



2. Kinetics of ethanol electrooxidation at RuNi catalysts/ M.R. Tarasevich, Z.R. Karichev, V.A. Bogdanovskaya [etc]; // Electrochemistry Communications, 2005. V.7. PP. 141-146.

3. Окисление метанола и других низкомолекулярных спиртов в щелочной среде на RuNi-катализаторах /М.Р.Тарасевич, З.Р.Каричев, В.А.Богдановская [и др.];//Электрохимия, 2005. Т. 41. №7. С. 829-839.

4. Новые неплатиновые электрокатализаторы на основе Ru для прямого окисления этанола в щелочном топливном элементе /Тарасевич М.Р., Титова В.Н., Явич А.А., [и др.]; // Журнал физической химии, 2009. Т. 83. №11. С. 2039-2044.

*Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы по Государственному контракту № 02.740.11.0264 от 29.06.2009 г. (шифр проекта 2009-1.1-133-059-022).*

УДК 621.357.76

В.М. Малькова, П.А. Татарников, В.И. Харламов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

## **ПРОЦЕССЫ ИММЕРСИОННОГО ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ МЕДЬ-ОЛОВО НА СТАЛЬНЫЕ ДЕТАЛИ**

Importance for industrial application of immersion plating processes has been formulated. Copper-tin immersion coating on steel is deposited as intermetallic compounds. Bath compositions and plating conditions have been established for plating on steel wire cord as well as for decorative application with tin content 16 to 18 %.

Сформулирована актуальность разработки процессов иммерсионного осаждения металлов для их промышленного внедрения. Показано, что сплав медь-олово на поверхности стали контактно осаждается с образованием интерметаллических соединений. Разработаны составы растворов, и условия осаждения иммерсионных покрытий сплавом медь-олово на бортовую шинную проволоку, а также декоративных бронзовых покрытий с содержанием олова 16-18%

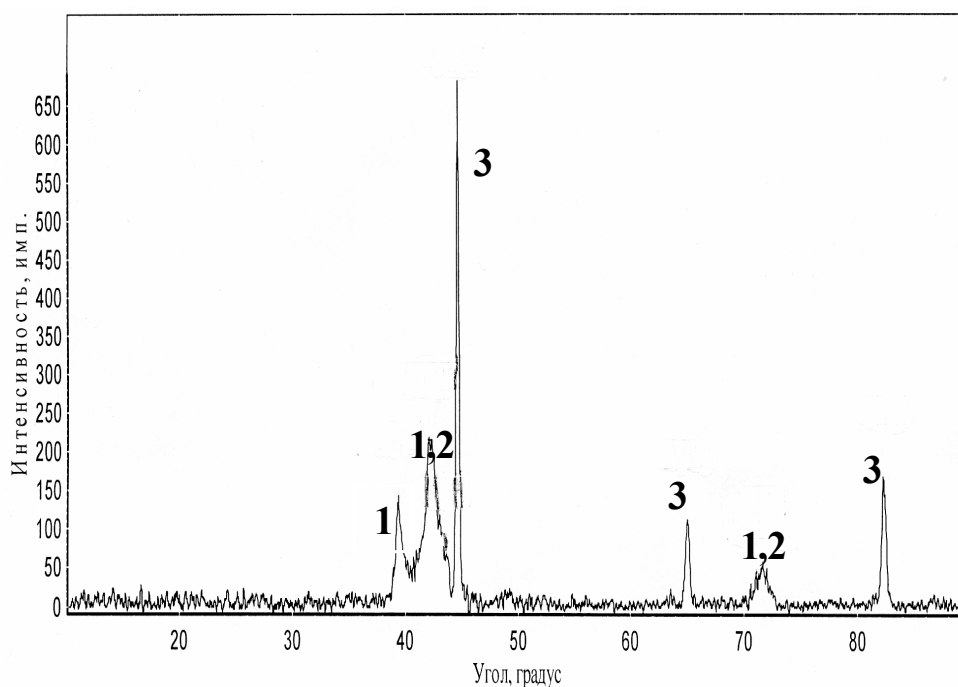
Электрохимические процессы нанесения тонких покрытий сплавом Cu-Sn на стальные детали широко распространены в современной промышленности. Такие покрытия выполняют декоративные, адгезионные и антифрикционные функции. Для обеспечения необходимой прочности сцепления с более электроотрицательной основой покрытия сплавами меди осаждают из комплексных, как правило, цианидных электролитов.

Сплавы Cu-Sn возможно также осаждают иммерсионным (бестоковым, контактным) способом. Одним из достоинств этого способа является то, что осаждение покрытия, осуществляется из раствора без использования источников тока. Это позволяет, значительно снизить расходы, на эксплуатацию электрооборудования (источников тока,



токоподводов и пр.). В ряде случаев иммерсионный способ может заменить традиционно используемые трудоемкие и энергозатратные гальванические технологии.

Для производства стальной бортовой шинной проволоки в России и за рубежом чаще всего используют гальванотермический метод, включающий последовательное электрохимическое осаждение слоев меди и цинка с их последующей высокотемпературной обработкой, в результате которой на поверхности образуется сплав Cu-Zn, обеспечивающий требуемую прочность сцепления между проволокой и шинной резиной. Помимо вышеуказанных недостатков такого электрохимического способа получения адгезионного покрытия существует еще один – в процессе термодиффузионной обработки медно-цинкового покрытия происходит ощутимое ухудшение прочностных характеристик стальной бортовой проволоки.



**Рис.1. Рентгенограмма стального образца (0,8кп) с нанесенным иммерсионным покрытием сплавом Cu-Sn(16-18%) из раствора (г/л):  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 25$ ,  $\text{SnSO}_4 - 5$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 100$ ; ИПАВ – 5;  $\delta = 0,5$  мкм,  $t = 23 \pm 1$  °C**  
1 – CuSn  
2 –  $\text{Cu}_3\text{Sn}$   
3 – Стальной образец

В последнее время для производства бортовой шинной проволоки в промышленности некоторые предприятия начали использовать иммерсионный способ, позволяющий осаждать покрытия сплавом Cu-Sn на сталь из простых сернокислых растворов, не содержащих высокотоксичных, и ядовитых веществ, что в свою очередь позволило снизить стоимость оборудования, требующегося для очистки сточных вод.



Кроме того, такой способ осаждения позволил исключить из технологической цепочки сразу ряд трудоемких и энергозатратных процессов, в том числе термодиффузионную обработку.

Тонкие иммерсионные покрытия сплавом Cu-Sn могут быть также использованы в качестве самостоятельных декоративных покрытий на некоторых стальных деталях (винты, гвозди, шурупы и пр.).

Одним из основных недостатков, характерных для многих известных процессов иммерсионного осаждения является сравнительно низкое качество получаемых покрытий, прежде всего их прочность сцепления со стальной основой, а также сильная зависимость химического состава сплава от условий осаждения и соотношения концентраций компонентов раствора.

Для разработки процесса иммерсионного осаждения сплава Cu-Sn на сталь исследовали сернокислые растворы, содержащие ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{2+}$ . Установлено, что величина потенциала, которая реализуется на стальном электроде при иммерсионном осаждении сплава Cu-Sn в этих растворах, составляет  $-0,12 \div -0,1\text{В}$ . Стационарный потенциал оловянного электрода в исследуемых растворах, не содержащих ионов меди, имеет более отрицательное значение  $-0,17 \div -0,20\text{В}$ .

Тем не менее, в процессе контактного обмена на поверхности стального электрода происходит восстановление олова в сплав с медью. Возможность восстановления олова в этом случае, по мнению большинства исследователей, обусловлена деполяризующим эффектом при сплавообразовании [1,2].

С помощью рентгенофазового анализа иммерсионных покрытий сплавом Cu-Sn различной толщины было установлено, что на поверхности стали образуется как минимум два типа интерметаллических соединений, а именно  $\text{CuSn}$  и  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . (рис.1). Известно, что деполяризующий эффект при соосаждении металлов проявляется в наибольшей степени при образовании сплавов такого типа. Таким образом, наличие интерметаллических соединений в исследуемом иммерсионном покрытии подтверждает термодинамическую возможность осаждения олова в сплав с медью в процессе контактного обмена на поверхности стального электрода при потенциалах более отрицательных, чем стационарный потенциал олова.

Поляризационными исследованиями установлено, что в сернокислых растворах контактное восстановление меди протекает на предельном диффузионном токе (рис.2, кр.1-4). Скорость процесса ионизации железа в области активного растворения заметно снижается при введении в фоновые растворы, сравнительно небольших количеств  $\text{SnSO}_4$  (рис.2).

Такое ингибирующее действие ионов  $\text{Sn}^{2+}$  может быть связано с их склонностью адсорбироваться на поверхности различных металлов [3-5] в том числе и на стали в растворах серной кислоты [6].

Для улучшения компактности иммерсионных бронзовых покрытий и увеличения прочности их сцепления со сталью рекомендовано введение в раствор поверхностно-активного вещества неионогенного типа (НПАВ).

С целью повышения срока службы разрабатываемого раствора, содержащего ионы  $\text{Sn}^{2+}$ , подверженные окислению растворенным в электро-



лите кислородом воздуха, предложено соединение из класса аминов (А1), препятствующее протеканию этой нежелательной реакции.

Гравиметрическими исследованиями иммерсионных покрытий установлено, что перемешивание раствора приводит к увеличению скорости осаждения сплава. При этом содержание олова в сплаве уменьшается.

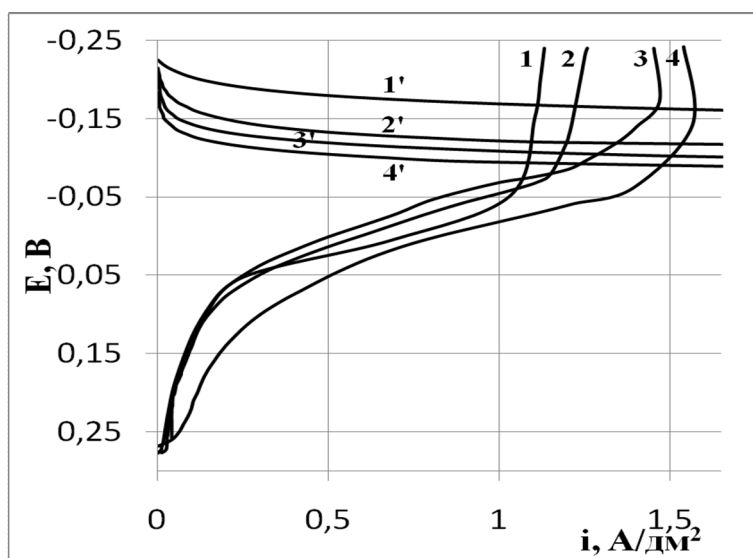


Рис.2. Поляризационные кривые восстановления сплава Cu-Sn (1,2,3,4) в растворах, (г/л): 1 –  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 25$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 100$ , НПAB – 5; 2 – 1+ $\text{SnSO}_4 - 0,5$ ; 3 – 1+  $\text{SnSO}_4 - 5$ ; 4 – 1+  $\text{SnSO}_4 - 10$  и растворения стали (1',2',3',4') в растворах, (г/л): 1' -  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 25$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 100$ ; НПAB – 5; 2' – 1+ $\text{SnSO}_4 - 0,5$ ; 3' – 1+  $\text{SnSO}_4 - 5$ ; 4' – 1+  $\text{SnSO}_4 - 10$   
 $t = 23 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $v - 1\text{мВ/с}$

В результате проведенных исследований предложен состав раствора и условия осаждения иммерсионного покрытия сплавом Cu-Sn (1-5%), обеспечивающего необходимую адгезионную прочность между стальной бортовой шинной проволокой и резиной, (г/л):  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 20 \div 30$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 80 \div 120$ ;  $\text{SnSO}_4 - 0,2 \div 0,5$ ; НПAB-1,5÷2,5; А1-0÷4.  $t - 18 \div 30^\circ\text{C}$ .

Предложен состав раствора и условия нанесения декоративных иммерсионных покрытий сплавом Cu-Sn (16-18%) на стальные изделия (гвозди, винты, шурупы и пр.), (г/л):  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 20 \div 30$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 80 \div 120$ ;  $\text{SnSO}_4 - 2 \div 5$ ; НПAB-1,5÷2,5; А1-0÷4.  $t - 18 \div 30^\circ\text{C}$ .

#### Библиографические ссылки

1. /Я.В. Ившин, Р.А.Кайдриков, А.И. Зильберг //Сборник научных статей и сообщений/ Казан. гос. технол. ун-т. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2004. С. 217-222
2. Процесс бронзирования из сульфатного электролита / Г.А. Ноянова, Л.В. Космодамианская, К.М. Тютин // Гальванотехника и обработка по-



верхности: Тез. докл. Всесоюзная научно – практ. конф./РХТУ; М.: Изд. Центр РХТУ, 1999. С.154.

3. Влияние ад-атомов олова на электрокаталитические свойства электролитических осадков металлов группы платины в реакции окисления этиленгликоля. I. Родированный электрод /Н.В. Смирнова Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. н. Спец. вып., 2008. С. 31-35, 134.

4. Structure sensitivity of irreversibly adsorbed tin on gold single-crystal electrodes in acid media/ Rodes A., Herrero E., Feliu J. M., Aldaz A. //J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1996. 92. N 20. PP. 3769-3776. [Англ.].

5. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: Electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies /Vigier F., Coutanceau C., Hahn F., Belgsir E. M., Lamy C. //J. Electroanal. Chem.. 2004. 563. N 1. PP. 81-89. [Англ.].

6. Some environmentally friendly formulations as inhibitors for mild steel corrosion in sulfuric acid solution/M.S. Morad//J Appl Electrochem (2007) 37. Springer Science+Business Media B.V., 2007. PP. 661-668. [Англ.].

УДК 541.135

В.В.Коротков, В.Н.Кудрявцев, Д.Л. Загорский<sup>1</sup>, С.А.Бедин<sup>1,2</sup>

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>1</sup>Институт кристаллографии РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия

## ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ЗАПОЛНЕНИЯ (РЕПЛИКАЦИИ) КОБАЛЬТОМ МИКРО- И НАНОРАЗМЕРНЫХ КАНАЛОВ В ТРЕКОВЫХ МЕМБРАНАХ

The process to obtain micro-and nanostructured cobalt by electrochemical-sky filled pore channels of track membranes. The dependences of the progress of the process of the geometric (pore diameter) and electrochemical (potential, current density) parameters.

Исследован процесс получения микро- и наноструктурного кобальта путём электрохимического заполнения поровых каналов трековых мембран. Приведены зависимости хода процесса от геометрических (диаметр пор) и электрохимических (потенциал, плотность тока) параметров.

Одним из способов получения микро- и наноструктурированных металлов является метод матричного синтеза, состоящий в заполнении пор какой-либо матрицы требуемым материалом. Параметры пор в «материнской» матрице обычно можно регулировать: задавать их ориентацию в пространстве, форму, размер и плотность расположения. Чаще всего в качестве пористого материала используют полимерные трековые мембраны (ядерные фильтры), характеристики пор в которых задаются как при ионном облучении исходной полимерной пленки, так и в процессе ее последующего травления. Полученные поры заполняют различными металлами методом элек-