

На правах рукописи

Скопинцев Владимир Дмитриевич

**РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ
АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ
НА ОСНОВЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ-ФОСФОР**

05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора технических наук

Москва 2017

Работа выполнена в Научно-образовательном центре перспективных материалов и технологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор **Винокуров Евгений Геннадьевич**,
руководитель Научно-образовательного центра перспективных материалов и технологий Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор **Балмасов Анатолий Викторович**,
профессор кафедры технологии электрохимических производств Ивановского государственного химико-технологического университета

доктор химических наук, профессор **Гамбург Юлий Давидович**, ведущий научный сотрудник лаборатории строения поверхностных слоёв Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук

доктор технических наук, профессор **Перелыгин Юрий Петрович**, заведующий кафедрой химии Пензенского государственного университета

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Защита состоится 25 мая 2017 года в 10⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д212.204.06 в РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте diss.muotr.ru.

Автореферат диссертации разослан _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного

совета



В.Т. Новиков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Технология автокаталитического восстановления никеля гипофосфитом (химическое никелирование) находит широкое применение в промышленности, особенно в машино- и приборостроении, для защиты изделий от коррозии и износа. Получаемые этим методом покрытия обладают рядом достоинств, благодаря которым они постепенно вытесняют традиционные гальванические процессы: уникальной равномерностью покрытий на сложнопрофилированных изделиях, недостижимой другими методами; улучшенными по сравнению с гальваническим никелированием функциональными характеристиками; возможностью металлизации сложных неметаллических поверхностей.

Распространение автокаталитического осаждения Ni-P покрытий сдерживается рядом нерешенных технологических проблем: сравнительно низкой скоростью осаждения покрытий; недостаточной стабильностью используемых растворов, что требует их периодической замены и приводит к повышенному расходу химикатов; необходимостью нагрева раствора до температур, близких к 100 °С, связанной с повышенным расходом энергии; более резким изменением концентраций компонентов в процессе осаждения по сравнению с гальваническими процессами, которое требует частого анализа и корректирования состава раствора. Растворы для химического никелирования имеют ограниченный срок службы, что увеличивает расход химикатов и создает дополнительную нагрузку на очистные системы.

В связи с этим представляется актуальной задача разработки технологий химического никелирования, обеспечивающих энерго- и ресурсосбережение, а также высокую производительность процесса нанесения покрытий для снижения удельных затрат материалов и энергии на единицу получаемой продукции.

Ресурсосберегающая технология предполагает использование раствора, работоспособного в течение длительного времени без потери стабильности, и методов сохранения его оптимального первоначального состава. Решение этой задачи требует физико-химического обоснования выбора оптимального компонентного состава раствора, включая его лигандный состав и специальные стабилизирующие добавки, и условий осаждения покрытий, которые позволят в наибольшей степени реализовать преимущества автокаталитического осаждения перед другими видами металлизации.

Энергосбережения при химическом никелировании можно достичь рациональным выбором температурного режима осаждения покрытий, использованием растворов и условий осаждения, эффективных при пониженных температурах.

Ресурсо- и энергосбережения можно добиться также при эксплуатации изделий с автокаталитически осажденными покрытиями за счёт увеличения их срока службы и снижения затрат на ремонт и восстановление. Продление срока службы покрытий требует улучшения их эксплуатационных характеристик, что может быть достигнуто введением в состав Ni-P покрытий третьего компонента – металлического (тройные

сплавы) или неметаллического (композиционные покрытия).

Несмотря на значительное количество исследований, посвященных химическому никелированию, в настоящее время выбор оптимального состава раствора и условий осаждения происходит в значительной степени эмпирически, отсутствуют сравнительные исследования различных известных вариантов технологии, позволяющие выбрать наиболее перспективные из них, скудна информация о влиянии условий получения покрытий на функциональные характеристики. Разработка высокопроизводительных, ресурсо- и энергосберегающих технологий автокаталитического формирования покрытий на основе сплава Ni-P позволит сделать более эффективным их промышленное применение и наметить новые области использования покрытий для решения актуальных задач, которые ставит развитие техники.

Работа выполнена в соответствии с проектной частью Государственного задания №10.1148.2014/ГК и гранта РФФИ 15-13-00126.

Цель работы – сформулировать физико-химическое обоснование состава раствора и условий осаждения, обеспечивающих длительное высокопроизводительное автокаталитическое осаждение покрытий на основе сплава Ni-P и разработать энерго- и ресурсосберегающие технологии нанесения покрытий.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- сформулировать физико-химическое обоснование компонентного состава раствора для автокаталитического осаждения покрытий на основе сплава Ni-P, обеспечивающего долговременную устойчивую и высокопроизводительную эксплуатацию процесса в промышленных условиях,

- определить лигандный состав, стабилизаторы раствора и активаторы процесса, обуславливающие сочетание стабильности раствора при длительном использовании и высокую скорость автокаталитического осаждения покрытий,

- установить оптимальные условия осаждения, обеспечивающие повышенную производительность процесса и сокращение удельных затрат химикатов и энергии,

- разработать эффективные методики стабилизации оптимального состава раствора для автокаталитического осаждения покрытий при длительном использовании,

- определить составы растворов и условия осаждения, обеспечивающие высокопроизводительное автокаталитическое осаждение покрытий при пониженных температурах,

- исследовать возможности улучшения функциональных свойств покрытий сплавом Ni-P (защитную способность и износостойкость) введением третьего компонента с целью продления срока службы изделий.

Научная новизна.

1. Сформулирована концепция билигандного состава устойчивого раствора для высокопроизводительного автокаталитического процесса осаждения покрытий на основе сплава Ni-P за счёт образования в билигандной системе прочных комплексных

соединений, обеспечивающих стабильность раствора, и отвечающих за повышение скорости осаждения менее прочных комплексных соединений, образующихся при подкислении раствора вблизи обрабатываемой поверхности, которое вызвано реакцией окисления гипофосфита.

2. Для автокаталитического осаждения покрытий предложено вводить в состав раствора бифункциональную композицию ионов Pb^{2+} и Cu^{2+} , которая затрудняет протекание побочной реакции восстановления никеля в объеме раствора и обеспечивает ускоряющее действие на осаждение покрытий, что также способствует ресурсо- и энергосбережению в процессе формирования покрытий.

3. На основе концепции билигандного раствора и бифункциональной композиции разработан глицинатно-малонатный раствор для автокаталитического формирования покрытий сплавом Ni-P, легированным медью, пригодный для длительного использования в широком интервале температур (50–95 °C), что обеспечивает снижение расхода химикатов и энергии на процесс осаждения покрытий и обезвреживание сточных вод.

4. Концепция билигандного раствора применена для разработки раствора, работоспособного при комнатной температуре, для металлизации высокоразвитых неметаллических поверхностей с целью придания им электропроводности и высокой эффективности экранирования электромагнитных излучений.

5. Показано существенное влияние увеличения плотности загрузки раствора с 1–2 $дм^2/л$ до 5–9 $дм^2/л$ на повышение производительности процесса и снижение удельных затрат химикатов и энергии, благодаря чему достигнута повышенная эффективность процесса автокаталитического осаждения по сравнению с гальваническим никелированием и известными технологиями нанесения покрытий сплавом Ni-P.

6. Предложена ускоренная методика сохранения оптимального состава раствора при его длительном использовании на основании одного контролируемого параметра (массы покрытия или концентрации ионов никеля в растворе) и схема непрерывной корректировки и регенерации раствора для увеличения его жизненного цикла и снижения расхода химикатов на процесс автокаталитического осаждения покрытий на основе сплава Ni-P и обезвреживание сточных вод.

7. Установлено влияние природы, размера и концентрации дисперсных твердых частиц, вводимых в раствор для автокаталитического осаждения покрытий сплавом Ni-P, на функциональные характеристики покрытий и определены условия формирования композиционных покрытий с повышенной защитной способностью, микротвёрдостью и износостойкостью; впервые получены комбинированные покрытия послойным осаждением химического композиционного покрытия и легированного медью Ni-P покрытия, с улучшенными функциональными свойствами, что обеспечивает продление срока службы изделий.

Практическая значимость и реализация результатов работы. С использованием полученных экспериментальных результатов разработаны высокоэффективные ресурсо- и энергосберегающие технологии автокаталитического осаждения покрытий на основе сплава Ni-P:

- высокопроизводительный процесс получения защитно-декоративных и износостойких покрытий сплавом Ni-P-Cu (до 2 мас.%) с использованием стабильного раствора длительного действия;

- энергосберегающий процесс автокаталитического осаждения покрытия на основе сплава Ni-P из растворов, работающих при температуре 50–70 °С;

- энергосберегающий процесс металлизации неэлектропроводных материалов с развитой поверхностью с использованием растворов, работающих при комнатной температуре;

- процесс получения композиционных покрытий Ni-P-Cr₂O₃ с повышенной защитной способностью и износостойкостью;

- процесс нанесения комбинированного покрытия послойным осаждением композиционного покрытия и покрытия Ni-P, легированного медью, с повышенной защитной способностью, твёрдостью и износостойкостью.

Кроме того, предложена ресурсосберегающая схема непрерывного корректирования и регенерации раствора автокаталитического осаждения покрытий на основе сплава Ni-P, опробованная на лабораторной установке и обеспечивающая существенное продление срока его использования и уменьшение объемов утилизируемых отработанных растворов.

Новизна, практическая значимость и реализация результатов работы подтверждаются актами опытно-промышленных испытаний разработанных технологий на ОАО «РЭП Жаворонки» и ООО «Прима-Инженеринг», актами передачи технологической документации ООО ПК «НПП СЭМ.М» и ФГУП ЭМЗ «Авангард», актом внедрения технологии в гальваническом цехе в/ч 71330-Я и 3 патентами Российской Федерации.

Личный вклад автора. Представленная работа выполнена автором лично. Вклад автора в работы, выполненные в соавторстве и включённые в диссертацию, состоял в формировании направления, активном участии во всех этапах исследования, постановке конкретных задач и их практическом решении, интерпретации и обсуждении полученных данных.

Достоверность и обоснованность основных положений, выводов и результатов диссертации обусловлена корректным использованием современных средств и методик проведения исследований, статистической обработки результатов, методов математического планирования эксперимента и подтверждается сходимостью результатов моделирования с собственными и опубликованными в литературе данными.

Апробация. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на конференциях, семинарах, совещаниях, в том числе: Всероссийской конференции «Химия твердого тела и новые материалы» (Екатеринбург, 1996); 1-ой Российской конференции с международным участием «Проблемы электромагнитной безопасности человека» (Москва, 1996); международной конференции «Новейшие процессы и материалы в порошковой металлургии» (Киев, 1997); V Всероссийском научно-техническом семинаре «Пути и средства повышения экологической безопасности гальванических производств» (Москва, 1998); III международном конгрессе «Защита-98» (Москва, 1998); научно-технических конференциях «Прогрессивная технология и вопросы экологии в гальванотехнике и в производстве печатных плат» (Пенза, 1998, 1999, 2000); международной конференции «Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности», (Москва, 2001); конференции «Гальванотехника, обработка поверхности и экология-2002» (Москва, 2002); всероссийском научно-практическом семинаре и выставке «Современные решения экологических проблем гальванического производства» (Москва, 2002); научно-технической конференции, посвященной 75-летию кафедры физической и коллоидной химии РГАУ-МСХА (Москва, 2008); 11-й и 12-й международных выставках и конференциях «Покрyтия и обработка поверхности» (Москва, 2014, 2015); VII международной конференции Российского химического общества имени Д.И. Менделеева «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности» (Москва, 2015); VII международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (Плес, Ивановская обл., 2015).

Публикации. Основные материалы диссертации отражены в 40 печатных работах, в том числе в 16 статьях, из которых 12 опубликованы в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки для опубликования результатов диссертационных работ, 21 тезисах докладов Всероссийских и Международных конференций, совещаний, семинаров и 3 патентах Российской Федерации.

Объём и структура работы. Диссертационная работа изложена на 477 страницах и состоит из введения (6 с.), обзора литературы (107 с.), описания использованных методик исследования (15 с.), 4 экспериментальных глав (193 с.), выводов (5 с.) и списка литературы из 482 наименований (48 с.), а также содержит 119 рисунков, 67 таблиц и 11 приложений (99 с.)

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, поставлена цель исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость результатов.

Глава 1 посвящена обзору литературы и содержит анализ современных данных о механизме процесса химического никелирования, условиях получения химических

Ni-P покрытий, сплавов и композиционных материалов на их основе, физических, механических и химических свойствах получаемых покрытий и областях их использования. На основе обзора сформулированы цель, направления и методы исследования.

Глава 2 описывает использованные методики исследований процессов осаждения покрытий (поляризационные измерения, гравиметрический метод определения скорости осаждения), аналитические методы определения состава покрытий и растворов (методы титриметрии, атомно-адсорбционной спектроскопии, спектроскопии в видимой части спектра, капиллярный электрофорез), методы определения функциональных свойств покрытий (пористости, микротвердости, коррозионной стойкости, износостойкости), а также математические методы планирования экспериментов и обработки результатов.

Глава 3 посвящена исследованию условий формирования химических Ni-P покрытий и их оптимизации с целью получения повышенной скорости осаждения и производительности процесса.

Длительное эффективное использование процесса автокаталитического осаждения покрытий на основе сплава Ni-P невозможно без обеспечения стабильности раствора и предотвращения объёмной реакции. Предполагается, что основную угрозу стабильности представляют коллоидные образования на основе гидроксокомплексов и фосфита никеля, содержащие близко расположенные катионы Ni^{2+} и анионы H_2PO_2^- . В таких структурах возможен непосредственный переход электронов от H_2PO_2^- к ионам Ni^{2+} , приводящий к образованию в объёме раствора микрочастиц металла; их последующий рост вызывает объёмную реакцию разложения раствора с потерей его работоспособности. Предотвратить объёмную реакцию можно снижением концентрации Ni^{2+} , NiOH^+ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$, способных к образованию коллоидов, и подавлением роста микрочастиц металла.

Первую задачу можно решить введением в состав раствора лигандов, связывающих ионы никеля в прочный комплекс. Сравнительные испытания растворов химического никелирования, включённых в ГОСТ 9.305-84, показали, что ацетатные, лактатные, аммиакатные, а также тартратные комплексы не обеспечивают длительного сохранения стабильного состояния раствора; в них через 3–13 часов осаждения происходит образование частиц твёрдой фазы с последующей объёмной реакцией (табл. 1).

Наилучшие результаты получены с глицинатным и цитратным растворами химического никелирования, в которых выпадение осадков начинается после 28–32 часов осаждения; за это время удается осадить из 1 л раствора около $5,5 \text{ мкм} \cdot \text{м}^2$ покрытий. При этом способность противостоять объёмной реакции коррелирует с прочностью образующихся комплексов никеля. Вместе с тем установлено, что скорость осаждения из глицинатного раствора существенно выше, чем из цитратного раствора, поэтому для достижения высокой производительности процесса предпочтительно ис-

Таблица 1. Результаты сравнительных испытаний стабильности различных растворов химического никелирования.

№	Тип раствора	Жизненный цикл, час	Средняя скорость осаднения, мкм/ч	Производительность, мкм·м ² /ч·л	Суммарное извлечение покрытий, мкм·м ² /л
1	Ацетатный	3	15	0,3	0,45
2	Лактатный	6	18,4	0,368	1,1
3	Тартратный	13	17,3	0,346	2,25
4	Аммиакатный	10	21,3	0,426	2,31
5	Цитратный	34	15,4	0,308	5,24
6	Глицинатный	28	19,4	0,382	5,42

пользование глицинатного раствора. Расчёты показывают, что при $\text{pH} > 6$ никель практически полностью связан в различные глицинатные комплексы (рис. 1), а концентрация гидролизованной форма никеля мала (10^{-5} – 10^{-9} моль/л).

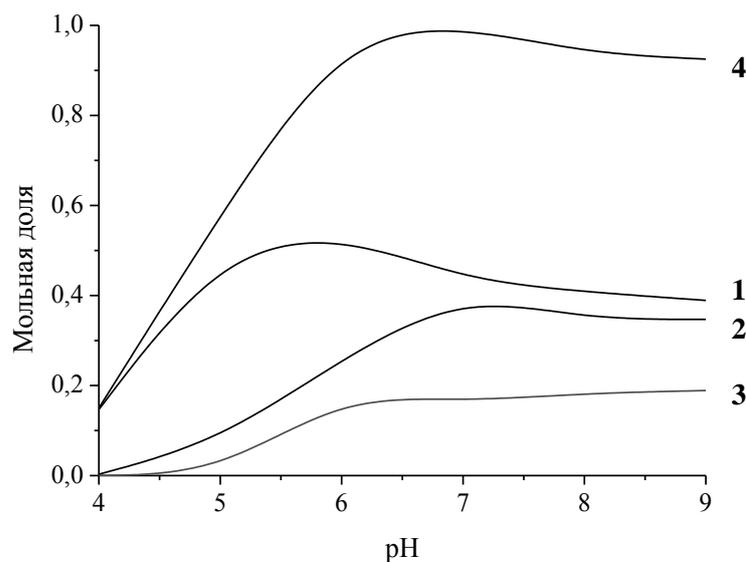


Рис. 1.
Расчётные мольные доли глицинатных комплексов никеля:
1 – [NiGl⁺],
2 – [NiGl₂],
3 – [NiGl₃⁻],
4 – сумма комплексов.

Однако прочность глицинатного комплекса никеля оказывает негативное влияние на скорость осаднения покрытий. В связи с этим была выдвинута концепция билигандного раствора для автокаталитического осаднения Ni-P сплава, предполагающая распределение никеля между двумя комплексными соединениями, более прочное из которых, формирующееся в объёме раствора, обеспечивает его стабильность, а менее прочное, образующееся вблизи обрабатываемой поверхности в условиях подкисления раствора вследствие реакции окисления гипофосфита, способствует повышению скорости осаднения покрытий. Действительно, введение второго лиганда, как показывают экспериментальные данные, позволяет увеличить скорость осаднения покрытия по сравнению с чисто глицинатным раствором. Наибольшие скорости осаднения получены из раствора, содержащего наряду с глицином малоновую кислоту.

Расчеты распределения Ni между различными комплексами, выполненные на основании констант равновесия (диссоциации и комплексообразования), показали, что в более кислых средах (рН 4,5–5) в растворе преобладает малонатный комплекс Ni, а при повышении рН до 7–9 его доля снижается, но увеличивается доля ди- и триглицинатных комплексов (рис. 2). Результаты оценочных расчетов подтверждаются спектрофотометрическими измерениями. При этом концентрация частиц, инициирующих дестабилизацию раствора, снижается по сравнению с глицинатным раствором (до 10^{-7} - 10^{-12} моль/л).

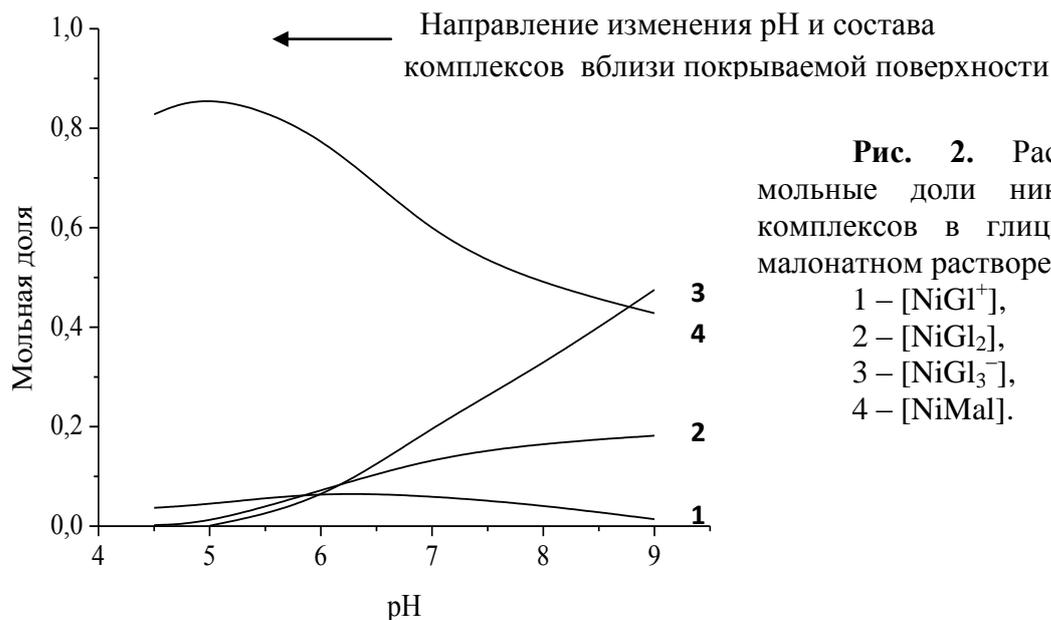


Рис. 2. Расчётные мольные доли никелевых комплексов в глицинатно-малонатном растворе:

- 1 – [NiGI⁺],
- 2 – [NiGI₂],
- 3 – [NiGI₃⁻],
- 4 – [NiMal].

Для предотвращения роста микрочастиц никеля в раствор вводят вещества, называемые стабилизаторами. В литературе описаны стабилизаторы, относящиеся к различным классам органических и неорганических веществ, однако представленные сведения не позволяют сравнить их эффективность. Для выбора наиболее эффективных стабилизаторов были проведены сравнительные испытания различных стабилизаторов и их комбинаций, в ходе которых помимо стабильности раствора оценивались скорость осаждения, внешний вид покрытия и потенциал образца с формирующимся покрытием в процессе осаждения.

Установлено, что влияние стабилизаторов на основную реакцию определяется их химической природой. Серосодержащие стабилизаторы позволяют получать только матовые осадки; скорость осаждения в их присутствии снижается, а потенциал формирующегося покрытия в процессе осаждения испытывает наибольшие колебания, что указывает на значительную вариацию состава осадка по толщине. В присутствии непредельных органических соединений и неорганических анионоокислителей скорость осаждения снижается в меньшей степени, получены полублестящие осадки. Наилучшие результаты даёт применение в качестве стабилизаторов катионов тяжёлых металлов. Они не оказывают негативного влияния на скорость осаждения покрытия; амплитуда колебаний потенциала в процессе осаждения

уменьшается, а получаемые осадки полублестящие или блестящие. Наиболее эффективным найдено использование комбинации ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} (рис. 3). Такая компо-

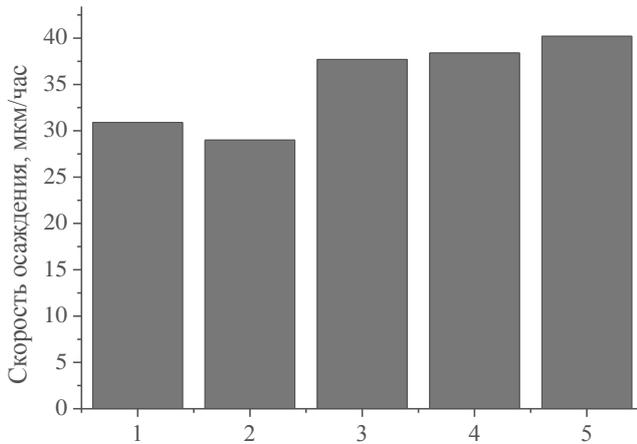


Рис. 3. Скорость осаждения Ni-P покрытий в присутствии различных стабилизаторов: 1- тиомочевина (1 мг/л), 2 - хлорат натрия (5 г/л), 3 – ацетат свинца (3 мг/л), 4 – сульфат меди – 0,2 г/л, 5 – комбинация сульфата меди (0,2 г/л) и ацетата свинца (3 мг/л). Раствор: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 21 г/л, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 24 г/л, CH_3COOH – 25 мл/л, молочная кислота (40%) – 37,7 мл/л. Условия: 90 °С, pH 5,7, 0,5 ч, 1 дм²/л.

зиция затрудняет протекание побочной объёмной реакции и ускоряет основную реакцию, приводящую к осаждению покрытия, обеспечивая получение блестящих осадков со сглаженным микрорельефом поверхности при повышенной скорости осаждения.

Необходимо отметить, что в отличие от других стабилизаторов Cu включается в состав покрытия в сравнительно больших количествах (до 2 мас.% в кислых растворах), что способствует изменению его макроструктуры и свойств (пониженной пористости, повышенной коррозионной стойкости и износостойкости). Если выделение Cu на микрочастицах Ni сдвигает их потенциал в положительную сторону, затрудняя их дальнейший рост (стабилизирующее действие), то на большой поверхности растущего покрытия восстановления Cu на микровыступах рельефа поверхности недостаточно, чтобы изменить его потенциал и затруднить осаждение покрытия. Активирующее действие ионов Cu^{2+} можно объяснить облегчением процесса окисления гипофосфита, на которое указывают анодные поляризационные кривые, полученные из глицинатного раствора на Ni-P покрытиях, легированных Cu , и повышением перенапряжения побочной реакции выделения водорода, о котором свидетельствуют катодные поляризационные кривые.

Распределение Ni между различными комплексами зависит от pH раствора, поэтому кислотность оказывает существенное влияние на скорость осаждения и состав получаемых покрытий. Глицин образует устойчивые комплексы как в кислых, так и в щелочных средах, что позволяет оценить влияние кислотности на процесс осаждения Ni-P (и Ni-P-Cu) покрытий в широком диапазоне pH. Как показывает рис. 4, скорость осаждения растет по мере приближения к нейтральной среде, достигает наибольших величин при pH 6,5–7,5 и далее несколько снижается, что сопровождается ухудшением внешнего вида покрытий. Повышенную скорость осаждения в нейтральных растворах можно объяснить перераспределением катодных процессов в пользу восстановления металла из-за затруднений реакции выделения водорода в нейтральной сре-

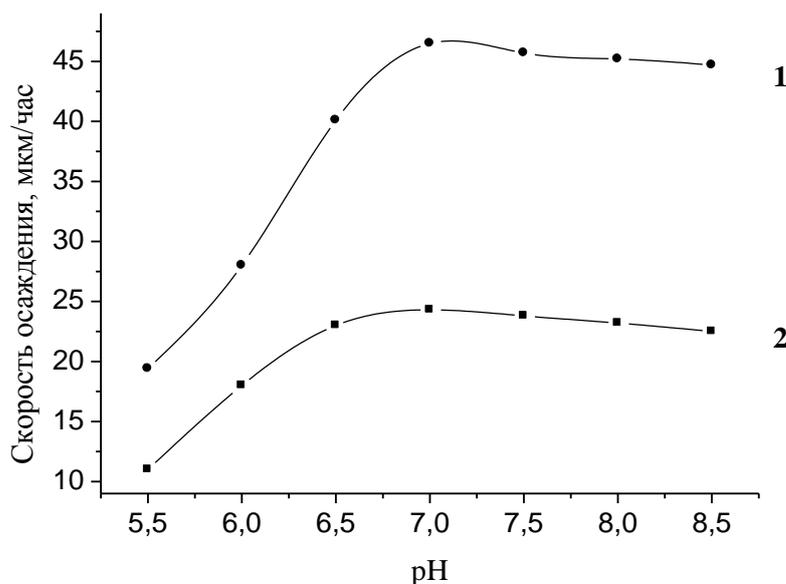


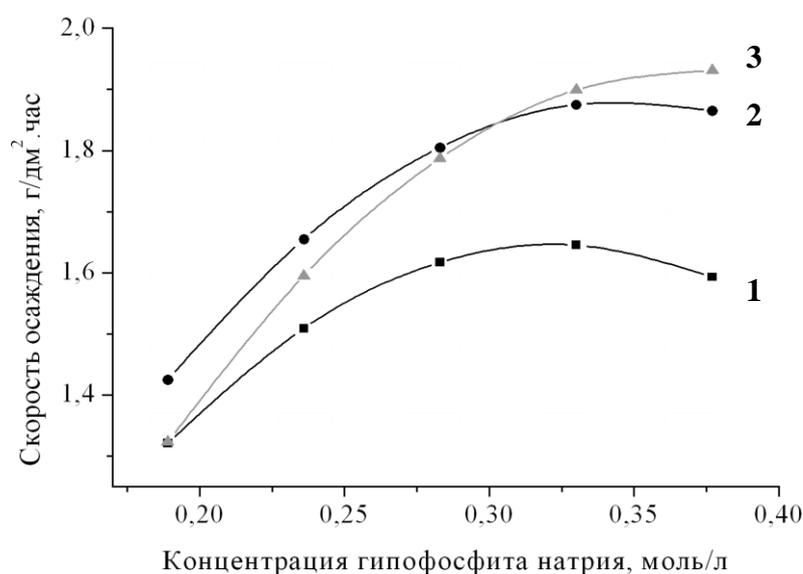
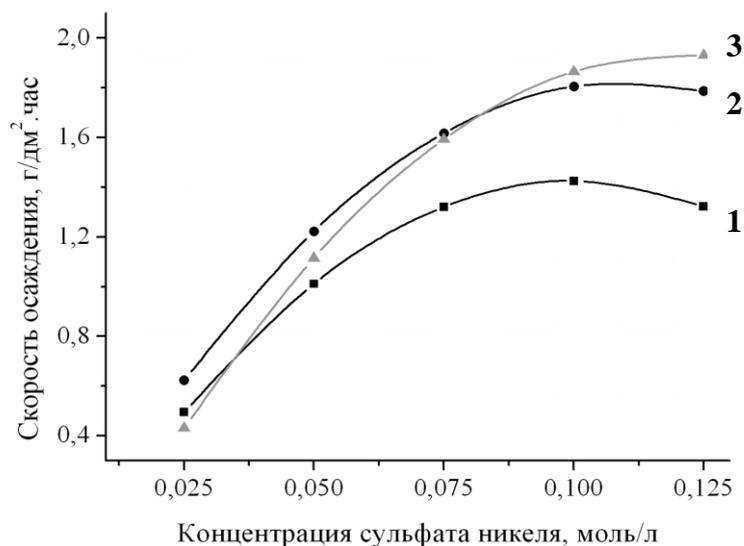
Рис. 4. Влияние pH на скорость осаждения покрытия Ni-Cu-P. Состав раствора (моль/л): 1 – Ni^{2+} - 0,12, H_2PO_2^- - 0,367, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ - 0,4, Cu^{2+} - 0,0016, Pb^{2+} - $9 \cdot 10^{-6}$; температура 90 °С, плотность загрузки 0,32 дм²/л, продолжительность 15 мин. 2 – Ni^{2+} - 0,12, H_2PO_2^- - 0,367, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ - 0,133, $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ - 0,18, Cu^{2+} - 0,0016, Pb^{2+} - $9 \cdot 10^{-6}$; температура 80 °С, плотность загрузки 1 дм²/л, продолжительность 30 мин.

де; последующее уменьшение скорости осаждения вызвано образованием в щелочной среде более прочных комплексов никеля. Аналогичный характер зависимости скорости осаждения от pH имеет при различных температурах, однако снижение температуры сдвигает положение максимума в сторону более щелочных растворов.

Изменяется с ростом pH и состав покрытия. При увеличении pH содержание P снижается, достигая минимальных значений (6–7 мас.%) при pH 7–7,5 и далее несколько возрастает. Содержание Cu в покрытии растет с ростом pH, достигая в щелочных растворах 4–7 мас.%.

Существенное подкисление раствора, происходящее при окислении H_2PO_2^- , требует для сохранения оптимального значения pH в процессе длительного осаждения введения в раствор химического никелирования буферных добавок. Сравнение буферных систем, работоспособных при pH, близком к 7, показывает, что наиболее эффективной из них является фосфатная; обеспечивая значительную буферную ёмкость раствора, она не вызывает снижения скорости осаждения, заметное для тетраборатной и пирофосфатной.

Оптимизация количественного состава раствора автокаталитического осаждения Ni-P покрытий, легированных медью, даёт дополнительный вклад в увеличение скорости осаждения. Наиболее важным является определение оптимального соотношения между концентрациями основных расходуемых компонентов раствора (Ni^{2+} и H_2PO_2^-). Как видно из рис. 5 и 6, зависимости скорости осаждения от концентраций этих веществ похожи: обе содержат максимум, указывающий на невозможность безграничного увеличения каждой концентрации и их взаимосвязанность.



Наличие экстремума согласуется с принятой в настоящее время трактовкой механизма реакции, предусматривающей образование и разряд адсорбированного на каталитической поверхности интермедиата, включающего и ионы Ni^{2+} , и ионы H_2PO_2^- . Очевидно, что увеличение концентрации одного из компонентов не вызовет увеличения концентрации интермедиата и соответственно скорости его разряда; в то же время одновременное увеличение обеих концентраций приведёт к максимальному заполнению поверхности разряжающейся промежуточной структурой и вызовет затруднения по отводу образующихся продуктов и подводу новых разряжающихся ионов, что ограничит повышение скорости осаждения. Оптимальное молярное соотношение Ni^{2+} и H_2PO_2^- близко к 1:3.

Содержание Р в покрытии падает с увеличением концентрации Ni^{2+} при малых концентрациях H_2PO_2^- и в более кислых растворах, но мало меняется при большом содержании H_2PO_2^- в растворе и повышении рН. Увеличение концентрации H_2PO_2^- вызывает рост содержания Р, тем более резкое, чем больше концентрация Ni^{2+} . Ос-

новой фактор, вызывающий повышенное включение Cu в покрытие – концентрация её соли. При этом в присутствии меди содержание Р в покрытии стабилизируется на уровне 6–9 мас. %.

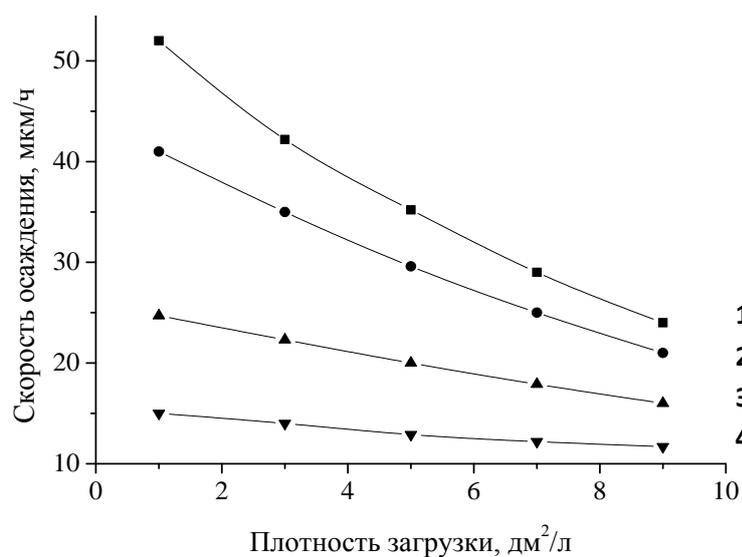
Для определения оптимального соотношения основных компонентов были проведены опыты по одновременному варьированию концентраций и pH с использованием математического планирования эксперимента (ортогональных центральных композиционных планов второго порядка для пяти переменных). В качестве независимых переменных были использованы: X_1 – содержание комплекса никеля с малоновой кислотой в молярном соотношении 1:1,5; X_2 – содержание глицина; X_3 – содержание гипофосфита натрия; X_4 – содержание ионов меди; X_5 – pH раствора. После обработки данных были получены адекватные эксперименту уравнения регрессии, связывающие скорость осаждения покрытия и содержание в нем Р и Cu с переменными матрицы планирования. Ввиду экстремального характера этих уравнений их дифференцированием можно получить оптимальные величины концентраций Ni^{2+} и $H_2PO_2^-$, обеспечивающие наибольшие значения скорости осаждения покрытий. Экспериментальная проверка показала хорошую прогностическую способность полученных моделей.

Раствор, обеспечивающий повышенную скорость осаждения при сохранении стабильности в течение длительного времени, содержит (моль/л): Ni^{2+} - 0,12, $H_2PO_2^-$ - 0,367, NH_2CH_2COOH - 0,133, $CH_2(COOH)_2$ - 0,18, H_3PO_4 - 0,2, Cu^{2+} - 0,0016, Pb^{2+} - $9 \cdot 10^{-6}$.

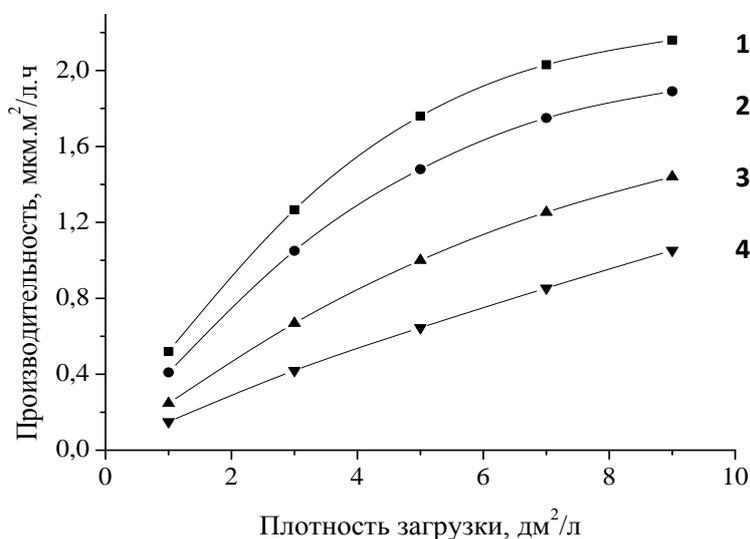
Производительность автокаталитического процесса, определяющая объём покрытия, которое осаждается за определённое время из данного объёма раствора, представляет собой произведение скорости осаждения на плотность загрузки раствора. В литературе обычно указывается величина допустимой плотности загрузки 1–2 $дм^2/л$. Между тем плотность загрузки представляется сильно недооценённым фактором.

Как видно из данных рис. 7, увеличение плотности загрузки позволяет компенсировать снижение скорости осаждения возможностью резкого роста единовременной загрузки. Например, при температуре 90 °C увеличение плотности загрузки с 1 до 9 $дм^2/л$ при снижении скорости примерно в 2 раза увеличивает производительность в 4,5 раза без дополнительных затрат. При этом содержание Р и Cu в покрытии при увеличении плотности загрузки в указанном интервале меняется незначительно: в тех же условиях за 45 мин содержание Р увеличивается с 8,7 до 9,3 мас. %, а содержание Cu снижается с 1,7 до 1,4 мас. %. Таким образом, получаемые в условиях высоких единовременных загрузок покрытия по составу, внешнему виду и свойствам не отличаются от покрытий, получаемых в условиях традиционных плотностей загрузки.

Возможность существенного повышения единовременной загрузки раствора для автокаталитического осаждения покрытий позволяет компенсировать разницу в скоростях осаждения гальванических и химических покрытий. При блестящем гальвани-



а)



б)

Рис. 7. Влияние плотности загрузки на скорость осаждения (а) и производительность (б) автокаталитического осаждения покрытий

Ni-Cu-P при различных температурах: 1 – 95 °C, 2 – 90 °C, 3 – 80 °C, 4 – 70 °C.

Состав раствора (моль/л):

Ni²⁺ - 0,12, H₂PO₂⁻ - 0,367, NH₂CH₂COOH - 0,2, CH₂(COOH)₂ - 0,18, H₃PO₄ - 0,2, Cu²⁺ - 0,0012, Pb²⁺ - 8·10⁻⁶, pH 7, 0,5 ч.

ческом никелировании скорость нанесения покрытий достигает 60 мкм/ч, однако плотность загрузки деталей даже простой конфигурации на подвесках не превышает 0,3–0,5 дм²/л, а для сложнопрофилированных поверхностей 0,05–0,1 дм²/л. При химическом никелировании со скоростью 30–50 мкм/ч рабочая плотность загрузки может составить 5–10 дм²/л, что обеспечивает производительность процесса значительно более высокую, чем при использовании гальванического никелирования (рис. 8). Таким образом, при нанесении покрытий на детали сложной конфигурации можно достичь в 4–20 раз большей производительности химического осаждения по сравнению с гальваническим никелированием.

Зависимость производительности от плотности загрузки имеет тенденцию к образованию максимума, который смещается в сторону меньших плотностей загрузки с ростом температуры и продолжительности осаждения. Причиной этого является повышенный расход основных компонентов, который приводит к снижению интенсивности извлечения металла, причём концентрация H₂PO₂⁻ гипофосфита убывает более

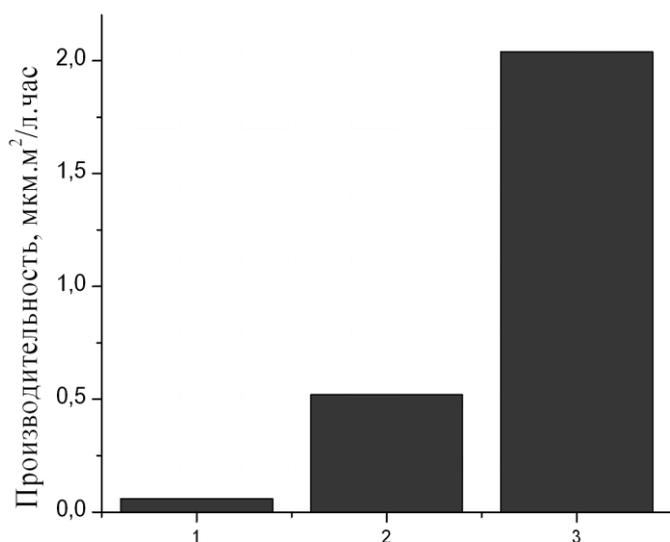


Рис. 8. Производительность процесса нанесения покрытий на детали сложной конфигурации на подвесках:
 1 – блестящее гальваническое никелирование,
 2 – химическое никелирование при плотности загрузки 1 дм²/л (температура 95 °С, разработанный раствор),
 3 – химическое никелирование при плотности загрузки 9 дм²/л (температура 95 °С, разработанный раствор).

резко, чем концентрация ионов Ni^{2+} . Поддержание оптимальной концентрации компонентов раствора, обеспечивающее высокопроизводительное осаждение покрытия с минимальным расходом реагентов, является важнейшей составляющей технологии химического никелирования.

Глава 4 посвящена вопросам ресурсосбережения при химическом никелировании. Эту проблему можно решить сокращением периодического слива отработанного раствора, который вызывается потерей работоспособности вследствие изменения его состава при длительном использовании. Для этого необходимо поддерживать оптимальный состав добавлением расходуемых компонентов (корректированием) и удалением накапливающихся веществ (регенерацией).

Компоненты раствора можно разделить на три группы: 1) основные компоненты (ионы Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , H_2PO_2^- , pH), концентрации которых быстро убывают при осаждении покрытий и должны восстанавливаться добавлением корректировочных растворов; 2) компоненты раствора, необходимые для эффективного протекания процесса, но не расходуемые на осаждение (лиганды, буферные добавки); их убыль связана с уносом раствора с покрываемыми деталями и также восполняется добавлением корректировочных растворов; 3) накапливающиеся продукты реакции (HPO_3^{2-}) и ионы корректировочных растворов (SO_4^{2-}); эти компоненты необходимо периодически удалять реагентным или ионообменным методом.

Полный анализ состава раствора, который обычно используют для определения убыли компонентов, длителен и вызывает непроизводительную остановку процесса нанесения покрытий. Установлено, что полученные экспериментальные данные позволяют связать расход всех компонентов с одним легко определяемым параметром – массой полученных покрытий или убылью концентрации ионов Ni^{2+} и получить расходные коэффициенты компонентов. Все восполняемые компоненты можно объединить в два корректировочных раствора с концентрациями, соответствующими их расходу при осаждении: 1) соли Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , глицин, малоновая и фосфорная кислоты; 2) гипофосфит натрия и щелочь. Таким образом, через 30–60 минут осаждения

необходимо измерить массу покрытых деталей или провести анализ содержания Ni^{2+} в растворе и добавить к нему необходимое количество корректировочных растворов. Спектрофотометрическое определение никеля позволяет проводить корректирование раствора в непрерывном режиме.

Эффективность подобной методики проверена на лабораторной установке объемом 1 л, в которой на стальные детали осаждались покрытия толщиной 15 мкм на протяжении 8 ч (табл. 2). Осаждение без корректирования потребовало замены раствора после 4 загрузок в связи с резким увеличением продолжительности обработки для достижения требуемой толщины покрытий по мере истощения раствора.

Таблица 2. Результаты длительных испытаний разработанного раствора.

Условия осаждения	Количество загрузок	Продолжительность осаждения, мин	Суммарная производительность, мкм·м ²	Суммарный расход реактивов, г/ мкм·м ²
Без корректирования	8	4 загрузки по 20, 20, 40, 70 мин, после замены раствора еще 4 загрузки по 20, 20, 40, 70 мин	1,2	223,8
Периодическое корректирование	13	20	1,95	164,9
Непрерывное корректирование	17	18	2,55	148,8

Таким образом, корректирование раствора по одному параметру, особенно в непрерывном режиме, позволяет увеличить производительность процесса автокаталитического осаждения покрытий на основе сплава Ni-P и одновременно существенно сократить расход химикатов на осаждение и затраты энергии на поддержание рабочей температуры в течение меньшего времени обработки (рис. 9). Предложена схема ус-

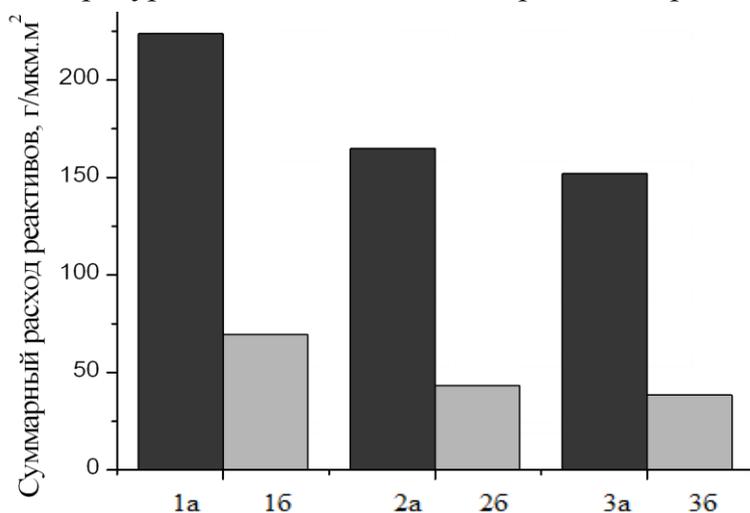


Рис. 9. Сравнение суммарного расхода реактивов на процесс осаждения при плотности загрузки 1 дм²/л (а) и 4,3 дм²/л (б):
1 – без корректирования состава раствора,
2 – с корректированием состава после каждой загрузки,
3 – с непрерывной корректировкой состава.

тановки с непрерывным корректированием и регенерацией раствора, обеспечивающая стабилизацию состава и сокращение объема отработанного раствора, подлежащего утилизации и обезвреживанию.

Глава 5 посвящена вопросам энергосбережения при проведении процесса химического никелирования. Затраты энергии определяются необходимостью нагрева раствора до рабочей температуры и её поддержания в процессе автокаталитического осаждения.

Падение скорости осаждения, происходящее при уменьшении рабочей температуры, можно компенсировать увеличением единовременной загрузки (рис. 7). Так, производительности, соответствующей температуре 90 °С и плотности загрузки 1 дм²/л, можно достичь, проводя процесс при температуре 80 °С и плотности загрузки 1,4 дм²/л или при температуре 70 °С и плотности загрузки 2,3 дм²/л, что позволяет снизить рабочую температуру раствора и затраты энергии на нагрев (табл. 3).

Таблица 3. Расчет теплотрат на осаждение покрытий в течение 8 ч.

Тип раствора	Температура, °С	Плотность загрузки, дм ² /л	Расход энергии за смену, кДж	Производительность за смену, мкм.м ²	Удельный расход энергии, кДж/ мкм.м ²
Хим. Ni	90	1	284,7	1,95	146
		4,3	310,4	6,45	48,1
Хим. Ni	60	1	161,8	0,75	215,7
		4,3	176,5	2,90	60,9
Гальв. Ni	50	0,1	119,6	0,33	362,4

Следует учитывать, однако, что снижение температуры вызывает уменьшение содержания Р в сплаве. Покрытия, осаждаемые при температуре 50–60 °С, содержат пониженное количество Р – 4–5 мас.% и Cu – 0,3–0,8 мас.%. Осаждение при комнатной температуре даёт включение Р в покрытие в количестве 2–3 мас.%, а Cu в следовых количествах, причем Cu вообще не оказывает активирующего действия на процесс.

В связи с этим рассмотрены три варианта температурных режимов осаждения: 1) проведение процесса при температурах 80–95 °С, обеспечивающее высокопроизводительное осаждение утолщённых покрытий с улучшенной декоративностью (блеск) и высокими функциональными характеристиками (коррозионной стойкостью и износостойкостью); для этих целей оптимален разработанный глицинатно-малонатный раствор для автокаталитического осаждения Ni-Cu-P покрытий, при pH 6,7–7,5; 2) проведение процесса при температурах 50–70 °С для нанесения тонких декоративных покрытий и металлизации неэлектропроводных материалов, не требующей значительной толщины покрытий и скорости их осаждения; для этих целей рекомендован

тот же раствор с рН 7–8,5 при повышенных плотностях загрузки; 3) проведение процесса при комнатной температуре с формированием покрытий небольшой толщины (до 1 мкм), содержащих незначительное включение Р и отличающихся пониженным электрическим сопротивлением; такой процесс рекомендован для металлизации неэлектропроводных материалов с развитой поверхностью (волокон, тканей, ваты, порошков) с целью придания им электропроводности и высокой эффективности защиты от электромагнитных излучений. Осаждение при комнатной температуре наиболее эффективно в разработанном билигандном ацетатно-аммиакатном растворе (моль/л: Ni^{2+} - 0,085, H_2PO_2^- - 0,3, NH_4Cl - 0,5, NH_3 - 1, CH_3COOH - 0,333, рН 8–9). На базальтовых волокнах и тканях формируются сплошные покрытия толщиной до 1 мкм (рис. 10).

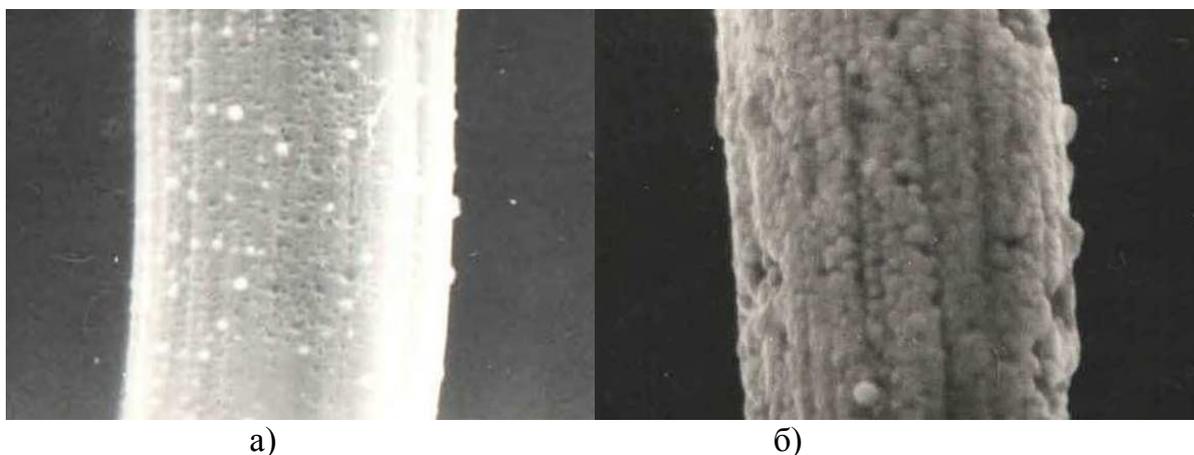


Рис. 10. Фотография базальтового филамента диаметром 13 мкм с Ni-Pпокрытием: а) при массе покрытия 25 % от конечной массы; б) при массе покрытия 50 % от конечной массы. Увеличение $\times 7500$.

Показано, что базальтовые волокна и ткани, металлизированные химическим осаждением Ni или послойным химическим осаждением Cu и Ni, способны заменить дорогостоящие углеродные материалы, которые применяются в настоящее время для экранирования электромагнитных излучений (рис. 11).

Глава 6 посвящена исследованию основных эксплуатационных характеристик автокаталитических покрытий на основе сплава Ni-P: защитной способности, твёрдости, износостойкости. Улучшить свойства химических покрытий можно введением в их состав третьего компонента.

Если в кислых глицинатных растворах вольфрамат и молибдат-анионы и катионы меди играют роль стабилизаторов, включаясь в покрытие в следовых количествах, то в щелочных растворах (рН 8–10) введение WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} или Cu^{2+} в концентрации 0,05–0,2 моль/л при температуре 80–90 °С позволяет соосаждать до 25 мас.% W и до 9 мас.% Mo и Cu. Однако осаждение сплавов, обогащенных третьим металлическим компонентом, имеет ряд существенных недостатков: низкую скорость осаждения (около 10–12 мкм/ч), резкую зависимость состава сплава от состава раствора и про-

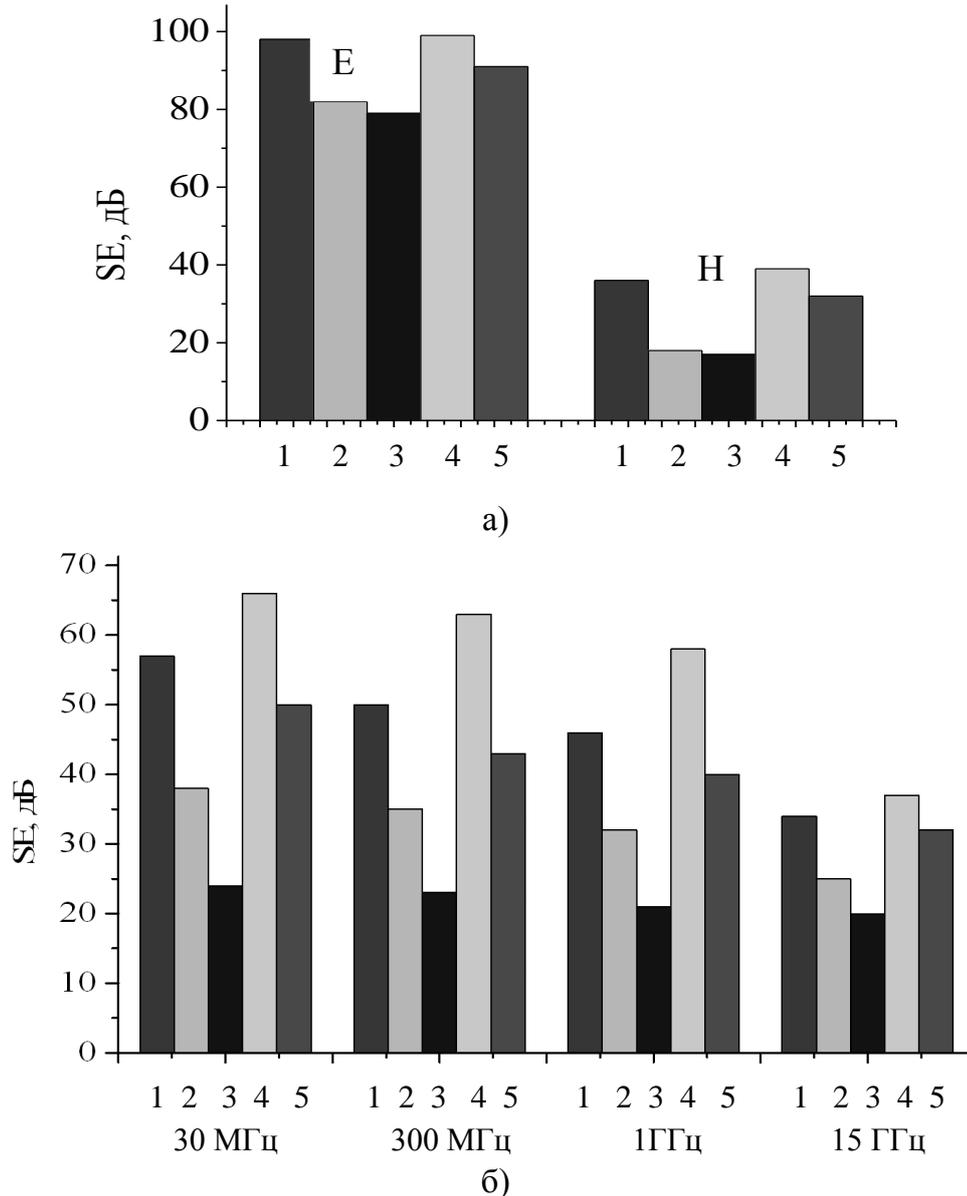


Рис. 11. Эффективность экранирования ЭМИ в поле ближней зоны (а) и области плоской волны (б) металлизированными базальтовыми тканями: 1 – с 50% Cu, 2 – с 50% Ni, 3 – с 40% Ni, 4 – с 35% Cu + 20% Ni, 5 – с 35% Cu + 20% Ni-Co сплава. (Е – электрическая составляющая, Н – магнитная составляющая)

должительности обработки, которая не позволяет стабилизировать состав и свойства покрытий.

Указанных недостатков лишен разработанный слабокислый (нейтральный) раствор для автокаталитического осаждения Ni-P покрытий, легированных небольшим количеством Cu (0,7–1,7 мас.%). Их состав и свойства покрытий, получаемых при длительном использовании раствора, стабильны. При этом легирование медью оказывает положительное влияние как на скорость осаждения, так и на свойства получаемых покрытий.

Ускоренные коррозионные испытания (720 ч) стальных образцов с покрытиями, полученными в различных условиях и имеющими различный состав и структуру, в 3% NaCl (pH 3), выявили корреляцию между потенциалом коррозии образца с покры-

тием и массовым показателем коррозии. Смещение потенциала коррозии образца в сторону отрицательных значений сопровождается резким ростом скорости коррозии; по значению начального потенциала можно прогнозировать коррозионное поведение покрытия. В то же время чёткой корреляции между составом сплава и поведением его при коррозии не найдено; потери массы образцов с одинаковым содержанием компонентов покрытия могут отличаться почти в два раза. Минимальные потери массы при коррозионных испытаниях показывают образцы покрытий, содержащих 7–9 мас.% Р и 0,5–1,7 мас.% Cu (рис.12).

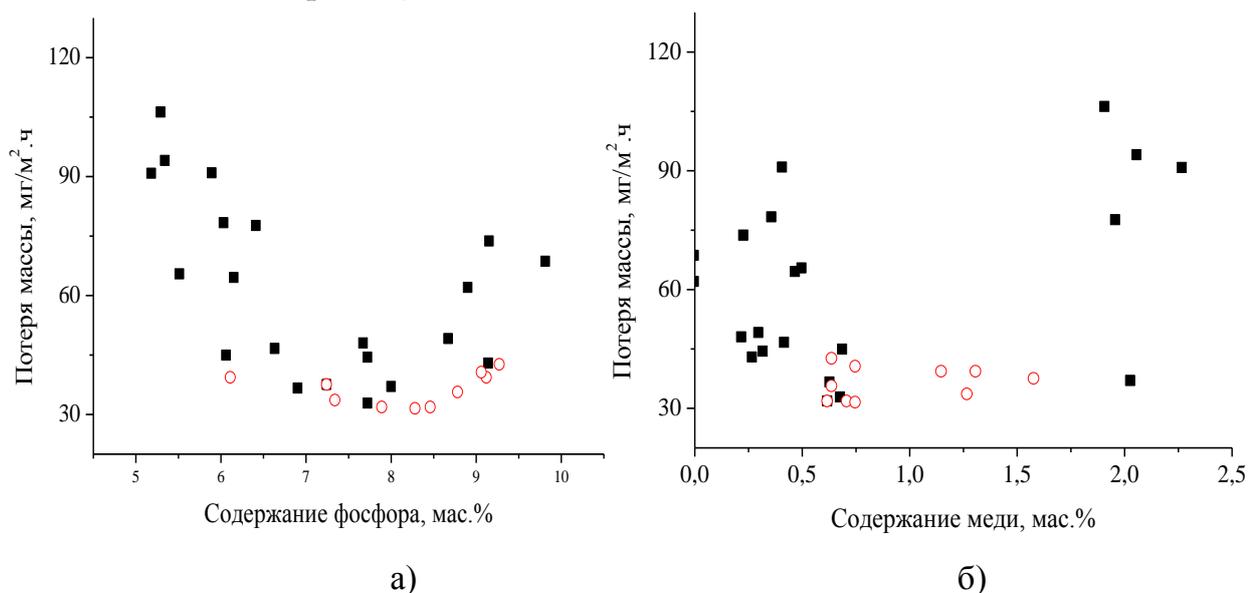


Рис. 12. Зависимость скорости коррозии образцов с покрытиями Ni-Cu-P в 3% NaCl (рН 3) от содержания в покрытии фосфора (а) и меди (б).

Наибольшую защитную способность показывают покрытия, полученные в условиях высокоскоростного осаждения легированных медью химических покрытий и отличающиеся пониженной пористостью (светлые точки на рис. 12).

Эти данные находятся в противоречии с результатами исследователей, определивших, что с ростом содержания Р в Ni-P покрытия снижается его пористость и увеличивается его защитная способность. По-видимому, присутствие Cu в покрытии меняет эту закономерность. Основная роль в развитии коррозионного процесса принадлежит дефектам структуры покрытия, поэтому легирование покрытия медью, которое приводит к сглаживанию поверхности и снижению макродефектов структуры (пористости), обеспечивает увеличение защитной способности покрытия; увеличение содержания меди в покрытии, напротив, способствует формированию более дефектной структуры.

Термообработка химических Ni-P покрытий повышает их коррозионную стойкость, причем наибольший эффект дает термическая обработка при температурах 600–750 °С, когда завершается формирование фазы Ni₃P и перестройка кристаллической решётки Ni; эти процессы должны приводить к снижению дефектности (пористости) покрытий. В отличие от нетермообработанных покрытий взаимосвязи между

скоростью коррозии прогретых покрытий и начальным потенциалом, а также между скоростью коррозии и составом покрытий не выявлено. Наибольшую коррозионную стойкость в условиях ускоренных испытаний показали термообработанные покрытия, которые содержали 5,3–6,8 мас.% Р и 0,5–1,2 мас.% Сu, полученные в условиях высокоскоростного осаждения и характеризующиеся пониженной пористостью; убыль их массы при коррозионных испытаниях в 1,5–2 раза ниже, чем Ni-P покрытий.

Обнаруженные отличия в закономерностях коррозии Ni-P-Cu покрытий до и после термообработки свидетельствуют о различиях в механизме коррозионного процесса. Роль катодов при коррозии прогретых покрытий могут выполнять включения металлоподобного фосфида никеля, оформившиеся в виде отдельной фазы, или отдельные участки никелевой поверхности.

Длительная выдержка (3400 ч) образцов с покрытиями, в буферных растворах с различным рН показала, что защитная способность растёт при увеличении рН с 4 до 10, а коррозионное поражение более равномерно распределяется по поверхности образца. Установлено, что скорость коррозии Ni-P покрытий выше, чем Ni-P-Cu, при всех рН, кроме 10. Таким образом, коррозионные испытания показывают, что полученные автокаталитические Ni-P покрытия, легированные медью (как прогретые, так и не прошедшие термообработку) не уступают по стойкости покрытиям, полученным традиционным методом химического никелирования, а при проведении осаждения в оптимальных условиях превосходят их.

Микротвёрдость свежесозданных покрытий Ni-Cu-P не отличается от микротвёрдости покрытий, полученных методом химического никелирования, и составляет 4–4,5 МПа в исходном состоянии и 7–9 МПа после прогрева при 600 °С, что соизмеримо с твёрдостью закалённых сталей.

Однако максимальная износостойкость (как и в случае Ni-P покрытий) найдена у покрытий, термообработанных при 600 °С. При этом увеличение нагрузки в небольшой степени сказывается на износе Ni-Cu-P покрытия, хотя износ стали и чугуна увеличивается в несколько раз. Износ Ni-P покрытий также невелик, однако сопровождается повышенным износом контртела. Повышенная износостойкость покрытий Ni-P-Cu связана с явлением избирательного переноса, когда более мягкая Сu играет роль смазки в процессе трения, на что указывает появление её следовых количеств на поверхности контртела.

Более перспективным способом совершенствования функциональных свойств химических покрытий на данный момент представляется получение композиционных покрытий введением в раствор для автокаталитического осаждения Ni-P покрытий мелкодисперсных частиц твёрдой фазы. Эти частицы, закреплённые матрицей Ni-P сплава, способны существенно усилить его антикоррозионные и физико-механические характеристики.

Для сопоставления характеристик различных композиционных покрытий были

проведены их сравнительные исследования (табл. 4). Мелкодисперсные частицы вводились в перемешиваемый сжатым воздухом раствор химического никелирования состава (г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 21, $\text{NaNH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - 24, NH_4Cl - 50, NH_3 (25%) - 18, CH_3COOH - 20, PbS - 0,001, pH 4,8–5, температура 85–90 °С. При введении в раствор химического никелирования дисперсные частицы, за исключением частиц карбида титана, не нарушают его стабильности, позволяя получать качественные композиционные покрытия, содержащие различное количество твёрдых включений.

Таблица 4. Характеристики химических композиционных покрытий

Вещество дисперсной фазы	Содержание частиц в покрытии, мас. %	Микротвердость, ГПа	Суммарный износ пары трения, мг	Скорость коррозии в 3% NaCl, мг/м ² ·ч
Матрица (Ni-P)	-	7,95	14,95	11,85
Оксид алюминия Al_2O_3	0,6–20,1	6,33–9,09	12,00–23,90	7,74–14,69
Карбид бора B_4C	4,1–19,4	6,03–10,95	5,55–12,20	6,48–8,70
Оксид титана TiO_2	2,4–9,6	7,66–10,27	6,20–9,80	2,63–6,81
Оксид циркония ZrO_2	5,4–13,0	6,44–8,74	19,50–24,20	1,74–2,89
Нитрид титана TiN	7,5–17,1	5,79–8,41	6,45–8,05	4,13–10,25
Алмаз	0,5–5,5	4,29–6,44	2,60–2,80	2,32–3,68
Оксид хрома Cr_2O_3	3,2–13,5	8,24–10,66	6,20–9,50	3,21–7,81

Величина включающихся в покрытие частиц зависит от их природы: размер частиц Cr_2O_3 и B_4C не превышает 1–2 мкм, Al_2O_3 и алмаза ещё меньше – менее 1 мкм. При использовании в качестве дисперсной фазы частиц TiO_2 , ZrO_2 и TiN величина включающихся частиц может достигать 5–7 мкм. Наиболее стабильными свойствами обладают покрытия, содержащие частицы с размером менее 1 мкм; по-видимому, это объясняется лучшим заравниванием металлом адсорбированных на поверхности осадка дисперсных частиц, что приводит к формированию структуры с меньшей пористостью, лучшим закреплением частиц третьего компонента в никелевой матрице и повышению их способности выдерживать механические нагрузки и химическое воздействие.

Содержание частиц дисперсной фазы в композиционном покрытии также зависит от природы частиц и увеличивается с повышением их концентрации в растворе и интенсивности перемешивания сжатым воздухом (рис. 13).

Установлено, что соосаждение частиц дисперсной фазы приводит к существенному снижению пористости покрытий, особенно выраженному при повышенных концентрациях дисперсных частиц в растворе и интенсивности перемешивания. Так, введение в состав химических Ni-P покрытий толщиной 10 мкм частиц Cr_2O_3 снижает пористость с 3–5 до 0,3–1,7 пор/см².

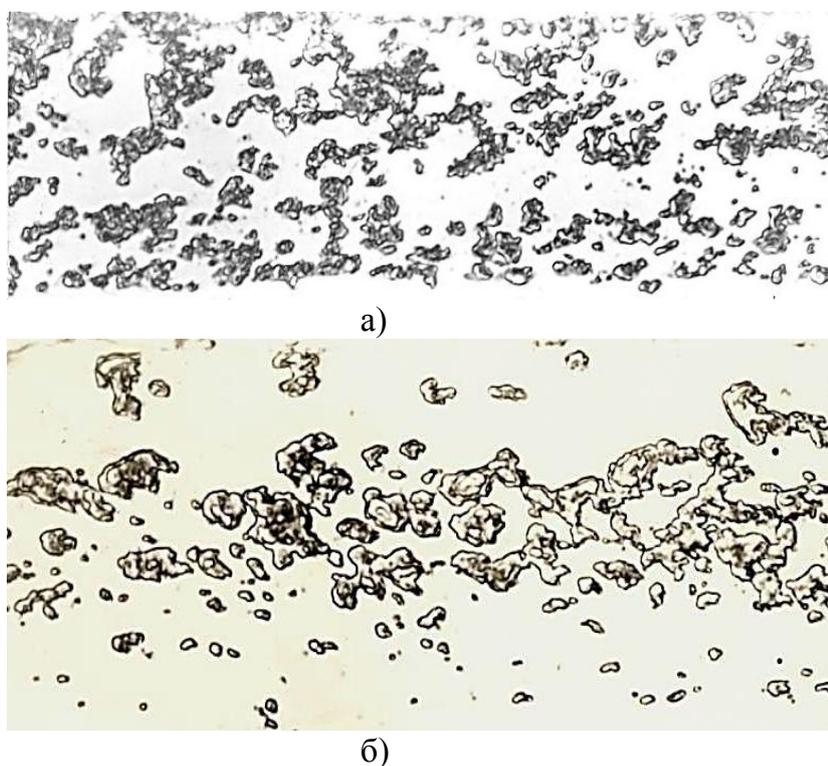


Рис. 13. Поперечное сечение химических композиционных покрытий Ni-P-Cr₂O₃, полученных а) с перемешиванием раствора 0,1 м³/ч·л; б) по схеме «без перемешивания + с перемешиванием + без перемешивания». (x1000)

Термообработка композиционного покрытия при температуре 600 °С приводит к снижению его пористости в 3–5 раз, хотя термообработка покрытий при 400 °С такого влияния не оказывает.

При варьировании интенсивности перемешивания в процессе осаждения композиционного покрытия соответствующие изменения претерпевает и его структура. Так, чередование слоёв, образованных при перемешивании раствора и в его отсутствие и содержащих различное количество частиц Cr₂O₃, способствует лучшему зарастанию металлом дисперсных частиц и их закреплению в структуре формирующегося покрытия (рис. 13).

Введение твёрдых частиц в раствор для автокаталитического осаждения Ni-P покрытий не оказывает существенного влияния на скорость процесса; обычно она на 5–15% ниже, чем без частиц дисперсной фазы в тех же условиях, что можно объяснить пониженной плотностью композиционных покрытий. Наибольшие скорости осаждения отмечены для покрытия Ni-P-ZrO₂. С увеличением интенсивности перемешивания скорость нанесения покрытия несколько уменьшается. Характер зависимости скорости осаждения композиционного покрытия от концентрации дисперсных частиц в растворе различен для дисперсных частиц разной природы.

Существенное влияние на микротвёрдость композиционных покрытий имеет их последующая термообработка на воздухе; наибольшие значения микротвёрдости найдены у покрытий, прогретых при температуре 400 °С. Прогрев покрытий позволяет повысить микротвёрдость в 1,2–1,9 раза. Наибольшие значения микротвёрдости получены (рис. 14) для покрытий Ni-P-B₄C, Ni-P-Cr₂O₃, Ni-P-TiO₂.

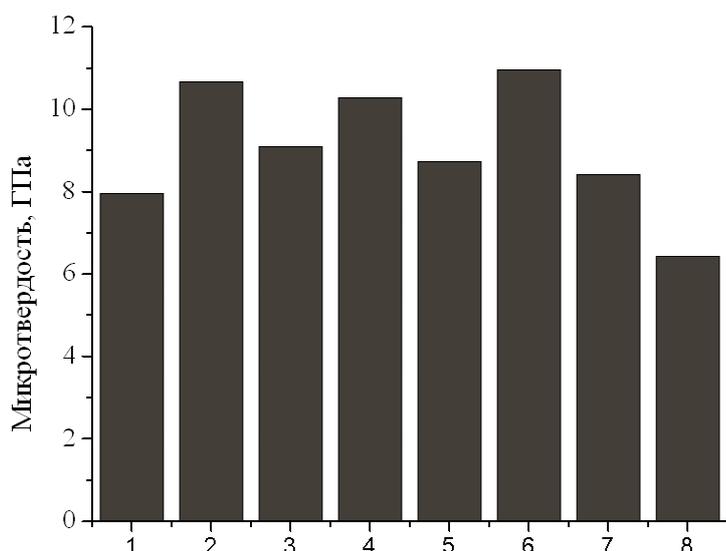


Рис. 14. Микротвёрдость химических композиционных покрытий, термообработанных при 400 °С: 1 – Ni–P, 2 – Ni–P–Cr₂O₃ (концентрация в растворе 10 г/л), 3 – Ni–P–Al₂O₃ (10 г/л), 4 – Ni–P–TiO₂ (20 г/л), 5 – Ni–P–ZrO₂ (20 г/л), 6 – Ni–P–B₄C (10 г/л), 7 – Ni–P–TiN (15 г/л), 8 – Ni–P–алмаз (50 мл/л суспензии УДА).

Следует отметить при этом, что для покрытия с B₄C наблюдается резкое уменьшение твёрдости при изменении концентрации дисперсных частиц в растворе, что затрудняет промышленное использование такого покрытия. Дисперсные частицы Al₂O₃, ZrO₂ и TiN незначительно повышают твёрдость химического покрытия. Для покрытий, полученных введением в раствор химического никелирования синтетического алмаза, обнаружено некоторое снижение твёрдости по сравнению с матрицей. Эти покрытия хрупки, что может быть вызвано включением в покрытие примесей, сопровождающих получение синтетических алмазов. Установлено, что максимальная твёрдость присуща композиционным покрытиям, частицы дисперсной фазы которых имеют размер 1–2 мкм, тогда как покрытия с частицами меньших и больших размеров показывают худшие результаты.

Как и для обычных химических Ni–P покрытий, для получения твёрдых осадков требуется прогрев при 400 °С, а для получения износостойких материалов 600–700 °С. Известно, что термообработка при повышенных температурах способствует формированию структуры, в которой крупные частицы упрочняющей фазы Ni₃P, распределённые в более мягкой и пластичной Ni матрице, играют роль опорных включений, принимающих на себя нагрузку и противостоящих износу покрытия. По-видимому, в структуре композиционного покрытия роль опорных включений могут выполнять также частицы дисперсной фазы, распределённые в Ni матрице.

При этом покрытия с повышенной износостойкостью содержат меньшее количество частиц дисперсной фазы, чем покрытия с повышенной твёрдостью. Так, покрытия, полученные при концентрации Cr₂O₃ в растворе 10 г/л, в меньшей степени подвержены износу, чем покрытия, полученные при увеличении концентрации Cr₂O₃ до 20 г/л, что можно объяснить недостаточно надёжным закреплением дисперсных частиц Cr₂O₃ в металлической матрице и их выкрашиванию в процессе трения. Для каждого вида композиционного покрытия существует оптимальная концентрация частиц в растворе, при которой формируются покрытия с наибольшей износостойко-

стью. При этом только для покрытий Ni-P-Cr₂O₃, Ni-P-TiO₂ и Ni-P-алмаз оптимальные условия автокаталитического осаждения твёрдых и износостойких покрытий совпадают; для остальных испытанных систем условия осаждения покрытий с максимальной твёрдостью и минимальным износом отличаются. Для всех исследованных покрытий характерно снижение скорости износа в процессе испытаний в результате притирания покрытия с образованием более гладкой поверхности.

Сравнение износостойкости покрытий с различными веществами дисперсной фазы (рис. 15) показывает, что наиболее эффективно противостоит износу покрытие Ni-P-алмаз (в 5,7 раз эффективнее, чем Ni-P покрытие), а также покрытия с Cr₂O₃, TiO₂, B₄C и TiN.

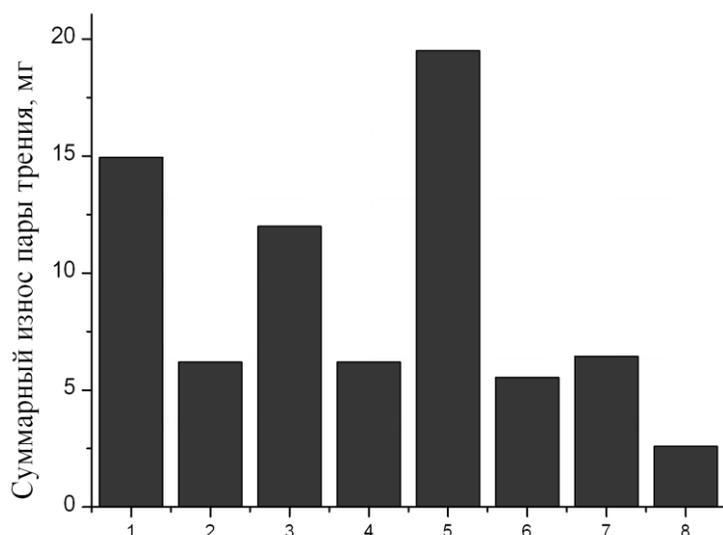


Рис. 15. Суммарный износ пары трения сталь-покрытие за 10 ч испытаний: 1 - Ni-P, 2 - Ni-P-Cr₂O₃(концентрация в растворе 10 г/л), 3 - Ni-P-Al₂O₃ (15 г/л), 4 - Ni-P-TiO₂ (20 г/л), 5 - Ni-P-ZrO₂ (15 г/л), 6- Ni-P-B₄C (20 г/л), 7 -Ni-P- TiN (20 г/л), 8 - Ni-P-алмаз (50 мл/л суспензии УДА).

Наименьшему износу подвержены многослойные покрытия, полученные чередованием слоёв, сформированных при наличии перемешивания и в отсутствие его. Многослойные покрытия в 2,7–7,1 раз эффективнее противостоят износу, чем Ni-P покрытие, и примерно в 2,5–3 раза эффективнее, чем однослойные композиционные покрытия. Такие покрытия содержат 7–10 мас.% Cr₂O₃ и 7–8 мас.% P.

Ускоренным коррозионным испытаниям различных химических композиционных покрытий в 3% растворе NaCl (510 ч) были подвергнуты образцы из стали 38ХНЗМФА с покрытием толщиной 30 мкм, термообработанные в течение 1 ч при температуре 600 °С. Для всех испытанных композиционных покрытий отмечено смещение стационарного потенциала коррозии в положительную сторону по сравнению с потенциалом коррозии химического Ni-P покрытия. Наиболее благородный потенциал и наименьшие потери массы обнаружены у образцов с покрытиями Ni-P-алмаз и Ni-P-ZrO₂ (рис. 16).

Так, введение ZrO₂ в состав покрытия снизило скорость коррозии в 6,8 раза по сравнению с Ni-P покрытием; эффективным оказалось также включение частиц алмаза (в 5,1 раз ниже), TiO₂ и Cr₂O₃ (соответственно в 4,5 раза и в 3,7 раз ниже). Установлено, что скорость коррозии композиционных покрытий зависит не только от приро-

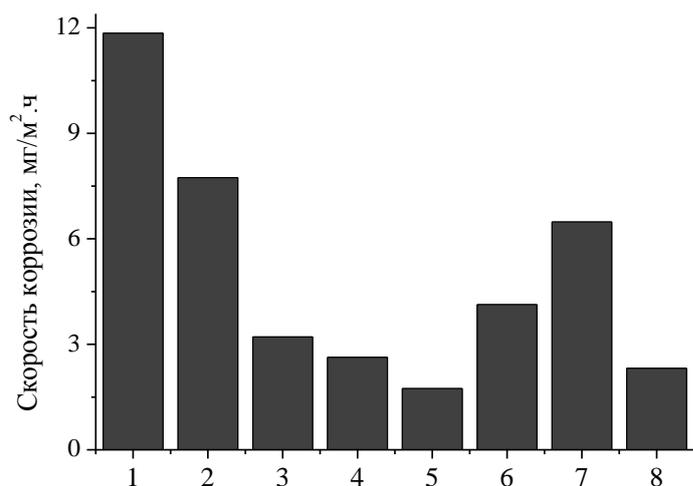


Рис. 16. Скорость коррозии в 3% NaCl за 510 ч испытаний химических композиционных покрытий: 1 - Ni-P, 2 - Ni-P-Al₂O₃ (концентрация в растворе 5 г/л), 3 - Ni-P-Cr₂O₃ (10 г/л), 4 - Ni-P-TiO₂ (5 г/л), 5 - Ni-P-ZrO₂ (20 г/л), 6 - Ni-P-TiN (10 г/л), 7 - Ni-P-B₄C (10 г/л), 8 - Ni-P-алмаз (50 мл/л суспензии УДА).

ды частиц дисперсной фазы, но и от их содержания в растворе и в покрытии. Только для покрытий Ni-P-ZrO₂ и Ni-P-алмаз скорость коррозии последовательно снижается при увеличении содержания частиц дисперсной фазы. В случае остальных покрытий найдена оптимальная концентрация частиц в растворе, не превышающая, как правило, 5–10 г/л. Можно предположить, что коррозионная стойкость покрытий определяется совместным действием нескольких факторов: 1) экранирующим действием неактивных твёрдых частиц; 2) эффективностью включений как катодов или анодов в паре с никелем; 3) снижением пористости композиционных покрытий.

Оптимальные условия формирования композиционных покрытий, обладающих наибольшей защитной способностью, твёрдостью и износостойкостью, отличаются как для различных дисперсных частиц, так и для частиц одной и той же химической природы. В наименьшей степени это относится к покрытию Ni-P-Cr₂O₃, что облегчает его промышленное использование для осаждения покрытий различного назначения.

Потенциалы коррозии одного и того же композиционного покрытия, полученного в различных условиях, могут значительно отличаться, например, для Ni-P-Cr₂O₃ примерно на 150 мВ. Наиболее благородным потенциал (около –30 мВ) отмечен для автокаталитического композиционного покрытия, полученного из раствора без перемешивания после термообработки при 600 °С. Потенциал стали 38ХНЗМФА располагается более чем на 200 мВ отрицательнее, чем потенциал Ni-P и композиционного Ni-P-Cr₂O₃ покрытий. Очевидно, что указанные покрытия в паре со сталью будут служить катодами и защищать ее от коррозии только при условии сплошности и беспористости, тогда как покрытия, обладающие более отрицательным потенциалом, будут служить анодами-протекторами в паре с покрытиями, для которых отмечен более положительный потенциал. Этот факт открывает перспективы для создания многослойных покрытий, в которых коррозионные потенциалы отдельных слоёв определяются различием в содержании частиц дисперсной фазы. Так, последовательное осаждение из раствора с перемешиванием и без перемешивания формирует покрытие, потенциалы отдельных слоёв которого отличаются на 50–60 мВ, что должно способ-

ствовать торможению коррозионного процесса.

Это предположение подтверждается результатами испытаний. Многослойные композиционные покрытия, полученные послойным осаждением из раствора с перемешиванием и без перемешивания, показывают в ходе испытаний в 3–6 раз более высокую стойкость против коррозии и износа, чем химическое Ni-P покрытие, и в 2–3 раза, чем однослойные композиционные покрытия (на базе 240 часов).

Для получения композиционных покрытий можно использовать и другие стабильные растворы для автокаталитического осаждения Ni-P покрытий, в частности, разработанный высокопроизводительный глицинатно-малонатный раствор. В этом случае удаётся сохранить сравнительно высокую скорость осаждения покрытий и придать им эффективные функциональные характеристики. Наибольший эффект даёт нанесение многослойного покрытия по схеме: 5 мкм с дисперсными частицами + 1 мкм без дисперсных частиц с использованием глицинатно-малонатного раствора для осаждения композиционных покрытий Ni-P-Cu-Cr₂O₃ и глицинатно-малонатного раствора для осаждения сплава Ni-P-Cu (рис. 17).

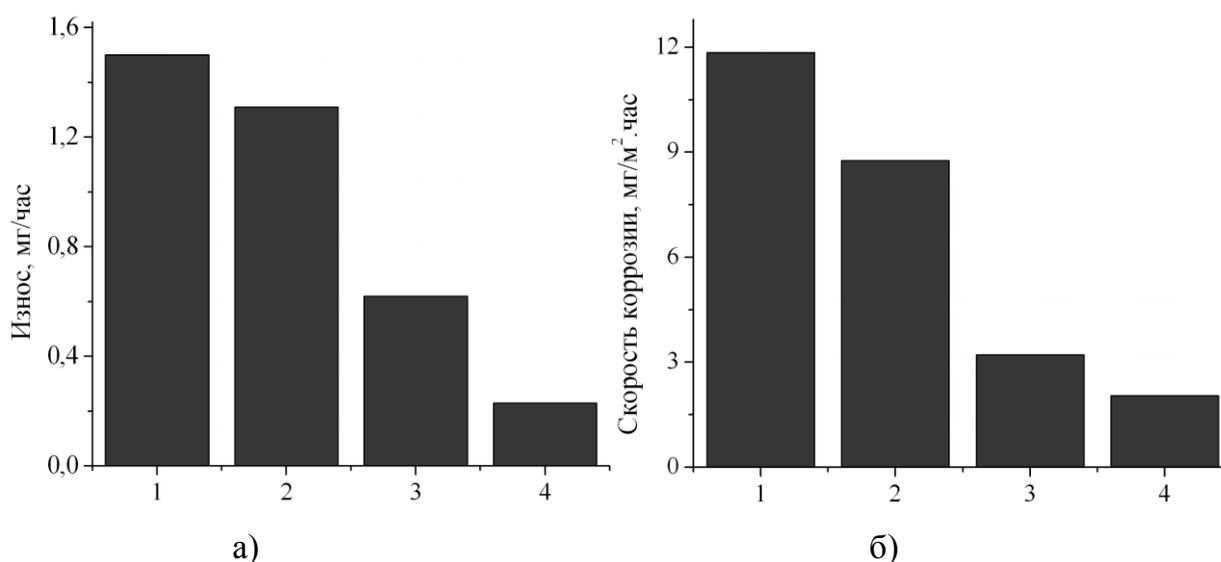


Рис. 17. Сравнение износостойкости (а) и защитной способности (б) различных химических покрытий: 1 – Ni-P; 2 – Ni-P-Cu; 3 – Ni-P-Cu-Cr₂O₃; 4 – послойное Ni-P-Cu-Cr₂O₃ (5 мкм) + Ni-P-Cu (1 мкм).

Такое комбинированное покрытие обладает рядом преимуществ: 1) повышенной скоростью осаждения и производительностью, характерной для получения Ni-P покрытий, легированных Cu; 2) повышенной защитной способностью, которую обеспечивает снижение пористости в каждом слое и при переходе от одного слоя к другому, а также разница коррозионных потенциалов между отдельными слоями покрытия; 3) повышенной твёрдостью и износостойкостью, которые обусловлены более надёжным закреплением дисперсных частиц в матрице сплава и эффектом избирательного переноса меди в условиях трения.

Нанесение композиционных покрытий, полученных методом автокаталитического осаждения, и особенно комбинированных покрытий, полученных послойным осаждением композиционного покрытия и легированного медью никель-фосфорного покрытия, позволяет за счёт повышения функциональных характеристик продлить срок службы изделий, для защиты которых они использованы, и сократить расход материалов и энергии на их ремонт и восстановление.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Сформулировано физико-химическое обоснование билигандного состава раствора для высокопроизводительного автокаталитического осаждения покрытий на основе сплава Ni-P за счёт образования в билигандной системе прочных комплексных соединений, обеспечивающих стабильность раствора, и обуславливающих повышение скорости осаждения менее прочных комплексных соединений, образующихся в прилегающем к обрабатываемой поверхности слое раствора при его подкислении, вызванном протеканием реакции окисления гипофосфита. Исследованием глицинатно-малонатного раствора показано, что использование билигандного раствора позволяет увеличить плотность загрузки обрабатываемых деталей и производительность процесса осаждения, снизить рабочую температуру раствора и обеспечить ресурсо- и энергосбережение в процессе нанесения покрытий.

2. Предложена бифункциональная композиция ионов Pb^{2+} и Cu^{2+} , введение которой позволяет повысить стабильность раствора для автокаталитического осаждения покрытий в отношении побочной объёмной реакции восстановления никеля и увеличить на 25-40% скорость основной реакции – осаждения сплава Ni-Cu-P. Установлено, что в присутствии бифункциональной композиции формируются покрытия со сглаженным микрорельефом и пониженным количеством макродефектов структуры.

3. Экспериментально исследовано влияние кислотности раствора в широком диапазоне (pH 4–10) на скорость осаждения и состав получаемых покрытий; показано, что наибольшая скорость осаждения Ni-P покрытия достигается в растворах со средой, близкой к нейтральной (pH 6,5–7,5).

4. Исследовано влияние плотности загрузки раствора для автокаталитического осаждения покрытий на скорость и производительность процесса осаждения покрытий и их состав. Установлено, что увеличение плотности загрузки обеспечивает повышенную производительность процесса и способствует снижению энергозатрат и расхода химикатов, благодаря чему достигнута повышенная более, чем в 4 раза производительность процесса и экономия энергии по сравнению с гальваническим никелированием и известными технологиями осаждения сплава Ni-P. Установлено, что увеличение плотности загрузки не приводит к значительному изменению состава и свойств получаемых покрытий.

5. Установлено, что автокаталитическое формирование покрытий на основе

сплава Ni-P из разработанного стабильного раствора можно проводить при пониженных температурах (50–70 °C) и повышенной плотности загрузки (до 7–9 дм²/л) с сохранением высокой производительности процесса, что обеспечивает снижение энергозатрат на процесс осаждения покрытий на 30-50%.

6. Определен оптимальный состав билигандного раствора для автокаталитического осаждения покрытий с пониженным содержанием фосфора, работоспособный при комнатной температуре, что позволяет проводить металлизацию неэлектропроводных материалов с развитой поверхностью с приданием им электропроводности и высокой эффективности экранирования электромагнитных излучений.

7. Предложены ускоренная методика стабилизации оптимального состава раствора для автокаталитического осаждения Ni-P покрытий при длительном использовании по одному параметру (массе покрытия или концентрации Ni²⁺) и схемы периодического и непрерывного корректирования и регенерации раствора. Показано, что продление срока эффективного использования раствора обеспечивает снижение расхода химикатов на процесс нанесения покрытий и утилизацию отработанного раствора в 3-4 раза.

8. Показано, что легирование медью автокаталитических Ni-P покрытий позволяет стабилизировать их состав, понизить число макродефектов структуры и повысить защитную способность и износостойкость.

9. Установлено значительное повышение защитной способности (более чем в 3 раза), микротвёрдости (на 30-40%) и износостойкости (более, чем в 2 раза) автокаталитических покрытий при введении в состав раствора твёрдых частиц дисперсной фазы; определены оптимальные природа, размер и концентрация дисперсных частиц и условия осаждения композиционных покрытий с улучшенными функциональными характеристиками.

10. Показано, что послойное осаждение композиционного покрытия Ni-P-Cr₂O₃ и покрытия Ni-P, легированного Cu, приводит к формированию структуры, отличающейся пониженной пористостью и различием в коррозионных потенциалах отдельных слоев, что позволяет в 1,5-2 раза повысить защитную способность покрытий по сравнению с однослойным композиционным покрытием, и более надежным закреплением дисперсных частиц в никелевой матрице, которое способствует повышению микротвёрдости и износостойкости покрытий; использование комбинированных покрытий позволяет продлить срок службы изделий с защитно-упрочняющими покрытиями.

11. На основании проведенных исследований разработаны 5 энерго- и ресурсосберегающих технологических процессов автокаталитического осаждения покрытий на основе сплава Ni-P для получения покрытий различного назначения; разработанные технологии прошли опытно-промышленные испытания и внедрены в промышленности.

ПУБЛИКАЦИИ, ОТРАЖАЮЩИЕ ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах перечня ВАК:

1. Ногин М.И., Карелин А.В., **Скопинцев В.Д.** Совершенствование процесса химического никелирования // Труды ЦНИИТМАШ. –1991. – С.121-130.
2. Ногин М.И., Карелин А.В., **Скопинцев В.Д.** Разработка технологии нанесения защитно-упрочняющих композиционных покрытий //Труды ЦНИИТМАШ. – 1991. – С. 131-139.
3. **Скопинцев В.Д.**, Карелин А.В., Котов И.О., Клинский Г.Д. Коррозионные и физико-механические свойства химических композиционных покрытий // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1998. – Т.6, №3. – С.86 – 91.
4. Гокжаев М.Б., Моргунов А.В., **Скопинцев В.Д.** Оптимизация состава раствора для получения химических никель-медь-фосфорных покрытий // Неорганические материалы. – 2008. – №12. – С.1461-1463.
5. Моргунов А.В., **Скопинцев В.Д.** Осаждение химических никель-медь-фосфорных покрытий с пониженным содержанием меди // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2008. – Т. XVI, №3. – С. 30-34.
6. Бабяк С. И., Евграфов В.А., Моргунов А.В., **Скопинцев В.Д.** Физико-механические и коррозионные свойства химических никель-медь-фосфорных покрытий // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2009. – Т. XVII, №1. – С. 31-37.
7. Винокуров Е.Г., Моргунов А.В., **Скопинцев В.Д.** Оптимизация состава химических никель-фосфорных покрытий, легированных медью // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51, №8. – С. 859-863.
8. Винокуров Е.Г., Жигунов Ф.Н., Моргунов А.В., **Скопинцев В.Д.** Осаждение химических покрытий никель-фосфор и никель-фосфор-медь из глицинатных растворов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2015. – Т. XXIII, №3. – С. 40 – 46.
9. **Скопинцев В.Д.**, Фирсова Т.Д., Винокуров Е.Г. Металлизированные углеродные и базальтовые ткани для экранирования электромагнитного излучения // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, №12. – С. 28 - 32.
10. **Скопинцев В.Д.**, Моргунов А.В., Винокуров Е.Г., Невмятулина Х.А. Повышение производительности процесса химического никелирования // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2016. - №3. – С. 26-31.
11. Винокуров Е.Г., **Скопинцев В.Д.**, Невмятулина Х.А., Моргунов А.В. Ресурсосберегающая технология химического никелирования // Химическая промышленность сегодня. – 2016. - №10. – С. 18-23.
12. **Скопинцев В.Д.**, Невмятулина Х.А., Бурухина Т.Ф., Кладити С.Ю., Бондарь В.В. SWOT-анализ процессов получения никелевых покрытий // Компетентность. – 2016. - №7. – С.34-39.

Патенты:

13. Патент №2343222, МПК С23С 18/50. Способ химического нанесения покрытия из сплава никель-медь-фосфор / Моргунов А.В., Скопинцев В.Д. №2007126764/02, заявл. 13.07.2007, опубл. 10.01.2009. Бюл. №1.

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

15. Патент №2592654, МПК С23С 18/50. Способ химического нанесения покрытий из сплава никель-фосфор / Скопинцев В.Д., Винокуров Е.Г., Жигунов Ф.Н., Бондарь В.В. №2015128837/02, заявл. 16.07.2015, опубл. 27.07.2016. Бюл. №21.

Статьи в других изданиях:

16. Старых С.Э., Моргунов А.В., Скопинцев В.Д. Совместное осаждение никеля, фосфора и меди из кислых растворов гипофосфитом // Доклады ТСХА. – 2006. – №278. – С.589-593.

17. Бабяк С.И., Моргунов А.В., Скопинцев В.Д. Влияние режимов нанесения никельсодержащих химических покрытий на их твердость // Материалы международной научно-практической конференции «Роль природообустройства в обеспечении устойчивого функционирования и развития экосистем». – Москва: 2006, ч.1. – С.205-207.

18. Моргунов А.В., Скопинцев В.Д. Оптимизация процесса осаждения химических никель-медь-фосфорных покрытий // Сб. материалов научно-технической конференции, посвящённой 75-летию кафедры физической и коллоидной химии РГАУ-МСХА.М.: 2008. – С.133-137.

19. Скопинцев В.Д., Архипов Е.А., Смирнов К.Н. Универсальный раствор химического никелирования // Мир гальваники. – 2015. – №1(29). – С. 26 – 30.

Тезисы докладов:

20. Фирсова Т.Д., Скопинцев В.Д., Шипков С.Н., Кравецкий Г.А., Хохлов В.М. Металлизированные углеродные и базальтовые волокна для радиотехнического назначения // Химия твердого тела и новые материалы: Тез. докл. Всероссийской конференции. – Екатеринбург. 1996. Т.1.С. 247.

21. Фирсова Т.Д., Скопинцев В.Д., Шипков С.Н., Костина Н.И., Кравецкий Г.А., Хохлов В.М. Металлизированные углеродные и базальтовые волокна и ткани для радиоэкранирующих композитов // Проблемы электромагнитной безопасности человека: Тез. докл. 1-ой Российской конференции с международным участием. – М. 1996. – С. 60-61.

22. Фирсова Т.Д., Скопинцев В.Д., Шипков С.Н. Полимерные композиционные материалы, экранирующие электромагнитное излучение // Новейшие процессы и материалы в порошковой металлургии: Тез. докл. международной конференции. – Киев. 1997. – С. 74.

23. Клинский Г.Д., **Скопинцев В.Д.** Экологические аспекты применения высокопроизводительной технологии химического никелирования // Пути и средства повышения экологической безопасности гальванических производств: Тез. докл. V Всероссийского научно-технического семинара. – М. 1998. – С. 6-7.

24. Клинский Г.Д., **Скопинцев В.Д.**, Ваграмян Т.А. Защитные химические никель-фосфорные покрытия // Защита-98: Тез. докл. III международного конгресса. Секция №3. Защита оборудования и конструкций, эксплуатируемых в экологически и коррозионно опасных средах, от коррозии и износа. – М. 1998. – С. 73-74.

25. Клинский Г.Д., **Скопинцев В.Д.**, Ваграмян Т.А., Карелин А.В. Коррозионные и физико-механические свойства химических композиционных покрытий // Защита-98: Тез. докл. III международного конгресса. Секция №3. Защита оборудования и конструкций, эксплуатируемых в экологически и коррозионно опасных средах, от коррозии и износа. – М. 1998. – С.74.

26. Клинский Г.Д., **Скопинцев В.Д.** Сравнительная оценка химического никелирования и процессов нанесения гальванических покрытий // Прогрессивная технология и вопросы экологии в гальванотехнике и производстве печатных плат: Тез. докл. научно-технической конференции. – Пенза. 1998. – С. 44-45.

27. Клинский Г.Д., **Скопинцев В.Д.**, Карелин А.В., Котов И.О. Химические композиционные покрытия никель-фосфор-оксид хрома (III) // Прогрессивная технология и вопросы экологии в гальванотехнике и производстве печатных плат: Тез. докл. научно-технической конференции. – Пенза. 1999. – С. 15-17.

28. Клинский Г.Д., **Скопинцев В.Д.**, Фирсова Т.Д., Балицкий В.Н. Высокопроизводительные электролиты для химического нанесения никелевых и медных покрытий // Прогрессивная технология и вопросы экологии в гальванотехнике и производстве печатных плат: Тез. докл. научно-технической конференции. – Пенза. 2000. – С.27-29.

29. Клинский Г.Д., **Скопинцев В.Д.**, Котов И.О., Балицкий В.Н. Защитно-упрочняющие химические композиционные покрытия // Прогрессивная технология и вопросы экологии в гальванотехнике и производстве печатных плат: Тез. докл. научно-технической конференции. – Пенза. 2000. – С.32-34.

30. Дмитриевский А.Л., Клинский Г.Д., **Скопинцев В.Д.** Высокопроизводительный процесс химического никелирования // Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности: Тез. докл. международной конференции. – Москва. 2001. – С.104.

31. Клинский Г.Д., **Скопинцев В.Д.** Защитно-упрочняющие химические композиционные покрытия // Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности: Тез. докл. международной конференции. – Москва. 2001. – С.105.

32. **Скопинцев В.Д.**, Фирсова Т.Д. Новый низкотемпературный электролит химического никелирования // Гальванотехника, обработка поверхности и экология-2002: Тез. докл. конференции. – М., РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2002. – С. 108.

33. **Скопинцев В.Д.** Экологические аспекты технологии химического никелирования // Современные решения экологических проблем гальванического производства: Тез. докл. всероссийского научно-практического семинара и выставки. – М., РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2002. – С. 76-77.

34. Моргунов А.В., Новиков В.Т., **Скопинцев В.Д.** Химическое осаждение никель-фосфорных покрытий, легированных медью // Покрытия и обработка поверхности: Тез. докл. 8-й международной выставки и конференции. – М., 2011. – С. 50-51.

35. Моргунов А.В., Новиков В.Т., **Скопинцев В.Д.** Легирование медью химических никель-фосфорных покрытий // Покрытия и обработка поверхности: Тез. докл. 11-й международной выставки и конференции. – М., 2014. – С. 49-50.

36. Архипов Е.А., Смирнов К.Н., **Скопинцев В.Д.** Новые импортозамещающие технологии // Покрытия и обработка поверхности: Тез. докл. 12-й международной научно-практической конференции. – М., 2015. – С. 13-15.

37. **Скопинцев В.Д.**, Смирнов К.Н. Высокоэффективный процесс химического никелирования // Покрытия и обработка поверхности: Тез. докл. 12-й международной научно-практической конференции. – М., 2015. – С. 80-82.

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

39. Винокуров Е.Г., **Скопинцев В.Д.** Химическое никелирование - перспективная замена гальванических процессов // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности: Тез. докл. VII международной конференции Российского химического общества имени Д.И. Менделеева. – 2015. - С. 97 – 100.

40. Винокуров Е.Г., **Скопинцев В.Д.** Сравнительная оценка процессов химического и гальванического никелирования // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии: Тез. докл. VII международной научной конференции. – 2015. - С. 24.