственный медицинский университет имени И. М. Сеченова Министерства здравоохранения Российской Федерации (Сеченовский университет) 119991, Москва, ул. Трубецкая, д. 8, строение 2

Электроосаждение Cr–P-покрытий, характеризующихся повышенной коррозионной стойкостью, было проведено из водно-диметилформамидных (1:1) растворов, содержащих хлорид хрома(III) и гипофосфит натрия. Качественные покрытия могут быть получены в интервале плотностей тока 0,2–0,9 А/см^2. Применение водно-органических сред позволило увеличить выход по току хрома до 53 %, а скорость электроосаждения хрома до ~200 мкм/ч (j = 0,4 А/см^2). Фосфор, включающийся в покрытия в виде фосфидов, действует как аморфизатор, что благоприятно влияет на их коррозионную стойкость. Пассивная пленка, образующая на поверхности сплава и включающая фосфаты хрома, является причиной их высокой коррозионной стойкости, как при потенциале свободной коррозии, так и в анодной области потенциалов. Пассивное состояние сохранялось и в случае присутствия в коррозионной среде хлорид-ионов.

Ключевые слова: электроосаждение, хром, сплавы хрома, рентгеноаморфные покрытия.

Title of the articles electrodeposition and properties of the Cr-P alloy coatings obtained from a water-dimethylformamide solution

© 2021 A.V. Telezhkina[1], V.V. Zhulikov[1,2], V.V. Dushik[2], O.Yu. Grafov[2], E.V. Kovalevsky[3], K.V. Frolov[1], V.V. Kuznetsov[1,2]

[1]D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047, Miusskya Sq., 9. Phone: +7(915) 0678349, e-mail: vitkuzn1@mail.ru

[2]The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS (IPCE RAS), Moscow, 119071 Leninsky prospect 31, bld.4.
[3] Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education I.M. Sechenov First Moscow State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation (Sechenov University), Moscow, 119991, Trubetskaya 8, building 2

Electrodeposition of Cr–P coatings possessing higher corrosion resistance from plating solutions containing dimrthylformamide (DMF) and water (1:1 by volume), chromium(III) chloride, and sodium hypophosphite was carried out. Good quality coatings were deposited at current density 0.2 – 0.9 A cm^{-2}. The use of mixed aqueous-organic media allowed us to increase current efficiency for chromium deposition up to 53%, and the deposition rate increased up to ~200 μm $hour^{-1}$ at j = 0.4 A cm^{-2}. Phosphorus contained in the coatings in the form of phosphides makes coatings amorphous, and this effect increases their corrosion resistance. Chromium phosphates formed at the surface of the cathode increase their corrosion resistance. High corrosion resistance was observed both at open-circuit potential and at anodic polarization. The passive state of coatings remained in the presence of chloride ions in the corrosive environment.

Keywords: electrodeposition, chromium, chromium alloys, X-ray amorphous coatings

Введение

Существенным недостатком хромовых покрытий является их нестойкость в хлорид-содержащих коррозионных средах. Для повышения коррозионной стойкости применяют их легирование как металлами [1,2], так и неметаллами [3–7]. Получение сплавов хрома из промышленных электролитов на основе оксида хрома(VI) затруднено. Для получения сплавов хрома более целесообразно использовать электролиты на основе солей Cr(III), из которых наиболее часто используются сульфат и хлорид [8–18]. Коррозионная стойкость хромовых покрытий возрастает при их легировании фосфором [3,4,14,15,19–21] или углеродом. Вводимые в состав покрытий неметаллы выступают в роли аморфизаторов. Известно [4,22,23], что аморфные покрытия обладают большей коррозионной стойкостью по сравнению с кристаллическими.

Включение фосфора в состав покрытий достигается введением в раствор гипофосфита натрия; образующиеся при этом катодные осадки обладают большей коррозионной стойкостью по сравнению с традиционными хромовыми и Cr–C покрытиями. Повышение коррозионной стойкости, по-видимому, связано с образованием при электрокристаллизации фосфидов хрома. При контакте с коррозионной средой в поверхностном слое образуются фосфаты хрома, входящие в состав пассивной пленки и препятствующие растворению металла. Высказанное предположение подтверждается результатами исследования поверхностных слоев осадков Cr–P методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Катодные осадки Cr–P, получаемые при введении гипофосфита натрия в водные растворы на основе соединений Cr(III), содержат 12,0–17,4 масс.% фосфора [25] в зависимости от концентрации NaH_2PO_2 в электролите. Введение больших количеств фосфора в покрытие приводит к уменьшению скорости осаждения сплава, а также к появлению в покрытиях сетки трещин, что уменьшает их защитную способность.

В [26] для получения Cr–P покрытий в электролит вводили гипофосфит аммония. В цитируемой работе отмечается повышение коррозионной стойкости в растворах серной кислоты, однако в присутствии хлорид-ионов наблюдается питтинговая коррозия. Электроосаждение сплавов хром-фосфор в [27] проводили в присутствии малоновой кислоты.

Бестоковое осаждение Cr–P покрытий, о котором сообщается в [28] вызывает сомнения, исходя из соотношения равновесных потенциалов полуреакций восстановления ионов хрома и окисления гипофосфит-ионов.

Общим недостатком водных растворов, использованных для осаждения сплавов хром-фосфор, является небольшая скорость осаждения покрытия, что приводит к трудности получения толстых слоев металлов. Наличие сквозных трещин в покрытии, а также питтиногообразование приводит к резкому снижению их защитной способности. Устойчивое во времени осаждение хрома можно получить из водно-диметилформамидных растворов, успешно использованных как для получения покрытий сплавами хрома. В данной работе предпринята попытка электроосаждения сплава хром-фосфор из водно-диметилформа-

мидного электролита и оценены коррозионная стойкость и защитная способность полученных покрытий.

Материалы и методы исследования

Для приготовления растворов электролита использовали смесь ДМФА–вода (1:1 по объему), хлорид хрома и гипофосфит натрия. Раствор содержал 1 моль/л $CrCl_3$ и 0.1 М NaH_2PO_2. pH католита поддерживался равным 1,6 корректировкой растворами хлороводородной кислоты и гидроксида натрия.

Электроосаждение сплавов Cr–P проводили в ячейке без разделения катодного и анодного пространств. В качестве анодов использовали сетку платинированного титана. Большая концентрация ДМФА в электролите приводила к тому, что на аноде преимущественно протекало окисление его молекул, что позволяло предотвратить выделение токсичного хлора при электролизе. После каждого осаждения покрытия в растворе корректировали концентрацию гипофосфита натрия.

Морфологию полученных покрытий и их химический состав определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6490LV фирмы JEOL. Данные об относительном содержании элементов были получены, по крайней мере, в десяти точках на поверхности образца. Диаметр участка поверхности, с которого получали аналитическую информацию составлял ~1 мкм. Результаты определений подвергались статистической обработке.

Фазовый состав полученных покрытий был определен на рентгеновском дифрактометре STOE STADI P (“STOE&Cie GmbH”, Германия) с CuKα-излучением. Прибор был оснащен устройством для подавления флуоресцентного излучения.

Состав поверхностных слоев покрытий, а также степени окисления элементов в них были определены методом рентгеновской фотоэлектронной микроскопии. В работе использовали спектрометр HB100 (Vacuum Generators, GB) с AlKα-излучением (энергия излучения 1486.6 эВ, мощность 200 Вт). Энергия пропускания анализатора составляла 50 эВ. Камеру вакуумировали до остаточного давления менее 10–8 мм рт. ст. Погрешность определения положения максимума пика составила не более 0.3 эВ.

Для получения анодных поляризационных кривых Cr–P-покрытия (δ = 10 мкм) наносили на поверхность гладкого платинового электрода (f = 2–4) с геометрической площадью поверхности 1 см^2. В поляризационных измерениях использовали цифровой потенциостат ICP–ProMF (Российская Федерация). Потенциал электрода задавали относительно насыщенного KCl хлорид-серебряного электрода сравнения. Скорость развертки потенциала составляла 0,167 мВ/с, кривые были получены в деаэрированных аргоном растворах.

Поляризационные диаграммы коррозии (диаграммы Эванса) получали в аэрированных растворах хлорида натрия, хлороводородной и серной кислот. Покрытия хром-фосфор (δ = 10 мкм) наносили на поверхность предварительно отполированного стеклоуглеродного электрода. Потенциал разворачивали из катодной области в анодную, скорость развертки потенциала составляла 0,167 мВ/с. Определение плотности тока коррозии пересечением тафелевских участков катодной и анодной кривых было невозможным, поскольку вследствие быстрой пассивации покрытий на анодной ветви диаграммы Эванса отсутствовал тафелевский участок. Для проверки корректности величин плотности тока коррозии, оцененную на основе электрохимических измерений, сравнивали с результатами независимых методов: гравиметрией и анализом коррозионной среды.

Результаты и обсуждение

Покрытия сплавом Cr–P удовлетворительного качества осаждались в интервале плотностей тока 0,2–0,9 А/см^2. Наибольший выход по току покрытия (53 %) наблюдался при плотности тока 0,4 А/см^2, скорость осаждения покрытия в этих условиях составила 196 мкм/час (рис. 1).

Согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа, образующееся покрытие содержало 2,0–2,4 масс.% фосфора. В целом, количество фосфора в катодных осадках возрастало при увеличении плотности тока, что следует признать благоприятным фактором и, в принципе, позволяет интенсифицировать процесс получения сплавов Cr–P (рис. 2).

В отличие от Cr–C-покрытий, осажденных из водно-диметилформамидных растворов, не содержащих гипофосфита натрия и являющихся мелкокристаллическими, Cr–P-покрытия были рентгеноаморфными (рис.3). Следовательно, можно считать, что включение фосфора в состав катодных осадков приводит к их аморфизации.

Исследование состава поверхностных слоев методом РФЭС показало, что окисленные формы хрома сосредоточены лишь в тонком слое на поверхности покрытия (рис.4а). В поверхностном слое покрытий зафиксированы оксид и гидратированный оксид хрома(III) и фосфат хрома, входящие в состав пассивной пленки. После ионного травления на глубину 10 нм практически весь хром находится в металлическом состоянии. Следовательно, вследствие достижения при электролизе сильно отрицательных потенциалов катода,

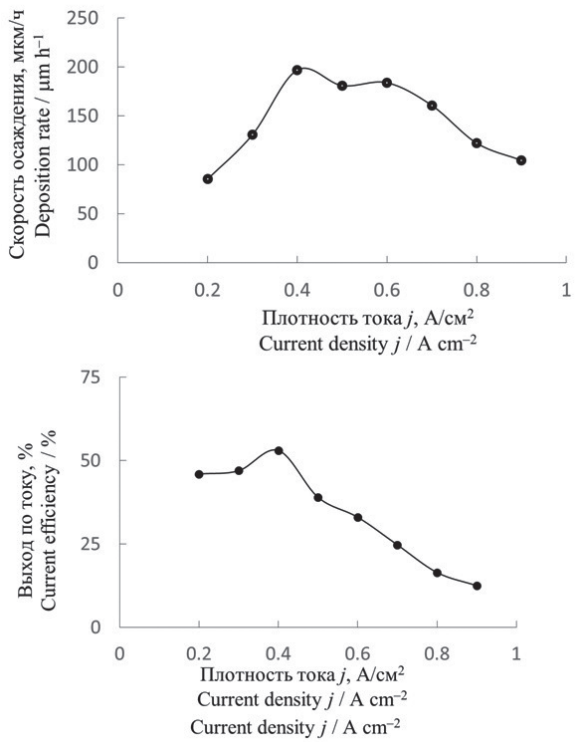


Рис. 1. Зависимости выхода по току и скорости электроосаждения от плотности тока

Fig. 1. The dependences of current efficiency for deposition of Cr–P coatings and deposition rate on cathodic current density

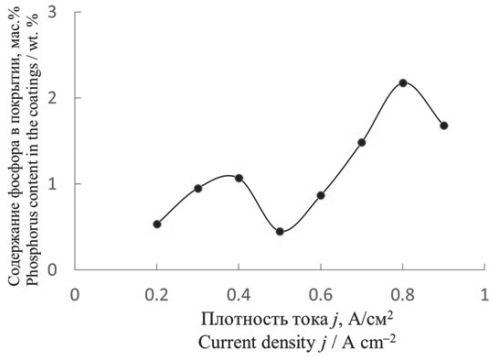


Рис. 2. Зависимость содержания фосфора в покрытии сплавом Cr-Рот плотности тока

Fig. 2. The dependence of phosphorus content in the coating on deposition current density

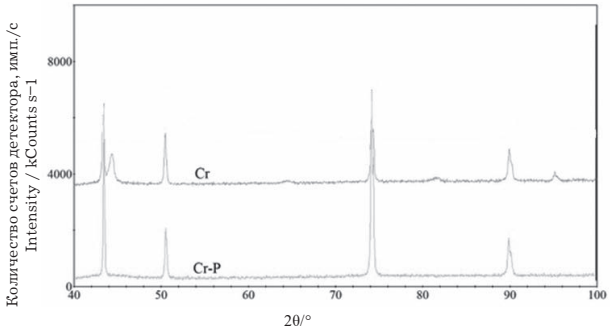


Рис. 3. РФА-спектры покрытий Cr иCr-P, полученных из воднодиметилформамидного электролита

Fig. 3. XRD patterns of chromium and Cr–P coatings deposited from the solutions containing water and dimethylformamide

при электроосаждении происходит практически полное восстановление хрома.

Фосфор, входящий в состав покрытий, находится как в составе фосфидов, так и фосфатов (рис. 4б), что также способствует эффективной пассивации сплава. Образующиеся при электролизе осадки содержат углерод (рис. 4в) в различных формах (карбиды, аморфный углерод, окисленные формы углерода). Включение углерода в покрытия типично для «трехвалентного» хромирования в присутствии органических веществ и благоприятно сказывается на их коррозионной стойкости.

Полученные сплавы Cr–P характеризовались протяженной областью пассивного состояния, продолжающейся до потенциала 0,9.

Коррозионные испытания методом снятия анодных поляризационных кривых показали, что исследуемые покрытия имеют широкую область пассивного состояния до потенциала 900-1100 мВ относительно хлорид-серебряного электрода сравнения. Анодные поляризационные кривые представлены на рис. 5.

Таблица 1.Результаты измерения тока коррозии по диаграммам Эванса и гравиметрически

Table 1. Corrosion current densities for Cr–P coatings in some corrosive media

log j, [А/см^2]			
Покрытие	Определенные по диаграммам Эванса (Extracted from Evans diagrams)		
	0,5 M NaCl	1 M HCl	0,5 M H_2SO_4
Cr	-5,5	-4,5	-5,1
Cr–P	-6,0	-6,1	-5,2
Данные гравиметрии (Gravimetric data)			
Покрытие	0,5 M NaCl	1 M HCl	0,5 M H_2SO_4
Cr	-4,5	-4,3	-4,6
Cr–P	-6,8	-6,4	-6,2

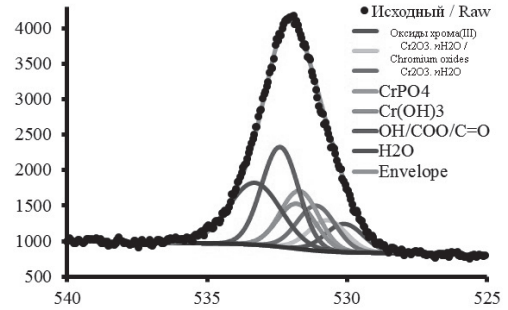


Рис. 4а. РФЭС спектр высокого разрешения Cr 2p поверхности Cr–P-покрытий после их длительной выдержки в атмосфере лаборатории

Fig. 4a. High-resolution XPS spectrum of Cr 2p for Cr–P coatings after their long exposure in a laboratory atmosphere

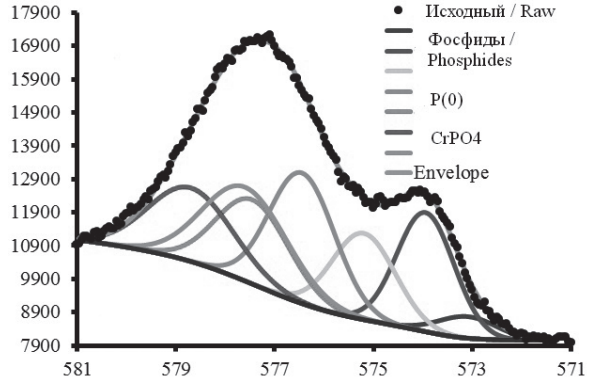


Рис. 4б. РФЭС спектр высокого разрешения P 2p поверхности Cr–P-покрытий после их длительной выдержки в атмосфере лаборатории

Fig. 4b. High-resolution XPS spectrum of P 2p for Cr–P coatings after their long exposure in a laboratory atmosphere

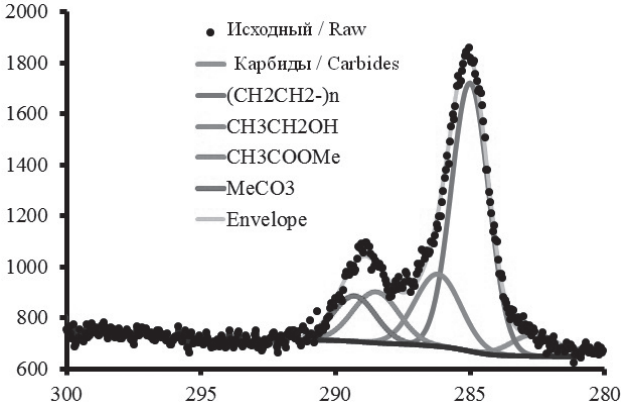
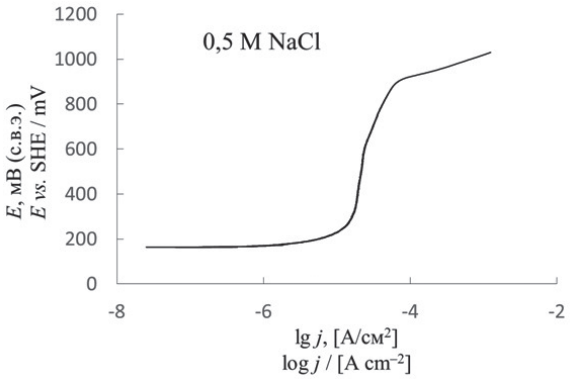


Рис. 4в. РФЭС спектр высокого разрешения C 1s поверхности Cr–P-покрытий после их длительной выдержки в атмосфере лаборатории

Fig. 4c. High-resolution XPS spectrum of C 1s for Cr–P coatings after their long exposure in a laboratory atmosphere

Значения плотности тока коррозии, определенные из диаграмм Эванса так и измеренные по данным гравиметрии и анализа коррозионной среды приведены в табл. 1. Как видно из полученных данных скорости коррозии, полученные различными методами, хорошо совпадают между собой. Активирующее действие хлорид-ионов на коррозию Cr–P-сплавов проявляется в незначительной степени.

Для оценки пористости полученных покрытий их наносили на поверхность медного образца, учитывая значительную разницу потенциалов



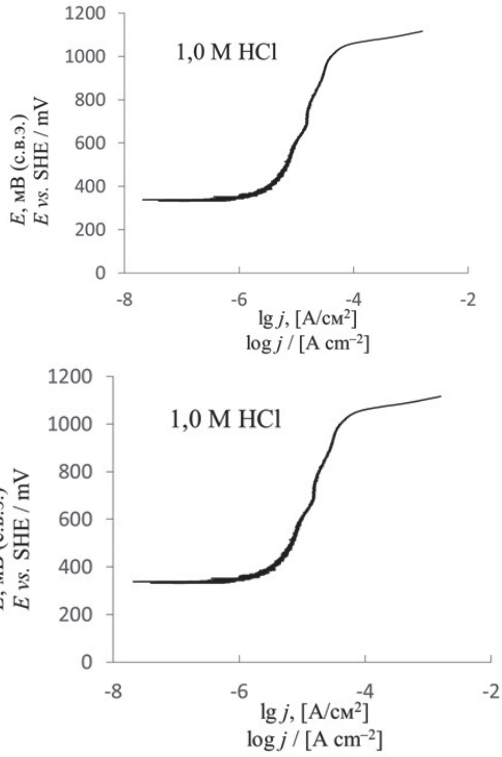


Рис. 5. Потенциодинамические (v = 0,167 мВ/с) анодные поляризационные кривые Cr–P-покрытий в различных коррозионных средах

Fig. 5. Potentiodynamic (v = 0.167 mV s^{-1}) anodic polarization curves for Cr-P coatings in various corrosive media.

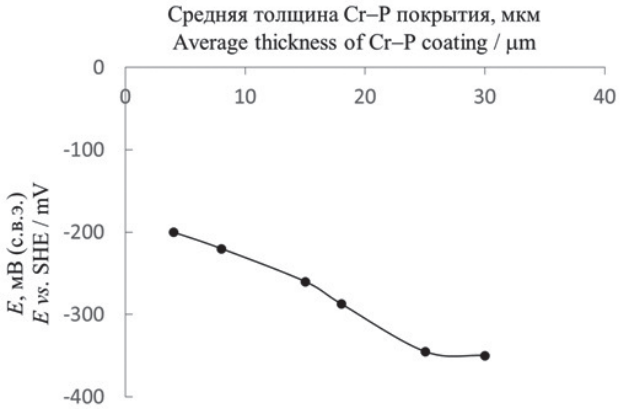


Рис. 6. Зависимость бестокового потенциалаCr–P-покрытий, нанесенного на медную подложку от его средней толщины в 0,5 М NaCl

Fig. 6. Dependence of the open-circuit potential of the Cr-P coatings deposited on a copper substrate on their average thickness of 0.5 M NaCl

меди и сплава Cr–P. Как видно из полученных данных, влияние медной основы на беспористый потенциал наблюдается до толщины 25–30 мкм (рис.6), т.е. пористость полученных покрытий достаточно значительна.

Выводы

Покрытия Cr–P могут быть получены из водно-диметилформидного электролита. В отличие от большинства разработанных водных растворов, электроосаждение характеризуется относительно высокими выходами по току сплава и скоростями осаждения. Высокая коррозионная стойкость полученных покрытий обусловлена образованием фосфидов хрома при электролизе. Окисляясь при воздействии коррозионной среды, они образуют фосфаты, входящие в состав пассивной пленки.

Cr–P-покрытия характеризуются высокой склонностью к пассивации. Активирующее действие хлорид-ионов на коррозию покрытий хром-фосфор пренебрежимо мало. Полученные покрытия содержат сквозные трещины до толщины 25 мкм.

Литература

1. Kuznetsov V. V., Vinokurov E. G., Telezhkina A. V. and Filatova E. A. Electrodeposition of corrosion-resistant Cr–P and Cr–P–W coatings from solutions based on compounds of trivalent chromium // Journal of Solid State Electrochemistry. 2019. V. 23, № 8. P. 2367 – 2376. doi: 10.1007/s10008-019-04347-w.

2. Тележкина А.В., Кузнецов В.В., Филатова Е.А., Некрасова Н.Е., Жуликов В.В., Колесников В.А. Корозионные и физико-механические свйства сплава Cr–P–W, полученного электроосаждением из водно-диметилформамидных электролитов // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55, № 6. С. 641 - 648. doi: 10.1134/S0044185619060317.

3. Винокуров Е.Г., Кудрявцев В.Н., Бондарь В.В., Борш Е. Коррозионные и защитные свойства покрытий аморфным сплавом хром-фосфор // Защита металлов. 1992. Т.28, № 4. С.659 – 664.

4. Винокуров Е.Г., Кудрявцев В.Н., Бондарь В.В. Закономерности осаждения хром-фосфорного сплава // Защита металлов. 1992. Т. 27, № 3. С. 448 - 452.

5. Начинов Г.Н., Помогаев В.М., Винокуров Е.Г. и Кудрявцев В.Н. Дисперсионная способность электролитов для электроосаждения хром-фосфорного сплава // Защита металлов. 1992. Т. 28, № 6. С. 1026 - 1028.

6. Винокуров Е.Г., Кудрявцев В.Н., Бондарь В.В. Некоторые закономерности электроосаждения хромо-фосфорного сплава // Защита металлов. 1991. Т. 27, № 3. С. 448 - 452.

References

1. Kuznetsov V. V., Vinokurov E. G., Telezhkina A. V. and Filatova E. A. Electrodeposition of corrosion-resistant Cr–P and Cr–P–W coatings from solutions based on compounds of trivalent chromium. *Journal of Solid State Electrochemistry,* 2019, vol. 23, no. 8, pp. 2367–2376. doi: 10.1007/s10008-019-04347-w.

2. Telezhkina A.V., Kuznetsov V.V., Filatova E.A., Nekrasova N.E., Zhulikov V.V. and Kolesnikov V.A. Corrosion and physical-mechanical properties of Cr–P–W alloy obtained by electrodeposition from water–dimethylformamide electrolytes. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces,* 2019, vol. 55, no. 6, pp. 1134 – 1141. doi: 10.1134/S2070205119060315

3. Vinokurov E.G., Kudryavtsev V.N., Bondar V.V., Borsh E. Corrosion and protective properties of coatings with an amorphous chromium phosphorus alloy. Zaschita metallov. 1992. vol. 28, no. 4. pp. 511 – 515. doi: 10.1007/s10008-015-3007-4.

4. Vinokurov E.G., Kudryavtsev V.N., Bondar V.V. Certain laws of the electrodeposition of a chromium-phosphorus alloy. *Protection of Metals,* 1992, vol. 27, no. 3, pp. 363 – 367.

5. Nachinov G.N., Pomogaev V.M., Vinokurov E.G. and Kudryavtsev V.N. Dispersive capacity of electrolytes for electrodeposition of chromium-phosphorus alloy. *Protection of Metals*, 1992, vol. 28, no. 6, pp. 816 - 817.

6. Vinokurov E.G., Kudryavtsev V.N., Bondar V.V. Certain laws of the electrodeposition of a chromium-phosphorus alloy. *Protection of Metals,* 1991, vol. 27, no. 3. pp. 363 - 367.

7. Винокуров Е.Г. Анализ гальванического сплава хром-фосфор // Заводская лаборатория. 1991. Т. 57. № 8. С. 18 - 19.
8. Винокуров Е.Г., Кудрявцев В.Н., Бондарь В.В. и Борш Э. Коррозионные и защитные свойства покрытий из аморфного сплава хрома и фосфора // Защита металлов. 1992. Т. 28, № 4. С. 659 - 664.
9. Азарко О.Е., Кузнецов В.В., Шахамайер С.Р., Винокуров Е.Г., Кудрявцев В.Н. Электроосаждение толстых твердых хромовых покрытий из электролитов на основе трехвалентного хрома // Гальванотехника и обработка поверхности. 1997. Т. 5, № 4. С. 25 - 32.
10. Кудрявцев В.Н., Винокуров Е.Г., Кузнецов В.В. Толстослойное хромирование из электролитов на основе сернокислого хрома // Гальванотехника и обработка поверхности. 1998. Т. 6, № 1. С. 24 - 30.
11 Кузнецов В.В., Винокуров Е.Г., Азарко О.Е., Кудрявцев В.Н. Кинетика катодных реакций в электролитах на основе сульфата трехвалентного хрома // Электрохимия. 1999. Т. 35, № 6. С. 779 - 780.
12. Кузнецов В.В., Винокуров Е.Г., Кудрявцев В.Н. Влияние гидродинамических условий электролиза на кинетику катодных процессов в электролитах на основе сульфата хрома(III)// Электрохимия. 2000. Т. 36, № 7. С. 853 - 858.
13. Кузнецов В.В., Винокуров Е.Г., Кудрявцев В.Н. Кинетика электровосстановления ионов трехвалентного хрома в сернокислых растворах // Электрохимия. 2001. Т. 37, № 7. С. 821 - 825.
14. Kudryavtsev V. N., Vinokurov E. G., Bondar' V. V. [Electroplating of corrosion-resistance amorphous chromium-base alloys]. The Proceeding of 11 International Corrosion Congress. Florence, Italy, 1990. pp. 191–195. doi: 10.13140/RG.2.1.1997.9606.
15. Tharamani C.N., Hoor F.S., Begun N.S., Mayanna S.M. Microstructure, surface and electrochemical studies of electroless Cr–P coatings tailored for methanol oxidative fuel cell. Journal of Solid State Electrochemistry. 2005. V. 9, № 7. P. 476 – 482. doi: 10.1007/s10008-004-0580-3.
16. Chia W.L., Hung B.L., Kung H.H., Shun Y. J., Chen E. L., and Ming D. G. Characterization of the Cr–C/Si_3N_4 Composite Coatings Electroplated from a Trivalent Chromium Bath. Electrochimica Acta. 2016. V. 209. P. 244 – 253. doi: 10.1016/j.electacta.2016.05.084.
17. Kwon S.C., Kim M., Park S.U., Kim D.Y., Kim D., Nam K.S., Choi Y. Characterization of intermediate Cr-C layer fabricated by electrodeposition in hexavalent and trivalent chromium baths. Surf.

7. Vinokurov E.G. Analiz gal'vanicheskogo splava chrom-phosphor [Analysis of chrome-phosphorus galvanic alloy]. *Zavodskaya laboratoriya,* 1991, vol. 57, no. 8, pp. 18 - 19.
8. Vinokurov E.G., Kudryavtsev V.N., Bondar V.V. and Borsh E. Corrosion and protective properties of coatings with an amorphous chromium phosphorus alloy. *Protection of Metals*, 1992, vol. 28, no. 4, pp. 511 - 515.
9. Azarko O.E., Kuznetsov V.V., Shahmayer S.R., Vinokurov E.G., Kudryavtsev V.N. Electroosadgdeniya tolstich tverdich chromovich pokritiy iz electrolitov na osnove trehvalentnogo chroma [Electrodeposition of thick hard chromium coatings from trivalent chromium electrolytes]. *Gal'vanotechnika I obrabotka poverchnosti,* 1997, vol. 5, no. 4, pp. 25 - 32.
10. Kudryavtsev V.N., Vinokurov E.G., Kuznetsov V.V. Tolstosloynoye chromiovaniye iz electrolitov na osnove sernokislogo chroma [Thick-layer chromiation from electrolytes based on chrome sulfuric]. *Gal'vanotechnika I obrabotka poverchnosti*, 1998, vol. 6, no. 1, pp. 24 - 30.
11. Kuznetsov V.V., Vinokurov E.G., Azarko O.E., and Kudryavtsev V.N. Kinetics of cathodic reactions in electrolytes based on trivalent chromium sulfate. Russian Journal of Electrochemistry. 1999. vol. 35, no. 6. pp. 698 - 699.
12. Kuznetsov V.V., Vinokurov E.G., Kudryavtsev V.N. Effect of hydrodynamic electrolysis conditions on the kinetics of cathodic processes in chromium(III) sulfate electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2000, vol. 36, no. 7, pp. 756 - 760. doi: 10.1007/bf02757676.
13. Kuznetsov V.V., Vinokurov E.G., Kudryavtsev V.N. Kinetics of electroreduction of Cr3+ ions in sulfate solutions. *Russian Journal of Electrochemistry,* 2001, vol. 37, no. 7, pp. 699 - 703. doi: 10.1023/a:1016712616902.
14. Kudryavtsev V. N., Vinokurov E. G., Bondar' V. V. [Electroplating of corrosion-resistance amorphous chromium-base alloys]. The Proceeding of 11 International Corrosion Congress. Florence, Italy, 1990, pp. 191 – 195.
15. Tharamani C. N., Hoor F. S., Begun N. S., Mayanna S. M. Microstructure, surface and electrochemical studies of electroless Cr–P coatings tailored for methanol oxidative fuel cell. *Journal of Solid State Electrochemistry,* 2005, vol. 9, no. 7, pp. 476 – 482. doi: 10.1007/s10008-004-0580-3.
16. Chia W. L., Hung B. L., Kung H. H., Shun Y. J., Chen E. L., and Ming D. G. Characterization of the Cr–C/Si_3N_4 Composite Coatings Electroplated from a Trivalent Chromium Bath. *Electrochimica Acta,* 2016, vol. 209, pp. 244 – 253. doi: 10.1016/j.electacta.2016.05.084.

Coat. Technol. 2004. V. 183, № 2 - 3. P. 151 – 156. doi: 10.1007/s10008-015-3007-4.
18. Кузнецов В. В., Матвеев Д. В. Электроосаждение сплава хром-молибден из электролита на основе сульфата хрома(III) // Электрохимия. 2008. Т. 44, № 6. С. 796 – 801.
19. Kuznetsov V. V., Filatova E. A., Telezhkina A. V., and Kruglikov S. S. Corrosion resistance of Co-Cr-W coatings obtained by electrodeposition. Journal of Solid State Electrochemistry. 2018. V. 22, № 7. P. 2267 – 2276. doi: 10.1007/s10008-018-3929-8.
20. Wienberg J., Steegh M., Aarnts M.P. and Lammers K.R. Electrodeposition of mixed chromium metal-carbide-oxide coatings from a trivalent chromium-formate electrolyte without a buffering agent. Electrochimica Acta. 2015. V. 173. P. 819 – 826. doi: 10.1016/j.electacta.2015.05.121.
21. Lu Ch.-E., Lee J.-L., Sheu H.-H., Hou K.-H., Tseng Ch.-Ch. And Ger M.-D. Preparation and characterizations of high carbon content Cr–C coatings electroplated from a trivalent chromium-based bath. International Journal of Electrochemical Science. 2015. V. 10. P. 5405 – 5419.
22. Zhang J., Gu Ch., Tong Y., Gou J., Wang X. and Tu J. Microstructure and corrosion behavior of Cr and Cr–P alloy coatings electrodeposited from a Cr(III) deep eutectic solvent. 2015. RSC Adv. P. 71268 – 71277. doi: 10.1039/C5RA13056E.
23. Imaz N., Ostra M., Vidal M., Diez J.A., Sarret M., Garcia-Lecina M. Corrosion behaviour of chromium coatings obtained by direct and reverse pulse plating electrodeposition in NaCl aqueous solution. Corrosion Science. 2014. № 78. P. 251 – 259. doi: 10.1016/j.corsci.2013.10.005.
24. Zeng Z., Liang A., Zhang J. Electrochemical corrosion behavior of chromium–phosphorus coatings electrodeposited from trivalent chromium baths. Electrochimica Acta. 2008. V. 53, № 24. P. 7344 – 7349. doi: 10.1016/j.electacta.2008.03.081.
25. Ramezani-Varzaneh H.A., Allahkaram S.R., Isakhani-Zakaria M. Effects of phosphorus content on corrosion behavior of trivalent chromium coatings in 3.5 wt.% NaCl solution. Surface & Coatings Technology. 2014. V. 244. P. 158 – 165. doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.02.002.
26. Jialei Zhang, Changdong G., Yueyu Tong, Junming Gou, Xiuli Wang and Jiangping Tuab Microstructure and corrosion behavior of Cr and Cr–P alloy coatings electrodeposited from a Cr(III) deep eutectic solvent. RSC Advances. 2015. V. 5. P. 71268 - 71277. doi: 10.1039/C5RA13056E.
27. Baosong Li, An Lin, Fuxing Gan. Preparation and characterization of Cr–P coatings by

17. Kwon S. C., Kim M., Park S. U., Kim D. Y., Kim D, Nam K. S., Choi Y. Characterization of intermediate Cr–C layer fabricated by electrodeposition in hexavalent and trivalent chromium baths. *Surf. Coat. Technol,* 2004, vol. 183, no. 2-3, pp. 151 – 156. doi: 10.1007/s10008-015-3007-4.
18. Kuznetsov V.V., Matveev D.V. Electrodeposition of chromium-molybdenum alloy from electrolyte based on chromium(III) sulfate. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2008, vol. 44, no. 6, pp. 740 – 744. doi: 10.1134/S1023193508060153.
19. Kuznetsov V. V., Filatova E. A., Telezhkina A. V., and Kruglikov S. S. Corrosion resistance of Co–Cr–W coatings obtained by electrodeposition. Journal of Solid State Electrochemistry. 2018. vol. 22, no. 7. pp. 2267 – 2276. doi: 10.1007/s10008-018-3929-8.
20. Wienberg J., Steegh M., Aarnts M.P. and Lammers K.R. Electrodeposition of mixed chromium metal-carbide-oxide coatings from a trivalent chromium-formate electrolyte without a buffering agent. *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 173, pp. 819 – 826. doi: 10.1016/j.electacta.2015.05.121.
21. Lu Ch.-E., Lee J.-L., Sheu H.-H., Hou K.-H., Tseng Ch.-Ch. And Ger M.-D. Preparation and characterizations of high carbon content Cr–C coatings electroplated from a trivalent chromium-based bath. *International Journal of Electrochemical Science,* 2015, vol. 10, pp. 5405 – 5419.
22. Zhang J., Gu Ch., Tong Y., Gou J., Wang X. and Tu J. Microstructure and corrosion behavior of Cr and Cr–P alloy coatings electrodeposited from a Cr(III) deep eutectic solvent. *RSC Adv*, 2015, pp. 71268 – 71277. doi: 10.1039/C5RA13056E.
23. Imaz N., Ostra M., Vidal M., Diez J.A., Sarret M., Garcia-Lecina M. Corrosion behaviour of chromium coatings obtained by direct and reverse pulse plating electrodeposition in NaCl aqueous solution. *Corrosion Science*, 2014. no. 78, pp. 251 – 259. doi: 10.1016/j.corsci.2013.10.005.
24. Zeng Z., Liang A., Zhang J. Electrochemical corrosion behavior of chromium–phosphorus coatings electrodeposited from trivalent chromium baths. *Electrochimica Acta,* 2008, vol. 53, no. 24, pp. 7344 – 7349. doi: 10.1016/j.electacta.2008.03.081.
25. Ramezani-Varzaneh H.A., Allahkaram S.R., Isakhani-Zakaria M. Effects of phosphorus content on corrosion behavior of trivalent chromium coatings in 3.5 wt.% NaCl solution. *Surface & Coatings Technology*, 2014, vol. 244, pp.158 – 165. doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.02.002.
26. Jialei Zhang, Changdong G., Yueyu Tong, Junming Gou, Xiuli Wang and Jiangping Tuab Microstructure and corrosion behavior of Cr and Cr–P alloy coatings electrodeposited from a

electrodeposition from trivalent chromium electrolytes using malonic acid as complex. Surface & Coatings Technology. 2006. V. 201, № 6. P. 2578 – 2586. doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.05.001.
28. Shashikala A.R., Tharamani C.N., Uma Rani R., Sharma A.K., Mayanna S.M. Surface Development and characterisation of electroless Cr–P alloy as a decorative coating for automobiles. Engineering. 2005. V. 21, № 3. P. 221 - 226. doi: 10.1179/174329405X50055.
29. Kuznetsov V. V., Pavlov L. N., Vinokurov E. G., Filatova E. A. and Kudryavtsev V. N. Corrosion resistance of Cr–C–W alloys produced by electrodeposition. Journal of Solid State Electrochemistry. 2015. V. 19, № 9. P. 2545 – 2553. doi: 10.1007/s10008-015-3007-4.
30. Kuznetsov V.V., Pavlov L.N., Filatova E.A. and Vinokurov E.G. Peculiarities of chromium electrodeposition from water – dimethylformamide solutions. Journal of Solid State Electrochemistry. 2018. V. 22, № 1. P. 217 – 225. doi: 10.1007/s10008-017-3728-7.
31. el-Sharif M. R., Watson A., Chisholm C. U. The substained deposition of thick coatings of chromium–nickel and chromium–nickel–iron alloys and their properties . Trans. IMF. 1988. V. 66. P. 34 – 40.

Cr(III) deep eutectic solvent. RSC Advances. 2015. vol. 5. pp. 71268 - 71277. doi: 10.1039/C5RA13056E.
27. Baosong Li, An Lin, Fuxing Gan. Preparation and characterization of Cr–P coatings by electrodeposition from trivalent chromium electrolytes using malonic acid as complex. *Surface & Coatings Technology*, 2006, vol. 201, no. 6, pp. 2578 –2586. doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.05.001.
28. Shashikala A.R., Tharamani C.N., Uma Rani R., Sharma A.K., Mayanna S.M. Surface Development and characterisation of electroless Cr–P alloy as a decorative coating for automobiles. *Engineering*, 2005, vol. 21, no. 3, pp. 221 -226. doi: 10.1179/174329405X50055.
29. Kuznetsov V. V., Pavlov L. N., Vinokurov E. G., Filatova E. A. and Kudryavtsev V. N. Corrosion resistance of Cr–C–W alloys produced by electrodeposition. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2015, vol. 19, no. 9, pp. 2545 – 2553. doi: 10.1007/s10008-015-3007-4.
30. Kuznetsov V. V., Pavlov L.N., Filatova E.A. and Vinokurov E. G. Peculiarities of chromium electrodeposition from water – dimethylformamide solutions. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2018, vol. 22, no. 1, pp. 217 – 225. doi: 10.1007/s10008-017-3728-7.
31. el-Sharif M. R., Watson A., Chisholm C. U. The substained deposition of thick coatings of chromium–nickel and chromium–nickel–iron alloys and their properties . *Trans. IMF*, 1988, vol. 66, pp. 34 – 40.

Сведения об авторах

Тележкина Алина Валерьевна — *учебный мастер кафедры аналитической химии, e-mail: atelezhkina@muctr.ru*

Жуликов Владимир Владимирович — *к.х.н., научный сотрудник, e-mail: mrvladimirzh@list.ru*

Душик Владимир Владимирович — *к.х.н., заведующий лабораторией e-mail: v.dushik@gmail.com*

Графов Олег Юрьевич — *к.х.н., научный сотрудник, e-mail: grafov.oleg88@gmail.com*

Ковалевский Евгений Вилевич - *д.м.н., профессор, e-mail: kovevgeny2008@yandex.ru*

Фролов Кирилл Владимирович — *лаборант кафедры аналитической химии, e-mail: kirill2000.frolov2000@gmail.com*

Кузнецов Виталий Владимирович — *д.х.н., профессор, e-mail: vitkuzn1@mail.ru*

Information about authors

Telezhkina Alina V. -*engineer, e-mail: atelezhkina@muctr.ru*

Zhulikov Vladimir V. - *Ph.D., researcher, e-mail: mrvladimirzh@list.ru*

Dushik Vladimir V. - *Ph.D., head of the laboratory, e-mail: v.dushik@gmail.com*

Grafov Oleg Yu. - Ph.D., *researcher, e-mail: grafov.oleg88@gmail.com*

Kovalevsky Evgeny V. — *Dr.Sci (Med.), Prof., e-mail: kovevgeny2008@yandex.ru*

Frolov Kirill V. - laboratory assistant, e-mail: kirill2000.frolov2000@gmail.com

Kuznetsov Vitaly V. - *Dr.Sci (Chem.), Prof., e-mail: vitkuzn1@mail.ru*

Для цитирования

Тележкина А.В., Жуликов В.В., Душик В.В., Графов О.Ю., Ковалевский Е.В., Фролов К.В., Кузнецов В.В. Электроосаждение и свойства покрытия сплавом Cr-P, полученного из водно-диметилформамидного электролита // Гальванотехника и обработка поверхности. 2021. Т.29, №4 . С. 29-37.
DOI: 10.47188/0869-5326_2021_29_4_29

For citation

A.V. Telezhkina, V.V. Zhulikov, V.V. Dushik, O.Yu. Grafov, E.V. Kovalevsky , K.V. Frolov, V.V. Kuznetsov. Title of the articles electrodeposition and properties of the Cr-P alloy coatings obtained from a water-dimethylformamide solution. *Galvanotekhnika I obrabotka poverkhnosti*, 2021, vol. 29, no. 4, pp. 29-37.
DOI: 10.47188/0869-5326_2021_29_4_29

DOI: 10.47188/0869-5326_2021_29_4_38
УДК 544.6;546.56;546.742

Использование погружных модулей (ПЭМ) в процессах цинкования

© 2020 С.С. Кругликов[1], Т.Г. Царькова[1], Н.В. Свириденкова[1], И.Н. Семенова[1], Е.С. Кругликова[2]

[1]Российский химико-технологический университет им.Д.И.Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., 9, Москва; тел. +7-495-978-56-51; e-mail: skruglikov@mail.ru
[2]Московский политехнический университет,
Б. Семеновская ул., 38, Москва; тел.+7-495-223-05-23

Приведено описание и теоретический анализ методов многократного сокращения выноса ионов цинка в ванны проточной промывки и в сточные воды участка цинкования с помощью погружных электрохимических модулей (ПЭМ), установленных в ваннах улавливания после операции цинкования. Эти процессы описаны и дана их оценка для трех основных типов электролитов цинкования хлоридно-аммонийного, цинкатного и цианидного. Параллельно с извлечением ионов цинка и в случае цинкатного электролита в рабочую ванну возвращается часть гидроксида натрия, а в случае цианидного электролита происходит очистка промывной воды от ионов цианида. При наличии ванны улавливания после операции цинкования внедрение новой технологии не требует никаких изменений ни в технологическом процессе, ни в оборудовании участка цинкования.

Ключевые слова: цинковое покрытие, погружной электрохимический модуль, ванна улавливания, рекуперация цинка.

UDC 544.6;546.56;546.742

On the Use of Immersed Electrochemical Modules (IMFs) in Zinc Plating Processes

© 2020 S.S. Kruglikov[1], T.G. Tsarkova[1], N.V. Sviridenkova[1], I.N.Semenova[1], E.S. Kruglikova[2]

[1]Mendeleyev University of Chemical Technology, 125047, Moscow, Miusskaya Sq., 9, Russia;
phone. +7-495-978-56-51; e-mail: skruglikov@mail.ru.
[2]Mospolytech, Bolshaya Semenovskaya st., 38, Moscow; phone.+7-495-223-05-23

Alkaline and cyanide zinc plating can be converted easily into a closed-loop process, with very low consumption of additional energy. A combination of an electrolytic half-cell with a cationic membrane, a cathode inside it , and two external electrodes (an anode and a cathode) immersed into a reclaim tank installed after the plating tank allows to reduce the input of zinc and alkali into flowing rinses and to return nearly 100% of zinc and 70% of alkali into the plating tank. In zinc plating from cyanide baths only zinc and alkali are recycled similarly, cyanide being oxidized at the anode into carbonate. Reclaim tanks installed after zinc plating from bath containing ammonium chloride use immersed module with cationexhange membrane witch prevents the access of chloride anions to the anode in order to prevent the liberation chlorine gas.

Keywords: zinc plating, immersed electrochemical module, reclaim tank, zinc recovery.

Introduction

Plating baths containing ammonium salts are widely used in industry [1]. A typical example is zinc plating bath which contain about 200g/l of ammonium chloride. Its major advantages are high deposition rate, good throwing power and high quality of zinc deposits achieved in the presence of proprietary organic additives.

On the other hand, these baths are responsible for certain problems related with the treatment of rinse water. Conventional technology based on the precipitation of zinc hydroxide after the addition of alkali to waste water is not effective in the presence of appreciable amounts of ammonium compounds due to the formation of ammonia complexes with zinc ions which are stable and soluble in alkaline media. Preliminary removal of ammoniac from waste water after the addition of alkali needs additional operations, equipment and the consumption of energy. Therefore more economical approach to the whole problem is desirable especially for zinc plating lines with not very large output.

Removal of zinc ions from rinse water by the electrodeposition (i.e. by plating out) can be considered as one of possible ways to prevent the access of zinc to waster treatment units [2, 3]. However there are two following obstacles:

1) Zinc ions practically are not discharged at the cathode, if their concentration is in the range of milligrams or tens of milligrams per liter.

2) Major anode process is the formation of oxygen-chlorine mixture.

Therefore removal of zinc ions should be made at a stage, where their concentration is sufficient for their discharge. Such a stage may be the rinsing of zinc-plated parts in a reclaim tank. In order to prevent the discharge of chloride ions the anode should be separated from the rinse water in the reclaim tank by a cation-exchange membrane, so the anolyte may be maintained continuously free of chlorides.

Experimental section

Experiments were made with following solutions:

1.	Zn^{2+}	50 g/l
	NH_4Cl	220 g/l
	H_3BO_3	20 g/l
	Organic additive	40 g/l
2.	Zn^{2+}	1-3 g/l
	NH_4Cl	220 g/l
	H_3BO_3	20 g/l
	Organic additive	40 g/l

Solution 1 is a typical example of a bath used in industry. Solution 2 can be considered as "rinse water" in the reclaim tank in the zinc plating line

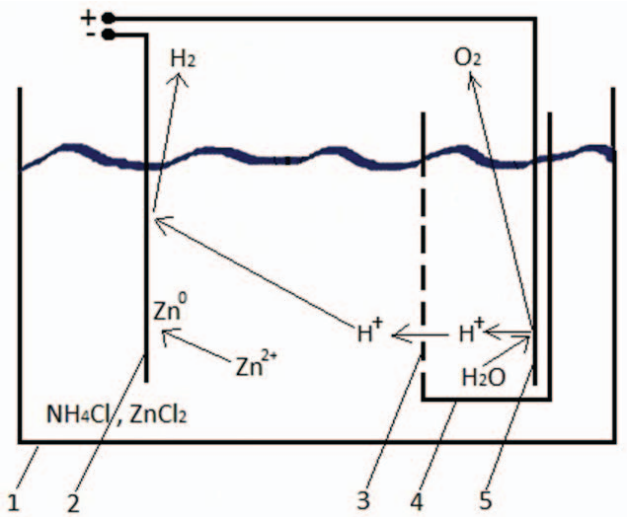


Fig. 1. Operation of the reclaim tank in zinc plating line (acid bath with ammonium chloride)
1, reclaim tank; 2, cathode; 3, cationic membrane; 4, immersed electrochemical module; 5, anode (platinized titanium or niobium)

where the solution 1 is used in zinc plating tank. Fig.1 illustrates the formation of the composition of the solution in the reclaim tank.

According to the principle of a steady-state process a continuous input of the solution dragged from the plating tank into the reclaim tank will result in a gradual increase in the concentrations of all components which are not consumed in the course of the electrolysis. These components include ammonium chloride, boric acid and organic additive. Their concentrations continue to rise up until they approach corresponding values in the plating tank.

These considerations are not valid for zinc ions. In a steady-state process the input of them is equal to the rate of their consumption by the discharge at the cathode. Depending on the efficiency of the cathodic discharge the steady-state concentration of zinc ions in the reclaim tank may be higher or lower. Therefore a particular value of 1-3 g/l was taken for the experiments, representing the conditions in the reclaim tank.

Experiments with solutions 1 and 2 were carried out in a two-chamber cell with a cationic membrane. Before the electrolysis a 200-230 ml portion of solution 1 or 2 was placed into the cathode chamber and same amount of sulfuric acid (200g/l) was placed into the anode chamber. Platinized titanium was used as an anode. A nickel plate with 50cm2 area was used as a cathode and in some experiments with solution #2 the cathode made of thin stainless steel wire (0.2 mm in diameter) was also used with an overall surface area of about 1 dm^2.

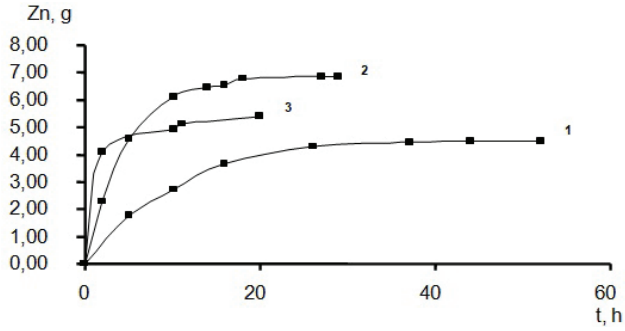


Fig. 2. Amount of zinc deposited at the cathode, g:
1. i = 0,6 A/dm^2; 2. i = 2 A/dm^2; 3. i = 6 A/dm^2

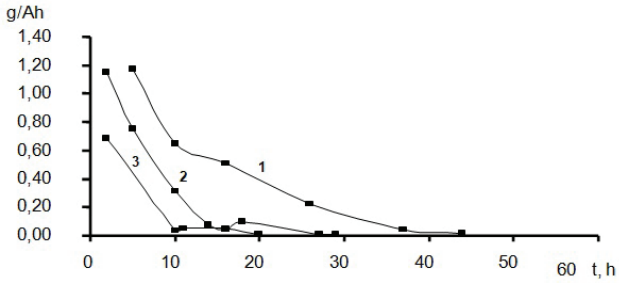


Fig. 3. Specific zinc deposition rate, g/Ah
1. i = 0,6 A/dm^2; 2. i = 2 A/dm^2; 3. i = 6 A/dm^2

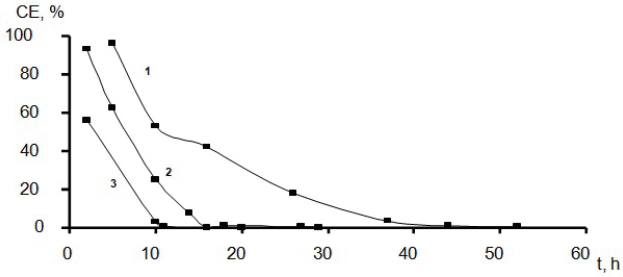


Fig. 4. Current efficiency of zinc (%) as a function of time (h)
1. i = 0,6 A/dm^2; 2. i = 2 A/dm^2; 3. i = 6 A/dm^2

Results and Discussion

Acid baths (based on ammonium chloride). The process of gradual removal of zinc ions from the solution #1 is represented in Fig. 2.

Since the initial concentration of zinc ions is high, the initial parts of the curves in Fig. 2 are rectilinear and suggest that higher current density allows to reduce the time necessary for the removal of 50% of zinc ions from the solution. However complete removal needs nearly same time (20-30 hrs) both at high and low current densities. This apparent contradiction is explained by the curves in Fig.3: at higher current densities the specific deposition rate is lower than at lower ones.

A number of experiments (Table 1) were made with the solution #2 which represents conditions existing in the reclaim tank in a steady-state process, i.e. when the rate of zinc ions input is equal to the rate of their removal by the discharge at the cathode. Wire cathode with large surface area allows to achieve relatively high current per unit volume of the solution (up to 5A/l) even at low cathode current density (0.2 A/dm^2). Thus in spite of low current efficiency the removal rate is high enough and will allow to maintain low concentration of zinc ions in the reclaim tank. Therefore the input of zinc ions into waste water can be reduced by 98-99%. Zinc deposited at the cathode can be periodically stripped in the plating tank. Waste water from closed-loop zinc plating line will contain mainly non-metal components of plating bath, i.e. ammonium chloride, boric acid and organic additives.

Few units based on this method are now in operation in plating shops in Russia.

Alkaline baths. The use of immersed electrochemical modules in reclaim tanks after zinc plating from alkaline (zincate) solutions [1-3] allows to reduce the input of zinc into flowing rinses and from them into waste water by approximately 90%. Simultaneously about 70% of alkali transferred with work pieces into the reclaim tank is recovered and is returned back into the plating tank. The principle of the operation of the whole unit is shown in Fig.5.

Cyanide baths. In the case of cyanide-based zinc plating solutions [1] the removal from waste water of both zinc and cyanide is desirable. In the reclaim tank installed in the plating line after the plating tank zinc is deposited at the cathode and cyanide is oxidized to carbonate at the anode, while free alkali is accumulated inside the immersed electrochemical module. Thus, all

Table1. Current Efficiency at Lower Concentrations of Zn^{2+} (solution #2)

Zn^{2+} concentration, g/l	Cathode current density, A/dm^2	Current Efficiency, %
Flat cathode		
2.2	0.2	4.2
Wire cathode		
2.7	0.2	38
2.7	0.5	16
1.1	1	9.7
1.1	1	6.8

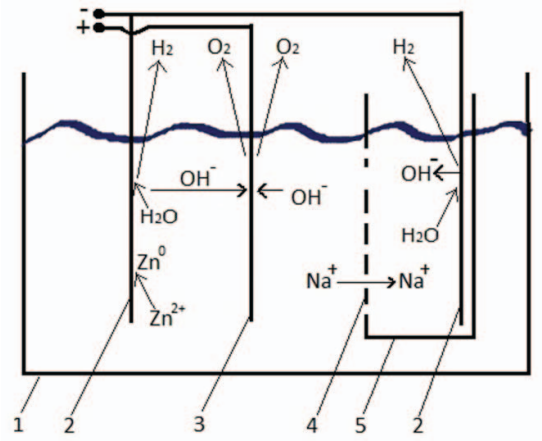


Fig. 5. Principle of operation of a reclaim tank after zinc plating from alkaline bath
1, reclaim tank; 2, cathode; 3, anode; 4, cationic membrane; 5, immersed electrochemical module

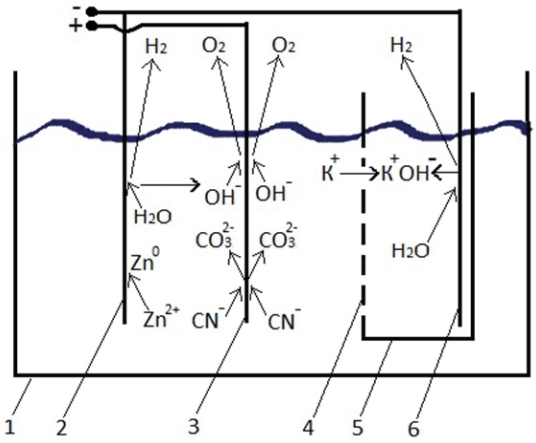


Fig. 6. Principle of operation of a reclaim tank after zinc plating from cyanide bath;
1, reclaim tank; 2, cathode; 3, anode; 4, cationic membrane; 5, immersed electrochemical module

major components of the plating solution are either recovered and are returned back into the plating tank (zinc and alkali) or are detoxicated (cyanide) [23]. Fig.6. illustrates the operation of the process.

Conclusions

A membrane cell can be used for the removal of zinc ions from reclaim tanks in zinc plating lines.

Cationic membrane reduces to a minimum the anodic discharge of chloride ions and allows to recover not only zinc but also alkali in the plating lines using alkaline or cyanide baths.

Over 90% of cyanide brought into the reclaim tank can be converted into carbonate.

Cathodes with large surface area are preferred to increase the efficiency of the process.

References

1. Ed. Schlesinger. Modern Electroplating. John Wiley & Sons, Millan , 2010, 736 p.

2. Kruglikov S.S. Plating Shop without Waste-treat no. 1, ment Facilities. *Praktika Protivokorrosionnoi Zashity*, 2017, vol. 86, no. 4, pp. 54-64.

3. Kruglikov S.S., Kolesnikov V.A., Brodski V.A., Gubin A.F.,Nekrasova N.E., Kruglikova E.S. Regeneration of Process Solutions and Purification of Water in Reclaim Tanks through Immersed Electrochemical Modules. *Galvanotechnik*, 2018, vol. 109, no. 2, pp. 246-252.

Сведения об авторах

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

Царькова Татьяна Григорьевна - *к.х.н., профессор, e-mail : tsarkova@gmail.com*

Свириденкова Наталья Васильевна - *к.х.н, заведующий кафедрой e-mail : sviridenkova.n.v@muctr.ru*

Семенова Ирина Николаевна - *к.х.н, доцент, e-mail : semenova.i.n@muctr.ru*

Кругликова Елена Сергеевна - *к.х.н, доцент*

Information about authors

Kruglikov S.S. - *Doctor of Chemical Sciences, Professor, e-mail : skruglikov@mail.ru*

Tsarkova T. G. - *Candidate of Chemical Sciences, Professor, e-mail : tsarkova@gmail.com*

Sviridenkova N.V. - *Candidate of Chemical Sciences, Head of Department, e-mail : sviridenkova.n.v@muctr.ru*

Semenova I.N. - *Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, e-mail : semenova.i.n@muctr.ru*

Kruglikova E.S. - *Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor*

Для цитирования

С.С. Кругликов, Т.Г. Царькова, Н.В. Свириденкова, И.Н.Семенова, Е.С. Кругликова. Использование погружных модулей (ПЭМ) в процессах цинкования. 2021. Т.29, №4 . С. 38-41.
DOI: 10.47188/0869-5326_2021_29_4_38

For citation

S.S. Kruglikov, T.G. Tsarkova, N.V. Sviridenkova, I.N.Semenova, E.S. Kruglikova. On the Use of Immersed Electrochemical Modules (IMFs) in Zinc Plating Processes. *Galvanotekhnika I obrabotka poverkhnosti*, 2021, vol. 29, no. 4, pp. 38-41.
DOI: 10.47188/0869-5326_2021_29_4_38

Expo Coating MOSCOW

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

ИТОГИ ВЫСТАВКИ 2021

26–27 октября 2021 года в Москве, в МВЦ «Крокус Экспо» состоялась выставка ExpoCoating Moscow.

ExpoCoating Moscow — ключевая в России специализированная международная выставка материалов и оборудования для обработки поверхности, нанесения покрытий и гальванических производств.

Организатор выставки: компания «МВК», офис в Санкт-Петербурге

Выставку посещают специалисты, заинтересованные в приобретении оборудования и материалов для обеспечения защиты производимых изделий, требующих высокой надежности в эксплуатации.

В этом году выставку посетили специалисты из более чем 100 городов России — более 40 российских регионов.

В числе посетителей выставки были представители ведущих российских предприятий: АО АК «Туламашзавод, АО Выксунский металлургический завод, АО Авиационные редуктора и трансмиссии — Пермские моторы, АО Курганские прицепы, АО Рязанский Радиозавод, АО Авиационные редуктора и трансмиссии — Пермские моторы, Арзамасский Приборостроительный Завод, АО Силовые машины, ООО Локомотивные Технологии — Управляющая компания, ООО Газпром 335, АО Выксунский металлургический завод, ОАО Могилевлифтмаш, АО НПО Лавочкина, ООО Новые энергетические технологии, ПАО Сургутнефтегаз, ОАО ПО СЕВМАШ, ОАО МАЗ, АО Казанский Гипрониавиапром, ОАО МАЗ, АО НПП Исток им. Шокина и многих других.

В выставке ExpoCoating Moscow 2021 приняли участие компании: BOYSIS MAKINE, Italgalvano, БМТ, Ковофиниш, Константа, ИЭМЗ-Купол, Лаборатория Вакуумных технологий, Beams& Plasmas, НТЦ МАГИСТР-С, Навиком, ОБНИНСКИЙ ЦЕНТР ПОРОШКОВОГО НАПЫЛЕНИЯ, предприятие Остек, холдинговая компания, Плазма К, Полипласт, Р-ГАРНЕТ, Компания Сонис, ТЕТРА, УралАктив, ХИМКРОФФ / ИЗОБРЕТАТЕЛЬ, ХимНикель, Химснаб, ЧИСТЫЕ ТЕХНОЛОГИИ, Торговый дом ЭЛМА и многие другие.

Участники выставки представили:

• широкий ассортимент оборудования для гальванической и химической обработки поверхности;
• услуги по производству и поставке гальванических линий под ключ (механизированных, полуавтоматических, автоматизированных), включая комплексное проектирование и монтаж гальванических цехов с полным экологическим обеспечением;
• оборудование для водоподготовки и очистки сточных вод, системы очистки воздуха, установки фильтрации электролита и очистные станции, различные энергоэффективные и ресурсосберегающие технологии;
• материалы для обработки поверхности и нанесения покрытий.

В рамках деловой программы выставки ExpoCoating Moscow прошла научно-практическая конференция «Энергоресурсоэффективность процессов электрохимической и химической обработки поверхности».

Организаторы конференции: компания «МВК», офис в Санкт-Петербурге, и РХО им. Д. И. Менделеева.

При содействии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Научного совета РАН по физической химии, Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина.

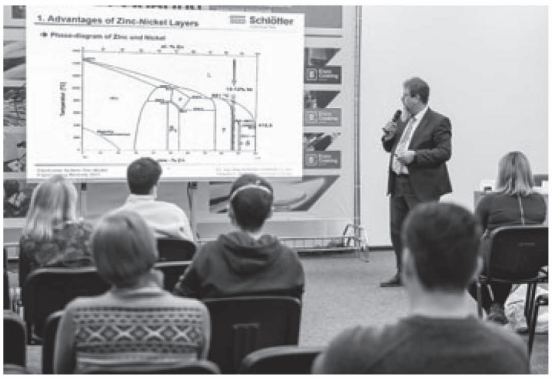
Участники конференции обсудили следующие темы:

• Эффективность водопотребления в гальваническом производстве.
• Особенности процесса химического золочения из нейтральных растворов.
• Новое поколение электролитов осаждения сплава цинк-никель SLOTOLOY серия VX компании Schloetter (Германия) — инновационная технология анодных процессов.
• Современные электролиты химического никелирования компании Schloetter (Германия) — Обзор.
• Осаждение металлопокрытий на предварительно оксидированные алюминиевые сплавы.
• Аппаратурное оформление процессов очистки сточных вод гальванического производства.
• Повышение энергоресурсоэффективности технологий обезвреживания жидких техногенных отходов гальванических производств.
• Технология получения уплотнительных истираемых покрытий химическим осаждением никеля на порошке нитрида бора.
• Абразивные материалы нового поколения, созданные для повышения производительности и минимизации рисков.
• Электроосаждение коррозионностойких хромсодержащих сплавов, модифицированных вольфрамом.
• Борьба с загрязнением окружающей среды соединениями шестивалентного хрома и кадмия.
• Химическое никелирование высокоразвитых поверхностей.
• Профильные журналы — ваши помощники в производстве и научных исследованиях.
• Базы данных ВИНИТИ как инструмент проблемноориентированного поиска и определения современных тенденций в области гальванохимической обработки поверхности и защиты от коррозии.

Посетители о выставке:

И. Г. Семаков, заместитель руководителя службы перспективных проектов «Александра Плюс», г. Вологда

«Очень полезное мероприятие. В свете последних событий, пандемии, очень хорошо, что выставка проводится, потому что есть возможность встречаться и обмениваться опытом. Сюда приезжают люди, которые действительно хотят продвинуть свою продукцию. Мы укрепили отношения с нашими существующими партнерами, которых здесь встретили».



Отзывы участников:

«Мы представляем на выставке камеры фосфатирования, окрасочные и дробеструйные линии, наши классические комплексы подготовки поверхности, а также оборудование для водоочистки, водоподготовки и нанесения химических реагентов. В условиях непростой эпидемиологической обстановки могу отметить, что выставку посещают специалисты, которые максимально нацелены на процесс, целевые посетители. А в числе участников — самые сильные и надежные компании, которые пережили кризис и продолжают успешно работать на рынке».

Петр Разжигаев
Главный инженер SPK GROUP

«В рамках выставки на стенде успешно были проведены встречи с давними партнёрами, с которыми у ООО «Полипласт» за 30-ти летнюю историю работы сложились тесные и плодотворные деловые отношения.

Наши сотрудники продемонстрировали новые образцы производимого оборудования, проконсультировали посетителей стенда. Также были проведены информативные презентации о существующей продукции и новых разработках.

Выставка ExpoCoating Moscow за многие годы стала традиционным местом встречи давних партнеров отрасли, а также местом установления интересных бизнес-контактов для дальнейшей успешной работы предприятия.

Уверены, по результатам выставки, совсем скоро ООО «Полипласт» ждут новые интересные проекты, а заказчиков — новое качественное оборудование.

До встречи на выставке ExpoCoating Moscow 2022».

ООО «Полипласт»


ПРОЦЕСС
НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ
ООО "НПО "Процесс"
КОНСТАН
ДИМЕТ
Афинара — промышленные трубопроводы
A307
IVDIAM
SCHLÖTTER

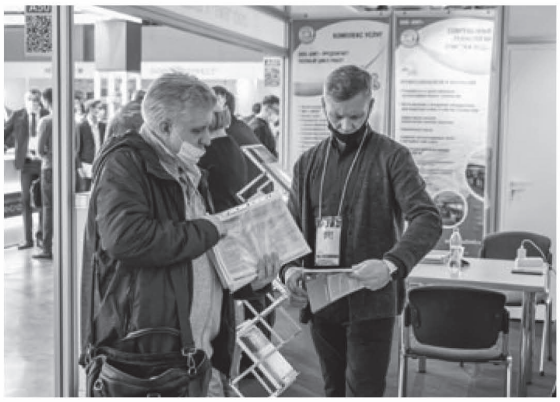
Отзывы участников:

«В 2021 году Министерство образования Республики Беларусь представляет около 45 инновационных разработок. Так, на коллективном стенде Министерства образования Республики Беларусь, организатором которого выступает Белорусский национальный технический университет, представлены инновационные разработки БНТУ (в том числе Научно-технологического парка БНТУ «Политехник»), Белорусского государственного университета, Белорусского государственного технологического университета, Белорусско-Российского университета, Брестского государственного технического университета, Гомельского государственного университета имени Ф. Скорины, Гомельского государственного технического университета имени П. О. Сухого, Гродненского государственного университета имени Янки Купалы».

Министерство образования Республики Беларусь

«Лаборатория вакуумных технологий плюс» благодарит всех участников и организаторов выставки ExpoCoating Moscow 2021 за прекрасное мероприятие. Надеемся, что вы провели время с пользой. До встречи на следующей выставке!».

Лаборатория вакуумных технологий плюс



Оргкомитет выставки ExpoCoating Moscow благодарит участников, посетителей и партнеров выставки!

Ждём новой встречи с Вами в следующем году 25-27 октября 2022 в МВЦ «Крокус Экспо»!

Организатор — компания MVK
Офис в Санкт-Петербурге

Международная Выставочная Компания

E-mail: expocoating@mvk.ru I Тел.: +7 (812) 401 69 55

expocoating-moscow.ru

Календарь выставок, конференций и семинаров 2022 года
Exhibitions, Conferences, Seminars

1. **12-14 апреля 2022 года** - 24-я Международная выставка электронных компонентов, модулей и комплектующих **Expo Electronica**, Москва, Крокус Экспо

2. **19-22 апреля 2022 года** - 20-я Международная выставка лабораторного оборудования и химических реактивов **Аналитика Экспо**, Москва, МВЦ «Крокус Экспо», павильон 3, зал 13

3. **14-16 сентября 2022 года** - 15-я Международная специализированная выставка технологий и оборудования для термообработки **"Термообработка - 2021"**. "Экспоцентр", Москва, Павильон №7, зал 1.

4. **25-27 октября 2022 года** - 20-я Международная выставка материалов и оборудования для обработки поверхности, нанесения покрытий и гальванических производств **Expo Coating 2022**. МВЦ "Крокус Экспо", Павильон №1.

МОСКОВСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Главному инженеру предприятия

Приглашаем Вас принять участие в работе курсов повышения квалификации

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА И ГАЛЬВАНО - ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Курсы проводятся высококвалифицированными специалистами по двум направлениям.

Основное содержание программ:

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

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

Современные технологии и оборудование отечественных и зарубежных производителей.

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

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

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

Мастер-класс: обучение работе с ячейкой 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 2022 ГОДУ

Курсы: «Гальванотехника и гальвано — химическая обработка поверхности металлов»

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 71 (КГ - 71)	07 февраля – 11 февраля	39400 – 00
Группа № 72 (КГ - 72)	28 марта – 01 апреля	39400 – 00
Группа № 73 (КГ - 73)	16 мая – 20 мая	39400 – 00
Группа № 74 (КГ - 74)	17 октября – 26 октября*	47800 – 00
Группа № 75 (КГ - 75)	21 ноября – 25 ноября	39400 – 00

**Посещение 20-й Международной выставки технологий, оборудования и материалов для обработки поверхности и нанесения покрытий «ExpoCoating Moscow 2022»*

Курсы: «Аналитический контроль в гальваническом производстве»

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 29 (АКГ - 29)	18 апреля – 22 апреля**	39100 – 00
Группа № 30 (АКГ - 30)	10 октября – 14 октября	39100 – 00

** Посещение 20-ой международной выставки лабораторного оборудования и химических реактивов «Аналитика Экспо 2022»

Стоимость обучения НДС не облагается. Оплата перечислением.

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

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

Участникам курсов бронируются места:

- в гостинице «Вега» (Измайловский гостиничный комплекс). Проезд: м. «Партизанская». Поселение в гостиницу в комнате 414 корпуса «Вега» (4 этаж). Стоимость одного места проживания составит 4000 руб. в сутки.

Платежные реквизиты МОО МХО им. Д. И. Менделеева:
ИНН 7710056339, р/сч. 40703810300000000060 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: mosmxo@yandex.ru http: www.mmxo.ru

Шаблон для авторов

DOI:
УДК 544.6;546.56;546.742

Заголовок статьи, отражающий ее содержание
(Шриф Times New Roman, 14, п/ж, выравнивание по центру)

(Пустая строка)

© 2020 А. А. Автор[1], Б. Б. Автор[2], В. В. Автор[3], и т.д.

(Пустая строка)

[1] Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9. Тел. +7*******, e-mail: ********

[2] Всероссийский институт научной и технической информации РАН,
125190 Москва, ул. Усиевича, 20 Тел. +7******, e-mail: **********

[3] Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000 Иваново, Шереметевский проспект, 7

(пустая строка)

Аннотация

Текст аннотации, в котором должно содержаться не менее 150-250 слов. В аннотации подчеркивается цель работы и полученные фактические, в том числе количественные, результаты.

(пустая строка)

Ключевые слова: 5-10 слов или словосочетаний (не более 2-х слов в словосочетании)

(пустая строка)

Далее следует текст на английском языке

UDC *544.6;546.56;546.742*

Title of the article

© 2021 A. A. Author[1], B. B. Author[2], V. V. Author[3], …

D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047, Miusskya Sq., 9. Phone: +7(***)*******, e-mail: **********

[2]All-Russian Institute for Scientific and Technical Information of Russian Academy of Sciences, 20, ul. Usievich, Moscow, A-190, Russian Federation

[3] Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 7, Sheremetievskiy ave., Ivanovo, 153000, e-mail: np0920@yandex.ru

(пустая строка)

Abstract

Текст аннотации на английском языке, в котором должно содержаться не менее 150-250 слов. В аннотации подчеркивается цель работы и полученные фактические, в том числе количественные, результаты.

(пустая строка)

Keywords: electroflotation, wastewater treatment, copper, nickel, organic compositions, purifying liquid, penetrant, solvent, varnish

Введение

Данный шаблон содержит правила и примеры оформления рукописи для представления в журнал «Гальванотехника и обработка поверхности».

Весь текст набирается шрифтом Times New Roman, 14 и выравнивается «по ширине». Подписи к рисункам, таблицам делают тем же шрифтом, но с размером 12. Размер всех полей устанавливают 20 мм.

Во ВВЕДЕНИИ отражают актуальность, современное состояние проблемы, описывают кратко достигнутые другими исследователями и авторами настоящей статьи результаты, обозначаются нерешенные проблемы. Введение заканчивают описанием цели и задач исследования. Объем ВВЕДЕНИЯ не должен превышать 2,5 страниц (Шрифт Times New Roman, 14, выравнивание по ширине).

Описывая современное состояние рассматриваемой проблемы необходимо цитировать оригинальные работы, опубликованные в отечественных непереводных [1], переводных [2] и зарубежных [3] журналах, книгах на русском [4] или иностранном языке [5], а также индексируемые в международных базах данных WoS или Scopus материалы конференций [6]. Список литературы и правильность выбора цитируемых источников должны составляться с учетом их доступности для отечественных и зарубежных читателей. Список литературы и его аналог на английском языке (REFERENCES) прилагается в конце статьи. Библиографическое описание указанных типов работ различное для раздела ЛИТЕРАТУРА (ГОСТ Р 7.0.5-2008) и REFERENCES, в которых и отражены примеры для соответствующих типов цитируемых источников. Списки литературы (References), обрабатываются (размечаются) в наукометрических базах данных (РИНЦ, Scopus, WoS) автоматически, поэтому все перечисленные данные необходимо представлять в том порядке и по правилам с сохранением указанной пунктуации и форматирования, которые указаны в примерах, что позволит их корректно обработать.

Как правило, рекомендуемое количество цитируемых работ составляет 25-60, в зависимости от области исследования, в том числе российских авторов (~40-50%). 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 неопубликованные работы (диссертации, авторефераты) или не индексируемые в международных базах данных труды, сборники тезисов докладов конференций или учебные пособия и т.п. не допускаются.

Ссылки на ГОСТ даются в тексте статьи (ГОСТ 6.301-79) и не приводятся в списке литературы.

Цитирование книг, монографий следует ограничить (не более 10% в списке литературы).

В статье должны использоваться физические единицы и обозначения, принятые в Международной системе единиц: СИ (ГОСТ 9867-61). В качестве исключения, допускается использование распространенных внесистемных единиц (электрон-Вольт (эВ) или литр (л) и т.п.), если это способствует ясности изложения материала.

Точка не ставится после: «УДК», заглавия статьи, авторов, адресов, заголовков и подзаголовков, названий таблиц, размерностей (с – секунда, г – грамм, мин – минута, сут – сутки, град – градус, Дж, Кл).

Пробел не ставится перед знаком « % » (40%), при указании валентности (хром(III)) и при указании температуры (15 ℃).

Заряд иона обозначается надстрочными символами, а обозначение химического элемента всегда прямым шрифтом (Cu^{2+}).

Между цифрами и словами ставится знак « – ». Например, *U* изменяется в диапазоне 3–18 (не 3-18).

Формулы следует набирать с помощью редакторов формул, встроенных в текстовую программу. Предпочтительно использование стандартного редактора формул - MS Equation или редактора MathType.

$$E = E^{\circ} + \frac{2{,}3RT}{nF} \lg a_{\mathrm{Cu}^{2+}} \tag{1}$$

Все формулы должны быть пронумерованы цифрами в круглых скобках. Ссылки на формулы указываются цифрами в круглых скобках, например, уравнение (1).

Большинство обозначений физических величин следует набирать курсивным (наклонным) шрифтом, а не прямым (*j* – плотность тока. *U* – напряжение, *E* – электродный потенциал и т.п.). Исключения составляют символы математических функций exp, lg, ln, lim, sin, и т.д., а также греческие символы (λ, τ, γ, Φ, κ, Σ) и индексы, образованные от фамилий: E_F, (от Fermi), θ_D (от Debye) и т.д., или от сокращений слов: $Q_{Дж}$ (от Joule), BT (от «выход по току»), CE (от «current efficiency») и т.д.

Материалы и методы исследования

В этом разделе в первую очередь описываются исходные реактивы, материалы и составы растворов. При описании реактивов, использовавшихся при выполнении экспериментальной работы, необходимо указать квалификацию реактива (ос.ч., х.ч., ч.д.а. ч., техн.). Описать необходимо все реактивы, использованные в работе, в том числе вспомогательные (растворители, газы, кислоты и щелочи и т.д.). Если использованные реагенты очищали в лабораторных условиях перед проведением эксперименты, указывают метод очистки.

Для различных смесей, добавок, материалов и т.п. указывают производителя продукта, ТУ или ГОСТ, которым соответствует данная продукция. Например, «…была проведена дополнительная фильтрация раствора с помощью обеззоленных фильтров «Синяя лента» с диаметром пор 1 мкм (ТУ 2642-001-13927158-2003) или «В качестве блескообразующей добавки использовали ЦКН-01 (ТУ 2499-002-40195348, НПП СЭМ.М)»).

Далее в деталях описываются экспериментальные методы, способы, которые использовались для получения образцов, результатов. Обычно сначала дается общая схема экспериментов/исследования, затем они представляются настолько подробно и с таким количеством деталей, чтобы любой компетентный специалист мог воспроизвести их, пользуясь лишь текстом статьи. В случаях, когда методика проведения эксперимента, синтеза соединения не является оригинальной, а описана ранее, достаточно указать общую схему проведения исследования и дать ссылку в индексируемом журнале на работу, содержащую его описание.

Описание экспериментов приводят подробно, чтобы сделать возможным их воспроизведение.

Затем описываются физико-химические и/или физико-механические и/или аналитические методики, использованные для получения экспериментальных результатов. Необходимо указать, марку, модель задействованного оборудования и условия проведения опытов. При описании приборной базы указывают название модели прибора и производителя.

Статистические процедуры представляются кратко, поскольку в большинстве случаев используются либо хорошо известные способы статистического анализа, либо их модификации.

Если статья посвящена теоретическому исследованию, то название этого раздела заменяется на «ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ» или «МЕТОДЫ РАСЧЕТА».

В теоретической работе в разделе «ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ» или «МЕТОДЫ РАСЧЕТА» приводят математические выкладки с такой степенью подробности, чтобы можно было легко воспроизвести их и проверить правильность полученных результатов. Включите все необходимые данные, формулы, уравнения, назовите, какие преобразования над ними совершались.

Результаты и обсуждение

Раздел «РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ» должен содержать экспериментальные или теоретические данные, полученные в ходе исследования. Результаты даются в виде таблиц, графиков, диаграмм, уравнений, фотографий, рисунков. Все способы представления результатов количественного исследования (текст, таблицы и рисунки) должны дополнять, а не повторять друг друга. В этом разделе приводятся факты и их интерпретация, сопоставление с данными других исследователей (если есть такая возможность), предположения о полученных фактах.

Рисунки. Рисунки должны быть в черно-белом (не сером и не цветном) исполнении, отображать разумное количество информации и не быть перегруженными (рис. 1, 2). На подписях к осям обозначения переменных отделять от единиц измерения запятой (*V*, м/с (m/s)). Подписи к осям обязательно приводятся на русском и английском языках. Метки делений на осях располагают наружу. Все символы и надписи на рисунках должны быть четко видны и выполнены с использованием шрифта Taimes New Roman, размером 12. Все кривые нумеруются и расшифровываются в подрисуночной подписи, которая приводится на русском и английском языках. Разрешение рисунков должно быть не менее 600 точек на дюйм. Все рисунки должны быть пронумерованы и иметь подписи. Допускается использование цветных рисунков. В электронной версии статьи цветные рисунки бесплатны. В печатной версии статьи цветные рисунки по умолчанию печатаются бесплатно в градациях серого цвета или за дополнительную плату издательству в цветном.Ссылки на рисунки в тексте даются как рис.1, рис.2.

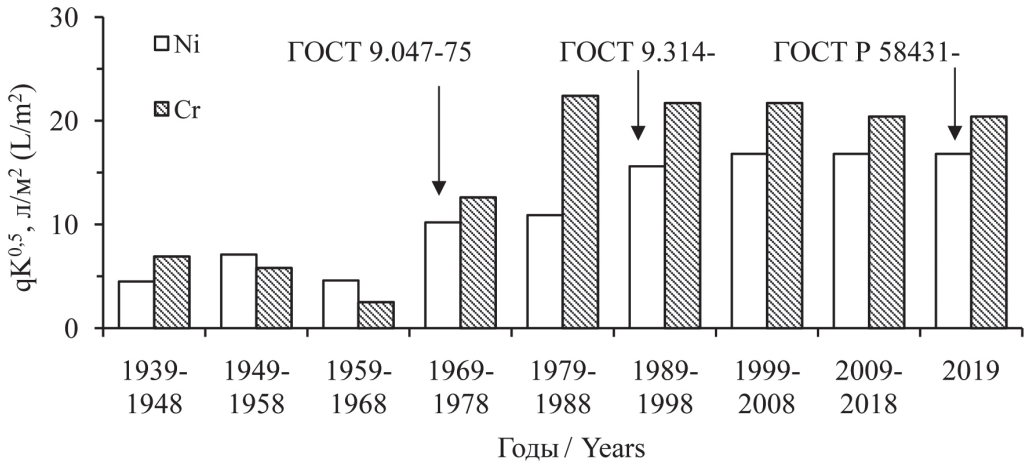


Рис. 1. Динамика удельного потребления воды на промывки ($qK^{0,5}$) после никелирования и хромирования
Fig. 1. Dynamics of specific washing water consumption ($qK^{0,5}$) after Nickel and Chromium plating

(пустая строка)

Каждый график, каждая таблица должны быть представлены и описаны в тексте.

Обычно текстовое описание иллюстрационного материала состоит из трех элементов. Первый указывает, что именно представлено в виде графика (таблицы и т.п.), и где это можно найти в статье. Второй описывает наиболее важные черты этого графика, а третий уже комментирует.

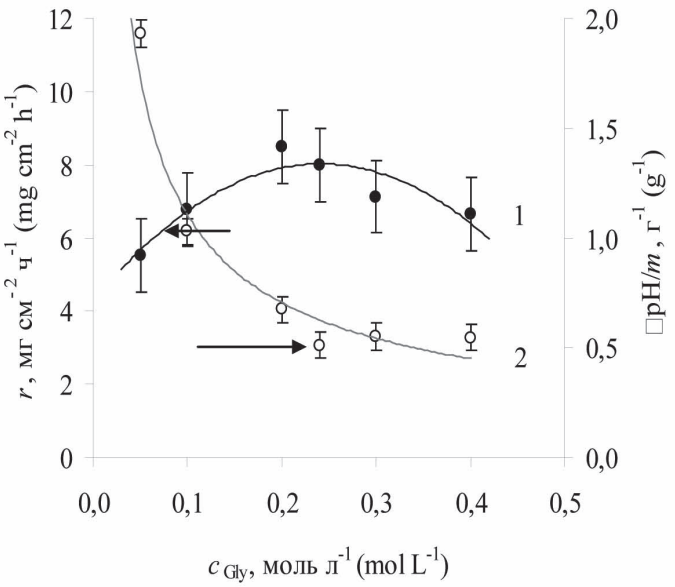
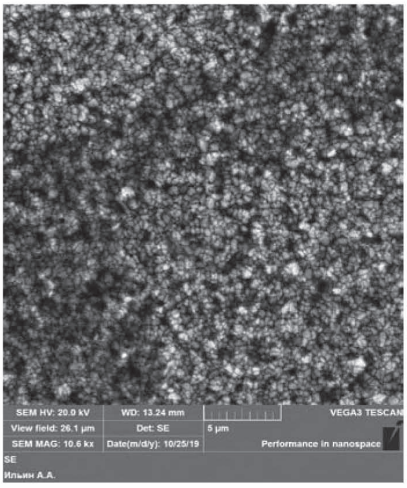


Рис. 2. Влияние концентрации глицина на скорость осаждения (1) и удельное изменение pH раствора после осаждения покрытий (2). Состав (моль/л) раствора: $NiSO_4$ – 0.12, NaH_2PO_2 – 0.36, HGly – 0.05 – 0.40, H_2Succ – 0.2, Pb^{2+} – 10^{-5}; pH – 5.8.

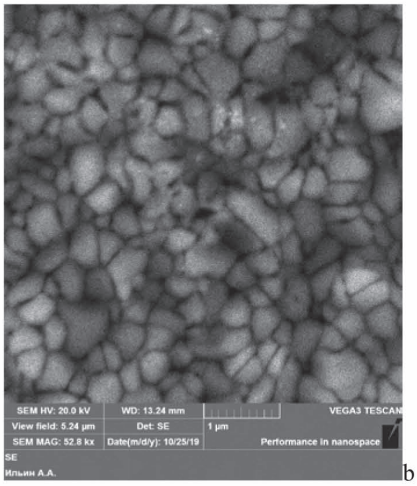
Fig. 2. Effect of the glycine concentration on the deposition rate (1) and the specific change in the pH of the solution after deposition of the coatings (2). Composition (mol/L) of the solution: $NiSO_4$ – 0.12, NaH_2PO_2 – 0.36, HGly – 0.05 – 0.40, H_2Succ – 0.2, Pb^{2+} – 10^{-5}; pH – 5.8.

(пустая строка)

Таблицы должны быть пронумерованы и снабжены подписями на русском и английском языках. Все графы в таблицах должны иметь заголовки на русском и английском языках и быть разделены вертикальными и горизонтальными линиями. Сокращения слов в таблицах не допускаются. Ссылки на таблицы даются следующим образом: табл.1, табл.2 и т.д.



a



b

Рис. 3. СЭМ изображения поверхности серебряного электрода при различных увеличениях/ Масштаб: a – 5 мкм, b – 1 мкм.

Fig. 3. SEM images of the silver electrode surface at different magnifications Scale: a – 5 μm, b – 1 μm.

(пустая строка)

Таблица 5. Затраты электроэнергии на извлечение суммы тяжелых металлов
Table 5. Electricity consumption for the extraction of the amount of heavy metals

Номер пробы Sample number	Время извлечения, ч Retrieval time, h	*j*, А/дм^2 *j*, A/dm^2	Удельные затраты электроэнергии Specific power consumption	
			кВт·ч/м^3 kW·h/m^3	кВт·ч/г kW·h/g
Проба I Sample No. 1	0,5	5 10	2,2 4,3	0,022 0,042
Проба II Sample No. II	1,5	10	9,8	0,010

(пустая строка)

В этом разделе можно:

перечислить основные результаты, независимо от того, поддерживают или опровергают они проверяемую гипотезу, находятся в согласии или в противоречии с данными других исследователей;

- обобщить результаты;
- сравнить результаты с данными других исследователей;
- привести возможные объяснения сходства и противоречий с другими исследованиями;
- напомнить о цели и гипотезе исследования;
- обсудить соответствуют ли полученные результаты гипотезе исследования;
- указать на ограничения исследования и обобщения его результатов;
- предложить практическое применение;
- предложить направление для будущих исследований.

Заключение

Заключение должно содержать главные идеи основного текста статьи. Эту часть раздела надо тщательно отредактировать, чтобы не повторять формулировки, приведенные в предыдущих разделах. Желательно сравнить полученные результаты с теми, которые планировалось получить, а также показать их новизну и практическую значимость, прописать ограничения, с которыми столкнулись в ходе работы. В конце приводятся выводы и рекомендации, определяются основные направления дальнейших исследований в данной области.

Благодарности (если необходимо)

Работа выполнена в рамках РНФ (темы НИР и т.п.) № 0226-2019-0052.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева (проект № 3-2020-004).

Авторы благодарят д.х.н., профессора И. О. Фамилия за проведение консультаций, И О. Фамилия – за предоставление качественных фотографий образцов, выполненных с использованием растрового электронного микроскопа и т.п.

Литература

(Оформление по ГОСТ Р 7.0.5-2008 + doi: если есть)

Статья в отечественном непереводном журнале

1. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В. Электроосаждение цинк-никелевых покрытий из растворов оксалата аммония // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т. 27, № 1. С. 4 – 12. doi: 10.47188/0869-5326_2019_27_1_4

Статья в отечественном переводном журнале (ссылка на русскоязычную версию)

2. Винокуров Е.Г. Вероятностно-термодинамическая модель выбора лигандов при разработке составов растворов для электроосаждения сплавов и мультивалентных металлов // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46, № 5. С. 543–547.

Статья в зарубежном журнале

3. Oliveira A.L.M., Costa J.D., Sousa M.B. de, Alves J.J.N., Campos A.R.N., Santana R.A.C., Prasad S. Studies on electrodeposition and characterization of the NieWeFe alloys coatings. Journal of Alloys and Compounds. 2015. V. 619, № 1. P. 697-703. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.09.087.

или

Oliveira J. A. M., Raulino A. M. D.,. Raulino J. L. C, Campos A. R. N., Prasad S., Santana R. A. C. de. Effect of Current Density and pH in Obtaining the Ni-Fe Alloy by Electrodeposition. Revista Materia. 2017. V. 22, № 1. e11773. doi: 10.1590/S1517-707620170001.0105.

Книга на русском языке

4. Колесников В.А., Меньшутина Н. В., Десятов А. В. Оборудование, технологии и проектирование систем очистки сточных вод. М. : ДеЛи плюс, 2016. 289 с.

Книга на английском (иностранном) языке

5. Gruhn G., Kafarov V.V., Meshalkin V.P., Neumann W. *Zuverlässigkeit von Chemieanlagen*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1979. 257 p.

Glasman-Deal H. *Science Research Writing for Non-Native Speakers of English*. Imperial College London, UK, 2010, 127 p.

Тезисы докладов, статья в материалах индексируемой конференции

6. Kudryavtsev V.N., Vinokurov E.G., Schachameyer S.R., Azarko O.E., Kuznetsov V.V.. [Engineering properties of hard c hromium c oatings e lectrodeposited f rom C r(III) bath]. *Proceedings of the 83rd AESF Annual Technical Conference.* Cleveland, 1996, pp. 433-438.

References

Статья в отечественном непереводном журнале

1. Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V. Elektroosazhdenie tsink-nikelevykh pokrytiy iz rastvorov oksalata ammoniya [Electrodeposition of Zn-Ni Coatings from Ammonium Oxalate Bath]. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*, 2019, vol. 27, no. 1, pp. 4 – 12. doi: 10.47188/0869-5326_2019_27_1_4. (in Russian).

Статья в отечественном переводном журнале (ссылка на англоязычную версию)

2. Vinokurov E.G. Thermodynamic Probability Model of Ligand Selection in Solutions Designed for Electrodeposition of Alloys and Multivalent Metals. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces,* 2010, vol. 46, no. 5, pp. 615-619. doi:10.1134/S2070205110050205.

Статья в зарубежном журнале

3. Oliveira A.L.M., Costa J.D., Sousa M.B. de, Alves J.J.N., Campos A.R.N., Santana R.A.C., Prasad S. Studies on electrodeposition and characterization of the NieWeFe alloys coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 619, no. 1, pp. 697-703. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.09.087.

или

Oliveira J. A. M., Raulino A. M. D.,. Raulino J. L. C, Campos A. R. N., Prasad S., Santana R. A. C. de. Effect of Current Density and pH in Obtaining the Ni-Fe Alloy by Electrodeposition. *Revista Materia*, 2017, vol. 22, no. 1, e11773. doi: 10.1590/S1517-707620170001.0105.

Книга на русском языке

4. Kolesnikov V.A., Menshutina N.V., Desyatov A.V. *Oborudovaniye, tekhnologii i proyektirovaniye sistem ochistki stochnykh vod* [Equipment, processes and design of wastewater treatment systems]. Moscow, DeLi Plus, 2016. 289 p. (in Russian)

Книга на английском (иностранном) языке

5. Gruhn G., Kafarov V.V., Meshalkin V.P., Neumann W. *Zuverlässigkeit von Chemieanlagen*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1979. 257 p.

Glasman-Deal H. *Science Research Writing for Non-Native Speakers of English*. Imperial College London, UK, 2010, 127 p.

Тезисы докладов, статья в материалах индексируемой конференции

6. Kudryavtsev V.N., Vinokurov E.G., Schachameyer S.R., Azarko O.E., Kuznetsov V.V.. [Engineering properties of hard c hromium c oatings e lectrodeposited f rom C r(III) bath]. *Proceedings of the 83rd AESF Annual Technical Conference.* Cleveland, 1996, pp. 433-438.

Сведения об авторах
Аунг Пьяе – аспирант, e-mail: aungpyae05@gmail.com (автор, ответственный за переписку)
Хейн Тху Аунг – к.т.н., e-mail: spiritlay@yandex.ru
Колесников Артём Владимирович – к.т.н., доцент e-mail: artkoles@list.ru
Винокуров Евгений Геннадьевич – профессор, д.х.н., e-mail: vin-62@mail.ru

Information about authors
Aung Pyae – Postgraduate student, e-mail: aungpyae05@gmail.com
Hein Thu Aung – Ph.D., e-mail: spiritlay@yandex.ru
Kolesnikov A. V. – Cand. Sci. (Eng.), Senior researcher, e-mail: artkoles@list.ru
Vinokurov Evgeny G. – Professor, Dr.Sci (Chem.), e-mail: artkoles@list.ru

Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности»
К сведению подписчиков!

Подписка на журнал производится через местные почтовые отделения.

Журнал включен в Объединенный каталог «Пресса России» 2022/1; каталог стран СНГ 2022/1; Каталог Украины 2022/1; адресный каталог «Библиотечный каталог» 2022/1.
Агентство АРЗИ. **Индекс 87867.**
В редакции также можно приобрести:

Журнал "Гальванотехника и обработка поверхности" и книги	Цена, руб
2020 год (4 номера)	1000
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; **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 30101810400000000225
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. 42)
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. 55)
600033 г. Владимир, ул. Элеваторная 6; E-mail: vladimir@vladbmt.ru, www.vladbmt.ru; (4922) 522343, 522348, факс (4922)522314

Гальванические технологии (стр. 53)
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. 49)
393462 г.Уварово, Тамбовской обл., ул.Б.Садовая, 29, тел/факс (47558) 467-17; 468-98; г.Тамбов тел/факс (4752) 72-97-52

НАВИКОМ (стр. 51)
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. с2)
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

ООО "СОНИС" (стр. 54)
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. 60)
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

ООО "ХИМСИНТЕЗ" (стр. 50)
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. с3)
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

ЗАО "ХИМСНАБ" (стр. 56)
420030, г. Казань, ул. Набережная, 4. тел: (843)214-52-25; E-mail: info@chemp.ru, www.chemp.ru

ТД "Элма" (стр. 53)
Тел.: +7(812)490-75-03, +7(812)921-48-02; e-mail: info@td-elma.ru; www. info@td-elma.ru

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

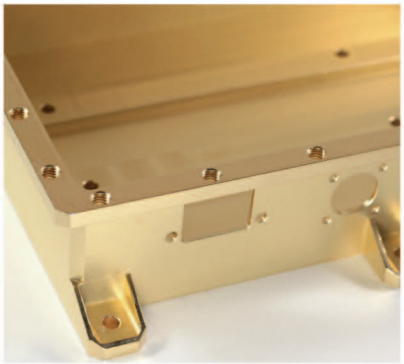
Заказ № 2060. Тираж 500 экз.	Отпечатано в типографии ООО «АльфаСтайлС» 107023, г. Москва, ул. Электрозаводская, дом 21, этаж 3, помещение CXIX, комната 157,160

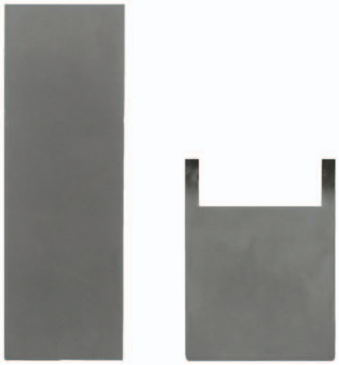
Научно-производственное предприятие «ЭКОМЕТ»

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 экомет.рф

Expo Coating MOSCOW

Организатор — компания MVK
Офис в Санкт-Петербурге

Международная Выставочная Компания

+7 (812) 401 69 55
expocoating@mvk.ru

Подробнее о выставке:
expocoating-moscow.ru

12+