

---

## Огляди. Рецензії

---

*Іван Шкіндер, Віктор Кириченко*

### **ХІМІЧНА ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНА МЕТАЛІЗАЦІЯ ГРАФІТОВИХ МАТЕРІАЛІВ**

#### **Вступ**

В композиційних матеріалах (КМ) на основі вуглецевого волокна і металічної матриці вдало поєднуються і взаємно доповнюються властивості металів і вуглецевих волокнистих матеріалів (ВВМ). Введення вуглецевого волокна (ВВ) в метали або полімери дозволяє значно підвищити зносостійкість, теплостійкість, стійкість до теплових і ударних навантажень і зменшити повзучість металів. Найбільший інтерес представляє армування металів ВВ для отримання композиційних металевих матеріалів (КММ) з низькою густиною, високою границею міцності і високим модулем пружності [1-6;10;18;25]. Металізовані волокна підвищують міцність КММ при міжшаровому зсуві, тиску, внаслідок істотного збільшення адгезійної взаємодії зі зв'язуючим [1,3-6].

Проблема сумісності ВВ з металами детально вивчалась Морзе [1;9], який сформулював термодинамічні критерії стабільності системи «матриця-волокно». Основний критерій сумісності з позицій термодинамічної і хімічної стабільності - відсутність взаємної розчинності матриці і волокна один в одному при температурі плавлення матриці. Ця концепція дозволяє виконати підбір сумісних елементів композиційних матеріалів і бар'єрних покриттів, які гальмують процес взаємодії [1;6;9].

Нікель, кобальт, мідь і реній представляють собою особливий інтерес у технології металізації завдяки своїй високій термічній стабільності в контакті з вуглецем, що можна пояснити обмеженою розчинністю вуглецю в цих металах в твердому стані, відсутністю реакції карбідоутворення і високою евтектичною температурою в цих системах. Інтерес до цих систем обумовлений також результатами експериментів по вивченню змочування розплавами цих металів вуглецевої підкладки [18-24]. Відмічається, що нікель, кобальт і паладій мають в контакті з вуглецевою підкладкою значення крайового кута змочування 50-70°.

тобто змочують підкладку, причому при насиченні розплавів вуглецем величина крайового кута зростає в 1,5 рази.

За літературними даними [1;18-23] вуглець добре змочується розплавами перехідних металів з неперехідних металів, потенційно можуть змочувати вуглець тільки такі сильні карбідоутворювачі, як алюміній і кремній. Неперехідні метали, що добре змочують карбіди, можуть бути використані в якості бар'єрних покриттів при створенні вуглеметалічних КММ з матрицею із ніобію, титану, вольфраму, заліза, алюмінію і магнію, які є сильними карбідоутворювачами. Ця ідея була використана при розробці і дослідженні КММ з алюмінієвою і нітратною матрицями.

Спосіб нанесення карбідних бар'єрних покриттів на ВВ полягає в обробці волокон розплавами інертних по відношенню до вуглецю металів-розчинників, що вміщують деяку кількість сильних карбідоутворюючих елементів (наприклад ніобію або титану), в результаті чого на поверхні волокон формується карбідний шар ( $Nb_2C$  або  $Ta_2C$ ). Ступінь взаємодії матриці з армуючими волокнами може бути оцінена за величиною перехідної зони між матрицею і волокнами, що визначає зв'язок елементів КММ, яка змінюється для різних систем в межах від кількох десятків нанометрів до десятків мікрометрів [31]. З точки зору механіки КММ величина міцності зв'язку (тобто ступеня взаємодії елементів КММ) визначає умови перерозподілу напруг між волокнами при навантаженні матеріалу і, відповідно, величину міцності при міжшаровому зсуві. З точки зору процесу формування КММ міцність зв'язку може бути оцінена через адгезійні властивості, точніше кажучи через величину роботи адгезії. Використовуючи дані досліджень [19-23], можна обчислити величини роботи адгезії до вуглецю для багатьох рідких металів. З цих даних слідує, що метали VIII В групи ( $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ), які добре змочують вуглець, володіють найвищою роботою адгезії в порівнянні з міддю, свинцем і алюмінієм. У більшості випадків металічні розплави краще змочують алмазоподібний вуглець, ніж графіт.

Таким чином, найбільш важливим показником, який визначає практичне застосування металізованих волокон, є адгезія металічних покриттів до волокон. Від адгезії залежать і інші властивості металізованих волокон, наприклад теплостійкість, зносостійкість. Найменшою допустимою адгезією на відшарування вважають 0,3-0,5 кН/м, нормальною є адгезія порядку 0,8-1,5 кН/м на відшарування або ~ 15 МПа на відрив [1; 18, 24].

Стійкість металізованих волокон до високих температур є децю вищою (на 10-15%) в порівнянні з не металізованими. Стійкість металізованих

волокон до коливань температури залежить від різниці коефіцієнтів лінійного теплового розширення волокна і металічного покриття, від товщини покриття, від міцності зчеплення і структури проміжного шару, а також від внутрішніх напружень у покритті.

Механічна міцність металізованих волокон збільшується майже адитивно щодо міцності шарів металу, що наноситься. Металізовані волокна стають більш жорсткими. Внаслідок збільшення жорсткості ВВ стають крихкими, значно знижується їх стійкість до циклічних навантажень і міцність при згині.

Поверхневі властивості металізованих ВВ повністю залежать від властивостей нанесеного металу: те ж саме відноситься до ряду інших показників властивостей, наприклад до коефіцієнта тертя [2, 3, 5].

Металізовані ВВ є більш стійкими до корозії, ніж металічні деталі з таким же покриттям. Пояснюється це тим, що пластмаса не приймає участь в утворенні гальванічних мікропор, при чому у випадку корозійного пітингу мікропори не поглиблюються, а тільки розширюються. За звичай металізовані діелектрики кородують за механізмом, який характерний для анодного захисту.

### Підготовка поверхні волокон до металізації

Підготовка поверхні ВВ відіграє істотний вплив для успішного проведення процесу металізації і досягнення якості металічного покриття. Підготовка поверхні ВВ включає наступні операції: знежирення; травлення; сенсibiliзування; активація поверхні, акселерація

**Знежирення.** Для знежирення поверхні ВВ застосовують органічні розчинники або лужні розчини поверхнево-активних речовин (ПАР). Звичайно використовують такі розчинники, які не викликають сильного набухання або розтріскування: фреони, ацетон, станол, трихлоретилен, бензин та інші.

При знежиренні поверхні ВВ лужними розчинами ПАР можна використовувати ті ж засоби, які застосовують для очищення металів, кераміки, текстильних матеріалів, або миючі засоби що виготовляють для побутових потреб [2; 11; 12; 28].

**Травлення** — це хімічний процес, що відбувається на поверхні діелектрика і супроводжується зміною її структури та фізико-хімічних властивостей: концентрація поляричних груп збільшується до  $10^{20}$ - $10^{24}$  м<sup>-2</sup>, з'являються мікрозаглибини, і мікропори розмірами до декількох мікрометрів, які мають досить складну будову, яка визначає міцність зчеплення металу з діелектриком. Травлення по своїй природі підлягає

тим же загальним закономірностям топохімічних реакцій масопереносу тверде тіло-рідина або тверде тіло-газ [28;29;32].

Істотне значення для хімічної металізації має здатність травильного агента або інших компонентів суміші дифундувати в глибину поверхні [28, 29]. Для забезпечення подальшої обробки, травлену поверхню надають операціям післятравлення, що складаються з промивки або нейтралізації і знежирення поверхні розчинами кислот, відновників, промоторами адгезії і т. п [2, 32]

Вуглецеві матеріали (графіт, пірографіт, алмази, вуглецеві волокна, активоване вугілля) перед металізацією знежирюють і травлять кислотами, сумішами кислот, окисниками і хромо-кислими розчинами, а іноді піддають анодній обробці [11;12;29].

Запропонована обробка ВВ шляхом витримки волокна в 65%-ій азотній кислоті на протязі 5 хв. [76;77]. Передбачається, що обробка веде до окислення поверхні з розривом кисневих зв'язків і приєднання до зруйнованих зв'язків іонів або груп, які мають спорідненість до металів [2; 77]. Встановлено також, що така витримка в азотній кислоті не знижує вихідної міцності волокна. Показано, що обробка позитивно впливає і на властивості ВВ при роботі в КМ: підвищується сила зчеплення з основою, збільшується міцність композиції на зсув [76,77].

**Сенсибілізування поверхні діелектриків.** Реакції відновлення металів, які використовуються в процесі хімічної металізації, проводять так, щоб вони відбувалися тільки на металізованій поверхні. Тому для ініціювання процесу металізації поверхня, що покривається, повинна бути каталітично активною по відношенню до реакції відновлення металу. Так як діелектрики, напівпровідники і деякі метали не являються каталізаторами вказаних реакцій, то для надання цим поверхням відповідних каталітичних властивостей її піддають спеціальній обробці, яка полягає в сенсибілізації і активації. Найбільш універсальний класичний спосіб активації полягає в тому, що поверхню спочатку сенсибілізують, обробляючи її розчином солей олова (II), потім активують розчином солі каталітично активного металу.

Кількісною мірою активності поверхні може слугувати ефективність активації, що виражається оберненою величиною періода індукції реакції хімічної металізації.

Сенсибілізування – допоміжна операція при активації поверхні, що складається з обробки поверхні розчинами сенсибілізатора (звичайно відновника). Сенсибілізатори найчастіше являють собою кислі і лужні розчини олова (II). Згадуються також сполуки германію (II), заліза (II),

титану (III), галогеніда кремнію, солі свинцю, деякі барвники і інші сполуки [32, 35, 42; 45]

Інколи сенсифілізування достатньо для того, щоб зробити поверхню активною, якщо сполуки олова (II) і подібні їм відновники спроможні відновлювати іони металу, що осаджують. Тому при хімічному покритті поверхонь сріблом, паладієм, золотом активування полягає лише в сенсифілізуванні. Для раціонального вибору складу розчинів сенсифілізування необхідно знати механізм цього процесу. Приєднання олова (II) до поверхні відбувається не в розчині сенсифілізування, а лише при подальшому промиванні водою, коли внаслідок гідролізу утворюються малорозчинні продукти  $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$  [2;42;45] і більш складні полімерні сполуки олова. Вони осідають на поверхню в результаті ламінарної коагуляції, утворюючи шар товщиною від часток до декількох сотень нанометрів, який складається з агрегатів (10-25нм) сполук олова, які, в свою чергу, утворені частинками розмірами біля 3 нм [2; 32].

Промивання поверхні після сенсифілізування гарячою водою, розчином соди чи аміаку значно збільшує кількість продуктів, що залишились на поверхні, так як в цих умовах гідроліз відбувається швидше і повніше. Для отримання при сенсифілізуванні більш рівномірних шарів, які складаються з дрібних частинок продуктів гідролізу, запропоновано промивати волокна водою, що має рН 9. Кисл і сильно лужні розчини легко змивають тонкий шар продуктів гідролізу і зводять нанівещь результати сенсифілізування [2; 42]

Невеликі домішки Sn (IV) в розчині сенсифілізування добре впливають на активування, так як вони гідролізуються швидше і сприяють коагуляції гідролізів Sn(II). Цим пояснюється більша ефективність "зістарених" розчинів сенсифілізування, в яких накопичуються іони Sn(II), що утворюють колоїдні частинки  $\beta$ -олов'яної кислоти. Тому в розчині вводять іони Sn (IV) (5-10 ммоль/л), а також збільшують іонну силу розчину шляхом додавання NaCl (1-3моль/л), що сприяє коагуляції на поверхні сполук Sn(II). Кількість Sn(II), що залишається на поверхні, радикальним чином впливає на успішний перебіг процесів активування металізації [2;32;45]. Великі кількості Sn(II) на поверхні інколи осаджують досить багато металу-каталізатора, що приводить до утворення пухкого і немцного покриття. Малі кількості Sn(II) приводить до нерівномірності покриття, що також знижує міцність зчеплення. Відомо багато розчинів солей Sn(II), що можна використовувати для сенсифілізації: кислих, лужних, спиртових, які вміщують оптимальну кількість Sn(II), а також ПАВ

(наприклад, лаурилсульфат натрію в кількості 0,001-250 г/л), що сприяють більш рівномірному розподілу продуктів гідролізу солі Sn(II).

Для хімічного міднення оптимальною сумішю сенсibilізування є розчин, в якому містяться: 40-50 г/л  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 40-50 мл/л  $\text{HCl}$  (конц.). При хімічному нікелюванні або кобальтуванні застосовують більш концентровані розчини і промивають поверхню гарячою водою. Тривалість сенсibilізування не має великого значення, зазвичай вона складає 2 хв. [42;45].

Крім солей Sn(II) застосовують солі титану: 0,04-3% розчину  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$  в сірчаній кислоті або розчин 50 г/л  $\text{TiCl}_3$  в 50 мл  $\text{HCl}$  а також суміші солей Ti(III) і Sn(II) [2;45].

Цікавим способом сенсibilізації являється обробка поверхні барвниками, які після адсорбції поверхнею відновлюються гідросульфідом натрію  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  в лейко-форму, яка спроможна, в свою чергу, відновити іони благородних металів з розчину активації [2,42;45]. Запропоновано також використовувати багато інших відновників: гіпофосфіт натрію, гідроксиламін, резорцин, борогідрид натрію, фосфор, які в багатьох випадках без допоміжного активування здатні ініціювати не тільки покриття сріблом і золотом, але й міддю, нікелем [49;50;97].

Запропонований спосіб підтримання в розчинах певної концентрації Sn(II) (який при зберіганні окислюється киснем повітря до Sn(IV)) шляхом відновлення металами (Ni, Fe, Sn) [2,50]. Запропонована також обробка деталей в процесі сенсibilізування ультразвуком, що, можливо, збільшує адгезію покриття [95,104].

**Активування** полягає в обробці сенсibilізованої поверхні розчинами сполук каталітично активних металів: Pd, Pt, Ag, Au, Ru, Rh, Os, Ir. Розчини можуть бути кислими або лужними, а метали-каталізатори можуть знаходитись у вигляді простого або комплексного іона [2,32;35]. Найбільше поширення отримало активування розчинами солей паладію, так як вони придатні для всіх процесів хімічної металізації. Внаслідок невеликих концентрацій солей паладію, їх витрати порівняно малі і використання Pd є більш економічно вигідним, ніж, наприклад, солей Ag. Застосовують кислі розчини хлориду паладію, який складається з 0.01-5 г/л  $\text{PdCl}_2$  і 0,25-20 мл/л  $\text{HCl}$ , а частіше всього 0,2-0,5 г/л  $\text{PdCl}_2$  і 1-3 мл/л  $\text{HCl}$ . Оптимальною кислотністю володіють розчини  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  з рН 1,5-2,5 [37;38;43]. Пропонують в розчини активації, що містять солі Pd, вводити різні ПАВ, органічні розчинники, спирти, аміноспирти, аміносолан  $\text{Pd}^{2+}$ , аміносахариди  $\text{Pd}^{2+}$ , амінокислоти, глюкозу [2;35-38;40;41;43]. Ціарті до кипіння спиртові розчини хлориду паладію значно збільшують міцність зчеплення металічного покриття з поверхнею діелектрика [2, 12].

Дослідження показали, що найбільш ефективними з вивчених розчинів активування являються кислі і спиртові розчини [2,46]. Розчини активування, що містять сполуки срібла, відомі давно, але їх застосування обмежене. Вони мало придатні для активації перед нікелюванням, кобальтуванням, а також хімічним міднінням розведеними розчинами [2,35,41].

Перед хімічним міднінням з досить концентрованих розчинів поверхні активують розчинами складу:  $\text{AgNO}_3$  – 2-90 г/л,  $\text{NH}_3$  (25%)-10-100 мл/л (найчастіше  $\text{AgNO}_3$ - 2 г/л і  $\text{NH}_3$  (25%)- 15-20 мл/л ). Застосовують розчини  $\text{AgNO}_3$  в воді (10 г/л) або в 50% етанолі (10-30 г/л) [2,43;44,46].

Порівняння розчинів активування, які містять солі Ag і Pd, показало, що початкова швидкість мідніння в першому випадку майже в чотири рази менша, ніж в другому, але після 2-3 хв вони зрівнюються. Запропоновано після сенсibilізування активувати поверхню розчином  $\text{AgNO}_3$ , а потім ще оброблювати розчином  $\text{PdCl}_2$  (0.1 г/л) в розбавленій соляній кислоті (3,5 мл/л) [2;36;37;38]. Для активування запропоновано використовувати також розчини солей золота (інколи разом з кислим розчином  $\text{PdCl}_2$ ), солей таких металів як V, Fe, Ni, Co, Cu [2,36-38,41,46].

**Акселерація** — це додаткова обробка поверхні, необхідність якої викликана тим, що частинки активатора, які залишилися на поверхні не володіють каталітичною активністю. Цю операцію виконують по різному в залежності від того, який розчин був використаний для прямого активування. Після активування іонними розчинами акселератор відновлює сорбовані іони до відповідних металів [2;35;36].

В якості відновників для акселерації звичайно використовують ті ж сполуки, що й для хімічної металізації, наприклад 5-15% розчини гіпофосфиту натрію [2,48,50]. Поверхню оброблюють або при кімнатній температурі, або при 60-80°C на протязі 2-5 хв.

Запропоновано також використовувати розчини борогідриду натрію (0,1-0,2%), диетил-аміноборану (0,05-0,2%), гідразину (0,1-5%), сульфату заліза (II)- (1-6%) [2;40;46]. Акселерація не тільки збільшує ефективність активації, але й на порядок підвищує початкову швидкість хімічного осадження нікелю [2;44,46]. Крім цього ця операція зберігає розчини хімічної металізації від розкладу в них іонів активатора, що залишилися на активованій поверхні.

Істотний вплив на рівномірність покриття справляє промивання поверхні водою - як після активування, так і після акселерації. Кращі результати отримані при промиванні на протязі 2 хв. Можна і взагалі не

промивати водою, наприклад перед акселерацією 50% розчином HCl - ефективність активації при цьому буде збільшуватись [2:37; 38]

З метою виключення дорогіших металів запропоновано використання сильних відновників для ініціювання автокаталітичної реакції хімічного відновлення металів. Для цього використовують [2;41:43;44;46] елементарний фосфор або його сполуки з низьким ступенем окислення. Запропоновано ініціювати хімічне міднення борогідридом натрію або іншими борогідридами, гіпофосфатом натрію і ін. [2;43;46].

### **Отримання металічних покриттів шляхом хімічного відновлення в розчинах**

З основи методу хімічної металізації лежить реакція взаємодії іонів металу з розчиненим відновником, в результаті якої на каталітично активну поверхню осідає шар металу. Вибір можливих відновників є тим ширшим, чим більш позитивним є стандартний потенціал металу. Крім того, необхідним є також автокаталітичний характер реакції відновлення, тобто здібність металу, що утворюється, каталізувати процес відновлення. Це забезпечує як переважне осадження металу на підготовлену поверхню, так і отримання контактного покриття значної товщини. Ступінь автокаталізу залежить від природи металу і від природи відновника.

Швидкість всього каталітичного процесу не можна регулювати так просто, як, наприклад, силу струму при електрохімічному осадженні металу. При відсутності автокаталізу реакція відновлення якщо і відбувається, то у всьому об'ємі розчину і приводить до утворення порошку металу.

Внаслідок вказаних вимог практично прийнятним для осадження металічних покриттів є порівняно невелике число систем "іони металу-відновник" ( в основному водневовмісні сполуки ).

Рівновага процесів окислення відновників залежить від pH [2]. Відновлююча здатність сполук, що містять водень збільшується з підвищенням pH розчину. В основному з цієї причини більшість розчинів металізації являються лужними (у випадку  $\text{BH}_4^-$  сильно лужне середовище необхідне для його швидкого розкладу при  $\text{pH} < 9$ ). В практичних умовах відновлююча здатність даних сполук повністю не реалізується. Тому, наприклад, термодинамічно найбільш сильний відновник — гіпофосфіт — можна використовувати для покриттів меншої кількості металів, чим менш сильні, але кінетично більш активні борогідрид і гідразин. Для



прискорення перебігу процесу окислення гіпофосфіту необхідні специфічні катализатори [2].

Такі прості відновники як іони металів ( $Fe^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Cr^{2+}$ ), не знайшли широкого застосування для отримання покриттів, оскільки процеси з їх участю звичайно не мають достатнього ступеня автокаталізу.

**Розчини металізації.** На практиці розчини для хімічного осадження металів містять, крім солей осаджуваного металічного покриття, як правило, ще ряд інших компонентів.

— ліганди, з якими іони металу утворюють розчинні комплекси (що в першу чергу необхідно для лужних розчинів, а крім того, використання стабільних комплексів часто дозволяє збільшити ефект автокаталізу) :

— речовини що регулюють і підтримують певне значення рН розчину (луги або кислоти, буферні добавки) .

— стабілізатори

Крім того, в розчинах можуть міститись добавки для збільшення швидкості процесу, для зміни властивостей покриттів і т. п. [2;27,49,50]

*Основні технологічні параметри розчинів хімічної металізації*

1. Швидкість металізації (мкм/год або  $г/(м^2 \cdot год)$ ), як правило, з часом зменшується, тому значення швидкості, що приводяться в літературі, являються середніми за певний проміжок часу.

Залежність швидкості осадження металу ( $V$ ) від концентрації реагуючих речовин (металу  $Me^{n+}$ , відновника  $Red$ , іона водню  $H^+$  і вільного ліганда  $L$ .) часто описують емпіричним рівнянням типу:

$$V = R[Me^{n+}]^a[Red]^b[H^+]^c[L]^d \exp(-Ea/RT) \quad (1)$$

де  $R$ -константа швидкості,  $Ea$  - енергія активації,  $T$  - температура.

Коефіцієнти  $a$  і  $b$  звичайно менші від 1, показник  $c$  має від'ємне значення у випадку  $pH < 7$ , але в лужному середовищі в рівняння (1) вводять  $[OH^-]$  і тоді  $c$  має позитивне значення, показник  $d$  найчастіше близький до нуля, однак при заміні ліганда швидкість процесу може сильно змінитися. При збільшенні стійкості комплексу швидкість процесу звичайно знижується. При малих концентраціях значення  $a$  і  $b$  звичайно наближаються до 1 (дифузний контроль швидкості), а при високих - до 0. Більшість розчинів металізації в умовах стабільності забезпечують порівняно невелику швидкість осадження металу - 2-5 мкм/год. Виключенням є розчини нікельовання, в яких швидкість осадження може скласти 20-25 мкм/год, що наближається до швидкості електрохімічного

осадження покриттів при середніх густинах струму. Численні дослідження направлені на те, щоб повніше використовувати можливості вибіркового підвищення швидкості каталітичного процесу шляхом підбору лігандів, стабілізуючих і прискорюючих металізацію.

2. Період життя розчину - це максимальна тривалість його використання. Він може визначатись початком відновлення металу в всьому об'ємі розчину, тобто стабільністю розчину. Для багатьох сучасних розчинів металізації відновлення в об'ємі не відбувається і в цьому випадку розчин краще характеризувати не тривалістю його використання, а максимальною кількістю покриття, що осаджується з одиниці об'єму розчину (г/л або мкм/год) або числом "обертів" розчину, яке показує, скільки разів можна осадити у вигляді покриття певну кількість металу, що знаходиться у вихідному розчині ( звичайно 10-20).

3. Ефективність використання відновника характеризує коефіцієнт використання - відношення теоретичної кількості відновника, необхідного для відновлення одного моля металу згідно стехіометрії реакції до загальної кількості відновника що прореагував. Реальний коефіцієнт використання становить менше 100%, що пов'язано з перебігом побічних реакцій в об'ємі розчину або на поверхні покриття. Звичайно цей коефіцієнт вищий при більш високому ступені завантаження.

4. Чутливість розчину до активації, яка виражається мінімальною кількістю активатора на поверхні діелектрика (в мг/м<sup>2</sup>), що забезпечує надійний початок осадження покриття. Цей параметер у деякій мірі зв'язаний з стабільністю розчину - чим менш стабільний розчин, тим легше починається реакція навіть на малоактивній поверхні.

На активованій паладієм поверхні для початку осадження повинно знаходитися 0,3-5 мг Pd на 1 м<sup>2</sup> для осадження - 0,1-1 мг Pd на 1 м<sup>2</sup> [2;32;33;34;36;38;71;78 ].

Домінує тенденція використання розчинів металізації як можна довше, коректуючи їх склад, тому розчини повинні мати високу стабільність і малу чутливість до забруднення [2;56;71].

**Стабільність розчинів металізації.** Розчини хімічної металізації, що містять іони металу і відновник, являються термодинамічно нестійкими системами і піддаються самовільному розкладу - відновленню металу по всьому об'єму розчину. Являючись спочатку некаталітичною, реакція відновлення в об'ємі стає каталітичною після утворення деякої кількості продуктів реакції (частинок металу) і прискорюється з ростом поверхні металу. Вона приводить до надлишкових витрат реактивів, до погіршення якості покриття і виходу ванни з ладу.

Стабільність розчинів металізації визначається можливістю і швидкістю утворення в розчині металічних зародків, а також їх подальшим зростанням або розчиненням.

Збільшити стабільність розчинів можна, виключаючи фактори нестабільності або зменшуючи їх дію, за допомогою таких заходів [2,3; 42,44;61]:

— зниження інтенсивності процесу осадження металу. Однак без допоміжних заходів і в розчинах малої інтенсивності при довгому їх використанні може початись відновлення металу в об'ємі. Крім того, швидкість металізації може бути недостатньою. Інші заходи стабілізації діють більш вибірково, не знижуючи швидкості каталітичного процесу,

— використання лігандів, що дають з іонами металу більш стійкі комплекси,

— помірне завантаження (звичайно рекомендують використовувати степінь завантаження не вище 100-250 см<sup>2</sup>/л);

— фільтрування розчину, відокремлення домішок і малих частинок металу, які утворюються при об'ємному розкладі в розчині (періодичне і неперервне фільтрування розчину металізації являється необхідною операцією при тривалому їх використанні);

— добавки спеціальних стабілізаторів — речовин, відносно малі концентрації яких (порядку 1-100 мг/л) значно підвищують стабільність розчину.

За типом дії більшість стабілізуючих додатків можна поділити на дві групи: 1) каталітичні отрути (сполуки сірки (II), селену (II), цаніди, гетероциклічні азот- і сірковмісні сполуки, іони деяких металів); 2) окисники.

Ряд представників першої групи гальмують багато каталітичних реакцій, що пов'язують з адсорбцією на зародках і гальмуванням їх росту. Стабілізатори - окисники викликають пасивацію поверхні малих частинок металу і можуть сприяти їх розчиненню.

### Хімічне мідніння

#### Склад розчинів і вибір складу розчинів хімічного мідніння

Практично єдиним відновником, який використовується в розчинах хімічного мідніння, являється формальдегід, відновлення міді яким є процесом автокаталітичним. Автокатализ при відновленні міді гіпофосфітом, гідразинном, гідросульфитом виражений набагато слабше. Лише борогідрид і його похідні можна порівняти в цьому відношенні з

формальдегідом. Використання борогідрида може бути перспективним внаслідок того, що мідніння можна проводити не тільки в лужних, але й в нейтральних розчинах [51-55;60,63,64,68;70;73;74;75;77;179]

В загальному вигляді склад розчинів хімічного мідніння з формальдегідом такий:

Сіль міді (II), ммоль/л	2-600 (частіше 20-150)
Донор лігандів	В 1-4 рази більше, ніж вміст Cu(II)
Формальдегід, ммоль/л	30-3400
Відношення CH <sub>2</sub> O:Cu(II)	від 1 до 50 ( частіше 3-12)
Луг	до pH=11-14
Стабілізатор і інші добавки	

Із солей міді найбільш часто використовують сульфат міді, але можна використовувати і нітрит, хлорид, карбонат та інші. В якості донора лігандів застосовують тартрати ( тартрат калію-натрію – сегнетова сіль), ЕДТА (етилендіамінтетраацетат натрію, трилон Б). Ліганди зв'язують Cu(II) в комплекси и таким чином утримують їх в лужному розчині.

Формальдегід у розчин хімічного мідніння вводять у вигляді водного розчину - формаліну, що містить 35-40% CH<sub>2</sub>O і 10-15% метанолу, який додають для попередження полімеризації формальдегіду. В розчинах мідніння можна використовувати параформ, триоксан, поліоксиметиленгліколі, які в лужних розчинах розпадаються з утворенням CH<sub>2</sub>O.

Різні за складом типи нестабілізованих розчинів хімічного мідніння (г/л) [2, 76] подано в табл. 1.

Таблиця 1

Склад нестабілізованих розчинів хімічного мідніння [2,76]

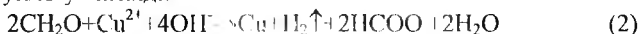
Компоненти і режим	№1	№2	№3	№4
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	5	7	29	12
Тартрат К-На	25	22,5	142	-
Na <sub>2</sub> ЕДТА (трилон Б)	-	-	12	25
Гриетаноламін (ТЕА)	-	-	5	-
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	2	9	-
NaOH	7	4,5	42	8-10
Формалін (40%), мл/л	10	26	167	25
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	-	2	-	-
pH	12,5	12,1	11,5	12-12,5
Швидкість мідніння, мкм/год	0,9-1	0,4	8	1-2

Розчин №1 досить стабільний, він запропонований для створення електропровідного підшару на діелектриках. Розчин №2 (розчин Майерса-

Вейна) відрізняється наявністю солі нікеля, яка покращує зчеплення покриття з гладкою основою і широко застосовується для металізації [2,48;66;76]. Розчин №3, запропонований Собестром, характеризується високими концентраціями компонентів, високою швидкістю міднення і невисокою стабільністю розчину (потрібні додатки стабілізаторів) Розчин №4 найбільш простий, більш стабільний і забезпечує досить високу швидкість міднення [2;76]

### Основні закономірності відновлення іонів міді формальдегідом

В розчинах хімічного міднення формальдегід наявний головним чином в вигляді метиленгліколю  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$  (у водних розчинах) і його аніона  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{O}^-$  (в лужному середовищі) Так як аніони вважаються більш реакційноздатними, реакцію відновлення міді в процесі хімічного міднення записують у вигляді.



Експериментально показано, що в розчинах міднення з тартратом і з ЕДТА мольні кількості водню, що виділяється, і осадженої міді приблизно рівні, тобто співвідношення  $[\text{H}_2] : [\text{Cu}]$  і на 1 моль відновленої міді витрачається близько 4 моль луку, що теж відповідає приведеному рівнянню.

Практична витрата  $\text{CH}_2\text{O}$  в розчинах міднення є вищою, ніж за рівнянням реакції, так як в лужних розчинах  $\text{CH}_2\text{O}$  бере участь в реакції Каннішаро, яка протікає незалежно від реакції відновлення міді.

Відновлювальна активність формальдегіду зростає з збільшенням лужності середовища: при 1-2 мо/л  $\text{CH}_2\text{O}$  рН 11-11,5 і при 0,1-0,5 моль/л  $\text{CH}_2\text{O}$  рН 12-12,5.

### Технологія міднення формальдегідним методом

Виготовлення нових самозмащувальних композиційних матеріалів на основі графітових порошків і деяких полімерних матриць потребує на сучасному етапі використання металізованих графітових порошків і графітованих (2000-3000<sup>0</sup>С) вуглецевих волокон (дисперсних). Найбільш часто використовують міднення, нікелювання або двошарове покриття (мідь-нікель, наприклад). Все більшого значення набувають так звані композиційні покриття. Однак найбільш важливим і найменш вивченим процесом металізації являється міднення порошкових діелектриків,

наприклад, вуглецевих карбонізованих при 300-600<sup>0</sup>С та карбонізованих при 800-1600<sup>0</sup>С волокон. Що стосується технології міднення діелектриків, то загальновідомо, що найбільш доступною являється технологія хімічного міднення. З хімічних методів, що знайшли застосування на практиці, слід відмітити два неадекватних за техніко-економічними показниками методи:

— відновлення іонів міді формальдегідним методом на поверхні діелектриків;

— відновлення іонів міді активним воднем, отриманим в ході взаємодії порошків активних металів з кислотою-неокислювачем.

Перший метод знайшов широке застосування в промисловості і складається з послідовного виконання низки операцій підготовки поверхні графітових порошкоподібних матеріалів, а потім низки операцій власне міднення.

Запропоновані операції підготовки поверхні діелектриків, які включають такі стадії:

— травлення поверхні азотною кислотою (конц.) на протязі 3-5 хв;

— активація поверхні матеріалу розчином SnCl<sub>2</sub> (37 г/л) в кислому середовищі (40 мл/л HCl конц.);

— сенсибілізація поверхні порошків розчином PdCl<sub>2</sub> (0,05-0,1 г/л) в кислому середовищі (~10 мл/л HCl конц.) при pH≈3;

— основна операція міднення порошків графітових волокон у водному розчині складу (в г/л): CuSO<sub>4</sub>-15-50, тартрагу Na-140-200; NaOH-150-220; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-50-120, формаліну-15-50 мл/л.

Технологічний режим даної операції полягає в наступному спочатку готують тартратний комплекс міді, необхідний для забезпечення стійкості розчину іонів Cu<sup>2+</sup>, потім створюють лужне середовище розчину додаванням розчинів лужних агентів. При умові стабільності робочого розчину в нього вносять порошок для металізації, інтенсивно перемішують і при 15-20<sup>0</sup>С вносять порціями потрібну кількість формаліну. Після внесення всього формаліну перемішування продовжується на протязі трьох годин. Насамкінець реакційну масу відфільтровують, промивають водою до pH≈7, потім ацетоном і сушать.

Для боротьби з небажаними явищами пасивації поверхні міднених вуглецевих волокон за рахунок утворення в ході металізації плівки Cu<sub>2</sub>O застосовують такі заходи:

1) на стадії міднення:

— підтримування pH розчину на рівні 12,5;

— додержання температурного режиму (не вище 15-20<sup>0</sup>С);

—застосування стабілізуючих домішок, наприклад диетилдитіокарбамату натрію ( 5-10 мл/л);

— інтенсивне перемішування графітованих порошків в розчинах мідніння з барботуванням через розчини азоту (або іншого інертного газу).

2) на стадії фільтрування металізованих порошків :

— промивання їх на фільтрі (зразу ж після віджимання) водним розчином формаліну (або ронгаліту (5-7%), що містить NaOH (до pH=11,5-12), а потім водою і ацетоном

Стабільність розчину оцінюється за періодом індукції розкладу розчину після введення 1 мл розчину PdCl<sub>2</sub> (1г/л) в 50 мл розчину мідніння при 25°C.

На швидкість мідніння найбільше впливають концентрації Cu(II), домішок і лужність розчину. Стабільність залежить в основному від концентрації CH<sub>2</sub>O і домішок. Концентрація формальдегіду може бути зменшена до 15-20 мл/л, при цьому швидкість мідніння понижується не на багато, а стабільність розчину помітно збільшується

## Вплив типу лігандів міді (II)

Ліганди повинні задовільняти наступним вимогам:

— запобігати осаджуванню гідроксиду міді, утворюючи міцний комплекс з Cu (II) в лужному середовищі (  $DPCu(OH)_2 \sim 10^{19}$  ), щоб концентрація [Cu<sup>2+</sup>] була не більше  $10^{-15}$ - $10^{-17}$  моль/л при pH 12-13;

— забезпечувати достатню стабільність розчину по відношенню до реакції відновлення міді в об'ємі розчину,

— не реагувати з формальдегідом (не можна, наприклад, застосовувати первинні і вторинні аміни);

— не гальмувати каталітичний процес відновлення металу, тобто не заважати кислотному окисленню CH<sub>2</sub>O [2, 51, 53, 56, 60, 61, 69, 70] Серед простих неорганічних лігандів немає жодного, який би задовільняв всі вказані умови. З простих органічних сполук достатньо міцні комплекси з міддю в лужному середовищі утворюють оксикислоту, багатомісні спирти, аміни. Крім найбільш широко відомого гартрату, гліцерину і ЕДТА, запропоновані в якості основного ліганда лактат, цитрат, глюконат, гліколят, триетаноламін і більш складні третинні аміни та оксаліни, наприклад тетраоксипропіл-етилендіамін (квадрол), етилендіамін-ацетати (типу ЕДТА), алканоламіно-ацетати, пітроло-триацетат, циклогексан-діаміногетраацетат (ЦДТА) [2,70,71,73,76,78]

Запропоновані різні суміші лігандів. Вказується, що додавання невеликої кількості оксиаміну, наприклад триоксиетиламіну в суміші з полімером (ефіром целюлози) до тартратного розчину збільшує швидкість відновлення міді. Аналогічно діє добавка суміші ЕДТА з триетаноламіном (ТЕА) в розчині Собестра [2;57;58;59].

Запропоновано використовувати в якості ліганда сахарозу, глюкозу, сахарин і інші моно- або олигосахариди, причому мінімальний їх вміст складає лише 0,3-0,4 від вмісту міді (II) [61;66;68;72;73].

Мінімальний загальний вміст тартрату в розчині мідіння повинен відношувати відношенню  $[T]:[Cu(II)] > 2$ ; збільшення цього відношення до 3 дещо знижує швидкість мідіння, але підвищує стабільність розчину (оптимальним є відношення  $[T]:[Cu(II)] = 3$ ).

Збільшення  $[CH_2O]$  порівняно мало впливає на швидкість відновлення міді, так як порядок реакції по  $CH_2O$  завжди менший від одиниці [2;56;57,69,71].

Більш сильний вплив на швидкість мідіння створює зміна концентрації  $Cu(II)$  в розчині. Порядок реакції по  $Cu(II)$  залежить від її концентрації і лежить в інтервалі 0,3-0,6 [2;57;58;71]. Швидкість осадження міді збільшується при збільшенні рН розчину, порядок реакції по іонам  $OH^-$  в інтервалі рН 12-13 дорівнює 0,25-0,3.

Порівняльна оцінка лігандів: від природи ліганда залежить перш за все шореткість покриттів. Визначення площі поверхні покриття шляхом осадження моношару  $Cu_2O$ , а також дані вимірювань ємності подвійного шару показують, що найбільш гладкі покриття отримують в тартратних розчинах. Значення істинної швидкості мідіння в розчинах, що містять тартрат, ЕДТА і ТЕА, відрізняються менше, ніж величина швидкості, яку спостерігають. При цьому в трилонових розчинах істинна швидкість, як правило, є нижчою, ніж в тартратних, отже, прискорююча дія ЕДТА пов'язана в основному з збільшенням шореткості покриття [2;57,69;71].

Швидкість осадження міді зростає при збільшенні рН розчину. Порядок реакції по іонам  $OH^-$  в інтервалі рН 12-13 дорівнює 0,25-0,3.

В літературі приведені [53;57,56;58;59] екстремальні залежності швидкості мідіння від рН з максимумом швидкості біля рН=13.

Зниження швидкості мідіння при підвищенні рН вище 13 спостерігається лише в присутності значних концентрацій солей ( $> 0,2$  моль/л) тартрату або нейтральних солей в розчині і, обумовлене високою іонною силою розчину.

На 1 моль відновленої міді витрачається 4-6 моль  $CH_2O$  замість 2 моль згідно стехіометрії рівняння. Питома витрата  $CH_2O$  збільшується при підвищенні температури розчину і зменшенні відношення площі



каталітичної поверхні до об'єму розчину. В цих умовах реакція Каніццарро відбувається порівняно інтенсивно і в ній витрачається навіть більше  $\text{CH}_2\text{O}$ , ніж в основній каталітичній реакції

З точки зору витрат формальдегіду і іонів міді, найбільш раціональними слід рахувати розчини, що містять 3-6 моль  $\text{CH}_2\text{O}$  на 1 моль іонів міді, наприклад розчин №1, в якому  $[\text{CH}_2\text{O}]/[\text{Cu(II)}] = 6$ .

Зміна рН в процесі мідніння залежить як від витрат  $\text{OH}$ -іона, так і від буферної ємності розчину, яка дещо підвищується із збільшенням концентрації  $\text{CH}_2\text{O}$  як слабкої кислоти. Значна зміна рН спостерігається лише при невисоких початкових значеннях рН. Наприклад, в умовах дослідів початкове значення рН розчину, рівне 12,2, зменшується до 10,3 після відновлення половини іонів міді, а при вихідному рН=12,8 після практично повного осадження міді рН знижується до 12,4

Із збільшенням температури швидкість реакції мідніння зростає, хоча більшість розчинів мідніння використовують при кімнатній температурі. При міднінні в розчині Вейна при відсутності  $\text{Ni(II)}$  ефективна енергія активації  $E_a$  дорівнює приблизно 30 кДж/моль (20-40°C) (можливі значення 30-50 кДж/моль) [2,52]

В деяких випадках в ході мідніння поверхня міді втрачає свої каталітичні властивості, реакція відновлення зупиняється, тобто поверхня пасивується. При цьому змінюється забарвлення мідного шару, колір із характерного для міді переходить в зелений, темно-коричневий [2,3;54,61]

Пасивації міді в тарtratних розчинах сприяють такі фактори:

- низьке значення рН розчину;
- контакт поверхні міді з киснем повітря,
- підвищення температури розчину.

Якщо з розчину видалити кисень за допомогою інертного газу, то мідь залишається активною. При 40°C пасивація настає і при більш високих рН. Пасивні плівки на міді легко відновлюються до міді формальдегідом в сильнолужному розчині, що містить, наприклад 1,4 моль/л  $\text{NaOH}$  і 0,3 моль/л  $\text{CH}_2\text{O}$

Відновлення пасивних плівок хімічним і електрохімічним способами показало, що вони складаються в основному з  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Товщина плівок за декілька хвилин досягає 0,01-0,03 мкм. Встановлено, що  $\text{Cu}_2\text{O}$  утворюється при відновленні  $\text{Cu(II)}$  з розчину, а не в результаті окислення поверхні

Шар товщиною в 2-3 мкм утворюється при промиванні водою свіжеприготованої поверхні міді. Якщо таку поверхню знову внести в

розчин хімічного мідніння з досить високим рН, то цей тонкий шар  $\text{Cu}_2\text{O}$  відновлюється і процес мідніння відбувається нормально.

При низьких значеннях рН плівка  $\text{Cu}_2\text{O}$  може рости і поверхня буде залишатись пасивною. Таким же чином пояснюється складність хімічного мідніння поверхні міді, яка була тривалий час в контактi з повітрям і наявною товстою плівкою  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Значно легше починається процес хімічного мідніння поверхні міді, вкритої  $\text{CuO}$ .

При міднінні високодисперсних графітованих матеріалів проблема утворення пасивуючої плівки  $\text{Cu}_2\text{O}$  набуває особливого значення в зв'язку з тим, що металічна мідь, що осаджена на активну поверхню високодисперсних графітових волокон, маючи високу каталітичну активність, викликає екзотермічні окислювально-відновні реакції [5;6;12;13]. Так на стадії фільтрування оміднених графітованих порішкових матеріалів з розчинів мідніння спостерігається сильне розігрівання відфільтрованої маси, яке супроводиться потемнінням спочатку червоноуватої омідненої поверхні порошоків. Утворення темно-коричневої ( або темно-зеленої ) поверхневої плівки на омідненій поверхні порошоків закінчується на етапі промивання порошоків водою. Очевидно, каталітично активована графітовою поверхнею осаджена мідь викликає окисно-відновні реакції, які можна представити такими рівняннями.

Утворення темної плівки  $\text{Cu}_2\text{O}$  відбувається досить швидко і в розчині при сильному перемішуванні, а значить і при інтенсивній аерації киснем, в ході процесу хімічного мідніння, що веде до обмеження кількості металу на поверхні порошоків. Однак боротьба з цим негативним явищем нашоюхується на деякі трудної технології мідніння, суть яких полягає в тому, що в ході мідніння водень, що інтенсивно виділяється, виштовхує легкі графітізовані частинки з розчину і виникає необхідність постійно занурювати їх в розчин (так як мідніння відбувається при хорошому контактi твердих частинок з розчином мідніння) шляхом інтенсивного перемішування розчину.

### **Хімія і технологія мідніння графітізованих порошоків волокон в розчинах з твердим відновником**

Пропонують проводити мідніння графітізованих порошоків волокон в сірчано кислому розчині сірчано кислій міді ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) за допомогою порошку заліза або цинку, який вносять в розчин при інтенсивному

перемішуванні і температурі 15-20°C. При цьому має місце ряд хімічних і фізико-хімічних процесів, наприклад для заліза:



б) фізико-хімічна адсорбція на графітовій поверхні; в) відновлення іонів активним воднем на поверхні порошкоподібних матеріалів, г) відновлення іонів  $\text{Cu}^{2+}$  залізом

Експериментально встановлено оптимальний склад розчину мідніння (в г/л) за допомогою заліза:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -100,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  конц.-50 (27,3 мл,  $\rho=1,84$  г/см<sup>3</sup>), графітізовані дисперсні волокна-20, Fe (порошок)-20

При цьому не має потреби проводити попередню підготовку поверхні графітізованих волокон, що металізуються і отують літр розчину  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і сірчаної кислоти, вносять дисперсні волокна, перемішують до утворення однорідної добре змочуваної маси, при 15-20°C і перемішуванні вносять необхідну кількість порошку заліза порціями на протязі 0,5 год. Потім перемішують ще на протязі 3-х год.

Потім металізовану масу відфільтровують і зразу ж після віджиму промивають на фільтрі водним розчином формаліну або ронгаліту (5-7%), що містить NaOH, до pH=12 в об'ємі 500-600 мл, потім водою до pH=7, і, на кінець, ацетоном (250 мл).

Необхідно відмітити очевидну простоту, економічність, доступність приведеної технології мідніння порівняно з раніше розглянутою формальдегідною:

- відсутність операцій попередньої підготовки поверхні матеріалів;
- відсутність дорогих хімікативів, перш за все комплексоутворювача (тартрату, ЕДТА) і  $\text{PdCl}_2$ ;
- простота технології і висока швидкість мідніння;
- стабільність результатів мідніння по якості покриття, а значить і можливість багаторазового використання розчину мідніння з попередніми добавками  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до потрібних концентрацій;
- висока результативність.

Однак дана технологія має один істотний недолік, обумовлений низькою швидкістю розчинення заліза в кислоті порівняно з швидкістю мідніння (відновлення іонів міді), що приводить до плакування частини порошка заліза міддю

В результаті цього міднені графітізовані порошки містять досить значні кількості залишкового заліза, покритого міддю (8-15%), що негативно впливає на антифрикційні властивості композиційних матеріалів, які містять такі міднені графітовані волокна. Для подолання

цього недоліку, пропонують замінити в даній технології порошкове залізо на порошок цинк. Склад розчину для мідніння:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  - 50 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц) - 25 мл/л, графітоване волокно - 20г/л,  $\text{Zn}$  (порошок) - 16 г/л. В іншому технологію залишається такою ж, як у випадку використання заліза. При цьому важливо відмітити що порошок цинку взаємодіє з іонами  $\text{Cu}^{2+}$  рівно так як і з  $\text{H}_2\text{SO}_4$  настільки швидко і ефективно, що забезпечує деякі переваги, а саме:

—більш повне осадження міді,

—мінімальна кількість залишкового цинку в покритих міддю порешках (до 1%);

—можливість багатократного використання ванни мідніння, що має перевагу не тільки з точки зору економії хімічних реактивів, але й з точки зору активування процесу мідніння за цинковою технологією. У ванні міститься визначена концентрація іонів цинку, що забезпечує ініціювання процесу відновлення  $\text{Cu(II)}$  за рахунок виникнення електрохімічних пар  $\text{Zn/Zn}^{2+}$  і  $\text{Cu/Cu}^{2+}$ , враховуючи електрохімічний механізм мідніння в присутності твердого відновника.

### **Структура, властивості металізованих вуглецевографітових матеріалів**

В літературі міститься мало даних про структуру мідних покриттів, отриманих хімічним шляхом [3;4;5;6;10;12]. Розмір кристалів міді дорівнює приблизно 80-130 мкм. Покриття мають досить високі внутрішні напруги  $\sim 180$  МПа і твердість (за Віккерсом)  $\sim 2000$  МПа. На відміну від електролітичних мідних покриттів внутрішні мікронапруги і твердість хімічних покриттів не зменшується з часом. Припускається, що це викликало присутність посторонніх речовин в кристалах міді.

При вивченні початкових стадій росту мідних покриттів встановлено [17;6;5;12;27;28;31;33], що на активованій паладієм поверхні ростуть тривимірні зародки міді, кристаліти розміром 2,5-5 нм сполучаються в агрегати (30-50 нм), які потім рекристалізуються в більші зерна. Структура покриттів в більшій мірі залежить від температури розчину і введених домішок. Покриття, що осаджені при кімнатній температурі в присутності домішок диетилдитіокарбамату натрію (ДТК), етилендіаміну і  $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$  мають дрібнокристалічну будову (розмір блоків когерентного розсіювання біля 9,5 нм), і досить високі мікронапруги, тому ріст кристалів міді гальмується, очевидно, домішками, які попадають з розчину.

Покриття містить велику кількість дефектів пор різних розмірів, тріщин, середнє число пор в  $1 \text{ см}^3$  складає  $(5-7) \cdot 10^{16}$ , серед них багато як мідких (5-70 нм), так і більших (1-2 мкм). Дефекти концентруються біля границь зерна, де містяться сторонні домішки.

Різниця структури крихких і пластичних осадів міді обумовлені тим, що крихкі покриття характеризуються наявністю тривимірних пор, сильними дефектами ґратки і високими внутрішніми напругами, а також несприятливою текстурою [28;31]

Пластичні покриття (відносне видовження при розриві вище 3%, кількість перегинів на  $180^\circ$  до розтріскування більше 3-5) отримують лише при підвищених температурах (більше  $40^\circ\text{C}$ ) в присутності спеціальних домішок. При цьому пластичність, як правило, збільшується з підвищенням температури і з пониженням швидкості мідніння (гранична швидкість біля  $5 \text{ мкм/год.}$ ) [2,3].

Малу пластичність хімічно осаджених мідних покриттів часто пов'язують з наявністю водню. Очевидно, саме водень викликає утворення пор, знайдених при вивченні структури покриттів. Границя міцності мідних покриттів товщиною в 20-30 мкм, осаджених при підвищених температурах, змінюється в досить широких межах 200-400 МПа [2, 35].

Питомий об'ємний опір мідних покриттів, отриманих при кімнатній температурі, значно перевищує опір чистої масивної міді ( $\rho 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ ). Осаджені при  $50-70^\circ\text{C}$  із трилонового розчину пластичні мідні покриття мають питомий опір біля  $(1,8-2,0) \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ , тобто за електричною провідністю вони близькі до чистої блокової міді [27]

## Умови мідніння і характер покриття

Різні умови мідніння обумовили неоднаковий характер покриття на частинках, що вилінуло і на насипну густину оміднених порошоків графітових волокон. Установлено три типи структур мідного покриття частинок, що зв'язані з способом і умовами металізації [31;66;70].

- дендритна;
- шлькочка,
- крапельна.

Формування дендритних структур спостерігається в умовах як хімічного, так і термічного мідніння при низьких температурах. Структура покриття нерівноважна, пухка, кристали дрібні ( $< 1 \text{ мкм}$ ). Контактна поверхня з частинкою графіта в покриття більша [79;177;178]. В умовах термічного мідніння, яке виключає утворення порошку міді, отримується пливкове покриття, щільне і бугристе з великою контактною поверхнею

Напилений шар міді складається з рівноважних кристалітів розмірами ~ 1 мкм. Термічним напиленням, але при температурах вище 970 К отримана крапельна структура покриття [79;177]. Площа контакту його з поверхнею найменша, розміри крапель не перевищують 3 мкм. У цілому товщина покриття на частинках графітових волокон досягає 3-6 мкм.

Фізико-механічні властивості мідно-графітових композитів, виготовлених з металізованих порошків, залежать від структури металічного покриття. Покращення властивостей виробів спостерігається при використанні порошків з дендритною і плівковою структурою покриття, отриманих хімічним і термічним методами.

### **Хімічне свинцювання**

Покриття вуглецевографітових матеріалів свинцем можливо здійснити тільки на попередньо вкритих міддю поверхнях. Таку металізацію проводять у дві стадії:

- а) хімічне мідніння, реалізується за нікелевою технологією;
- б) хімічне свинцювання, реалізується за відомою технологією:

Технологія включає такі операції: 20 г попередньо мідненого порошка вуглецевографітових матеріалів суспендують у 500-800 мл льодяної оцтової кислоти і при інтенсивному перемішуванні, порціями доливають розчин, що містить 20-100 г ацетату свинцю в 100-350 мл льодяної оцтової кислоти. Потім при кімнатній температурі і при перемішуванні вносять порціями порошок цинку (10-60г) на протязі 30 хв., після чого перемішують ще 1,5-2 години, відфільтровують, промивають на фільтрі:

- спочатку льодяною оцтовою кислотою (200-350 мл);
- потім лужним розчином формаліну (10 мл/л формаліну і 10 г/л NaOH);
- ацетоном

Сушать при 30-40°C.

### **Хімічне нікелювання**

#### **Нікелювання з розчинів, що містять гіпофосфіт**

Цій темі присвячено багато робіт, в тому числі і оглядових [2;87;88; 89, 90; 91;93;96;98;99;101;102;105].

Склад розчинів в найбільш загальній формі ( моль/л ) :

Сіль нікелю	5-250 (частіше 50-200)
Гіпофосфіт	15-650 (частіше 100-300)

Буферні речовини, ліганди, для Ni (II), стабілізатори і інше.

Із солей нікелю частіше всього використовують хлорид або сульфат, а також ацетат, сульфонат, карбонат і інші

### Загальні закономірності

Гіпофосфіт відновлює іони нікелю при рН розчину від 3 і вище.

Відомо факти [83;84;100], що в сильно лужних розчинах гіпофосфіт використовується більш ефективно.

Гіпофосфіт також витрачається на утворення фосфору, який включається в нікелеве покриття:

Згідно останніми дослідженнями більш імовірно слід вважати реакцію з менш ефективним використанням гіпофосфіту, а для сильно лужних розчинів, коли нікель осаджується.

Практично в процесі нікелювання ( рН 4-12 ) витрачається біля трьох моль гіпофосфіту на один моль відновленого нікелю (більше 4 г  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  на 1 г покриття). Коефіцієнт використання гіпофосфіту, який враховує реакції утворення як нікелю, так і фосфору, для практичних розчинів нікелювання складає 70-90% (розрахунок на основі рівняння (1,2,3)). Інша частина гіпофосфіту каталітично розкладається на поверхні покриття.

На практиці використовують два типи розчинів хімічного нікелювання - кислі ( рН 4-7 ) і лужні (рН 8-11 ).

Так як іони нікелю можуть утворювати з продуктом реакції - фосфітом малорозчинний при рН > 4 фосфіт нікелю, який погіршує покриття і ускладнює процес, то в розчині нікелювання часто вводять ліганди, з якими іони нікелю утворюють досить міцні комплекси, залишаючись в розчині і при більших рН і концентраціях фосфіту. Це особливо важливо при багаторазовому використанні розчину з його коректуванням, коли фосфіт в розчині накопичується. В якості донорів лігандів іонів нікелю в кислих розчинах рекомендовано застосовувати кислоти ( або їх солі): молочну, амінооцтову, лимонну, гліколеву суміш цитрату і солі амонію, розчини з сульфонатом, пірофосфатом, етилендіаміном. Ліганди одночасно можуть мати буферні властивості.

Добавки органічних сполук - буферні речовини і ліганди чинять значний вплив на швидкість відновлення нікелю, тому їх інколи називають прискорювачами. Для багатьох з них характерна залежність швидкості нікелювання від концентрації добавки, що проходить через максимум.

В лужних розчинах нікелювання ліганди іонів нікелю (II) запобігають випаданню його гідроксиду і фосфіту.

Швидкість осадження нікелю залежить від концентрації компонентів розчину, значення рН, температури і ступеня- завантаження ванни.

При підвищенні температури швидкість відновлення нікелю зростає майже експоненціально (звичайно при 60-90°C), швидкість при температурі вище 90°C може досягати 20-30 мкм/год.

При тривалому використанні розчинів для забезпечення надійної їх роботи часто вводять стабілізуючі добавки (найчастіше сполуки свинцю в концентрації 1-5 мл/л). Крім того використовують для цих цілей:  $As_2O_3$ , солі As, Sb, Bi, Sn, різні тіосполуки ( $S_2O_3^{2-}$ , тіоселенину, диетилдитіокарбамат, ксантати), ціаніди, нітросполуки, марганцевий ангідрид, кисень, нітрид і інші [2;89;90;91;96;102].

### Найбільш вживані розчини нікелювання

Відомий розчин для попереднього нікелювання, яке проводиться перед внесенням в основну ванну нікелювання з метою запобігання забруднення основного розчину паладієм (при кімнатній температурі, в г/л [2, 106]):

$Ni(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$	27	$(NH_4)_2SO_4$	2,6
$CH_3COONa$	5	$H_3BO_3$	1,2

pH=5,5-6, швидкість осадження нікелю приблизно дорівнює 1 мкм/год.

Найбільш прості лужні розчини для нікелювання при кімнатній температурі містять аміак в якості ліганда Ni(II) і буферної речовини, при pH 8-8,5 швидкість нікелювання досягає максимуму. Зниження швидкості при більш високих pH пов'язане з труднощами відновлення комплексів  $Ni(NH_3)_n^{2+}$  при збільшенні pH, а також з гальмуючою дією  $NH_3$  на окислення гіпофосфату [2;87-101;105].

Запропоновані розчини нікелювання з використанням в якості відновника таких речовин, як гідразин, борогідрид і його похідні, аміноборани (наприклад, ДМАБ - диметиламіноборан) [2;89;90;91;96;102].

Нікелеві покриття при відновленні гідразином отримують в лужних розчинах, що містять тартрат, моноетиламін і інші ліганди нікелю (II) при температурі вище 60°C [98, 102].

Способи нікелювання з використанням борогідрида і його похідних, наприклад нібодуру, за технологічними показниками і властивостями покриттів можуть конкурувати з нікелюванням за допомогою гіпофосфіту [2;84;106].



При цьому утворюються Ni-B –покриття з швидкістю осадження до 10 мкм/год. при температурі 90-95°C.

При використанні розчинних в воді аміноборанів, наприклад диметиламіноборану (ДМАБ, диметилборазану  $(\text{CH}_3)_2\text{NIBH}_3$ ), піридиноборану ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NBH}_3$ ), ізопропіламіноборану ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{H}_2\text{NBH}_3$ ), в склад розчину крім солі нікелю (II) вводять буферні речовини, донори лігандів (аміни, кислоти), стабілізатори (солі свинцю, сполуки сірки), змочувачі

Запропоновані також методи хімічного нікелювання з використанням ультразвуку, ультрафіолетового випромінювання визначеної потужності.

### Хімічне нікелювання вуглецево графітових матеріалів

На практиці використовують два типи розчинів хімічного нікелювання: кислі ( при рН=4-6) і лужні ( при рН 8-11).

Експериментально встановлено, що лужні розчини найбільш придатні для покриття діелектриків. При цьому підготовка поверхні тут відіграє, як і при міднінні, важливу роль. Запропоновано така підготовка поверхні (в розрахунку на 10 г порошкового матеріалу):

—знежирення в лужному розчині ( 30% NaOH) - 500 мл на протязі 10-15 хв.;

—хімічне розтріскування поверхні сумішшю  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і плавикової кислоти ( 300 мл 80%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і 150 мл 40% HF) на протязі 5-10 хв.;

—сенсibiliзація в розчині гіпофосфату натрію ( 150 г/л) при 90°C на протязі 5-10 хв

Кожна операція закінчується фільтруванням і промиванням матеріалу на фільтрі. Далі слідує операція нікелювання в лужній ванні наступного складу (в г/л):

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30(15-50)
Винна кислота	35(20-60)
$\text{NaH}_2\text{PO}_2$	35(20-60)
$\text{NH}_4\text{Cl}$	30(15-50)
$\text{NH}_4\text{OH}(25\%)$	до рН=8,5-9
Алілчен	15-20 мл

У приготований водний розчин, що містить  $\text{NiCl}_2$ , винну кислоту та  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , вносять 20 г порошкового матеріалу із свіжопідготованою поверхнею і при перемішуванні приливають розчин  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , нагрівають, вносять алілчен і при 35-40°C вводять  $\text{NH}_4\text{OH}$ , підтримуючи рН 8,5-9.

Температуру підтримують в межах 35-40°C. Аміак забезпечує буферність розчину, необхідну для досягнення відносно високої і

постійної швидкості нікелювання (2,5 мкм/год). Тривалість нікелювання 3 год. при густині завантаження 2 дм<sup>2</sup>/л (20 г порошку на 1 л розчину) і при інтенсивному перемішуванні.

В лужних розчинах (рН=8-9) нікелеве покриття містить 3-7% фосфору у вигляді пересиченого твердого розчину фосфору в нікелі. Потім порошок, покритий стопом Ni-P, відфільтровують, промивають водою, а потім ацетоном. Сушать при 40-60°C.

### **Хімічне осадження покриття стопами і композиційні хімічні покриття (КХП)**

Поряд з покриттями з відносно чистих металів, хімічним шляхом можна отримати і покриття стопами. Осадження стопів, що містять як декілька металів, так і неметалічні елементи, становить інтерес внаслідок можливості змінювати в широких межах такі властивості покриттів, як твердість, електричну провідність, магнітність і т. п. При отриманні таких покриттів основний метал, очевидно, повинен осаджуватися автокаталітично. Вміст у стопах металів, що спроможні до автокаталітичного відновлення, може змінюватися в інтервалі від 0 до 100% (наприклад, стопи нікелю з кобальтом).

Якщо метал не здатний до автокаталітичного відновлення і не являється каталітичною отрутою (інгібітором), то він може бути осаджений на поверхню простішим шляхом - електрохімічно, якщо електрохімічний потенціал поверхні основного металу має достатньо від'ємне значення. Прикладами таких стопів, що містять каталітично інертні метали (Cd, Pb, Re), можуть бути стопи Cu-Cd, Cu-Pb, Ni-Re-P, Ni-Re-B [2,111].

Якщо іони металу взагалі відновлюються важко, то його вміст в стопі не досягає великих значень, наприклад, важко отримати стопи з такими активними металами як Mn, Cr [161;162,163].

Хімічним шляхом можна осадити дисперсійні або композиційні покриття, тобто металічні покриття з включеннями твердих частинок інших матеріалів. Так при нікелюванні або міднінні в покриття можуть бути включені різноманітні інертні речовини - каолин, тальк, графіт, алмази, різні оксиди, карбіди, бориди, політетрафторетилен, MoS<sub>2</sub> і інші [161, 107, 108, 109].

Дисперсійні покриття на основі Ni-P, що містять до 20% карбідів бора або кремнію, мають високу твердість і зносостійкість, яка досягає або перевищує зносостійкість твердих хромових покриттів [109,110,111]. Введення в нікелеві покриття частинок фторопластів дозволяє зменшити

коефіцієнт тертя в 3-4 рази. Вводячи в нікелеві і мідні покриття металічні частинки ( Cr, Mo, W, Ti ), при наступній термообробці отримують певного роду стопи.

## **Електрохімічний метод металізації**

До металізації ВВ (як і до металізації діелектриків взагалі) електрохімічний метод практично не застосовують як самостійний процес. Цей метод використовують, звичайно, в сполученні з попередньо здійсненою хімічною металізацією:

— осадження первинного металічного покриття на попередньо підготовлену поверхню;

— нарощування металічного покриття електрохімічним методом [2;30;49;77;168, 170 ].

Така технологія обумовлена тим що при електрохімічному осадженні металів на волокна, діаметр яких на порядок вищий від діаметра ВВ, осаджуваний метал не може заповнити простір між волокнами, які догикаються одне з одним, що викликає утворення загальної неоднорідності композицій ( на основі металізованих ВВ ) у поперечному напрямку при її формуванні методом гарячого пресування ( тобто зниження стійкості до деформації зсуву ) і до істотного зниження міцності [30;69;71;77;78;79;80;112;113;115;116 ].

Переваги цієї технології полягають у наступному:

- хімічна металізація забезпечує високу розсіювальну здатність і відносну простоту реалізації процесу, розсіювальна здатність характеризує розподіл металу на волокнах в усьому об'ємі жмута і забезпечує рівномірність осадження металу на елементарні волокна;
- осадження покриття на ВВ проводять при температурі нижче 100°C, найчастіше при 20-30°C;
- осадження металопокриття при електролітичному нарощуванні шару відбувається рівномірно, з хорошою адгезією шарів; На цьому етапі, який передує гарячому пресуванню, отримують металографітові (або метало-вуглеволоконні) жмути з розрахунковою об'ємною часткою волокна 20-50 об %

Модернізації електрохімічного методу осадження металів (найчастіше міднення і нікелювання) присвячено багато публікацій, що свідчить про великий інтерес до даної проблеми ( включаючи і оглядові публікації [112-115 ].

Вивчена кінетика електроосадження Cu, Ni і інших металів [117,118; 119;], нанесення покриття Cu по поверхні попередньо осадженого хімічним методом нікелю [12;72;172], описано застосування імпульсного струму при електроосадженні Cu, Ni [115;118;119;120;121;122;123], органічних сполук в електролітах нікелювання, селеносечовини, 1,4-бутиндіолу і інших [124] Але основним напрямком в дослідженнях електролітичних покриттів являється отримання композиційних електрохімічних покриттів і сплавів. Наприклад, запропоновані електроліти для осадження:

- мідних покриттів з диспергованим графітом [59,161-166,168];
- металів з використанням проточних тривимірних пористих електродів з ВВ [130, 133, 140];
- міді разом з  $Al_2O_3$  [156];
- металів і диспергованих в електролітах частинок під дією магнітного поля [149, 158, 176];
- нікелю під дією УФ випромінювання [92];
- кобальт- $Cr_2O_3$  [168,169];
- метал-графіт [161-168], благородний метал-графіт [168, 169];
- Ni-Пк і Cu-Пк разом з  $Cr_2O_3$  і CrB [136, 137-84];
- Ni-ПГФЕ [149]

Челика зацікавість до електрохімічних методів проявляється в аспекті отримання покриттів із сплавів. Наприклад, запропоновані електроліти, які забезпечують отримання покриттів із

- сплаву Ni-Pb-P [142;148], при основі Ni [142, 146;147;163];
- сплаву Ni-Cr на вуглецеві підкладки [145;150];
- сплаву Ni-Cr з водно-ДМФА електролітів [134,145;151];
- сплаву Cu-Zn [152,153];
- сплаву Ni-Cu [147,154], Ni-P-Cu [154,155,156;163];
- сплаву Sn-Co [144], Ni-Mo [160], Ni-V [162];
- сплавів Ni-Si, Co-Si, Cu-Si [157,159,164], Ni-W [158,165];
- сплаву Fe-P з графітом [166]

Досліджено також процес отримання двошарових покриттів металами, яке може відбуватися в двох варіантах: два шари металу отримують хімічною металізацією або перший – хімічною, а другий – електрохімічною металізацією [30,77]. Такі двошарові покриття наносять так, що після отримання першого шару Me-Пк, ВВ нагрівають в inertній атмосфері до температури утворення карбиду металу. Тривалість процесу регулюється так, що карбідизується тільки частина металізованої поверхні ВВ. Потім осаджують другий шар цього ж або іншого металу, після чого

нагрівають металізовані ВВ до температури реалізації дифузійного зв'язку між шарами металів (нижче температури утворення карбідів).

Для покращення умов проникнення електроліту до дуже розвинутої поверхні ВВ процес електрохімічного осадження проводять при таких параметрах, при яких водень що виділяється, розпушує пучки волокон, збільшуючи поверхню і відновлюючи при цьому поверхневі кисневі комплекси [128;130;133;140;163;171]. З цією метою процес осадження активують перемішуванням, ультразвуком [174;175], застосуванням імпульсного струму [120;176], або направляють потік електроліту з двох протилежних боків по відношенню до вуглецевої поверхні [176].

Досліджено процес нанесення покриття металу на неперервні ВВ шляхом протягування волокон через ванну з електролітом з швидкістю від 0,4 м/хв до 50 м /год [140]. На рівномірність розподілу покриття на ВВ має вплив сукупність факторів [170,172]: сила струму, тривалість процесу, швидкість проходження ВВ через електроліт, особливості струмопідводу і струмовідводу та інші.

Тривалість процесу і сила струму також визначають товщину і властивості покриття міддю або оловом співосаджених з диспергованими частинками графіту [59;116;161;164]. Рівномірний розподіл струму по довжині ВВ забезпечує деяку визначену товщину і якість покриття. Цей процес реалізується, якщо анодом і катодом слугують самі ВВ, у вигляді петель довжиною 70 см, занурені в електроліт на відстані 2-6 см один від одного [113,140].

Співосадження твердих мастил разом з металами на вуглецеві підкладки має метою надати і покращити протизносостійкі і антифрикційні властивості композиційних матеріалів. Для електроосадження твердих мастил (графіта,  $MoS_2$ , BN, Pb) на підкладки, їх попередньо агрегують з більш важкими речовинами (оксидами металів, SiC, силікати металів і інші) [161,168].

## **Висновки**

1 Розглянуто методи металізації ВВ, описано особливості первинної обробки, підбір розчинів, технологія, переваги і недоліки кожного способу. Запропоновано деякі нововведення, які дозволяють значно зменшити витрати на металізацію волокон і отримати волокна вкриті шаром, або декількома шарами металу хорошої якості.

2 Використання вуглецевих міднених волокон в якості наповнювача композиційних матеріалів на основі полімерів дозволяє створити нові

матеріали різного призначення, які володіють комплексом цінних властивостей.

3. У композиційних матеріалах на основі вуглецевого волокна і металічної матриці вдало поєднуються властивості металів і вуглецевих волоконистих матеріалів. Застосування вуглецевих волокон в композиційних матеріалах дозволяє істотно підвищити теплостійкість, стійкість до теплових навантажень, зменшити повзучість матеріалів і інше. Найбільший інтерес представляє армування металів вуглецевими волокнами для отримання композиційних матеріалів на основі металічної матриці з низькою густиною, високою межею міцності і високим модулем пружності.

4. Комбінуючи об'ємний склад компонентів, можна отримати композиційні матеріали з потрібними значеннями міцності, жаростійкості, модуля пружності, абразивної стійкості, а також створювати композиції з необхідними магнітними, діелектричними, радіопоглинаючими і іншими спеціальними властивостями.

5. Для отримання металізованих вуглецевих волокон з певними властивостями, треба враховувати ряд факторів: сумісність волокон з металами, змочуваність, теплостійкість, корозійну стійкість, механічну міцність, коефіцієнти лінійного теплового розширення волокна і металічного покриття.

1. Кендал Е.Г. Композиционные материалы с металлической матрицей, армированной высокопрочными и высокомодульными углеродными волокнами // Композиционные материалы с металлической матрицей /Под ред. К.Крейдера.- М.: Машиностроение -1978.-т.4.- С.338.
2. Шалкаускас М., Вацкялис А. Химическая мегализация пластмас Л.:Химия.-1985.- С.5.
3. Левит Р. М. Электропроводящие химические волокна.М.:Химия.-1986.
4. Chou T.W., Kelly A., Okuea A. Армированные волокнами композиты с мегалической матрицей. Composites,-1985.-№3.-с.187-206.-С.187-206.
5. Новые сверхтвердые материалы и прогрессивные технологии их применения// Тез.докл. Всесоюз. конф., Канев - сент. 1985 - К - 1985 - С.238.
6. Европейская конференция по композиционным материалам // Journels curfeennes des composites, Paris, 4-5 mars,1986. Composites.-1986.-V 25.- №5.-с.63-73.
7. Kieche E. Электропроводные композиты. Plast. Techn. 1985.-№12.-С.77-81.

8. Ebneth H. Композиты, армированные металлизированными никелем арамидными, стеклянными и графитовыми волокнами с повышенной механической прочностью // *Kunststoffe* -1986.-Т 76.-№3.- с 258
9. Наполнители и армирующие материалы // *Plast Compound* 1984-1985 - С.7.
10. Chowdury Ia. Пост производства композиционных материалов с новыми видами волокон. // *Chem. Eng USA* - 1984 -С.91
11. Beetr С Р., Smitt R I. Углеродное волокно с гальваническим покрытием. // *SAMPE Journal*.-1983 С.- 19.
12. Brodd R I. Задачи в области исследования углеродных материалов // *Proc. Workshop Electrochem Carbon, cleveland, Ohio. Aug 17-19, 1983* Pennington N I.-1984-С.608.
13. Oyama N. Химически модифицированные электроды. Способы изготовления и использования // *Дэнки кагаку оебу коге буцури кагаку, Inform. Mater /Energy Theori hife* -1985 - № 9/С 53
14. Коваленко В С. Взаимодействие азатомов меди с пирографитовым электродом. // *Электрохимия* -1986. - № 3С.22
15. Davis L W, Bradstreed S. *Metal and Ceramic Matrix Composites* Cahners, Boston, Massachusetts -1986.-С.10.
16. Kelly A, Davies G. *Met Rev* 10.37. - 1965
17. Lynch С., Kershaw I. (1972). "Metal-Matrix Composites" CRC Press, Cleveland, Ohio.
18. Morse В К (1966) Упрочненная металлическая матрица на основе графитовых волокон (Постановка и обсуждение проблемы). AFMI.-TR-66-347. Air Force Mater. Lab. Wrigld-Patterson AFB, - Ogio.
19. Munson R. (1967) *Carbon*, №6 - Р. 471.
20. Найдич Ю.В., Колисниченко Г.А. // *Порошковая металлургия СССР* - 1961 - № 1, № 6
21. Найдич Ю.В., Колисниченко Г.А. // *Порошковая металлургия СССР* - 1963 - Т.1 -С 49
22. Sara R. V Пат США 3474900 (1969) Пат США 3553820 (1971).
23. Найдич Ю.В., Колисниченко Г.А. // *Порошковая металлургия СССР* - 1964.- Т.2.-С 97.
24. Rashid M, Wirkus С. (1972). *Ceram. Bull* 51(11), Р. - 836
25. Тезисы III Всесоюзн. конф. по композиц. материалам // *Ин-т металлургии им.Байкова.-М.* -1974 С 11.
26. Bacher A A. *Mater. Sci.a.Eng* -1975, V. -17 -Р.177.
27. Lee W D. Электрохимическое и магнитное сопротивление углерод-графитовых волокон в условиях интеркаляции азотной кислоты и пента-фторида мышьяка // *Carbon*, 1985 V. 23 -№ 6 -С.731.

28. Каверов А.Т., Ермилов Н.К. и др. Влияние активирующей обработки на свойства углеродных волокон и пластиков на их основе. // Конструкционные материалы на основе углерода. Сб.научн.тр.М.:Металлургия.-1978 С.108.
29. А.с. 426692 СССР. Лопатто Ю.С., Харимова Д.К., Хроменков Л.Г. Способ электрохимического травления углеграфитовых материалов.-1975.
30. А.с. 489585 СССР. Кузьмин А.И. Способ изготовления композиционных материалов на основе меди и углеродных волокон. 1976.
31. Кузьмин А.М., Козлов А.Н. Получение и некоторые физико-механические свойства волокнистой композиции метал-углеродные волокна // Физ. и хим. обр. материалов.-1975.- № 5.С.101.
32. Казначей Б.Я. Подготовка непроводников к нанесению металлических покрытий // Нанесение металлопокрытий на неметаллические материалы химическими и электрохимическими методами. Сб.научн.тр / МДНТП им Ф.Э.Дзержинского.-1970.
33. Фирсова Т.Д. и др Модифицированные поверхности металлизированных углеродных волокон при повышенных температурах // Физическая химия конденсированных фаз, сверхтвердых материалов и их границ раздела.-Киев:Наукова думка -1975.-С.129
34. Rocher J.P., Quenisset J.M., Naslaen R. Процесс отливки композиционных материалов на основе алюминия с углеродными волокнами (или на основе Sic). J.Mater. Sci Lett. 1984.V— 4.№ 12.- С.1527.
35. Bahe O.P., Mathur R.V., Dhami T.L. Влияние поверхностной обработки на свойства углеродных волокон // Polym Eng. And Sci 1984. V—24.-№ 7.-С.455.
36. Головчанская Р.Г. Химическая и электрохимическая металлизация диэлектриков // Труды МХТИ им. Д.И.Менделеева -1981.- № 17.-С. 77.
37. Grunwald I.I. Изучение процесса активации перед химическим меднением методом оже-спектроскопии // Plan and surfo cefinish -1981. № 68ю-№ 10.-С.71.
38. Заявки 60-36668, 60-36669, 60-36670, 60-36671, 60-36672, 60-36673, 60-36674, 60-36675. Японии. Мацудзаки Исао и др. Активирование перед химическим меднением.
39. Пат. 226019 ГДР Gasemaun R. Способ лазерно-активированного химического осаждения металлических покрытий -1985.



40. Заявка 3337856 ФРГ. Giesecke M., Bayer A.G. Способ активирования основы перед химической металлизацией.-1985.
41. А.с. 1206348 СССР. Кучеренко А.В. и др. Способ подготовки пластмассовой поверхности под гальваническое покрытие.-1986.-Б И № 3.-1986.
42. Заявка 60-141875 Японии. Такахаси Цумоту и др. Сенсibiliзирующий раствор для химической металлизации -1985.
43. Заявка 60-141876 Японии. Такахаси Цумоту и др. Метод и раствор для активации поверхности перед химической металлизацией.-1985.
44. Заявка 60-141874 Японии. Мацудзаки Исао и др. Метод активации перед химической металлизацией -1985.
45. Заявка 60-155681 Японии. Ямамото Хироси, Камитами Тосидзи. Сенсibiliзация пластмасс перед химической металлизацией -1985
46. Заявка 60-208495 Японии. Тадакоси Мицуаки, Иосиката Ясуюки. Подготовка углеродистых материалов под гальванические покрытия -1985.
47. А.с. 1161590 СССР. Степанова Л.И. и др. Раствор для активирования диэлектриков перед химической металлизацией.-Б И. № 22 -1985.
48. Korshavina V.V. и др. Соотношение между адгезией медных покрытий и характером анодного поведения стали в комплексных нецианистых растворах меднения // Int. Soc. Electrochem 37, Meet, Vilnius, Aug 24-31,1986, Extend. Abstr Vol 2, S 1. Soa 151-153.
49. Гальванопластика в промышленности. Материалы семинара – М. Дом научн.техн.проп.-1985.-С.148.
50. Ценгу I. Химическое нанесение покрытий. Часть I. Введение и вопросы предварительной обработки поверхности // Metal Finish -1984.-32 - № 9.-С.93.
51. А.с. 834233 СССР. Лакиза В.В. Зологарева Т.К., Коровина Т.И., Вайкуле К.В. Раствор химического меднения.-1981
52. А.с. 846594 СССР. Тьльников В.П., Лисовая В.А., Китаев Г.А. Водный раствор для химического осаждения неорганических покрытий на основе меди.-1981.
53. Sajkowski D.I. Ингибирование процесса химического осаждения меди адсорбцией лиганд // Electrochem. Soc. – 1981 – № 8 –128.-С.358.
54. Никитин Ю.С. Химическое осаждение металлов и сплавов. Сообщ. 25. Изучение физ-хим. свойств химически осажденной меди (Уральский лесотехн. ин-т), Свердловск. – 1981 – 9с. (Рук. деп. В ОНИИТЭЖим, г.Черкассы, 10 авг. 1981 г., № 748 XII-Д81).
55. Пат. 56-504 (1981) Япония. Ойда Масахиро и др. Раствор химического меднения. -1981.

56. Пиришина Л.А., Литовченко К.И. и др. Кислотность приэлектродного слоя раствора при химическом восстановлении  $\text{Cu}(\text{II})$  в трилнатных растворах // Укр.хим.ж.-1985.-Т.51.-№ 9.-С.959.
57. Кузнецов В.Н. Электрохимический механизм автокаталитического восстановления меди формальдегидом // Электрохимия.-1986.-Т.22.-№ 4.-С.546.
58. Beck T.R. Кинетика и массоперенос при химическом меднении // *Appl. Polarizat. Meas. Contr. Metal Deposit. Amsterdam* e a 1984 -С.158.
59. Павленко В.И., Ясь Д.С. Исследование процесса меднения пористов графита при производстве меднографитовых материалов // Порошковая металлургия.-1976.-№ 2.-С.9.
60. Заявка № 60-2673 (1985) Японии. Раствор химического меднения.-1985.
61. Nadala H. Влияние добавок и растворенного кислорода на химическое осаждение меди // *Киндзоку Хёмен гидзюцу I.Metal Finish Soc.Jap* 1985.-Т.36.№ 6.-С.230.
62. Заявка № 59-219456 Японии. Араки Кен. Регулирование pH раствора химического меднения -1984.
63. Заявка № 60-33358 Японии. Накасо Акиси. Химическое осаждение меди -1985.
64. Пат. 4539044 США. Abu Moustaba M., Valayil S., Shipley Co Химическое меднение -1985.
65. Blurton Keith F. Высококачественная медь, осажденная из растворов химического меднения // *Plat and Surface Finish*. 1986.-73.-№ 1 -С.52
66. Mizumoto S. и др. Механические свойства и прочность медных пленок, осажденных из растворов химического меднения, содержащих глицин и гексацианоферрат (II) // *Киндзюку Хёмен гидзюцу, J.Metal Finish Soc Jap*.-1986 -Т 37 -№ 3.-С 121.
67. Заявка № 60-149784 Японии. Акабоси Харуо. Раствор химического меднения.-1985.
68. Юдина Т.Ф., Пятячкова Т.В. Получение медных покрытий на диэлектриках методами химической и электрохимической металлизации // *Int. Soc.Electrochem 37 Meet, Vilnius, Aug.24-31,1986, Extend. Abstr. V.2 -P 310.*
69. Пат. 4581256 США. Sommer W R. Состав и способ химического нанесения покрытий.-1986.
70. Vaskelis A. Электрохимическая интерпретация процессов химического осаждения металлов. Достижения и проблемы. *Int. Soc. Electrochem 37 Meet, Vilnius, Aug 24-31,1986, Extend Abstr. Vol 1", S1, s a. 193.*

71. Заявка № 60-218480 Японии. Мураками Кандзи и др. Раствор химического меднения.-1985;
72. Заявка № 59-16960 Японии. Мураками Кандзи и др. Раствор химического меднения.-1985
73. Заявка № 58-144465 Японии Яманои Киеси. Раствор химического меднения -1983
74. Заявка № 59-20461 Японии. Сого Такао, Мицуи Синьити. Раствор химического меднения -1984.
75. Непі І. Химическое меднение // Metal Finish.-1984 -Т 82 -№ 11 – С.47.
76. Кузьмин А.М., Дубинин Г.Н. Осаждение меди на углеродные волокна // Сб научн.тр. Защитные покрытия на металлах. Киев. Наукова думка - 1974. - С.75.
77. Вишенков С.А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий. М. Машиностроение.-1975.С.322.
78. Paunovic V., Stack C. Рост осадков меди при химическом восстановлении на монокристаллической и поликристаллической медной основе. Proc Symp. Electrocyrgt, Hollywood, Fla. Oct. 1980, Ponnington 1.-1981.-С.205.
79. Кобец Л.И., Петров Ю.Н. Свойства металлизированных углеродных волокон и армированных ими пластиков // Авиационные материалы, вып.2, ОНТИ ВИАМ -1977.-С.88.
80. Городинский А.В. Механизм влияния ацетат-иона на кинетику бестокового восстановления никеля // Укр.хим.ж. 1984 -Т.49 - № 2 - С.141
81. Ягубец А.Н. Кристаллизация легированных бром-никелевых покрытий на графите // Электронная обработка материалов -1973 -№ 6 -С.60.
82. Ягубец А.Н., Бабанова Ж.И. Исследование некоторых кинетических параметров раствора для химического никелирования графита. // Тез. докл. совещ. "Новая технология гальванических покрытий".-Киров - 1974 -С.25-26.
83. Демидова А.И., Иванова В.В. Химическое никелирование углеродистых материалов // Труды ВНИИ и проектно-технолог. ин-та электроугольных изделий. М. Энергия.-1975.-Т.3 -С.199.
84. Бузинова В.П., Бабканова Ж.И., Ягубец А.П. Влияние условий предварительной обработки графитовой поверхности на процесс химического никелирования // Изв. АН Молд ССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук.-1976.-№ 2 -С.64-67.
85. Новикова М.В., Голозубанская Р.Г. и др. Исследование микрораспределения металла при химическом осаждении сплава Ni-P // Электрохимия.-1983.-19.-№ 7.-С.960.

86. А.с. 260351 СССР. Фридман Е.С., Вебер А.В и др. Способ химического никелирования.-1976
87. Саранов Е.И. Химическое никелирование при комнатной температуре. // Защита металлов.-1975.-Т 11.- № 3.-С.367
88. Заявка 60-2671 Японии Хомма Норитоси. Раствор химического никелирования.-1985
89. А.с. 1180404 СССР Пинчук Я.М. Кислый раствор для химического никелирования.-1985.
90. Заявка 59-226170 Японии Хомма Норисити Раствор для химического никелирования.-1984; Заявка 59-232261 Японии Стабилизация раствора химического никелирования -1984
91. Nakamichi Ichiro Влияние УФ-облучения на электрохимическое и химическое осаждение никеля. // Jap. I Appl.Phys. 1985.-Т.2 - № 9 - С.679.
92. Bielinski I Некоторые вопросы химического никелирования. // Pr. nauk Pwarsz.Chem.-1985 - № 34.-С.9.
93. Anke W., Kleinz H Химическое никелирование и твердое хромирование // Vetalloberflache -1986 -Т 40.-№ 1.-С.21.
94. Vallory G. Химическое осаждение никеля в ультразвуковом поле // Plat and Surface Finish.-1985 -Т.72.-№ 11.-С.64.
95. Буткене Р.В., Моцкуте Д.В. Сравнение поведения сахарина в электролитах для электроосаждения Ni и Ni-Fe -покрытий // Иссл. в области осаждения металлов - Вильнюс -1985 -С.46.
96. Луныцкас А.М. Влияние ионов железа на процесс химического никелирования // Иссл. в области осаждения металлов.-Вильнюс -1985 -С.140
97. Shawnan G, Stapleton P Химическое никелирование // Galvanotechnik -1986 -Т.77.-№ 3 -С.550
98. Заявка 60-152679 Японии. Накадзава Гьоньити. Порошкообразный состав для химического никелирования -1985.
99. Stallmann K. Химическое никелирование. Влияние скорости потока гипофосфитного или борогидридного растворов на образование покрытий // Galvanotechnik.-1986.-Т 77.-№ 7.-С.1591.
100. Weissenbezger A. Химическое никелирование. // Galvanotechnik -1986 -Т 77.-№ 5.-С.1089.
101. Заявка 59-170254 Японии Гото Хулио, Хосака Ёнэуж. Раствор для химического никелирования -1984
102. Masui K. Получение сплавов Ni-B методом химического восстановления и изменения их структуры при нагреве. // Киндзюку хемэн гидзюку // (I Metal Finish.Soc.Jap.)-1985.-Т.36.-№ 2.-С.50

103. Matsuoko M., Hayashi T. Влияние наложения ультразвука на химическое осаждение сплава Ni - P. // Киндзоку хемэн гидзюку. // (Metal Finish Soc.Jap).-1985.-Т.32.-№ 2.-С.70.
104. Yajima S. Химическое осаждение никеля в глицинатном растворе. // Киндзоку хемэн гидзюку (J Metal Finish.Soc.Jap).-1986.-Т.37.-№ 5.-С.255.
105. Heury I. Химическое нанесение покрытий. Часть II. Никелирование // Metal Finish -1984.-Т. 82.-№ 9.-С.93.
106. Honma H., Ontake N. Mitsui H. Химические композиционные покрытия. Proc.10th. World Congl Metal Finish Cyoto.1980.Tokyo, 1980 - С.241.
107. Przylnski Jap. Химическое осаждение композиционных покрытий. // galvanotechni. Symp. Budapest, 16-19 Apr., 1985 -С.237
108. Пат. 454707 США. Spencer R. Химические металлические покрытия, содержащие дисперсные частицы различного размера -1985
- 109 Гусева И.В. Химические покрытия на основе Ni с двухкомпонентной дисперсной фазой. // Труды II Всесоюзного совещ. по жаростойким покрытиям. – Тула, 31 мая-2 июня 1983 г – Л. 1985 - С.103.
110. Желис Х.П. Химическое осаждение никелевых сплавов I.Осаждение Ni-P-Cu-покрытий //Тр.АН Лит.ССР 1985 -Б. № 6/151 - С.3.
111. Гроза И.А. Получение и исследование электролитических покрытий на углеродных волокнах в целях армирования металлических матриц Автореф. Дис. М.,МХТИ им.Д.И.Менделеева.-1976.-15с.
- 112 Пономарь В.В., Ягубец А.Н. Особенности нанесения электрохимических покрытий на непрерывное углеграфитовое волокно. // Изв.АН Молд.ССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук. Кишинев - 1975.-№ 2.-С.76-80
113. Гальваническое плакирование графита металлами. Технология и организация производства. научно-произв // Сб.научн.тр.-1971 -№ 1 - С.74-75.
114. Shiota Ichiro, Vatanabe Osentm Электродитическое размерное осаждение никеля на углеродные волокна. Trans Net Rec. Inst.-1976 - Vol.18.- № 1.-Р.1-6
115. Кутьков Т.Н., Губерман Е.К., Гуркина Ф.С. Получение антифрикционных покрытий электрофорезом /Тез.докл.совещания "Новая технология гальванических покрытий".Киров -1974. – С.61.
116. Лавриненко В.А., Францевич И.Н. Кинетика электроосаждения меди из пирофосфатного электролита на графитовые волокна без

- покрытия и с карбидокремниевым покрытием. // Докл.АН СССР - 1985. -Т.283. -№ 5. -С.1230-1232.
117. Гиршина Л.А., Литовченко К.И., Каблуновский Р.С. Электрохимическое восстановление меди (II) из трилокальных растворов в присутствии формальдегида и органических добавок. // Укр.хим.ж.-1985.-51.-№ 12.-С.1275-1277.
118. Combs D.I. Использование кислого раствора для электроосаждения меди на пластмассы // Plat and Surface Finish.1981.-68 - № 7 -С.58-61
119. Миккульскис К.К. и др. Электроосаждение блестящих медных покрытий из сульфитных растворов в импульсном режиме электролиза. 1. Влияние полипропиленгликоля и капроновой кислоты. //Тр.АН Лит.ССР.-1985.-Б.№ 4.-С.148, 49-55.
120. Cyrus Z., Novotny M. Новый электролит блестящего никелирования // Karozea ochr mater -1984 -28. -№ 5 -С.95-98
121. Narayan R., Cllungde M.N. Электроосаждение покрытий из сплава Ni-P // Surface Technol.-1985 -24 - № 3 -С.233-239.
122. Заявка 59-197587 Японии. Савада эйдзи, Никайдо Хидзясю. Электролит меднения -1984.
123. Заявка 59-200786 Японии. Кубои Иосидо, Иосиката Тосиюси Сульфатный раствор для электроосаждения меди и метод осаждения, использующий этот раствор -1984
124. Купятис Г.-К.К. Органические соединения в электролитах никелирования. //Ин-т химии и хим техн. АН Лит.ССР -Вильнюс - 1985. -С.60. (Рук. деп. в Лит. НИИНТИ 16.09.1985.-№ 1485.-Лит).
125. Жеймите О.С. и др. Электроосаждение меди из цианистых растворов с добавками. Влияние температуры и селеномочевины на взаимодействие Cu с 2-бутиндиолом-1,4. //Тр. АН Лит.ССР -1985.-Б.№ 6/151.-С.10-18.
126. Нивинскене О.Ю. и др. Изучение закономерностей образования продуктов превращения 2-бутиндиола-1,4 на необновляющемся Ni-катоде //Исслед в области осаждения металлов.-Вильнюс.-1985 -С 40-45.
127. Заявка 60-141895 Японии Каянэ Коити и др. Нанесение гальванических покрытий на пучки волокон.-1985.
128. Селоскис А.Ю., Джюве А.П. Влияние 1,4-бутиндиола на тонкую структуру электролитического никеля. // Иссл. в области осаждения металлов.-Вильнюс -1985.-С 51-55.
129. Beck R. Yu Varsutsov V.K. и др. Электроосаждение металлов в трехмерных простых электродах. Int.Soc Electrahem 37 collect. Vilnius, Aug 24-31,1986, Extend Abstr Vol 2, S1 -S.a.30-32.

130. Сундуков В.К., Новоселов А.М., Успенский Г.И. Особенности использования импульсного тока при высокоинтенсивном электроосаждении меди. // Электрохимические и электрофизические методы обработки материалов.-Тула.-1986.-С.38-44
131. Seveihem D.A. Основы электроосаждения металлов. Plat and Surface Finish.-1985.-72.-№ 3.-С.16-44.
132. Kozhnikov S.B., Kiparisov S.S., Beskin A.L. Электрохимическое осаждение металлов из разбавленных растворов на катоде с высокоразвитой поверхностью //Int.Soc.Electrochem Vol 4.-S.1 - S.a.C.319-321
133. Srivastava H.K., Tisioo P.K. Электроосаждение никеля из растворов хлорида никеля в чистом неводном ДМФА. // Bull. Electrochem -1986 - 2.-№ 3.-С.227-230
134. Kuznetsova L.A. Природа аномального влияния предварительной адсорбции на катоде комплексов медь-гиомочвина на электроосаждение меди. Int.Soc.Electrochem, Vilnius Vol 2,S1,S.a.C.175-177.
135. Заявка 61-12889 Японии. Судзуки Иосихико, Каяма Рехэй Электролитическое меднение.-1986
136. Di-Bari G.A. Основы процесса эленктролитического никелирования.ч.1. // Metal Finish -1986 -84 -№ 7 -С.23-29.
137. ч.II, там же.-№ 8.-С.23-26.
138. А.с. 1079701 СССР. Попова Л.М. и др. Электролит меднения. Б И - 1984.-№ 10.
139. Заявка 58-19339 Японии. Исикава Тецуш и др. Непрерывное электроосаждение металлических покрытий на волокнистые нити МКИ С 25Д/706.-1983.
140. Голего Н.И., Горбачевская Л.А, Ковальчук Ю.М Осаждение Ni-M)-P-Pl на порошкообразные материалы // Порошковая металлургия - 1975.-№ 11.-С.5-9.
141. А.с. 1097718 СССР. Перене Н.С. и др Электролит для осаждения композиционных покрытий на основе Ni -1984 -№ 22.-МКИ С 25Д 15/а.
142. А.с 1089177 СССР. Брегмане Л И. и др. Электролит для осаждения покрытий из сплава на основе меди. МКИ С 25Д 3/56 - БИ.-1984.-№ 16
143. Заявка 59-31894 Японии Кондо Юпихиро Электроосаждение композиционного покрытия. МКИ С 25Д 15/02.
144. Lashonere D.C. Осаждение сплавов никель-хром. 70<sup>th</sup> AES Annu.Techn.Couf Proc 1983, Winter Bolk, Fla 1983.-A 2/1-A 2/30.

145. Knodler A. И др. Электроосаждение сплавов меди с никелем, цинком и оловом с применением постоянного и импульсного тока. // Metallöber-Fläche.-1984.-38 - № 11 -С.495-504.
146. Kashyap R. И др. Электроосаждение сплавов никель-марганец-цинк из сульфатного электролита. // J.Appl.Electrochem 1985.- 15.-№ 1, С.23-27.
147. Oufady M., Clussaing E., Vu Quang K.Электроосаждение сплава из пиррофосфатного раствора. 7 Galvanotechn.Symp.Budapest 16-19 Apr, 1985, Будапешт.-1985.-С.214-219.
148. Hadjey I.S. Композиционные электролитические покрытия никель-палладий-тетрафторэтилен. 7 Galvanotech.Symp.Budapest 16-19 Apr, 1985, Будапешт.-1985 - 1-12: там же С.338-352.
149. Лулева Т.Н., Дворянчиков Ю.М. Нанесение Ni-Cr сплавов на углеродные подложки. //Цв.металлургия -1985 -№ 7 -С.84-85.
150. Chisholm C.H., Cl-Shasif M.K. Осаждение сплавов из водно-ДМФА электролитов. Plat.fnd Suzface Finish.1985.-72.-№ 8.-С.58-61
151. А.с. 1183568 СССР. Кострова Г.Ф. Электролит для осаждения покрытий из сплава Cu-Zn -1985.
152. Заявка 59-182993 Японии. Мицумура Минэри и др. Нанесение композиционных электролитических покрытий -1984
153. Vu Quang K. и др. Совместное электролитическое осаждение Ni и Cu // Metal Finish.-1985 -83.-№ 10 -С.25-28.
154. Гурилев В.В., Моисеева О.В. Осаждение сплава Cu-Ni из пиррофосфатного электролита с введением дополнительного лиганда/ Владим. политех.ин-т, 1986 (рук деп в ОНИИТЭХим, г.Черкассы, 11 04 86, № 471-Х11).
155. Dash I И др. Электролитическое осаждение  $Al_2O_3$  с медью в магнитном поле. //J.Electrochem Soc.-1985.-132.-№ 8.-С.351.
156. Заявка 60-121298 Японии. Сакан Ацуси. Получение композиционных покрытий.-1985
157. Заявка 60-125592 Японии. Колли Такаси Электроосаждение сплава Ni-W.-1985.
158. Заявка 60-26697 Японии. Наканиси Киеси Композиционные электролитические покрытия -1985.
159. Воропаев В.Н., Гаврикова А.Е., Виноградов И.А. Электроосаждение сплава Ni-Mo в режиме асимметричного тока. //Прикладная электрохимия. / Теория, технол. и защит. св-ва гальванич.покрытий.-Казань.-1985.-С.23-26.



160. А.с. 217040 ЧССР. МКИ С 25Д 3/38. Holpuch Vladimir Nykl Ilja. Электролит для осаждения медных покрытий с диспергированным графитом -1984.
161. Сычев А Я. и др. Электролит для осаждения сплава Ni-V Синтез и физ.-хим. исследов. координац. и полимерных соед. //Вопросы химии и хим.технологии.-Кишинев.-1986 -С.59-60
162. Рачинскене С.С., Раманаускеке Д.К. Получение тонких немагнитных антифрикционных покрытий на основе никеля. /Тр. АН Лит.ССР,Б -1985.-№ 1 - 146,-С.16-22.
163. Кузнецова Е В., Садаков Г.А. Электроосаждение сплавов Ni-Si, Co-Si, Cu-Si. Гальванопластика в промышленности. М -1985.-С.50-53
164. Пат. 4482596 США Holpuch Vladimir, Nykl Ilja. Химическое осаждение сплавов -1984
165. А.с. 217038 ЧССР Holpuch Vladimir, Nykl Ilja. Электролит для электроосаждения покрытий из сплава железо-фосфор с диспергированным графитом -1984. и А с. 217039 ЧССР -1984
166. Заявка 3327346 ФРГ. Tsioma Martin, Bünhuer Paul. Композиционное электролитическое покрытие кобальт-оксид хрома - 1985.
167. Iih P Chem В К., Wu Y S. Электроосаждение металлических покрытий на поверхности графита //SAE Techn Pap Ser -1985 - № 850711, P 6.
168. Заявка 59-123792 Японии. Фудзивара Тэцуо, Сато Митио. Износостойкие покрытия -1984.
169. Борисенко А И., Гусева И.В. Получение композиционных покрытий методом химического осаждения. Л.:Наука -1979.-С 54
170. Ильин В.А. Металлизация диэлектриков Л. Машиностроение - 1977.-С.80.
171. Чугурова Г.И. Технология химико-гальванической металлизации пластмасс. Киев : Техника.-1981.-С 122.
172. Хоперия Т.Н. Химическое никелирование неметаллических материалов М.:Металлургия.-1982.-С 144
173. Пат. 49-20701 Японии -1984.
174. Narasimhan K.C., Yamathi P.S. Влияние ультразвука на электроосаждение оксида хрома. J Appl Electrochem. 1976,-Vol 6,№ 5 - p 397-401.
175. Ракик П., Вусканович В.Н., Попов К.И. Потенциометрическое осаждение тонких слоев никеля на графитовую подложку // Гласник Хем другит. Белград.-1976.-41 -дб 1-2 -С.55-58.
176. Конструкционные материалы на основе углерода. //Сб.трудов. № 14 /Металлургия.-1979.-С.115

177. Кузьмина И.В, Беляева Г.И, Пастухов В.П., Фришберг И.В.  
Зависимость свойств меднографитовых композиций от условий металлизации. // Порошковая металлургия.-1985.-№ 7.-С.98-100.
178. Черногуз Л.В. Меднение порошка графита в растворах с твердым восстановителем. // Порошковая металлургия -1979.-№ 10.-С.11-14.

Schkindler I., Kirichenko V. Chemical and electro-chemical metallization of graphite and carbon materials. Analysis review of science and engineering on chemical and electrochemical metallization of carbon fibers and graphite materials as well as reinforced plastics. Tabl.1, Litr.178.