

Редакционная коллегия

Главный редактор

д.х.н. Кудрявцев В.Н.

Российский химико-технологический
Университет им.Д.И.Менделеева, Москва

д.х.н. Агладзе Т.Р., Тбилиси, Грузия;
д.х.н. Байрачный Б.И., Харьков, Украина;
к.т.н. Буркат Г.К., Санкт-Петербург, Россия;
д.т.н. Виноградов С.Н., Пенза, Россия;
д.т.н. Виноградов С.С., Москва, Россия;
д.х.н. Варенцов В.К., Новосибирск, Россия;
д.х.н. Данилов Ф.И., Днепропетровск,
Украина;
д.х.н. Давыдов А.Д., Москва, Россия;
к.т.н. Дьяченко А.В., Москва, Россия;
к.х.н. Жарский И.М., Минск, Белоруссия;
д.х.н. Кайдриков Р.А., Казань, Россия;
д.х.н. Колесников В.А., Москва, Россия
д.х.н. Лежава Т.И., Тбилиси, Грузия;
к.т.н. Окулов В.В., Тольятти, Россия;
д.х.н., чл.-корр. РАН **Полукаров Ю.М.**,
Москва, Россия;
д.х.н. Рудой В.М., Екатеринбург, Россия;
к.т.н. Шишкина С.В., Киров, Россия

Зав. редакцией Орехова Е.С.

Компьютерная верстка Василенко О.А.

125047, Москва, Миусская пл., д.9
Тел. редакции: 8(499)978-59-90,
факс:8(495)609-29-64

E-mail: gtech@muctr.ru

Учредители

Кудрявцев В.Н.

Российский химико-технологический
Университет им. Д.И. Менделеева

Спонсоры

Российский химико-технологический
Университет им. Д.И. Менделеева
Компания "Умикор Гальванотехник",
Швабиш-Гмюнд, Германия
Перевод абстрактов - проф. Кругликов С.С.

Editorial Board

Editor-in-Chief

Kudryavtsev V.N.

Mendeleev University of Chemical
Technology of Russia, Moscow

Agladze T.R., Tbilisi, Georgia;
Bajrachnyj B.J., Charkov, Ukraine;
Burkat G.K., S. Peterburg, Russia;
Danilov F.I., Dnepropetrovsk, Ukraine;
Davydov A.D., Moscow, Russia;
Dyachenko A.V., Moscow, Russia;
Kajdrikov R.A., Kazan, Tatarstan, Russia;
Kolesnikov V.A., Moscow, Russia;
Lezhava T.I., Tbilisi, Georgia;
Okulov V.V., Togliatti, Russia;
Polukarov Yu.M., Moscow, Russia;
Rudoj V.M., Ekaterinburg, Russia;
Schischkina S.V., Kirov, Russia;
Varentsov V.K., Novosibirsk, Russia;
Vinogradov S.N., Penza, Russia;
Vinogradov S.S., Moscow, Russia;
Zharskii I.M., Minsk, Belorussia

125047, Moscow, Miusskaya Sq.9

Tel.: 7(499)978-59-90,

Fax:7(495)609-29-64

E-mail: gtech@muctr.ru

Founders

Kudryavtsev V.N.

Mendeleev University of Chemical Technology
of Russia, Moscow

Sponsors

Mendeleev University of Chemical
Technology of Russia, Moscow
"Umicore Galvanotechnik" GmbH,
Schwaebisch Gmuend, Germany

Russian-english abstracts translator Kruglikov S.S.

Интернет-сайт Российского общества гальванотехников www.galvanicrus.ru

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА и ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

№ 3

2010 год

том XVIII

Содержание

<i>Ответы на вопросы читателей</i>	Очистка электролита никелирования	11
	Пассивация никелевых анодов	13
<i>Осаждение металлов и сплавов</i>	Применение проточных электродов регулярной структуры из углеродных композитов для электроосаждения металлов <i>Варенцов В.К., Варенцова В.И.</i>	14
	Электроосаждение сплава олово-сурьма из сернокислого электролита <i>Аверин Е.В., Смирнов К.Н., Григорян Н.С., Харламов В.И.</i>	22
	Электроосаждение сплава Fe-Cr-Mo-Ni из комплексного электролита на основе Cr(III) с соединениями Mo промежуточ- ной степени окисления <i>Демаков А.Г., Павлов Л.Н., Реформатская И.И., Виноградов С.С., Кудрявцев В.Н.</i>	27
	Исследование электрохимических свойств ксилол-дурольного и ксилольного электролитов алюминирования <i>Шавкунов С.П., Чернышев В.Е., Польшина Е.Ю., Смелтер А.А.</i>	35
<i>Экология</i>	Подходы к интенсификации электрофлотационного процесса извлечения труднорастворимых соединений Ni из сточ- ных вод гальванических производств <i>Бродский В.А., Колесников В.А., Ильин В.И.</i>	41
<i>Конверсионные покрытия</i>	Совершенствование растворов кристаллического фосфатирования <i>Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Акимова Е.Ф.</i>	48
<i>Персоналии</i>	К семидесятилетию со дня рождения Ф.И. Данилова	53
	Памяти профессора Ю.М. Полукарова	55
<i>Информация</i>	Выставки, конференции, семинары	64
	Книги	65
	Курсы повышения квалификации	66
	Авторам журнала	68
	Адреса организаций и фирм, поместивших рекламу	71

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT

№ 3

2010

V. XVIII

Contents

<i>Answers for reader questions</i>	Purification of Nickel plating solution	11
	Nickel anodes passivation	13
<i>Electroplating of metals and alloys</i>	The Use of Through-flow Electrodes of Regular Structure Made of Composites for the Electrodeposition of Metals <i>Varentsov V.K., Varentsova V.I.</i>	14
	Tin-antimony alloys plating from sulfate baths <i>Averin E.V., Smirnov K.N., Grigoryan N.S., Kharlamov V.I.</i>	22
	Electrodeposition of Fe-Cr-Mo-Ni alloy from solution on the base Cr(III) with Mo compounds of intermediate oxidation state <i>Demakov A.G., Pavlov L.N., Reformatskaya I.I., Vinogradov S.S., Kudryavtsev V.N.</i>	27
	Investigation of Electrochemical Properties of Xylene- and Xylene-Durene-Based Electrolytes for Aluminium Plating <i>Shavkunov S.P., Chernyshev V.E., Poishina E.U., Smelter A.A.</i>	35
<i>Environmental problems</i>	Approaches to the intensification of electroflotation process for the removal of insoluble Ni compounds from waste water in plating shops <i>Brodskiy V.A., Kolesnikov V.A., Il'in V.I.</i>	41
<i>Conversion coating</i>	Improvement of Solutions for Crystalline Phosphating <i>Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Akimova E.F.</i>	48
<i>Personality</i>	Felix I. Danilov is 70	53
	To the memory of professor Yu.M.Polukarov	55
<i>Information</i>	Congressess, Conferences, Meetings	64
	Books	65
	Submission of papers	68

materials for a better life



«УМИКОР-ГАЛЬВАНОТЕХНИК» - ЛИДЕР В ПРОИЗВОДСТВЕ АНОДОВ PLATINODE®

В течение более трех десятилетий наши аноды, сохраняющие постоянство размеров, подтверждают свое превосходное качество.

Преимуществом наших анодов является то, что они покрываются платиной с помощью высокотемпературного электролиза (процесс НТЕ). Фирма также поставляет анодные материалы со смешанными оксидными покрытиями (ММО), известные под фирменным названием PLATINODE®

В качестве материала основы мы используем тугоплавкие металлы, такие как титан, ниобий, тантал и молибден. Функциональные электрокаталитические слои платины или оксидов других драгоценных металлов (иридия, рутения и т.д.) используются почти повсеместно в электрохимической промышленности.

«Умикор-гальванотехник» предлагает Вам:
- компетентное обслуживание клиентов и техническую поддержку;

- широкий выбор покрытых и непокрытых анодных материалов в виде: листов, рулонных материалов, сетки, труб, лент, проволоки и соответствующих токоподводов;

- ремонт и повторное нанесение покрытия на бывшие в употреблении аноды;

- платинированные аноды и повторное платинирование;

- участок механической обработки в соответствии с последними достижениями техники в этой области (штамповка, лазерная сварка и др.);

- разработка и конструирование анодов и электродных систем - CAD development and design (2D / 3D).

Обращайтесь к нам и получайте дополнительную информацию на нашем сайте:
www.umicore-galvano.com или на сайте дилера www.chemp.ru

**Umicore Galvanotechnik GmbH Klarenbergstrasse 53 – 79
D-73525 Schwaebisch Gmuend
e-mail: galvano@eu.umicore.com**

производство выпрямителей

ПУЛЬСАР

Надежное оборудование для
современных технологий

Экономичность – более низкое потребление электроэнергии по сравнению с тиристорными выпрямителями, высокий КПД во всем рабочем диапазоне от 85 до 93%;

Качество покрытия – ровная, без пульсаций, форма тока на выходе позволяет получать более качественное, равномерное покрытие деталей;

Удобство эксплуатации – невысокие масса и габариты, отсутствие водяного охлаждения позволяют упростить обслуживание выпрямителя;

Эргономичность – интуитивно понятная система управления и индикации режимов работы;

Экологичность – герметичная, полностью экранированная конструкция;

Автоматизация процессов – управление и программирование от компьютера, либо от пульта;

Надежность – высокая степень защиты от перегрева, перегрузок и короткого замыкания.



Ведущие производители гальванических линий
выбрали выпрямители “Пульсар”

150007, Россия, г. Ярославль, ул. Университетская, 21

Телефон: (4852) 741-121, 741-567

e-mail: commerce@navicom.yar.ru

www.navicom.yar.ru





Щелочное цинкование

Цинкамин-02(блескообразователь)
ДС-ЦО(очиститель)
БНК(усилитель блеска)

Слабокислое цинкование

ЛГ-50(А,И) ЛГ-09(А,Б)

Цианистое цинкование

ДС-3

Осаждение сплавов

Цинкамин-ZF(цинк-железо)
Цинкамин-ZN(цинк-никель)

Никелирование

НХС-1,2,3



Лучшая химия для гальванотехники



ХИМСИНТЕЗ

Пассивирующие концентраты (CrVI-free)
Финишная обработка покрытий

Ирида-ХромТри(А,В,АF,ВF,К)

Ирида-СилХром

Силатек-08(top-coat)

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



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



Научно-производственное предприятие «ЭКОМЕТ»

Компания «ЭКОМЕТ» производит и поставляет эффективные блескообразующие добавки и специальные композиции для гальванических производств и химической обработки металлов, а также предлагает к внедрению современные технологии, которые используются многими предприятиями России и стран СНГ. Компания «ЭКОМЕТ» является эксклюзивным представителем в России фирмы **COVENTYA**, которая предлагает составы для гальванических процессов, используемые ведущими мировыми производителями.

Предлагаем технологии и химические компоненты к ним:

- **обезжиривание, травление, совместное обезжиривание-травление**, для всех металлов, в том числе эффективные «холодные» растворы;
- **цинкование**: щелочное, слабокислое, сплавы цинка;
- **пассивация цинка**: радужная, желтая, черная, оливковая, бесцветная (голубая), **пассивация на соединениях хрома (III)**; пассивация без соединений хрома; составы для усиления защитной способности цинковых покрытий с пассивацией;
- **никелирование**: блестящее, матовое, коррозионностойких сталей, химическое;
- **меднение (бесцианидное)**: блестящее, пирофосфатное, для защиты от цементации;
- **оловянирование**: кислое, щелочное, сплав олово-висмут;
- **хромирование**: износостойкое, декоративное, черное;
- **холодное чернение** (черное оксидирование) стали, чугуна, меди;
- **многослойные покрытия**, в том числе по алюминию;
- **обработка алюминиевых сплавов**: обезжиривание-травление (в том числе кислое), хро-матирование, бесхроматное оксидирование под окрашивание, анодирование (в том числе цветное), холодное наполнения анодного оксида, окрашивание анодных пленок, химическая и электрополировка алюминия, матирование, травление и др.;
- **ингибиторы**: для растворов травления стали, для временной консервации деталей;
- **электрофоретические лаковые покрытия** (бесцветные и цветные);
- **покрытия драгметаллами** – бесцианидные электролиты;
- **пассивирование и электрополирование** нержавеющей сталей;
- **фосфатирование** стали и алюминия, пропитка для фосфатных покрытий (вместо масла);
- **подготовка металлов к окраске**, в том числе порошковыми материалами;
- **разработка технологий покрытий и обработки металлов** по заданию заказчика.

Предлагаем следующее оборудование:

- **выпрямители** (промышленные и лабораторные), в том числе выпрямители модульного типа фирмы **KRAFTELEKTRONIK** (Швеция);
- **теплообменники** (погружные и выносные) фирмы **CALORPLAST** (Германия) для нагрева или охлаждения ванн;
- **ячейки Хулла** в полной комплектации;
- **фильтровальные установки и насосы**, картриджи к ним;
- **нагреватели** (ТЭНы) для ванн из различных материалов и терморегуляторы;
- **полипропиленовые ванны, резервуары и небольшие гальванические линии с ручным управлением** собственного изготовления.

Оказываем предприятиям помощь в подборе и заказе нового оборудования для современных технологических процессов. Выполняем работы по созданию новых и модернизации существующих гальванических цехов и участков, очистных сооружений.

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31, ИФХЭ РАН, «ЭКОМЕТ»
Телефоны/факсы: (495)955-45-54, 954-86-61, 955-40-33 (офис), 545-58-56 (склад)
Мобильные телефоны: (495) 790-82-63 (группа технологов), 8-903-758-28-90 (офис)
Http:// www.ecomet.ru, E-Mail: info@ecomet.ru



ТЕХНОЛОГИИ И ХИМИКАТЫ ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Фирма UMICORE (Германия) - ведущий в Европе разработчик, производитель и продавец технологий и электролитов для нанесения гальванических покрытий из драгоценных и основных металлов, соединений драгоценных металлов, платинированных анодов.



- **AURUNA®** - электролиты золочения для нанесения декоративных и функциональных покрытий. Серия AURUNA® включает следующие процессы: гальваническое, иммерсионное золочение, прямое нанесение золота на нержавеющую сталь, электролитическое золочение.
- **ARGUNA®** - разработаны и производится целый ряд электролитов серебрения для нанесения декоративных и функциональных покрытий. Покрытия из серебра обладают специальными оптическими и электрическими свойствами.
- **MIRALLOY®** - процесс нанесения сплава медь-олова и медь-олово-цинк в качестве защитного и декоративного покрытия с целью замены никелевого покрытия.
- **NIRUNA®** - процесс нанесения на печатные платы химического никеля и иммерсионного золота. Химически осажденные покрытия никеля и золота отличаются оптимальной защитой от коррозии, хорошо подвергаются паянию и бондеризации.
- **AURUNA-FORM®** - процесс гальванопластики при изготовлении ювелирных изделий
- **PLATINODE®** - специальные фигурные аноды, стойкие в коррозионных средах для электроосаждения драгоценных металлов, платинированные молибденовые ленты и проволоки для светотехнической промышленности.



ТЕПЛОЭЛЕКТРОНАГРЕВАТЕЛИ

Фирма MAZURCZAK (Германия) - одна из ведущих европейских фирм, специализирующихся на производстве теплоэлектронагревателей, в том числе для гальванического производства. Нагревательные элементы подходят для любых производственных условий и нагревают жидкости, расплавленные массы, пары и газы. Фирма MAZURCZAK предлагает широкий спектр нагревателей, датчиков, вспомогательного оборудования производимого компаний, в том числе:



- Нагреватели для ванн ROTKAPPE для нагрева всех технологических сред и для различных областей применения.
- Нагревательные стержни из PTFE GALMAFORM и GALMAFLEX предназначенные для прямого электрического нагрева в установках и резервуарах, где требуются самые маленькие размеры и отличная степень устойчивости по отношению к сильно агрессивным технологическим растворам.
- Тефлоновые нагревательные элементы GALMATERM для прямого электрического нагрева установок и резервуаров, где требуются небольшие размеры, высокая производительность и отличная степень устойчивости по отношению к агрессивным технологическим растворам.
- Патронные нагревательные элементы CALOR для прямого нагрева жидкостей, расплавленных масс, паров и газа.
- Поплавковые датчики уровня жидкости, электроконтактные зонды уровня, датчики температуры и соответствующая электроника для регулирования и контроля температуры и уровня раствора.



ОФИЦИАЛЬНЫЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ ФИРМ UMICORE и MAZURCZAK В РОССИИ:

ЗАО "ХИМСНАБ"

420030, г. Казань, ул. Набережная, 4 тел.: (843) 214-52-25

E-MAIL: INFO@CHEMPRU, WWW.CHEMPRU



Открытое Акционерное Общество
“ТАМБОВГАЛЬВАНТЕХНИКА имени С.И. Лившица”

392030, РФ, г. Тамбов, Моршанское шоссе, 21.
Тел.: 8(4752)532503 (приемная); :8(4752)537003, 531889;
Факс: 8(4752)5504415;

E-mail: market@tagat.ru; office@tagat.ru

Открытое акционерное общество «Тамбовгальванотехника» имени С.И. Лившица основано в 1941 году, с 1961 работает в области гальванопроизводства и по сегодняшний день является единственным в стране специализированным предприятием по проектированию и изготовлению автоматических и механизированных линий, а также другого оборудования для нанесения гальванических, химических и анодизационных покрытий.

За время работы специалистами завода спроектировано, изготовлено и внедрено на предприятиях страны и за рубежом более 8000 гальванических линий. Кроме того, на предприятии выпускаются очистные сооружения для гальваностоков, системы защиты атмосферы гальванических цехов (специальные защитные камеры с вентиляционной системой) и очистки вентиляционных выбросов, позволяющие комплексно решать вопросы, связанные с сохранением экологической безопасности среды, экономией дорогостоящих материалов и водных ресурсов. Также ОАО «Тамбовгальванотехника» имени С.И. Лившица изготавливает воздуховоды для приточной и вытяжной вентиляции из различного материала (полипропилен, нержавеющая сталь, оцинкованная сталь) и различного сечения, фильтры волокнистые разной производительности для санитарной очистки аспирационного воздуха отходящего от гальванических ванн и дополнительно доукомплектовать их емкостью для гидрозатора.

За период своей деятельности при проектировании гальванического оборудования получено 84 авторских свидетельства на изобретения, 3 патента на изобретения и 6 свидетельств на промышленные образцы.

Сегодня любое изделие проектируется, изготавливается и сдается заказчику под его конкретные технические условия.

ОАО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица предлагает:

1. Линии автооператорные автоматические и механизированные.

2. Линии кареточные овальные подвесочные, конвейерного типа.

3. Системы управления. Режим работы – ручной, механизированный автоматический. Управление автооператорами, плавный разгон и торможение. Контроль температуры, уровня концентрации раствора в ваннах, управление выпрямителями, световая и звуковая сигнализации.

4. Ванны для подготовки поверхности и нанесения покрытий. В зависимости от требований процесса ванны оборудуются кожухами вентиляции, барботерами, элементами нагрева или охлаждения, токоподводящими элементами, крышками, механизмами качания штанг. В зависимости от агрессивности раствора ванны изготавливаются из сталей углеродистых или нержавеющей, титана, полипропилена, полиэтилена, футеруются поливинилхлоридным пластиком, фторопластом.

5. Установка хромирования длинномерных штоков УГ-4. Размер штока: диаметр - 80-100 мм; длина - 2500-10000 мм. Производительность до 1000 шт./год. Конструкция запатентована.

6. Комплексы для очистки сточных вод (КОС) гальванического производства базируются на следующих методах очистки: реагентный, электрокоагуляционный, ионообменный, сорбционный, электрофлотационный. Данные методы очистки применяются в зависимости от требуемой производительности комплекса, необходимостью замкнутого или частичного водооборота, исходных концентраций загрязняющих компонентов в стоках, требований региональных природоохранных организаций по ПДК загрязняющих компонентов в очищенной воде при сбросе её в канализацию, и согласно другим требованиям заказчика.

- модуль доочистки; - вакуум-фильтр барабанного типа; - фильтр-пресс.

7. Средства малой механизации:

- ванны колокольные ВК-5, 10, 20, 40М. Объем колокола – 5, 10, 20, 40 литров; - установка барабанная УПН-3 для покрытия мелких деталей насыпью. Загрузка в барабан: по массе – 40 кг; по поверхности – 6 м²; - колокол наливной КН-6, 12 объем колокола – 6, 12 дм³;

8. Автооператоры подвесные, порталные и консольные грузоподъемностью от 50 – 1000 кг;

9. Барабаны для нанесения гальванических и химических покрытий различных типоразмеров и перфорацией из полипропилена, нержавеющей стали.

10. Барабан переносной БП-2 объем - 2,3 дм³. загрузка – до 2,5 кг.

11. Корзины титановые для анодов различных типоразмеров и перфорацией.

12. Сушильные камеры с интенсивным процессом сушки, с осциллирующим барабаном для сушки мелких деталей насыпью, а также сушильные камеры и сушильные шкафы по заданию заказчика.

13. Фильтровальные установки для фильтрации серноокислых медных и никелевых, кислых (кроме хромовокислых), щелочных, аммиачных и цианистых электролитов от механических загрязнений.

14. Насосы химстойкие для перекачивания серноокислых медных и никелевых, кислых (кроме хромовокислых), щелочных, аммиачных, цианистых и нейтральных растворов.

15. Запасные части для различных узлов гальванического оборудования.

Ответы на вопросы

Вопрос: Здравствуйте!

Интересуют режимы проработки электролита никелирования (состав - сульфат и хлорид никеля, борная кислота, сахарин, блескообразователи, бензолсульфамид и подобное; рН 4 - 4,4, плотность тока 2 А/дм²) гофрированными стальными катодами. Проработка теоретически предназначена для очистки электролита от вредных примесей (медь, цинк, железо, свинец, ...).

По технологии, передаваемой на нашем производстве из уст в уста много лет, проработку следует начинать с плотности тока 0,1-0,2 А/дм² (рН около 3), при которой на стальном катоде должна выделиться медь. Далее советуют скачкообразное повышение плотности тока до 0,5 А/дм², при которой будут выделяться цинк (черные полосы), свинец и - последний в очереди - блестящий никель.

Просветите, пожалуйста, в чем плюсы и минусы описанной технологии проработки электролита никелирования. Как эту технологию проработки можно смоделировать в условиях исследовательской лаборатории?

Какую технологию можете предложить взамен?

Заранее признателен.

Д. Платов, инженер-технолог.

Ответ:

Здравствуйте.

Описанная Вами технология очистки электролита никелирования довольно часто используется в промышленности. Для её успешного применения необходимо знание некоторых нюансов, которые нередко имеют решающее значение для достижения успеха.

Во-первых, нужно определить, какие примеси имеются в Вашем электролите. Если химический анализ недоступен, то нужно хотя бы проанализировать вероятные источники попадания примесей. Основными причинами загрязнения электролита никелирования являются следующие:

- коррозионное растворение деталей, упавших на дно ванны (примеси соответствуют составу металла деталей);
- примеси меди, попадающие в электролит при неаккуратной чистке анодных и катодных штанг, а также при чистке контактных поверхностей опор-ловителей;
- примеси, попадающие при использовании низкосортных химикатов и некачественной воды при приготовлении электролита;
- коррозионное разрушение основного и вспомогательного оборудования вследствие нарушения футеровки металлических ванн, либо при исполь-

зовании коммуникаций, фильтровальных установок и др. из некоррозионностойких материалов;

- использование низкосортного анодного материала;
- уровень электролита в технологических ваннах выше, чем уровень воды в промывных ваннах;
- некачественная промывка деталей перед операцией никелирования;
- уходя на обед, подвески с деталями оставляют в ванне никелирования без тока;
- сжатый воздух, применяемый для перемешивания, не очищен от масла;
- попадание органических загрязнений из непростиранных и невыщелаченных анодных чехлов;
- накопление продуктов электрохимического разложения блескообразующих добавок;
- коррозионное растворение непрокрываемых участков на сложнопрофилированных деталях (отверстия, узкие пазы и т.п.).

Если все эти причины устранить, то чистка ванн от примесей практически не потребует.

Основной задачей технолога является не лечение ванн (их очистка), а профилактика загрязнения ванн. Если ванны загрязняются, то в первую очередь нужно найти и устранить причину загрязнения. Трудно устранить лишь две последние причины. Всё остальное является следствием низкой культуры производства на предприятии.

Наиболее часто электролиты никелирования загрязняются железом и медью. При значительных загрязнениях железом электролит приобретает оттенок болотной зелени. Цинк попадает в электролит при падении на дно ванны латунных деталей или из некачественных химикатов. Загрязнения ванны никелирования свинцом возможно в основном из некачественных химикатов. Если загрязнение электролита всё-таки произошло, то очистку следует проводить по следующей схеме. Полная (комплексная) очистка электролита никелирования проводится в несколько этапов.

Первый этап:

Предварительно перед селективной очисткой проводят очистку электролита от железа путём окисления его до 3-х валентного состояния перекисью водорода. Для этого в раствор вводят 30% раствор перекиси водорода из расчёта 1 мл на 1 литр раствора.

При рабочем рН 4,4 ионы 3-х валентного железа гидролизуются и выпадают в осадок. Для более полного осаждения железа электролит подщелачивают до рН 6,0 добавкой кальцинированной соды или углекислого никеля.

Электролит интенсивно перемешивают 1 - 3 часа и дают отстояться. Процесс окисления и

гидролиза железа происходит не мгновенно, поэтому фильтрацию необходимо проводить не ранее чем через 8 – 16 часов после введения перекиси водорода. Это необходимо ещё и для того, чтобы избыток перекиси успел разложиться.

Необходимо отметить, что совместно с железом возможно частичное окисление органических примесей и блескообразующих добавок. Окисление органических примесей желательно, т.к. некоторые органические загрязнения лучше удаляются активированным углем. Окисление добавок нежелательно, поэтому после очистки электролита требуется корректировка по добавкам.

Второй этап:

Подкисление до рН 3 производится для того, чтобы в процессе селективной очистки выход по току никеля на гофрированном катоде был как можно ниже, что необходимо для снижения потерь никеля при очистке. Подкисление практически никак не повлияет на выход по току меди и цинка. Плотность тока выбирается в зависимости от степени загрязнения электролита и, как правило, не превышает 0,1 – 0,2 А/дм². Увеличение плотности тока не приведёт к увеличению скорости очистки, т.к. скорость осаждения примесей на катоде, из-за их малой концентрации, зависит только от скорости подвода ионов примеси к катоду. Поэтому, для увеличения скорости очистки необходимо создавать условия для более быстрого подвода ионов примеси из глубины раствора к поверхности катода (интенсивное перемешивание, нагрев, увеличение поверхности катода). Для увеличения поверхности катод делают гофрированным (гармошкой). Желательно гофры делать более крупные, с таким расчётом, чтобы по ширине гофрированный катод занимал как можно больше пространства между анодами. Угол перегиба нужно сделать 90 градусов, а лучше 60 или даже 45. При такой конструкции катода он будет напоминать катод в ячейке Хулла. На выступающих частях катода (ближних к аноду) плотность тока будет наибольшей и здесь может быть достигнут потенциал восстановления всех примесей, включая потенциал электроотрицательного цинка. Во впадинах плотность тока минимальна – там возможно восстановление только ионов меди. Первоначально на гофрированном катоде осадок имеет грязно-серый цвет и содержит большое количество примесей. По мере очистки электролита осадок светлеет. Процесс очистки нужно проводить до получения светлых осадков на всей поверхности гофрированного катода.

В зависимости от степени загрязнённости электролита очистка может длиться от нескольких часов до нескольких суток. Перемешивание обязательно!

Третий этап:

После окончания селективной очистки рН электролита необходимо довести до нормы. Подщелачивание электролита растворами щелочей сопряжено с опасностью выпадения гидроксидов никеля и их потерей при последующем фильтровании. Лучше подщелачивание проводить кальцинированной содой или углекислым никелем. Для снижения гидроксидообразования раствор нужно вливать тонкой струйкой при интенсивном перемешивании. Тем не менее, вероятность гидроксидообразования не исключается и раствор может потерять свою прозрачность. Нужно помнить, что при последующей выдержке электролита образовавшиеся гидроксиды частично растворяются, что приведёт к увеличению рН. Поэтому в случае помутнения раствора необходимо заканчивать подщелачивание до значения рН на 0,1 – 0,2 единицы меньше оптимального значения, т.е. в вашем случае при рН 4,1. Растворение выпадающих гидроксидов никеля в очень малом избытке кислоты происходит очень медленно, поэтому перед фильтрацией необходимо выдержать ванну в течение нескольких часов. Иногда для того, чтобы не возиться с доведением рН, раствор перед селективной очисткой не подкисляют, но в этом случае потеря никеля за счёт соосаждения его на гофрированном катоде совместно с примесями неизбежна.

Четвёртый этап:

Очистка электролита от органических примесей. Проводится путём обработки активированным углем. Обработку лучше проводить в отдельной ванне, так как рабочую ванну потом очень трудно отмыть от мелкой угольной пыли. Обычно электролит перекачивают в запасную ванну через фильтр с насосным активированным углем на фильтрующую поверхность фильтра.

Внимание! Перед применением свежего активированного угля его необходимо обработать 0,1 Н раствором HCl. Дело в том, что уголь имеет сильно щелочную реакцию и при контакте с электролитом никелирования происходит моментальное заполнение пор угля гидроксидами никеля. В результате уголь полностью теряет адсорбционную способность. Чистый электролит должен быть идеально прозрачен и иметь изумрудно-зелёный цвет. Никелевые электролиты наиболее чувствительны к загрязнениям и поэтому требования к их чистоте предъявляются очень жесткие. Отработать технологию очистки Вы можете без труда в заводской лаборатории.

Надеюсь, что мои советы помогут Вам. Желаю успехов.

*Доцент кафедры ТЭП
Вятского государственного
университета В.И. Мамаев*

Вопрос:

Здравствуйте, уважаемый Владимир Николаевич!

С интересом прочитал в рубрике "вопрос-ответ" письмо мастера гальванического цеха "733 ЦЕНТРАЛЬНОГО РЕМОНТНОГО ЗАВОДА СРЕДСТВ СВЯЗИ("Проблемы связанные с процессом никелирования"). Дело в том, что у нас применяется аналогичный электролит, отличие только в содержании сульфата натрия - у нас 60г/л. И уже долгое время (года два) возникает точно такая же проблема. Конечно же "...появление запаха хлора говорит о том, что никелевые аноды запассивировались.", об этом же "говорит" и закисление электролита, но уменьшение плотности тока (была 1,1-1,3А/дм², уменьшили до 0,7) приводило только к замедлению процесса. Греть до 50°C нет возможности из-за конструкции ванн и слабой возможности её изменения. Добавление хлор-ионов (как в виде хлорида никеля, так и хлорида калия) также особой положительной роли не играло. А в остальном - копия ситуации на 733 центральном ремонтном заводе. У меня возникло предположение о том, что пассивация происходит из-за низкого качества анодов: есть вероятность, что под видом НПА-1 нам были продана партия катодного никеля. По крайней мере, меня насторожило происхождение анодов - Норвегия. А по разнообразным форумам знаю, что норвежцы некоторое время поставляли катодный никель в страны СНГ, который нечистоплотные продавцы часто выдавали за НПА-1.

В чём, собственно состоит мой вопрос: как Вы считаете, есть ли вероятность того, что я прав, и есть ли возможность в цеховых условиях проверить качество (марку??) никелевых анодов.

С уважением, Михаил Шумыляк, инженер ООО "Интерм"(Украина)

Ответ:

Здравствуйте, Михаил. Пассивация анодов происходит, если анодная плотность тока превышает определенное значение, характерное для данного типа анодов. Для серосодержащих активных анодов, независимо от способа их получения (электролитические или металлургические), допустимая анодная плотность тока может быть одна, а для анодов, не содержащих серу, эта плотность тока будет значительно ниже.

Поскольку при электроосаждении никеля никелевые аноды растворяются, площадь их поверхности уменьшается, а следовательно увеличивается анодная плотность тока. Это является наиболее частой причиной пассивации анодов со всеми вытекающими отсюда отрицательными последствиями для процесса никелирования.

Следовательно, одним из важнейших условий стабильной работы электролита никелирования является строгое поддержание площади поверхности анодов при электроосаждении никеля. Как только площадь поверхности анодов уменьшилась, надо добавить новые аноды. Поэтому наилучший вариант анодов - титановые корзины с насыпными никелевыми анодами.

В этом случае растворение анодов и уменьшение их поверхности контролируется визуально - по мере уменьшения в корзине анодов их подсыпают, тем самым поддерживая площадь поверхности анодов, а, следовательно, и анодную плотность тока постоянными.

Думаю, что в цеховых условиях вряд ли удастся проверить качество (марку) никелевых анодов.

В.Н.Кудрявцев

УДК. 541.135.5

Применение проточных электродов регулярной структуры из углеродных композитов для электроосаждения металлов

Варенцов В.К., Варенцова В.И.

Ключевые слова: проточные углеродные электроды регулярной структуры; промывные растворы; электроосаждение; медь; серебро

Определены электрохимические характеристики проточных электродов регулярной структуры (ПЭРС) из углеродных композитов: реакционная поверхность, удельная электропроводность, пористость. Рассмотрена возможность применения ПЭРС для извлечения меди из растворов ванн улавливания после гальванического меднения, электроосаждения серебра из цианистых электролитов с целью получения каталитически активных материалов.

The Use of Through-flow Electrodes of Regular Structure Made of Composites for the Electrodeposition of Metals

Varentsov V.K., Varentsova V.I.

Key words: flow through holes carbonic electrodes of the regular structure; washing solution; electrodeposition; copper; silver

Electrochemical characteristics of through-flow electrodes of regular structure (Fig.1) made of carbon composites were determined. They included specific reacting surface area found by calculation or from electrochemical measurements and expressed with respect to electrode volume or mass, S_v or $S_{v,эл}$, cm^3/cm^3 , S_p or $S_{p,эл}$, cm^3/g , respectively; specific conductance, $\bar{S}m/cm$, and porosity (ϵ). All specimens tested have shown good conductance (1 to 6 $\bar{S}m/cm$), sufficient porosity (0,4 to 0,68) and specific reacting surface area of the order of 30 to 80 cm^2/g . A use of the material in order to intensify the process of copper electrodeposition from rinse water in the reclaim tank after copper plating was studied. Comparative tests were made for copper deposition process with carbon fiber, composite and flat cathodes. Composite cathode which has lower true surface area than carbon fiber cathode still allows to recover successfully copper at various initial concentrations and current

densities with current efficiency 35-69% and degree of recovery 90%. Compact copper deposit was distributed uniformly over the electrode surface. The composite electrode allows to recover copper from solutions with higher concentrations of cupric ions than in the case of fiber cathodes. Concentration of cupric ions in the reclaim tank is maintained at constant level (Fig.2) and this allows to ensure high and stable current efficiency.

Other metals also can be deposited on the composite cathodes - uniform silver layer up to 3,2 cm thick was deposited from cyanide bath. X-ray-phase analysis has demonstrated that silver crystals have the size 200 to 300 Å and 400 to 500 Å depending on the electrodeposition conditions. The amount of silver per 1 g of the cathode was equal to 35-46 mg. Such metalized composite materials can be used as catalysts.

В процессе нанесения гальванических покрытий образуются промывные растворы и отработанные электролиты, концентрация ионов цветных металлов в которых изменяется от долей мг/л до десятков г/л. Для извлечения и возврата в производство ценных компонентов из такого рода растворов используются различные физико-химические методы, в том числе электрохимические с проточными трехмерными электродами (ПТЭ) [1-3]. Разнообразие электролитов и широкий диапазон концентрации ионов металлов в отработанных электролитах и промывных растворах обуславливает разнообразие конструкций электрохимических реакторов с ПТЭ, используемых для переработки этих растворов.

Важным при создании ПТЭ является материал, из которого изготавливаются электроды. В электрохимических процессах широко используются графитовые и углеродные электроды, в том числе на основе углеродных композитов, поскольку изменение исходного состава материала и температуры получения изделия позволяет регулировать свойства такого рода электродов [4,5]. В последние десятилетия на основе углеродных композитов разработаны блочные изделия регулярной структуры, используемые в качестве катализаторов и сорбентов [6,7]. Условия получения углеродных композитов, их свойства с точки зрения использования в качестве катализаторов и сорбционных материалов приведены в [7]. Они могут быть изготовлены в виде блочных изделий различных форм (цилиндрической, квадратной и др.) с отверстиями различного размера и конфигурации (треугольной, прямоугольной, круглой и т.п.). Такого рода композиты могут быть использованы в качестве трехмерных проточных электродов. Интерес к таким электродам обусловлен их регулярной структурой, что наряду с возможностью их практического использования важно для теоретических исследований процессов в жидкотных проточных электродах, физико-математического описания и экспериментального изучения закономерностей протекающих в них процессов.

Принципиальная возможность использования композиционных углеродных материалов регулярной структуры в качестве электродов была показана нами ранее [8].

В настоящем сообщении рассмотрены результаты определения электрохимических характеристик нового вида проточных электродов регулярной структуры (ПЭРС)*. Оценена возможность использования этих электродов в электрохимических процессах, в частности, для извлечения металлов из промывных растворов, для электроосаждения металлов на внутреннюю поверхность электродов с целью придания им каталитических свойств.

Экспериментальная часть

Электрохимические характеристики проточных электродов регулярной структуры

Основными параметрами, характеризующими свойства проточных трехмерных электродов с целью использования их для электрохимических окислительно-восстановительных процессов, являются: удельная реакционная поверхность, удельная электропроводность и пористость [1,9]. Эти параметры, наиболее полно характеризующие ПТЭ с фиксированной матрицей, к которым относятся и ПЭРС, были изучены в настоящей работе.

Значительная часть электрохимических процессов, особенно в разбавленных растворах, лимитируется диффузией. Поэтому величина реакционной поверхности ПЭРС определялась двумя способами: исходя из геометрических параметров образца и составляющих его элементов, определяющих внутреннюю структуру образца, и из электрохимических измерений [1,9].

Определение реакционной поверхности ПЭРС на основании электрохимических измерений проводили на установке и по методике, аналогичных приведенным в [1,9]. Раствор из промежуточной емкости с помощью перистальтического насоса циркулировал через электролитическую ячейку с проточным электродом, который фиксировали в ячейке с помощью специального вкладыша, перфорированного токоподвода из титана и полипропиленовой сетки.

Страна электрода, прилегающая к токоподводу – тыльная, близлежащая к аноду – фронтальная. Исследования проводили в гальваностатических условиях при тыльной подаче раствора в электрод с тыльным токоподводом. Объемная скорость циркуляции раствора составляла $0,21 \text{ см}^3/\text{с} \cdot \text{см}^2$ (кубических см раствора в секунду через 1 см^2 габаритной площади электрода). Электропитание ячейки осуществляли с помощью источника питания постоянного тока Б5-49.

Для определения удельной поверхности ПЭРС использовали раствор сернокислой меди состава (моль/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 10^{-3}$, H_2SO_4 0,5 и образцы малой толщины (2-3 мм) с целью обеспечения равномерности распределения электрохимического процесса по всему объему электрода. Расчет удельной поверхности производили по известной формуле [10]:

$$S = m_v / K_m [\ln(c_{ax} / c_{вык})]$$

* Образцы углеродных композиционных материалов регулярной структуры предоставлены Омским филиалом института катализа СО РАН.

где: m_v – объемная скорость потока раствора, $\text{см}^3/\text{с} \cdot \text{см}^2$; K_m – коэффициент массопереноса, $\text{см}/\text{с}$; $c_{\text{вх}}$ и $c_{\text{вых}}$ – концентрация электроактивного вещества, соответственно, на входе и выходе из электрода, $\text{мг}/\text{л}$. Концентрацию меди в растворе определяли вольт-амперометрическим методом на электроде с обновляемой поверхностью [11].

Реакционную поверхность ПЭРС рассчитывали по отношению к объему и массе электрода на основании геометрических параметров образца и из электрохимических измерений, соответственно: $S_v, \text{см}^2/\text{см}^3$; $S_{v_{\text{эл}}}, \text{см}^2/\text{см}^3$; $S_p, \text{см}^2/\text{г}$; $S_{p_{\text{эл}}}, \text{см}^2/\text{г}$.

Удельная электропроводность является важной характеристикой проточных трехмерных электродов, т.к. равномерность распределения электрохимического процесса по толщине электрода в значительной мере определяется соотношением электропроводностей раствора и материала электрода. Удельную электропроводность определяли для образца толщиной $h(\text{см})$ с габаритной площадью $S_r(\text{см}^2)$ по формуле:

$$\chi = h/RS_r$$

где: χ – удельная электропроводность, $\text{См}/\text{см}$, R – электрическое сопротивление образца, Ом . Измерение электрического сопротивления образцов проводили с помощью моста переменного тока ВМ-502; медные электроды, с помощью которых производили измерения, прижимали с торцов образца.

Пористость проточных трехмерных электродов связана с удельной поверхностью материала, в процессе осаждения металла определяет его количество, осаждаемое на единицу массы или объема электрода. Пористость (ε) – отношение объема пор к объему материала. Ее можно рассчитать из геометрических размеров материала или по формуле:

$$\varepsilon = 1 - p/v\rho$$

где: p – масса образца, $г$; v – объем образца, см^3 ; ρ – удельная плотность материала, из которого изготовлен образец, $г/\text{см}^3$.

Исследования проводили на образцах цилиндрической формы (рис.1). Внешняя стенка единичного углеродистого элемента сплошная, сечение отверстий, проходящих сквозь объем элемента, прямоугольное (рис.1а) или треугольное (рис.1б). Образцы ПЭРС отличались как различным исходным составом, так и геометрическими параметрами: габаритными размерами и размером сечения отверстий. Одна серия образцов содержала в качестве наполнителя окись кремния или алюминия.

Свойства ПЭРС цилиндрической формы, определенные по описанным выше методикам, приведены в таблицах 1 -2.

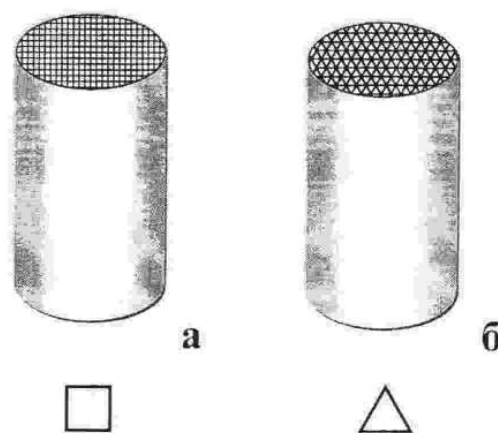


Рис.1.Общий вид проточных электродов регулярной структуры с отверстиями квадратной (а) и треугольной (б) формы.

Fig.1. Through - flow cathodes of regular structure with square (a) and triangle (б) noles

Анализ данных, приведенных в таблицах, показывает следующее: 1) все изученные образцы хорошо электропроводны, 2) пористость материалов достаточно высокая: 0,4 – 0,68, 3) введение в композит не проводящих ток добавок (оксиды кремния или алюминия до 50 %) позволяет регулировать удельную электропроводность образцов, 4) реакционная поверхность, определенная из электрохимических измерений ~ в 2 раза больше, чем рассчитанная из геометрических параметров образцов материалов. Увеличение поверхности, доступной электрохимическим процессам, лимитируемым диффузией, обусловлено наличием на поверхности стенок отверстий, шероховатостей, величина которых больше толщины диффузионного слоя.

Использование ПЭРС для извлечения меди из растворов ванн улавливания процесса гальванического меднения

С целью оценки возможности интенсификации процессов электроосаждения металлов из растворов были проведены сравнительные эксперименты на различных электродах (табл.3): ПЭРС (образцы 1-3); углеродные волокнистые электроды (НТ-1, ВИНН-250 - образцы 4,5); плоский электрод из перфорированного титана (образец 6). Электроосаждение меди осуществляли из раствора, моделирующего растворы ванн улавливания процесса электролитического меднения. Подвергаемый обработке раствор с помощью насоса циркулировал между электролитической ячейкой и емкостью с раствором, содержащим металл, со скоростью $0,18 \text{ см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{с}$. Количество металла, осевшего на электрод, определялось по разнице

Таблица 1. Свойства проточных электродов регулярной структуры из углеродных композитов.
Table 1. Properties of through-flow electrodes with regular structure made of carbon composites

№	$S^*)_{r, l}$ см ² , см ²	χ_r см/см, cm/cm	$S_{v,r}$ см ² /см ³ , cm ² /cm ³	$S_{v,эл'}$ см ² /см ³ , cm ² /cm ³	$S_{p,эл}$ см ² /г, cm ² /g	ε	Исходный материал **) Initial material **)
1	1,23	1,1	22,1	45	32	0,42	уголь 200 м ² /г carbon 200 m ² /g
2	1,23	2,5	22,1	40	35,1	0,42	уголь 200 м ² /г carbon 200 m ² /g
3	1,23	5,2	22,1	43	51,4	0,42	сажа 500 м ² /г carbon black 500 m ² /g
4	1,23	2,6	22,1	45	40,2	0,42	сажа 30-50 м ² /г carbon black 30-50 m ² /g
5	2,83	3,02	13,6	19,8	21,6	0,678	уголь 200 м ² /г carbon 200 m ² /g
6	2,83	0,29	13,6	19,8	21,6	0,678	уголь 50 м ² /г carbon 50 m ² /g
7	4,9	1,52	25,5	49,0	62,2	0,673	уголь 100 м ² /г carbon 100 m ² /g
8	15,9	6,6	26,5	50,8	82,3	0,673	уголь 5- 7 м ² /г carbon 5-7 m ² /g

*) Габаритная поверхность ПЭРС в сечении, перпендикулярном внешней стенке образца.

Apparent surface area in a cross section perpendicular to the outer wall.

**) Удельная поверхность исходного материала, измеренная методом БЭТ.

Specific surface area of the initial material measured by BET method.

Таблица 2. Свойства проточных электродов регулярной структуры из углеродных композитов с наполнителями из SiO₂ и Al₂O₃.

Table 2. Properties of through-flow carbon composite electrodes of regular structure with SiO₂ and Al₂O₃

№	$S_{r, l}$ см ² , cm ²	χ_r см/см, cm/cm	$S_{v,r}$ см ² /см ³ , cm ² /cm ³	$S_{v,эл'}$ см ² /см ³ , cm ² /cm ³	$S_{p,эл}$ см ² /г, cm ² /g	ε	Содержание наполнителя Filter content
1	1,13	1,56	20,3	45,0	27,1	0,39	25% SiO ₂
2	1,13	0,61	20,3	44,0	32,2	0,39	50% SiO ₂
3	1,13	0,77	20,3	44,4	25,4	0,39	30% Al ₂ O ₃
4	1,13	0,66	20,3	45,0	24,7	0,39	50% Al ₂ O ₃

массы образца до и после электролиза. Сравнительные эксперименты проводили на ПЭРС, имеющих отверстия треугольной формы. Площадь поверхности образцов 1,2,3,4 и 5 составляла, соответственно, 86, 77, 86, 120 и 200 см². В таблице 3 обобщены результаты исследований, полученные при времени электролиза, обеспечивающем извлечение из раствора 90% меди (τ_{90}).

Из таблицы следует, что при выбранных условиях электролиза скорость электроизвлечения меди на ПЭРС близка к таковой на УВЭ. Реакционная поверхность образцов ПЭРС меньше, чем УВЭ, следовательно, ПЭРС работает в данных условиях процесса электролиза более эффективно.

На ПЭРС осадок меди достаточно равномерно распределился по всей его толщине, в то время как на УВЭ осадок меди локализовался

Таблица 3. Зависимость τ_{90} и выхода меди по току ВТ (%) от вида электрода, габаритной плотности катодного тока i (A/m^2) и начальной концентрации меди в растворе C_{Cu} (г/л) при электроосаждении меди из растворов (г/л): Cu 0,65-0,92, H_2SO_4 10, $(NH_4)_2SO_4$ 80.

Table 3. The dependence of τ_{90} and copper current efficiency C.E. (%) on the electrode type, apparent current density i (A/dm^2) and initial copper concentration in the solution C_{Cu} (g/l) in the course of copper deposition from the solution containing Cu 0,65-0,92, H_2SO_4 10, $(NH_4)_2SO_4$ 80.

Образец Specimen	Вид электрода Type of the electrode	Толщина мм Thickness, mm	C_{Cu} , г/л; g/l	i , A/m^2 ; A/m^2	τ_{90} , час; hour	m_{Cu} , г; g	ВТ, %; C.E.,%	Распределение осадка меди на катоде Copper distributed on the surface
1	ПЭРС	19	0,65	600	3,0	0,150	69,0	равномерное, по всей поверхности, компактный uniform over the whole surface, compact
2	ПЭРС	18	0,92	600	4,75	0,207	61,0	на 3/4 с фронтальной стороны, компактный on 3/4 of the surface on the front side, compact
3	ПЭРС	19	0,92	1200	4,0	0,204	35,6	на 3/4 с фронтальной стороны, частично порошок on 3/4 of the front side, partially powder
4	НТ-1	3,5	0,65	600	3,35	0,145	60,5	на краях электрода, компактный compact on the edges
5	ВИНН-250	3,5	0,65	600	3,35	0,145	60,5	на 3/4 с фронтальной стороны, компактный on 3/4 front side, compact
6	Плоский из Ti, flat	0,5	0,65	600	15,0	0,144	13,5	порошок powder

τ_{90} - duration of the electrolysis, which gives 90% of copper recovery

на тыльной и фронтальной сторонах электрода (НТ-1) или на фронтальной стороне (ВИНН-250). Более эффективное использование реакционной поверхности ПЭРС относительно УВЭ обусловлено, очевидно, более равномерным распределением электрохимического процесса по толщине ПЭРС, что связано с большим размером пор и их регулярной структурой. Приведенные в табл.3 данные показывают, что использование ПЭРС наряду с УВЭ позволяют значительно интенсифицировать процесс осаждения металла по сравнению с электролизом на плоских электродах. Так, например, в одинаковых условиях проведения опытов степень извлечения меди 90% на ПЭРС была достигнута за 3 часа с выходом меди по току 69%, тогда как на плоском электроде - за 15 часов с выходом меди по току 13,5 %.

Полученные результаты были подтверждены на реальных растворах, используемых в галь-

ванотехнике при извлечении меди из промывных растворов ванн улавливания процесса меднения. Результаты приведены в таблице 4. Электролиты меднения (г/л): №1. - $CuSO_4$ 38; H_2SO_4 15, $(NH_4)_2SO_4$ 80, БЭСМ 10; №2. - $CuSO_4$ 188; H_2SO_4 100, ОС-20 4, БЭСМ 0,2. Промывные растворы №1 и №2 отличались различной концентрацией ионов меди и кратностью разбавления фонового электролита (n).

Из таблицы следует, что ПЭРС позволяют извлекать медь из промывных растворов с 5 – 10 кратным разбавлением фонового раствора с высокой степенью извлечения (α) и выходом по току.

Проведены эксперименты по моделированию процесса электролитического извлечения меди из промывных растворов ванны улавливания автоматизированной линии гальванического меднения. В раствор состава (г/л): $CuSO_4$ 0,65; H_2SO_4 15, $(NH_4)_2SO_4$ 80, добавка БЭСМ 10, циркулирующий между электрохимической ячейкой

Таблица 4. Электроизвлечение меди из промывных растворов ванн улавливания при меднении изделий, габаритная плотность тока 600 А/м².

Table 4. Recovery of copper from rinse water in reclaim tanks after copper plating. Apparent c.d. 600 A/m²

Промывной раствор Rinse water	C _{Cu} , г/л; g/l	n	mv, см ³ /с · см ² ; cm ³ /s · cm ²	τ, час; hr	α, %	ВТ, %; С.Е., %	Распределение осадка меди на катодe Distribution of copper over the cathode
№1	0,65	10	0,2	3	87,5	65,0	по всей поверхности, компактный on the whole surface, compact
№1	0,92	10	0,18	4,5	84,3	60,2	на 3/4 поверхности с фронтальной стороны, компактный on 3/4 of front side, compact
№1	1,24	5	0,30	6,5	78	51,7	по всей поверхности, кроме тыльной, компактный, частично порошок on the whole surface except rear side, partially powder
№2	1,24	20	0,2	8,0	60,8	32,5	на 1/2 поверхности с фронтальной стороны, компактный, частично порошок on 1/2 of front side, compact, partially powder

n - кратность разбавления компонентов фонового раствора (degree of dilution of the initial solution);
α - степень извлечения меди из раствора (degree of the recovery of copper from the solution);
mv - скорость циркуляции раствора (solution circulation rate).

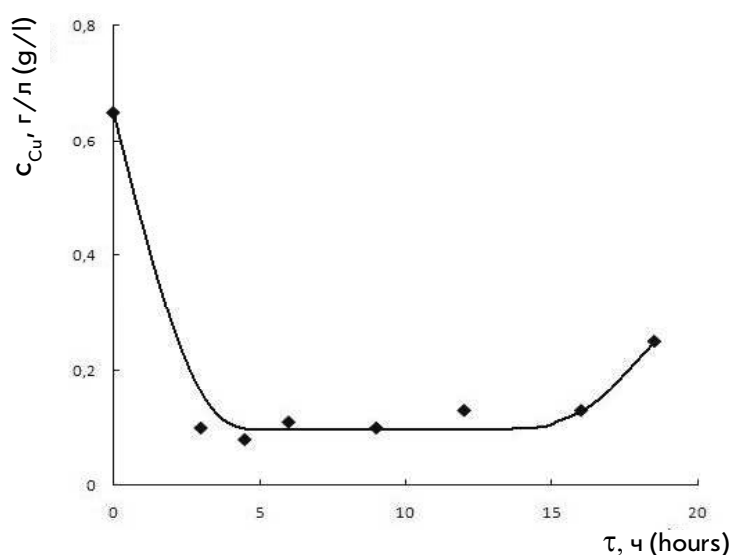


Рис. 2. Изменение концентрации ионов меди в промывном растворе при моделировании процесса электролитического извлечения меди из промывной ванны. Периодичность промывки 30 минут.

Повышение концентрации ионов меди при однократной промывке на 27 мг/л.

Fig.2. Changes in copper ions concentration in the course of copper recovery from rinse water. Parts are rinsed every 30 min and after dipping each rack, copper ions concentration increase was equal to 27 mg/l

(электролизер) и промежуточной емкостью (ванна улавливания) через равные промежутки времени (30 минут) вносили порцию электролита меднения, моделирующую внос электролита с промываемыми деталями. Электролитическое извлечение меди проводили при плотности тока 600 A/m^2 со скоростью циркуляции раствора $0,20 \text{ см}^3/\text{с} \cdot \text{см}^2$ на ПЭРС толщиной 20 мм. Результаты приведены на рис. 2. Видно, что концентрация ионов меди в растворе поддерживается на постоянном уровне в течение 16 часов электролиза, следовательно, все количество меди, вносимое в ванну улавливания, восстанавливается на катоде между двумя последовательными промывками. Компактный осадок меди покрывает всю поверхность образца, с фронтальной стороны образуется незначительное количество порошка, выход меди по току составляет 74,3 %.

Таким образом, анализ полученных результатов позволил сделать следующие выводы: 1) Использование ПЭРС обеспечивает интенсификацию электрохимического процесса за счет развитой реакционной поверхности, равномерное осаждение металла на большую глубину по сравнению с электродами из углеродных волокнистых материалов при сравнимых условиях электролиза и исходной концентрации меди в растворе. 2) Использование ПЭРС обеспечивают эффективное осаждение меди из растворов с более высокой концентрацией, чем углеродные волокнистые электроды, которые наиболее эффективны для обработки растворов с концентрацией ионов металла сотни мг/л.

Использование ПЭРС для нанесения металлов

С целью оценки возможности металлизации ПЭРС, которые могут использоваться в качестве катализаторов, осуществлялось осаждение се-

ребра на внутреннюю поверхность электрода. Наряду с нанесением определенного количества серебра, (не более 4 – 5 % от массы образца), необходимо было обеспечить его равномерное осаждение на внутренней поверхности образца с размером кристаллов не более 400 – 500 Å. Серебро осаждали на образцы цилиндрической формы с внешним диаметром 1,23 см (конфигурация внутренних отверстий – треугольная), из электролита состава (г/л): дицианаргентат калия 10 (по серебру), калий цианистый 15 – 20, калий углекислый 30. Оценка равномерности осаждения металлов по толщине образцов осуществлялась визуально. Результаты представлены в таблице 5. Данные рентгенофазового анализа, выполненного в Омском филиале института катализа СО РАН, показали, что для первого и третьего образцов размер частичек серебра равен 200 – 300 Å, для второго образца 400 – 500 Å.

Наиболее равномерно на внутренней поверхности электрода серебро осадилось на третьем образце. Полученные результаты показывают, что можно равномерно осадить серебро на большой толщине ПЭРС с определенным размером частичек и заданным соотношением массы выделившегося металла к массе электрода из растворов с высокой для ПТЭ концентрацией ионов металла.

Следует отметить, что получить аналогичные результаты по равномерности распределения металла по толщине электрода для углеродных волокнистых электродов (с толщиной электрода 1,5–2 см) является весьма проблематичным.

Приведенные выше результаты и анализ литературных данных по композиционным углеродным материалам регулярной структуры позволяют сделать заключение о перспективности электродов на основе этих материалов для решения различных задач прикладной электрохимии.

Таблица 5. Электроосаждение серебра на ПЭРС из цианистого электролита, габаритная плотность тока 1500 A/m^2 .

Table 5. Electrodeposition of silver on the composite cathode from the cyanide bath. Apparent c.d. 1500 A/m^2

№ образца Specimen №	Толщина электрода, мм Electrode thickness, mm	Концентрация серебра в растворе, г/л Silver concentration in the solution, g/l	Размер частичек серебра, Å The size of silver particles, Å	Отношение массы серебра к массе ПЭРС, мг/г Silver-to-cathode mass ratio, mg/g
1	20	3,4	200 - 300	35
2	15	10,0	400-500	46
3*)	32	10,0	200 - 300	38

*)Электрод перед нанесением серебра обрабатывали электролитически в растворе сернокислого натрия. Prior to plating the cathode was treated electrolytically in sodium sulfate solution.

Регулируя конфигурацию отверстий и состав композиционного материала можно создавать электроды с различными заданными свойствами, в том числе переменными по толщине электрода, например, электропроводностью. Осаждая на внутреннюю поверхность металлы и сплавы, можно также создавать электродные материалы для их последующего использования в электрохимических процессах.

Несомненна перспективность ПЭРС для физико-математического моделирования электрохимических процессов. Регулярность строения электродов позволит достаточно корректно использовать уже известные подходы для теоретического изучения закономерностей работы трехмерных проточных электродов с учетом особенностей структуры ПЭРС.

Выводы

1. Определены характеристики проточных электродов регулярной структуры из углеродных композитов: удельная реакционная поверхность, удельная электрическая проводимость, пористость.

2. На примере осаждения меди из растворов ванн улавливания процесса гальванического меднения показано, что ПЭРС эффективны для извлечения металлов из такого рода растворов, обеспечивают повышение скорости извлечения металла по сравнению с электролизом на плоских электродах, позволяют перерабатывать растворы с более высокой концентрацией металла, чем углеродные волокнистые электроды.

3. На примере осаждения серебра из цианистых растворов показана возможность осаждения заданного количества серебра с определенным размером его частичек (200-500 Å), равномерно распределенного по толщине (до 3,2 см) электрода.

Список литературы

1. Варенцов В.К. Электрохимические процессы и аппаратура с объемно-пористыми проточными электродами для извлечения металлов из разбавленных растворов: дис... док. техн. наук, - Свердловск. 1990. - 453с.
2. Фиошин М.Я., Смирнова М.Г. Электрохимические системы в синтезе химических продуктов. -Л.: Химия. 1965.- 256 с.
3. Варенцов В.К. Применение электрохимических процессов и реакторов с трехмерными электродами для решения экологических проблем гальванотехники // Журнал экологической химии. 1993. - № 4. - С.335-341.
4. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии.-М.: Химия, 1977.- 285 с.

5. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на их основе. -М.: Аспект-пресс. 1997. 711 с.

6. Исмагилов З.Р. Разработка, создание производства и перспективы использования блочных катализаторов для защиты окружающей среды // Хим. промышленность. 1996. - № 4. (283). - С. 71-73.

7. Дуплякин В.К., Бакланова О.Н., Плаксин Г.В. Углерод-углеродные композиционные изделия сложной геометрической формы// Хим. промышленность. 1996. - № 4.(255) - С. 43 - 46.

8. Бакланова О.Н., Дуплякин В.К., Варенцов В.К. Применение углеродных блоков в электрохимических процессах // "Блочные носители и катализаторы сотовой структуры": тез.докл. международн. семинара (Санкт-Петербург 19-22 сентября 1995г.).- Санкт-Петербург, 1995. -С.53.

9. Варенцов В.К. Использование проточных объемно-пористых электродов для интенсификации электрохимических процессов // Интенсификация электрохимических процессов [Под ред. А.П. Томилова] М.: Наука. 1988. С. 94-108.

10. Бек Р.Ю., Замятин А.П. Коэффициент массопередачи и доступная электролизу поверхность проточных волокнистых углеродных электродов. // Электрохимия.1978. - Т.14, №8. - С.1196-1201.

11. Клетеник Ю.Б., Бек Р.Ю., Полякин Л.Ю., Замятин А.П. Датчик с обновляемыми металлическими электродами для автоматического электроанализа растворов //Известия СО АН СССР. Серия хим. наук. 1985. - В.1. №2. - С 93-97.

Варенцов Валерий Константинович, профессор, д.т.н. Новосибирский государственный технический университет, кафедра химии. 630092, Новосибирск. Пр. К.Маркса 20. тел. 8-334-60632. vvk@ngs.ru

Dr. Valeri K. Varencov, Professor, Novosibirsk State Technical University of Russia, 630092, Novosibirsk, Russia, Karl Marks prospect, 20, vvk@ngs.ru. Tel. 8-334-60-632.

Варенцова Валентина Ивановна, к.х.н. Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 128. тел. 8-334-2170989.

Valentina I. Varencova, Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, 630128, Novosibirsk, Russia, Kutateladze, 128. Tel. 8-334-2170989

УДК 621.357

Электроосаждение сплава олово-сурьма из сернокислого электролита

Аверин Е.В., Смирнов К.Н., Григорян Н.С., Харламов В.И.

Ключевые слова: блестящие оловянные покрытия; сплав олово-сурьма; серная кислота

Исследованы процессы электроосаждения сплава Sn-Sb (0,2-1%) из сернокислых электролитов. Приведены количественные данные по скорости контактного осаждения сурьмы на оловянных анодах из электролитов, содержащих сурьму в виде различных солей. Разработан состав электролита для осаждения сплава Sn-Sb (0,2-1%), изучены его технологические характеристики и функциональные свойства получаемых покрытий.

Tin-antimony alloys plating from sulfate baths

Averin E.V., Smirnov K.N., Grigoryan N.S., Kharlamov V.I.

Key words: bright tin plates; tin-antimony alloy; sulphuric acid

Electrodeposition of Sn-Sb (0.2-1%) alloy from sulfate baths was studied. Quantitative data on the contact deposition rate of antimony on tin anodes are given (Figs 1 & 2). It was shown that the use of potassium antimony tartrate instead of antimony sulfate in the bath allows to reduce the contact deposition rate. Surfactants used as the components of brightening additives can produce some influence on the contact deposition process. It turned to be impossible to prevent the contact deposition in the solutions containing ethoxyethylated or propoxyethylated fat alcohols.

In order to suppress the contact deposition sulfoalkylated polyalkoxylated naphthols were proposed as additives in a combination with the tartrate anti-

mony complex. Bath composition for the deposition of the alloy (0.2-1% Sb) was developed and the deposits characteristics were studied (Table 2) and as was shown they are practically same as those of tin deposits. The bath contains 0.01 to 3 g/l of antimony tartrate. At higher current density Sb content in the deposits is reducing. Nevertheless over a wide c.d. range (0.4 – 6 A/sq dm without agitation and 0.4 – 10 A/sq dm with agitation) Sb content in the deposits is with the desirable limits, i.e. 0.2 to 1% (Fig. 3). Coatings 6 mkm thick on copper substrate passed successfully corrosion tests in humidity and salt-spray cabinet. Solderability was found unchanged after the corrosion tests.

Введение

Гальванические покрытия оловом и его сплавами широко применяются в электронной и электротехнической отраслях промышленности. Блестящие покрытия чистым оловом отлично выполняют функцию металлорезиста и более устойчивы к окислению по сравнению с матовыми оловянными покрытиями [1]. В качестве паяемых покрытий на практике применяются сплавы олова со свинцом, висмутом, сурьмой, кобальтом и некоторыми другими металлами.

Во многих странах применение сплавов Sn-Pb в последние десятилетия резко сокращается из-за высокой токсичности свинца. В ряде случаев, когда позволяют технологические и эксплуатационные свойства изделий, в качестве паяемого покрытия применяется сплав Sn-Bi с содержанием легирующего компонента около 1% [2]. Эти покрытия не подвержены вискерообразованию и «оловянной чуме» и сохраняют способность к пайке длительное время. Вместе с тем, основным недостатком применения такой технологии является

ся контактное осаждение висмута из электролита на оловянных анодах как во время электролиза, так и во время технологических пауз. Это приводит к затруднению контроля состава электролита, и, как следствие, состава осаждающегося сплава. Кроме того, большинство таких электролитов в составе блескообразующих композиций содержат высокотоксичный формальдегид и биологически жесткие ПАВ (например, ОП-10 или его аналоги).

Применение других электролитов, например хлорид-фторидных (сплав Sn-Co), как правило, носит ограниченный характер ввиду их невысокой стабильности (изменение химического состава в процессе электролиза) и большого различия химического состава покрытия на разных участках поверхности деталей.

За рубежом в качестве паяемых покрытий часто применяются сплавы Sn-Sb (0,2-1,0%). В отечественной промышленности такие технологии не нашли применения из-за отсутствия комплекса добавок в электролитах, обеспечивающих контролируемое (концентрацией компонентов, плотностью тока и другими параметрами) содержание Sb в сплаве, а также предотвращающих контактное осаждение этого компонента на оловянных анодах.

Методика эксперимента

Исследования проводили в сернокислых электролитах, составы которых приведены в таблице 1.

Электролиты готовили растворением соли сернокислого олова («х.ч.») в растворе серной кислоты («х.ч.»). После этого в готовые электролиты

при необходимости вводили добавки ОС-20, С-2, формальдегид (CH₂O), ЦКН-31[®] и ЦКН-32[®]. Для приготовления всех растворов применяли дистиллированную воду. Сурьму в электролит вводили в виде сернокислой сурьмы Sb₂(SO₄)₃ («ч.») или антимонилтартрата калия K[(SbO)·C₄H₄O₆]·0,5H₂O («ч.»). Концентрация сурьмы в электролитах составляла 0,01-5 г/л (по металлу). Добавку ЦКН-31[®] использовали в качестве блескообразователя. Добавку ЦКН-32[®] использовали в качестве антиоксиданта, предотвращающего окисление ионов двухвалентного олова кислородом воздуха, растворенным в электролите.

Для определения скорости контактного осаждения Sb на олове оловянные образцы погружали в исследуемые электролиты и выдерживали в течение определенного времени. После этого образцы растворяли в HCl (конц.) и определяли Sb методом атомно-абсорбционной спектроскопии. На основании данных химического анализа образцов рассчитывали массу осажденной сурьмы и скорость её контактного осаждения.

Качество покрытий определяли тестированием электролитов в угловой ячейке Хулла. Рассеивающую способность электролитов по металлу определяли в щелевой ячейке Моллера с пятисекционным разборным катодом [3]. Пористость покрытий определяли методом наложения фильтровальной бумаги, смоченной раствором, содержащим калий железосинеродистый 10 г/л и натрий хлористый 5 г/л [4]. Паяемость покрытий проверяли по стандартной методике на контактных площадках печатных плат [4].

Таблица 1. Составы электролитов
Table 1. Compositions of solutions

Электролит Solution	Компонент Component	Содержание, г/л (М) Content, g/l (M)
1	Sn ²⁺ (мет.)	20 (0,17)
	H ₂ SO ₄	150 (1,53)
	ЦКН-31 [®]	6-8 мл/л
	ЦКН-32 [®]	3-4
	Формальдегид (CH ₂ O)	5 мл/л
	ОС-20	25-35
2	Sn ²⁺ (мет.)	20 (0,17)
	H ₂ SO ₄	150 (1,53)
	ЦКН-31 [®]	6-8 мл/л
	ЦКН-32 [®]	3-4
	С-2	30-40 мл/л

Коррозионные испытания проводили в камере повышенной влажности ($95 \pm 3\%$) при температуре $+35 \div +40^\circ\text{C}$ в течение 96 часов, а также в камере соляного тумана при температуре $+27 \div +35^\circ\text{C}$ в течение 48 часов. Во всех случаях покрытия проверяли на паяемость до и после проведения коррозионных испытаний.

Экспериментальные результаты

Установлено, что при введении сурьмы в электролит 1, содержащий в составе блескообразующей композиции формальдегид и ОС-20, ее контактное осаждение на олове происходит с достаточно высокой скоростью, и потенциал оловянного электрода смещается в сторону менее отрицательных значений. Так, при концентрации в электролите 1 сурьмы $0,5 \text{ г/л}$ (по мет.) потенциал смещается примерно на 75 мВ (рис. 1, кр. 1). При этом скорость контактного осаждения сурьмы составляет около $0,13\text{--}0,15 \text{ г/дм}^2 \cdot \text{час}$ (рис. 2). При введении в электролит 1 такой же концентрации сурьмы в виде тартратного комплекса бестоковый потенциал оловянного электрода смещается в менее отрицательную область примерно на 35 мВ (рис. 1, кр. 2). В этом случае скорость контактного осаждения сурьмы на олове существенно ниже и составляет $0,08\text{--}0,09 \text{ г/дм}^2 \cdot \text{час}$ (рис. 2).

Таким образом, введение в электролит 1 сурьмы в виде тартратного комплекса замедляет скорость процесса на $30\text{--}50\%$ по сравнению с электролитом, в который сурьма вводилась в виде

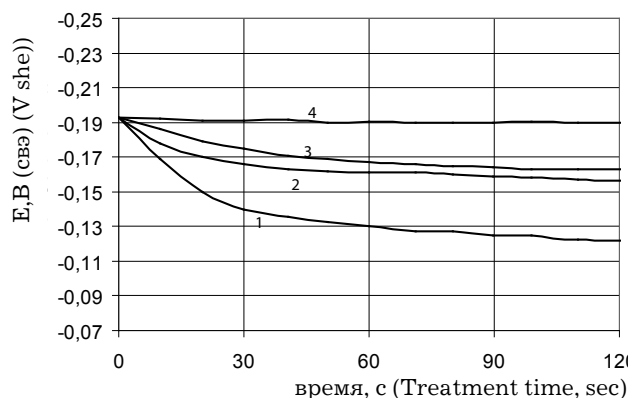


Рис. 1. Зависимость бестокового потенциала оловянного электрода от времени. Концентрация сурьмы в электролите $0,5 \text{ г/л}$ (по металлу).

1, 2. – Электролит 1; 3, 4. – Электролит 2; 1, 3. – Sb^{3+} в виде $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$; 2, 4. – Sb^{3+} в виде $\text{K}[(\text{SbO}) \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6] \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$. $t - 23 \pm 2^\circ\text{C}$

Fig. 1. Steady-state potential as a function of time. Content of antimony in the solution $0,5 \text{ g/l}$ (met.). 1, 2. – Solution 1; 3, 4. – Solution 2; 1, 3. – Sb^{3+} in the form $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$; 2, 4. – Sb^{3+} in the form $\text{K}[(\text{SbO}) \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6] \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$. $t - 23 \pm 2^\circ\text{C}$

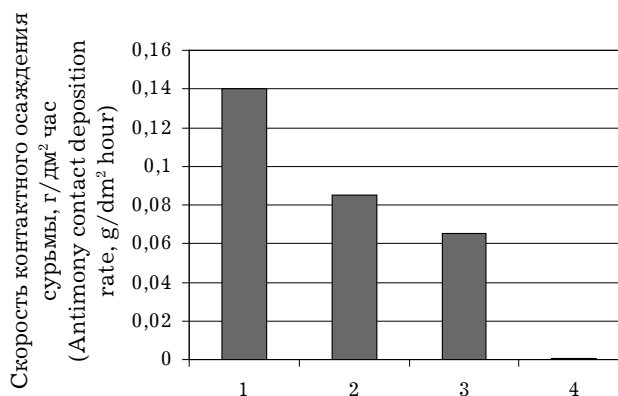


Рис. 2. Скорость контактного осаждения сурьмы на оловянном электроде. Обозначения те же, что и на рис. 1.

Fig. 2. Antimony contact deposition rate on the tin specimens. Designation: fig. 1.

сернокислой соли, однако не позволяет полностью предотвратить ее контактное осаждение на олове.

Визуальные наблюдения в ходе экспериментов показали, что при использовании электролита 1 с известными добавками контактное осаждение сурьмы достаточно велико: в процессе эксплуатации и хранения оловянные электроды покрываются темным налетом, а на дне емкости постепенно накапливается шлам.

С целью определения влияния синтетических поверхностно-активных веществ, входящих в состав блескообразующей композиции, на контактное осаждение сурьмы были опробованы различные вещества, выпускаемые отечественными и зарубежными производителями и относящиеся к этоксилированным и пропоксилированным жирным спиртам. Исследования, проведенные в электролите 1 на основе серной кислоты, показали, что замена ОС-20 на другие этоксилированные или пропоксилированные жирные спирты типа неонол-9, неонол-12, Arlypon-FT, Cetion HI не приводит к заметному уменьшению контактного восстановления Sb .

Современные сернокислые электролиты для нанесения блестящих покрытий оловом содержат в составе блескообразующей композиции основной блескообразователь и поверхностно-активное вещество из ряда сульфолкилированных-полиалкоксилированных нафтолов, которое применяется в качестве эмульгатора, смачивателя, а также ингибитора катодного процесса восстановления олова [5]. При введении в электролит 2, содержащий добавку С-2 из ряда сульфолкилированных-полиалкоксилированных нафтолов, сурьмы в виде сернокислой соли $0,5 \text{ г/л}$ (по металлу) бестоковый потенциал оловянного электрода смещается в менее отрицательную область примерно на 25 мВ (рис.1, кр.3). При этом ско-

рость контактного осаждения сурьмы составляет 0,06–0,07 г/дм² · час (рис.2). В то же время, при введении сурьмы в виде тартратного комплекса в электролит 2 с добавкой С-2 бестоковый потенциал оловянного электрода практически не изменяется в течение длительного времени (рис. 1, кр. 4), что свидетельствует о резком торможении контактного осаждения сурьмы. Это подтверждается результатами количественных исследований – сурьма на поверхности оловянных анодов после 10 часов выдержки в электролите не обнаружена.

Таким образом, контактное осаждение сурьмы на оловянных анодах удается предотвратить только в случае введения в электролит сурьмы в виде антимонитартрата калия и использования добавки из ряда сульфолкилированных-полиалкоксилированных нафтолов. Установлено, что в этом электролите при повышении катодной плотности тока содержание Sb в сплаве снижается (рис. 3). Тем не менее, в широком интервале плотностей тока 0,4–6 А/дм² (0,4–10 А/дм² при перемешивании) содержание Sb в сплаве находится в допустимом для последующей обработки диапазоне 0,2–1%.

Исследования, проведенные в угловой ячейке Хулла, показали, что введение в электролит 2 сурьмы в виде антимонитартрата калия от 0,01 до 3 г/л (по мет.) позволяет получать блестящие покрытия в широком интервале катодных плотностей тока 0,4–6,0 А/дм² (без перемешивания) и 0,4–10,0 А/дм² (при перемешивании) (рис. 4, 5). При этом основные технологические характерис-

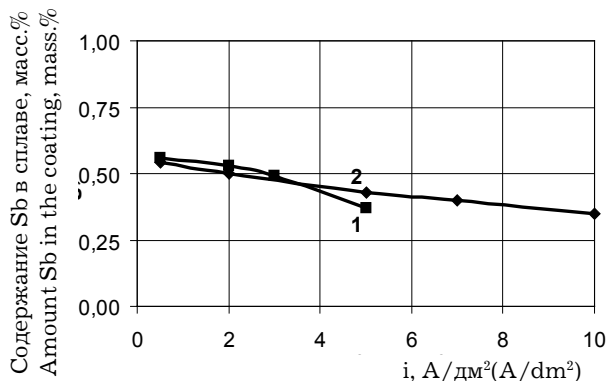


Рис. 3. Зависимость состава сплава олово-сурьма от плотности тока в электролите 2 (Sb^{3+} в виде $K[(SbO) \cdot C_4H_4O_6] \cdot 0,5 H_2O$). Концентрация сурьмы в электролите 0,1 г/л (по металлу). 1. – без перемешивания; 2. – механическое перемешивание. $t - 23 \pm 2^\circ C$.

Fig. 3. Composition of tin-antimony alloy as a function of current density for the solution 2 (Sb^{3+} in the form $K[(SbO) \cdot C_4H_4O_6] \cdot 0,5 H_2O$). Content of antimony in the solution 0,1 г/л (met.). 1. – without agitation; 2. – with agitation. $t - 23 \pm 2^\circ C$

тики электролита (выход по току, рассеивающая способность по металлу) практически не изменяются по сравнению с известными электролитами оловянирования [5].

Таким образом, применение сернокислых электролитов оловянирования, содержащих добавку С-2 из ряда сульфолкилированных-полиалкоксилированных нафтолов и сурьму в виде

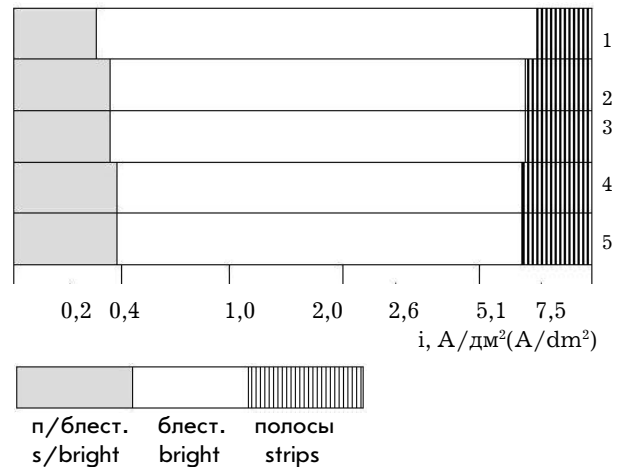


Рис. 4. Влияние концентрации сурьмы (г/л) в электролите 2 (без перемешивания) на внешний вид покрытий сплавом олово-сурьма (Sb^{3+} в виде $K[(SbO) \cdot C_4H_4O_6] \cdot 0,5 H_2O$). 1. – 0; 2. – 0,1; 3. – 0,5; 4. – 1,5; 5. – 3. $t - 23 \pm 2^\circ C$

Fig. 4. Effect of antimony content in the solution (g/l) on appearance of tin-antimony coating for the solution 2 without agitation (Sb^{3+} in the form $K[(SbO) \cdot C_4H_4O_6] \cdot 0,5 H_2O$). 1. – 0; 2. – 0,1; 3. – 0,5; 4. – 1,5; 5. – 3. $t - 23 \pm 2^\circ C$

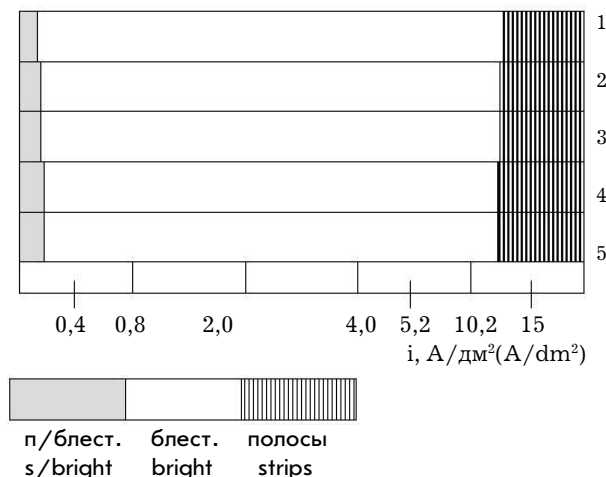


Рис. 5. Влияние концентрации сурьмы (г/л) в электролите 2 на внешний вид покрытий сплавом олово-сурьма (Sb^{3+} в виде $K[(SbO) \cdot C_4H_4O_6] \cdot 0,5 H_2O$) при перемешивании. 1. – 0; 2. – 0,1; 3. – 0,5; 4. – 1,5; 5. – 3. $t - 23 \pm 2^\circ C$

Fig. 5. Effect of antimony content in the solution (g/l) on appearance of tin-antimony coating for the solution 2 with agitation (Sb^{3+} in the form $K[(SbO) \cdot C_4H_4O_6] \cdot 0,5 H_2O$). 1. – 0; 2. – 0,1; 3. – 0,5; 4. – 1,5; 5. – 3. $t - 23 \pm 2^\circ C$

антимонилтартрата калия, позволяет получать блестящие покрытия сплавом Sn-Sb (0,2-1%) в широком диапазоне плотностей тока. Присутствие в электролите добавки С-2 позволяет предотвратить контактное осаждение сурьмы на оловянных анодах. Преимущество предложенного электролита перед известными состоит также в том, что в его составе не содержится формальдегид.

Состав разработанного электролита и характеристики процесса осаждения приведены в таблице 2.

Таблица 2. Состав электролита и условия электролиза.
Table 2. Composition of solution and plating conditions

Компонент Component	Содержание, г/л (М) Content, g/l (M)
Sn ²⁺ (мет.)	20 (0,17)
Sb ³⁺ (мет.)	0,05-1,0
H ₂ SO ₄	150 (1,53)
ЦКН-31®	6-8 мл/л
ЦКН-32®	3-4
С-2	30-40 мл/л
i _к , А/дм ² (А/dm ²)	0,4-6,0 / 0,4-10,0
перемешивание agitation	- / механическое
t, °С	18-30

Были исследованы функциональные свойства покрытий сплавом олово-сурьма, получаемых в разработанном электролите. Пористость покрытий сплавом Sn-Sb (0,2-1%) толщиной 6 мкм, осажденных при плотностях тока 0,4-6,0 А/дм² из свежеприготовленного электролита, составляет 3-5 пор/см². Пористость покрытий, полученных из электролитов, проработавших 400 А · час/л, не изменяется. Паяемость покрытий сплавом олово-сурьма, полученных из электролитов свежеприготовленных и проработавших 400 А · час/л, во всех случаях была удовлетворительной и не ухудшалась после 12 месяцев хранения. Покрытия сплавом олово-сурьма толщиной 6 мкм, нанесенные на медную подложку, выдержали коррозионные испытания в камере повышенной влажности и в камере солевого тумана. Паяемость покрытий до и после коррозионных испытаний практически не изменялась.

Список литературы:

1. Guhl, D.; Honselmann, F.: Metalloberfl che 54(2000)4. - S. 34-37
2. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. [под ред. М.А.Шлугера]. М.: Машиностроение, 1985, т. 1.- 240 с.
3. ГОСТ 9.309-86

4. ГОСТ 9.302-88

5. Смирнов К.Н., Григорян Н.С., Аверин Е.В., Харламов В.И. Электроосаждение олова из кислых электролитов // Гальванотехника и обработка поверхности. - 2007. - Т. XV, №3. - с. 43-48

Сведения об авторах

Аверин Евгений Витальевич, аспирант, кафедра Технологии электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, тел./факс (499) 978-56-51, (499) 978-61-95, E-mail: hvi56@mail.ru

Averin Evgeny V., Post-graduate student, Electrochemical Eng. Dpt., D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miusskaya Sq., 9, Tel/Fax499) 978-56-51, (499) 978-61-95, E-mail: hvi56@mail.ru

Смирнов Кирилл Николаевич, Ведущий инженер, к.т.н., Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, Tel/Fax499) 978-56-51, (499) 978-61-95, E-mail: npp-sem@yandex.ru

Smirnov Kirill N., The leading engineer, PhD, University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miusskaya Sq., 9, Tel/Fax499) 978-56-51, (499) 978-61-95, E-mail: npp-sem@yandex.ru

Григорян Неля Сетраковна, Доцент, к.х.н., Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, Tel/Fax499) 978-56-51, (499) 978-61-95, E-mail: npp-sem@yandex.ru

Grigoryan Nelya S., Ass. Prof., PhD, University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miusskaya Sq., 9, Tel/Fax499) 978-56-51, (499) 978-61-95, E-mail: npp-sem@yandex.ru

Харламов Валерий Игоревич, Профессор, д.х.н., Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, тел./факс (499) 978-56-51, (499) 978-61-95, E-mail: hvi56@mail.ru

Kharlamov Valeriy I., Professor, Doctor of Chemical Science, University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miusskaya Sq., 9, тел./факс (499) 978-56-51, (499) 978-61-95, E-mail: hvi56@mail.ru

УДК 621.357

Электроосаждение сплава Fe-Cr-Mo-Ni из комплексного электролита на основе Cr(III) с соединениями Mo промежуточной степени окисления

Демаков А.Г., Павлов Л.Н., Реформатская И.И.,
Виноградов С.С., Кудрявцев В.Н.

Ключевые слова: электроосаждение; сплав Fe-Cr-Mo-Ni; свойства покрытий

Исследовали электроосаждение сплава Fe-Cr-Mo-Ni из комплексного электролита на основе Cr(III), содержащего соединения Mo промежуточной степени окисления. Для получения таких соединений молибдат-ионы Mo(VI) химически восстанавливали до Mo(III) металлическим никелем в среде соляной кислоты при кипячении. Из предложенного электролита с высоким (до 90%) выходом по току осаждается сплав Fe-Cr-Mo-Ni удовлетворительного внешнего вида, обладающий высокими твёрдостью и коррозионной стойкостью, но невысокой защитной способностью.

Electrodeposition of Fe-Cr-Mo-Ni alloy from solution on the base Cr(III) with Mo compounds of intermediate oxidation state

Demakov A.G., Pavlov L.N., Reformatskaya I.I.,
Vinogradov S.S., Kudryavtsev V.N.

Key words: electrodeposition; alloy Fe-Cr-Mo-Ni; coating properties

Electrodeposition of alloy Fe-Cr-Mo-Ni from solution on the base Cr(III) with Mo compounds of intermediate oxidation state was studied. Alloy of good quality, high hardness (Fig.1) was obtained at C.D. 2-7 A/dm² (Table 1) with C.E. 70-90% (Fig. 3). Overall and partial polarization curves shown that electrodeposition of alloy depends mainly on electrodeposition of iron in alloy (Fig.2). Buffer capacity of solution is pretty high (Fig.4). Dissolution rate of alloy in H₂SO₄ solution decreased sharply with increase Cr content in alloy at increasing of current density alloy electrodeposition (Table 3). Anodic polarization curve for the alloy with high Cr content (Fig. 6) confirms high corrosion resistance of the alloy.

Введение

Известно довольно много исследований в области электроосаждения хрома и его сплавов, в частности, сплава Fe-Cr из электролитов на основе трёхвалентных соединений хрома. Исследования, посвящённые электроосаждению сплава Cr-Fe-Mo из таких электролитов, нам не встречались. В то же время свойства таких сплавов могли бы быть близкими к свойствам нержавеющей стали.

Целью настоящей работы явилась попытка разработать такой электролит и установить зависимость состава сплава и некоторых его свойств от состава электролита и условий электроосаждения. Исследовали 3 типа электролитов, содержащих в разных концентрациях следующие компоненты: 1. Cr₂(SO₄)₃ · 6H₂O, NH₂CH₂COOH, FeSO₄ · 7H₂O, Na₂MoO₄ · 2H₂O. 2. KCr(SO₄)₂ · 12H₂O, NH₂CH₂COOH, H₃BO₃, HCOONa, Na₂MoO₄,

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. З. состав тот же, что и предыдущий, но Mo в электролите находится не в виде Mo (VI), а в виде Mo(III).

Настоящая статья посвящена результатам исследования третьего электролита и некоторым свойствам полученного из него сплава.

Методическая часть

В качестве основной соли трёхвалентного хрома использовали хромокалиевые квасцы. Железо вводили в раствор в виде сульфата железа (II). Молибден вводили в виде соединений, восстановленных до промежуточной степени окисления. Для получения таких соединений молибдат-ионы Mo(VI) химически восстанавливали до Mo(III) металлическим никелем в среде соляной кислоты (для предотвращения пассивации никеля) при кипячении. Поскольку часть ионов никеля после окончания реакции восстановления оставалась в растворе, то из полученного электролита фактически осаждался четырёхкомпонентный сплав, содержащий, кроме железа, хрома и молибдена, также никель. Глубину восстановления молибдена до трёхвалентного состояния, т.е. наименьшую среднюю степень окисления молибдена (ЭСО) определяли методом окислительно-восстановительного титрования. Полученная ЭСО составляла +3,3. Следовательно, в растворе находится смесь трёхвалентного молибдена и в меньшем количестве пятивалентного молибдена.

В литературе описываются электролиты на основе Cr^{3+} с применением в качестве лиганда аминокислотной кислоты для получения как чисто металлического хрома [1,2], так и сплава железо-хром [3]. Поэтому в качестве основного комплексообразователя использовали аминокислотную кислоту. Для предотвращения окисления двухвалентного железа в раствор вводили формиат натрия, который в свою очередь широко применяется при осаждении хромового покрытия. Исследуемый электролит содержал следующие компоненты моль/л (г/л): хромокалиевые квасцы 0,25 (125); глицин 0,5 (37,5); формиат натрия 0,5 (36); борная кислота 30–60 г/л; сульфат железа (II) 0,1–0,25 (27,8–69,5); молибдат натрия 0,01–0,05 (2,4–12,8). Состав электролитов анализировали на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Квант 2А».

В качестве анода использовали сетку из платинированного титана. Анодное пространство отделяли от катодного катионообменной мембраной МК-40. Катионообменную мембрану применяли для того, чтобы предотвратить окисление ионов трёхвалентного хрома до шестивалентного, ионов двухвалентного железа до трёхвалентного, а также для предотвращения окисления органических

добавок. Анолитом служил насыщенный раствор Na_2SO_4 , подкисленный серной кислотой.

Электролиты на основе трёхвалентного молибдена содержат молибден не только со степенью окисления +3, но смесь ионов молибдена с различной степенью окисления. Поскольку, из каких именно частиц молибден соосаждается в сплав неизвестно, то электрохимический эквивалент молибдена и выход по току не могут быть точно рассчитаны. Было сделано допущение, что разряд молибдена в сплав равновероятен из всех частиц, содержащихся в растворе. Исходя из этого допущения, электрохимический эквивалент молибдена был рассчитан по формуле:

$$q_{\text{Mo}} = M_{\text{Mo}} / \text{ЭСО} \cdot F$$

Состав сплава анализировали на рентгенофлуоресцентном анализаторе X-MET 3000TX. Рентгеновский дифракционный анализ сплава осуществляли на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-4. Обработка полученных дифрактограмм осуществлялась с использованием набора программ X-RAYS.

Для снятия потенциодинамических поляризационных кривых использовали трёхэлектродную термостатируемую ячейку. Кривые получали при помощи потенциостата/гальваностата IPC-Pro. Скорость развёртки потенциала составляла 2 мВ/с. Потенциал рабочего электрода измеряли по отношению к насыщенному хлорид-серебряному электроду, а затем пересчитывали по отношению к стандартному водородному электроду. В тех случаях, когда материал электрода отдельно не оговорен, в качестве рабочего электрода при снятии катодных кривых использовали медные пластины, предварительно покрытые сплавом.

Исследования коррозионной стойкости сплавов проводились методом Розенфельда [4] и расчётом скорости растворения сплава в 1 М серной кислоте. Для получения сплава его осаждали на титан, затем отделяли его от основы и помещали в 1 М раствор H_2SO_4 . Время окончания растворения определяли по времени прекращения выделения водорода или по времени полного растворения сплава. Нерастворённый осадок взвешивался и скорость коррозии определялась с учётом его веса и времени, пошедшем на растворение.

Экспериментальная часть

Поскольку электролиты такого типа не были известны ранее, первоначальная задача состояла в разработке состава электролита и условий электроосаждения, при которых получался бы сплав удовлетворительного качества, содержащий в своём составе молибден. Сравнение внешнего ви-

да осадков, полученных из электролитов различного состава, позволили выбрать следующий оптимальный состав, моль/л (г/л): хромокалиевые квасцы 0,25-0,3 (125-150), глицин 0,5, формиат натрия 0,5, борная кислота 30-50 г/л, сульфат железа (II) 0,1-0,125 (27,8-35), молибдат натрия 0,02-0,025 (4,84-6,292). В интервале плотностей тока 0,5-7,0 А/дм² при рН электролита 2,2-2,8 и комнатной температуре осаждались равномерные, гладкие по внешнему виду, полублестящие, благородного серого металлического цвета осадки. Ниже нижнего и выше верхнего пределов плотности тока на поверхности образца образуются чёрные участки, которые предположительно состоят из оксидов молибдена и хрома. Усреднённый состав сплава приведен в таблице 1.

Как видно, с увеличением плотности тока содержание хрома и молибдена в сплаве растёт, а железа падает. При всех условиях электролиза содержание молибдена было ниже 1%. Наиболее близкими по составу к нержавеющей сталям были осадки сплава, полученные при 5 и 7 А/дм². Никель, который остался в электролите после восстановления Mo⁶⁺ до Mo³⁺, осаждается в сплав примерно в одинаковом количестве при всех плотностях тока.

Микротвёрдость сплава толщиной 20 мкм, осажденного на стальную основу, увеличивается с увеличением содержания хрома в осадке и при 7 А/дм² достигает примерно 5 ГПа (рис.1).

Была получена потенциодинамическая поляризационная кривая при осаждении сплава и построены парциальные поляризационные кривые осаждения компонентов сплава (рис.2). На общей кривой 1 можно выделить три участка: 1-й - до площадки предельного тока, 2-й - площадка предельного тока и 3-й - после площадки предельного тока. При потенциалах до предельного тока осаждались радужные плёнки, состоящие, по-видимому, из оксидных соединений молибдена и хрома. На участке, соответствующем площад-

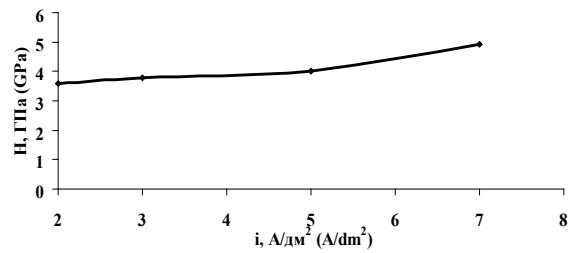


Рис.1. Зависимость твердости осадков сплава от плотности тока.

Fig.1. Hardness of alloy coatings vs. C.D.

ке предельного тока, осаждались металлические осадки без видимых включений оксидов. Как показал рентгено-флуоресцентный анализ, при потенциалах отрицательнее площадки предельного тока осаждались полностью металлические осадки. Это явление можно объяснить, опираясь на положения радикальной плёночной теории. Согласно этой теории при электроосаждении сплавов молибдена на поверхности катода в начальный период образуется тонкая оксидно-гидроксидная плёнка сложного состава, которая, в свою очередь, является причиной сдвига потенциала электрода в отрицательную область до достижения потенциала, при котором происходит восстановление компонентов плёнки до металла (сплава) и электроосаждение сплава из электролита.

На парциальных поляризационных кривых чётко выраженной площадки предельного тока не наблюдается. Лишь на кривой выделения железа в сплав наблюдается небольшой перегиб в области потенциалов, близких к площадке предельного тока на суммарной кривой. Общий ход парциальной кривой железа позволяет говорить о том, что процесс осаждения сплава определяется в основном осаждением железа в сплав. По-видимому, этим и определяется высокий общий выход по току сплава (рис.3).

Таблица 1. Состав сплава при различных плотностях тока.
Table 1. Composition of alloy at different C.D.

$i, \text{A/dm}^2$ A/dm^2	Содержание компонентов в сплаве, масс. % Content of components in the alloy, % wt.			
	Fe	Cr	Mo	Ni
1	89,2	1,5	0,2	7,8
2	86,8	3,2	0,4	8,2
3	82,8	6,7	0,6	8,8
5	74	15,8	0,8	8,2
7	63,2	26,8	0,8	7,8

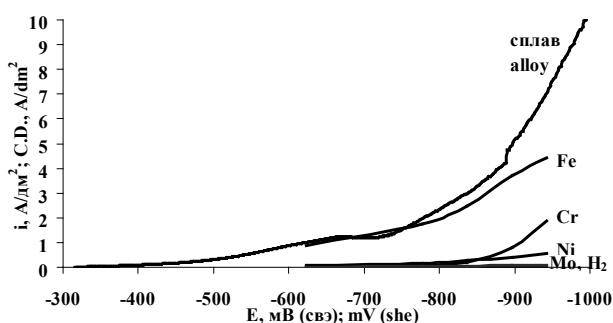


Рис. 2. Потенциодинамическая поляризационная кривая сплава и парциальные кривые осаждения компонентов сплава.

Fig. 2. Overall (curve 1) and partial potentiodynamic polarization curves

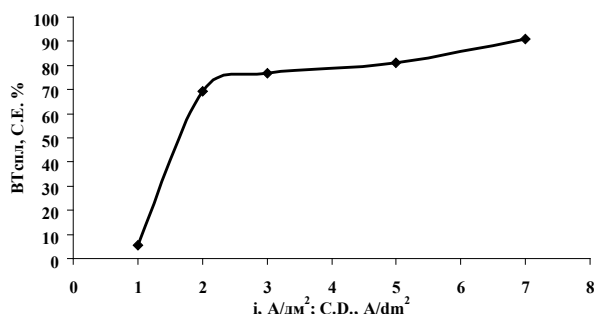


Рис. 3. Зависимость выхода по току сплава от плотности тока.

Fig. 3. C.E. vs. C.D.

Как видно из полученных данных, при низкой плотности тока – до предельного – ВТ очень низкий. Это, как указывалось выше, объясняется осаждением при этих условиях оксидно-гидроксидных плёнок компонентов сплава. При более высоких плотностях тока, когда на катоде восстанавливается сплав (металлический осадок), выход по току значительно выше – от 70 до 90%.

Одним из недостатков электролитов «трёхвалентного» хромирования, железнения и никелирования является их низкая буферная ёмкость и подщелачивание приэлектродного слоя. Для определения изменения скорости изменения pH в исследуемом электролите были проведены исследования его буферной ёмкости (рис. 4). Значение

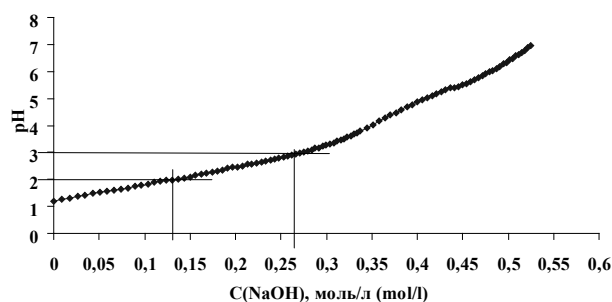


Рис. 4. Зависимость pH электролита от содержания щёлочи в растворе

Fig. 4. pH of solution vs concentration of NaOH

буферной ёмкости составило около 0,14, что, если сравнивать с буферной ёмкостью электролитов никелирования, выше на порядок.

Для исследования скорости растворения сплава в серной кислоте были получены осадки сплава при различных плотностях тока, и, соответственно, имеющие различный состав (табл. 1). В момент помещения сплава, полученного при малых плотностях тока (2, 3 А/дм²), в раствор H₂SO₄, начинается бурное выделение водорода, которое объясняется большим содержанием железа в осадке, растворяющимся с высокой скоростью. Интенсивность выделения водорода падает уже после 10-12 минут после начала эксперимента. Через 2 часа осадок практически полностью растворился. На дне остались лишь очень мелкие частицы чёрного цвета, предположительно малорастворимые соединения молибдена. При растворении сплава, полученного при 5 А/дм², выделение водорода еще меньше, возможно, за счёт большего содержания хрома и молибдена в сплаве. При дальнейшем увеличении хрома в сплаве, полученном при 7 А/дм², интенсивность выделения водорода, а следовательно и растворение осадка, уменьшаются. Водород прекращает выделяться примерно через 3 часа, но при этом в растворе остаётся не растворимым достаточно большое количество металлического осадка.

Проведен расчёт скорости растворения осадков сплава, полученных при разных плотностях тока (Таблица 3). Из приведённых данных можно сделать вывод, что коррозионная стойкость сплава резко увеличивается с увеличением

Таблица 3. Скорость растворения сплавов в серной кислоте
Table 3. Dissolution rate of alloy in H₂SO₄ solution

$i, \text{A/дм}^2$	2	3	5	7
$V_{\text{корр}}, \text{г/год}$	723	443	206	75
$V_{\text{corr}}, \text{г/year}$				

Таблица 4. Состав сплава до и после растворения
Table 4. Composition of alloy before and after dissolution

i 7 A/dm ² C.D. 7 A/dm ²	содержание компонентов в сплаве, масс. % content of components in the alloy, wt %			
	Fe	Cr	Mo	Ni
до растворения before dissolution	63,2	26,8	0,8	7,8
после растворения after dissolution	58,5	33	0,8	7,1

содержания хрома в сплаве. Как видно из табл. 1, содержание молибдена в сплаве с ростом плотности тока также увеличивается.

Был проанализирован осадок сплава, оставшийся после растворения. Сравнение полученного состава с составом исходного сплава показало, что они отличаются незначительно (Таблица 4). После нахождения в растворе серной кислоты состав сплава мало изменился. Однако изменилось соотношение содержания железа и хрома в сплаве: относительное содержание железа уменьшилось, а хрома увеличилось. На основании этих данных можно предположить, что в первую очередь начинает растворяться железо (видимо этим и объясняется сильное газовыделение в начале эксперимента), а хром растворяется в меньшей степени.

Для определения и сопоставления скоростей коррозии, а также степени пассивности получаемых сплавов были получены анодные поляризационные кривые (АПК) в растворе серной кислоты.

Поскольку сплавы с низким содержанием хрома (полученные при низких плотностях тока) растворяются с достаточно высокой скоростью, то получить анодную поляризационную кривую на таких сплавах при обычных (низких) скоростях развёртки потенциала оказалось невозможно - осадки растворялись до окончания снятия кривой. Поэтому на таких сплавах анодная поляризационная кривая была получена при высокой скорости развёртки потенциала - 25 мВ/с (рис.5). На сплаве, полученном при высоких плотностях тока с большим содержанием хрома, АПК снималась при значительно меньшей скорости развёртки потенциала - 1 мВ/с (рис.6).

Сравнение полученных поляризационных кривых наглядно показывает, что сплав с большим содержанием хрома (26,8%) обладает значительно более высокой коррозионной стойкостью, чем сплав с небольшим содержанием хрома (3,2%). В первом случае и область пассивации шире и токи растворения меньше. Характер анодных поляризационных кривых (рис.6) качественно соответствует анодным кривым, полученным на

металлургических сплавах, близких по составу к исследуемому гальваническому сплаву (известные работы, выполненные под руководством акад. Колотыркина Я.М. и д.х.н. Флорианович Г.М.).

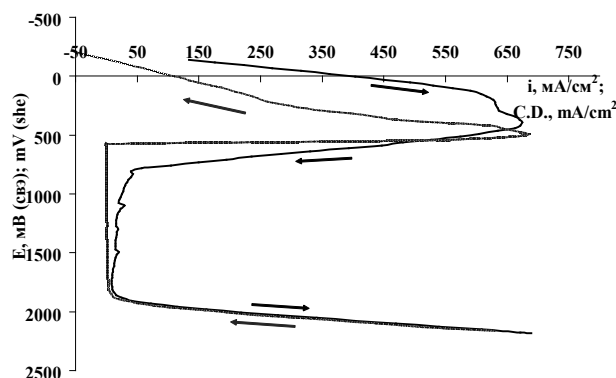


Рис. 5. Анодная потенциодинамическая кривая сплава, полученного при 3 А/дм². V_E 25 мВ/с.

Fig. 5. Anodic potentiodynamic polarization curves (1 mV/c) obtained at C.D. 3 A/dm². V_E 25 mV/s

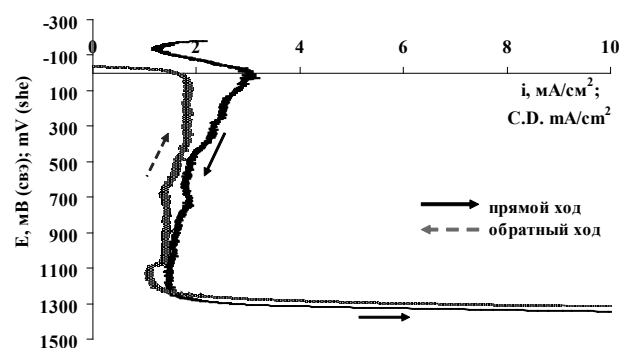


Рис. 6. Анодная потенциодинамическая кривая сплава, полученного при 7 А/дм². V_E 1 мВ/с.

Fig. 6. Anodic potentiodynamic polarization curves., obtained at C.D. 7A/dm². 1 mV/s

Вместе с тем, полученные микрофотографии шлифов осадков толщиной 5-7 мкм показали наличие микротрещин, что говорит о невысокой защитной способности сплава, полученного при указанных условиях.

Заключение

Предложен электролит, из которого с высоким (до 90%) выходом по току осаждается сплав Fe-Cr-Mo-Ni удовлетворительного внешнего вида, обладающий высокими твёрдостью и коррозионной стойкостью, но невысокой защитной способностью.

Литература

1. Патент РФ, №2139368 от 14.01.99
2. Патент РФ, №2139369 от 25.01.99
3. Кудрявцев Н.Т, Смирнова Т.Г. Электролитическое покрытие сплавом железо-хром// Защита металлов. -1965.- Т.1. № 4 - С. 353-359
4. Розенфельд И.Л., Фролова Л.В. Определение токов коррозионных элементов на поверхности металлов с гальваническими покрытиями.//Защита металлов. - 1968. - Т.4, № 6. - С. 680-685

Сведения об авторах

Демаков Александр Геннадьевич, аспирант, кафедра ТЭП, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская пл.,9. E-mail: gtech@muctr.ru

Demakov Aleksandr, postgraduate student, Dpt/ of Electrochemical Eng.

D.Mendeleev University of chemical technology of Russia. Russia, 125047, Moscow, Miusskaya sq., 9. E-mail: gtech@muctr.ru

Павлов Леонид Николаевич, аспирант.
E-mail: gtech@muctr.ru

Pavlov Leonid, postgraduate student. E-mail: gtech@muctr.ru

Кудрявцев Владимир Николаевич, проф., д.х.н. зав. кафедрой. Тел. – 499-9785990. E-mail: gtech@muctr.ru

Kudryavtsev Vladimir, prof., doctor of chemical science, Head of Department. Tel. – 499-9785990. E-mail: gtech@muctr.ru

Реформатская Ирина Игоревна, д.х.н., проф. НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Россия, 105064, Москва, ул. Воронцово Поле, 10. Тел. –495-9171157.

Reformatskaya Irina, prof., doctor of chemical science, Physical chemical institute name L.Ya. Karpov, Russia, 125064, Moscow, Voroncovo Pole str., 10, tel. - 495-9171157

Виноградов Сергей Станиславович, д.т.н., ведущий научный сотрудник ОАО «Импульс», г.Москва, ул.Электродная, д.10, e-mail: vinogradovss@rambler.ru

Vinogradov Sergei, Doctor of chemical science, Moscow, «Impuls» Co.,Electrodная Str., e-mail: vinogradovss@rambler.ru



НПК «Регенератор»



предлагает бессточную систему малоотходной технологии (МОТ) с замкнутым циклом использования промывных вод процессов покрытий на установке регенерации промывных вод (УРПВ) с уникальным минерально-углеродного сорбента (МУС)

МУС – это сферические гранулы чёрного цвета, приготовленные по определённой технологии, не токсичен, имеется токсикологический паспорт и сертификат, регенерируется легко со 100 %-м восстановлением первоначальных свойств. Сорбирует: хром, медь, кадмий, олово, свинец, висмут, серебро, золото, никель, цинк, ртуть. Разлагает циан в доли секунды с образованием газов азота и окиси (двуокиси) углерода при комнатной температуре.

Для процессов с использованием шестивалентного хрома – МУС работает без появления хрома в стоках не менее 1 года, а затем необходимо провести регенерацию в течение 16 часов (аналогично регенерации ионообменных смол). После регенерации МУС вновь работает не менее года и так далее: регенерация – работа – регенерация свыше 100 лет со 100 %-й активностью (данные ускоренного метода, практические данные – 24 года), до полного физического износа (следовательно, нет проблемы утилизации отработанного сорбента).

УРПВ из двух колонок (УРПВ-2) ёмкостью 40 л, высотой до 2 метров, весом около 200 кг, занимает площадь 0,25 м кв., монтируется в непосредственной близости от промывной ванны и используется для рабочей ванны, например, Хромирования, Пассивации, Меднения, Оловянирования, Кадмирования, объёмом 0,8-1,2 м куб. Для ванн 0,4 м куб. – УРПВ-1.

Мы гарантируем проектирование, изготовление, доставку, монтаж и ввод в эксплуатацию в течение 3-х месяцев с даты перечисления денежных средств на Р/сч НПК «Регенератор».

Стоимость УРПВ-2 со склада - 20 тыс. у.е. (по России) и 50 тыс. у.е. (для других стран) с гарантийным авторским надзором в течение года.

Затраты на внедрение УРПВ окупаются за 1-2 года. При этом полностью прекращается сброс стоков не только в городскую канализацию, но и на очистные сооружения завода.

Для внедрения бессточной технологии необходимо иметь трёхступенчатую промывку и работать только на дистиллированной (деминерализованной) воде.

Аналогичные системы лучших мировых фирм стоят в три раза дороже, а межрегенерационный цикл составляет не более 0,5 месяца при гарантии срока работы всей системы не более 5 лет.

Бессточная технология НПК «Регенератор» внедрена на многих предприятиях бывшего СССР и России. В 1990 году выигран международный конкурс с фирмой «Блайсберг».

РАЗРАБОТЧИКИ: к.т.н., с.н.с. НЕЧАЕВ Б.Н., ИНЖЕНЕР НЕЧАЕВ И.Б., ИНЖЕНЕР НЕЧАЕВ А.Б.

Тел. \ факс (495) 305-70-51; 706-44-28; 777-59-92. 111399, г. Москва, МАРТЕНОВСКАЯ 7-51 .



ООО «СОНИС»

Современные химико-гальванические технологии

Москва • Тел.: (495) 545-76-24, 517-46-51, (499) 272-24-08 (факс)
<http://www.sonis-co.ru> • E-mail: bmb@sonis-co.ru

С помощью поставляемых нами блескообразующих добавок и других специальных химических композиций и составов для процессов:

- | | |
|-------------------|----------------------|
| ✓ ОБЕЗЖИРИВАНИЕ | ✓ МЕДНЕНИЕ (Cu) |
| ✓ ТРАВЛЕНИЕ | ✓ НИКЕЛИРОВАНИЕ (Ni) |
| ✓ ЦИНКОВАНИЕ (Zn) | ✓ ХРОМИРОВАНИЕ (Cr) |
| ✓ ХРОМАТИРОВАНИЕ | ✓ ФОСФАТИРОВАНИЕ |
| ✓ ХРОМИТИРОВАНИЕ | ✓ ХОЛОДНОЕ ЧЕРНЕНИЕ |

уже сотни предприятий России, Беларуси и Украины смогли поднять качество своих гальванопокрытий до уровня мировых стандартов – фактически, не увеличив при этом затраты на их нанесение!

***“Мы помогаем цеховым технологам находить оптимальные решения!
Качеству – ДА! Неполодам – НЕТ!”***



Байзульдин Булат Мухамедович
Доцент, канд. наук
Генеральный директор
ООО «СОНИС»



ГРАНИТ-М

**СОВРЕМЕННОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ
ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ АВТООПЕРАТОРНЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЛИНИИ
ОЧИСТНЫЕ СООРУЖЕНИЯ К НИМ
КОЛОКОЛЬНЫЕ И БАРАБАННЫЕ УСТАНОВКИ
ЗАПОРНАЯ АРМАТУРА И НАСОСЫ ДЛЯ АГРЕССИВНЫХ СРЕД
ЁМКОСТНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ЛЮБЫХ ТИПОРАЗМЕРОВ
СИСТЕМЫ ВЕНТИЛЯЦИИ ПО ТЗ ЗАКАЗЧИКА
ПОЛИМЕРНЫЕ ЛИСТЫ И ТРУБЫ

Наш адрес:
392462, Тамбовская обл., г. Уварово,
ул. Большая Садовая, 29
Тел./факс: (47558) 4-67-17, 4-88-98

Тамбовское представительство:
392036, г. Тамбов, ул. Лаврова, 5, к. 1
Тел./факс: (4752) 72-97-52
E-mail: granit@tamb.ru www.granit-m.ru
granit-m@mail.ru



УДК 541.135

Исследование электрохимических свойств ксилол-дуrolьного и ксилольного электролитов алюминирования

Шавкунов С.П., Чернышев В.Е., Польшина Е.Ю., Смелтер А.А.

Ключевые слова: алюминирование; алкилбензолный электролит; циклическая вольт-амперная кривая

В результате комплексных электрохимических исследований получены сравнительные характеристики ксилол-дуrolьного и ксилольного электролитов алюминирования. Определены основные закономерности изменения электрической проводимости в электролитах в зависимости от времени их приготовления и от проработки. Методом циклической вольт-амперометрии показана кинетика обратимого осаждения алюминия из этих электролитов.

Investigation of Electrochemical Properties of Xylene- and Xylene-Durene-Based Electrolytes for Aluminium Plating

Shavkunov S.P., Chernyshev V.E., Poishina E.U., Smelter A.A.

Key words: aluminizing; alkylphenyl electrolyte; cyclic volt-ampere curve

Alkylphenyl electrolytes for aluminium plating are quite promising. A well-known xylene electrolyte allowing at room temperature to produce get good-quality aluminum coatings has sufficiently large resource and is able to work in contact with the atmosphere. The main disadvantage of xylene electrolyte is that during the first phase of operation (after the preparation of the solution) current efficiency of aluminum is less than 50%. In the present work xylene (concentration of aluminum bromide in solution is 51% mass) and xylene-durene (concentration of aluminum bromide in solution is 51% mass, concentration of durene in solution is 10% mass)

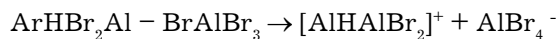
electrolytes for aluminium plating were studied. Both electrolytes were prepared using ortho-xylene as basis. It was showed that the addition of durene to xylene electrolyte increases electric conduction by 3 times and also increases current efficiency almost up to 100%. Conductometric measurements revealed that in the investigated electrolytes cathode current efficiency of aluminum does not depend on the electrical conductivity of solutions. Cyclic volt-ampere curves show that durene, although providing a sufficient amount of cathode-active aluminum, has no effect on the reaction of formation of conductive particles (Fig.3).

Введение

Известно, что алкилбензолные электролиты алюминирования после приготовления постепенно изменяют свою электрическую проводимость, что сопровождается изменением их

химического состава. В ксилольном электролите появляются значительные количества бензола, триметил производных бензола, дуrol и все изомеры ксилола [1]. В работе [2] увеличение удельной электрической проводимости (κ) обосновывают образованием комплексов $AlBr_3 \cdot C_8H_{10}$. Автор

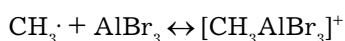
работы [3] связывает эффект увеличения электропроводности во времени с увеличением концентрации открытых димерных комплексов, из которых происходит восстановление алюминия. Димерные π -комплексы способны образовывать ионы:



Автор [4] считает, что одной из причин увеличения электропроводности с течением времени является образование комплексов, способных диссоциировать в результате взаимодействия ксилола с AlBr_3 по схеме:



а, Br^- ионы взаимодействуют с Al_2Br_6 с образованием анионов $[\text{Al}_2\text{Br}_7]^-$. В этой схеме автор учитывает димерное строение безводных галогенидов алюминия. Сложные процессы переалкилирования и диспропорционирования ароматического углеводорода приводят к разрыву связи $\text{Ar}-\text{CH}_3$ и AlBr_3 , а освобожденные метильные группы образуют положительно заряженные комплексы [4]:



Особенностью алкилбензолных электролитов, в частности ксилольных электролитов, является то, что из свежеприготовленных растворов алюминий восстанавливается с малым выходом по току и, чтобы привести электролит в рабочее состояние, применяют проработку постоянным током с алюминиевым анодом. На необходимость проработки постоянным током указывалось в работах [1,4,5]. В работе [5] отмечено, что с увеличением времени проработки ксилольного электролита наблюдалось увеличение электропроводности.

Большое значение имеет режим проработки - плотность тока и температура раствора. В работе [6] указано, что проработка раствора при высоких плотностях токов приводит к выходу из строя электролита. Показано, что электроосаждение алюминия более выгодно проводить при плотности тока порядка 10 мА/см^2 [6]. В работе [5] исследовался ксилольный электролит с концентрацией AlBr_3 25% мол. Проработка указанного раствора занимала от 1 до 2 часов, после чего выход по току устанавливался на уровне 60 %. В работе [7] установлено, что увеличение концентрации AlBr_3 приводит к уменьшению времени проработки. Количество электричества, затраченного на этапе проработки, сокращается с увеличением времени, прошедшего с момента приготовления электролита. Так, для свежеприготовленного электролита на основе параксилола требуется 2-3 часа проработ-

ки при плотности тока $10-20 \text{ мА/см}^2$, а для электролита после выдержки в течение 24 часов - лишь 1-1,5 часа. В отдельных случаях после 7-10-ти суток выдержки алюминий из таких растворов восстанавливался без их проработки. На основании этих результатов авторы работы [7] делают вывод, что электролитическая проработка способствует ускорению реакции образования комплексных ионов необходимых для электроосаждения алюминия. Таким образом, перед исследователями стояла задача разработать состав электролита, который можно использовать для нанесения гальванических алюминиевых покрытий сразу после приготовления. В работе [8] был предложен состав электролита алюминирования на основе ксилола и дурола, позволяющий без проработки получать такие покрытия. В представленной работе обсуждаются данные исследований свойств ксилол-дурольного электролита в сравнении с аналогичными характеристиками ксилольного электролита.

Методики эксперимента

Электролиты алюминирования (ЭА) готовили на основе орто-ксилола марки «ХЧ», использовали дурол «ХЧ», безводный бромид алюминия «ЧДА». Концентрация AlBr_3 в растворе ксилол-дурольного электролита (р-р № 1) составляла 51% масс., дурола 10% масс., в ксилольном электролите (р-р № 2) AlBr_3 - 51% масс., в обоих электролитах остальное орто-ксилол. Готовые растворы имели темно-коричневую окраску и представляли собой гомогенную систему. Для исследований была изготовлена герметичная стеклянная ячейка с фторопластовой крышкой, в которую были впрессованы электроды. Рабочим электродом служила платиновая проволока, впаянная в стеклянный держатель с видимой поверхностью электрода $0,23 \text{ см}^2$. Поверхность рабочего электрода перед измерениями подвергали травлению в 1М КОН и далее в концентрированной азотной кислоте, после чего промывали дистиллированной водой, ацетоном и сушили. Вспомогательный электрод был изготовлен из Pt-проволоки в виде спирали с рабочей поверхностью $1,21 \text{ см}^2$. Электродом сравнения служил бромидсеребряный электрод, изготовленный и поверенный по методике, изложенной в [9]. Экспериментальные данные в работе при поляризационных измерениях в электролитах приведены относительно этого электрода сравнения. Электрическую проводимость измеряли при 25°C в электрометрической ячейке, состоящей из платиновых электродов, впрессованных во фторопластовый держатель (постоянная сосуда $0,85 \text{ см}$). В каждой серии поляризационных измерений электрохимическая ячейка находилась в герметичном состоянии. Потенциодинамические

измерения осуществляли с помощью универсального автоматизированного прибора для электрохимических исследований «Solartron-1280С». При регистрации циклических вольтамперных кривых, скорость развертки потенциала составляла 2 мВ/с. Время жизни электролита (τ) с момента приготовления выражали в секундах. Алюминий осаждали на медные электроды. Методика подготовки электродов приведена в работе [10].

Экспериментальная часть

Первоначально исследовали изменение электрической проводимости растворов во времени без проработки (рис.1).

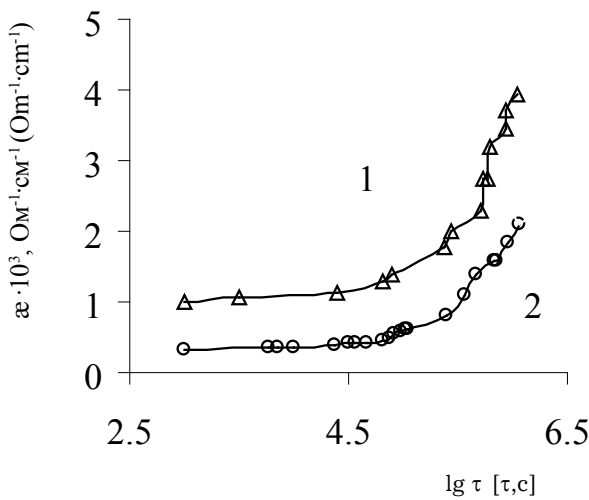


Рис.1. Изменение электрической проводимости во времени: 1. – р-р № 1; 2. – р-р № 2.

Fig. 1. Electrical conductivity vs. time of ageing: 1. – solution № 1; 2. – solution № 2

С момента приготовления в обоих электролитах наблюдался рост электропроводности. Введение в ксилольный электролит дуrola увеличивает электропроводность в момент приготовления в 3 раза и сохраняет большее значение электропроводности в течение всего времени измерений. Уравнения изменения электрической проводимости от времени для электролитов в выбранном интервале имеют линейный вид с величиной достоверности аппроксимации порядка 0,98:

$$\alpha = 3,0 \cdot 10^{-9} \tau + 1,10 \cdot 10^{-3} \text{ (р-р № 1)}$$

$$\alpha = 1,0 \cdot 10^{-9} \tau + 4,00 \cdot 10^{-4} \text{ (р-р № 2)}$$

При изучении катодного выхода по току в электролитах, плотность тока для проработки устанавливалась 10 мА/см², как наиболее выгодная для ксилольных электролитов [6]. На рис.2 представлены графики изменения катодного выхода по току и наблюдаемое при этом изменение элект-

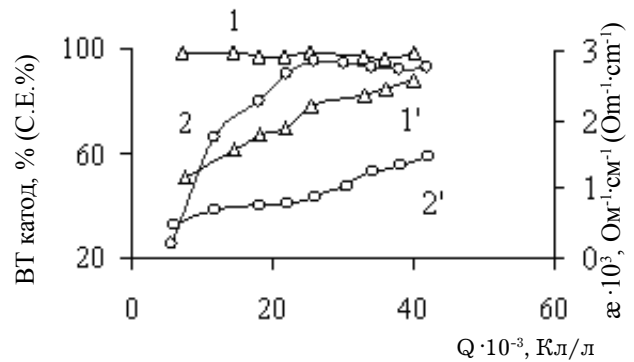


Рис.2. Зависимости электрической проводимости электролитов и выхода по току алюминия от проработки: 1, 1'. – р-р № 1; 2, 2'. – р-р № 2; 1, 2. – катодный выхода по току алюминия; 1', 2'. – электрическая проводимость.

Fig. 2. Electrical conductivity of electrolytes and current efficiency of aluminum depending on charge: 1, 1'. – solution №1; 2, 2'. – solution №2; 1, 2. – С.Е. 1', 2'. – Electrical conductivity

ропроводности в зависимости от количества электричества, затраченного на проработку.

В р-ре № 1 с самого начала работы наблюдается выход по току алюминия близкий к 100%. В р-ре № 2 выход по току за период проработки в $26 \cdot 10^3$ Кл/л возрастает с 26% до 95%. Следует отметить, что в р-ре № 1 выход по току не связан с увеличением электропроводности, в то время как в р-ре № 2 выход по току растет с увеличением α , но только в период проработки. Уравнения изменения электрической проводимости от количества электричества, затраченного на проработку электролитов, в исследуемой области, также имеют линейный вид с величиной достоверности аппроксимации порядка 0,98:

$$\alpha = 4,00 \cdot 10^{-8} Q + 9,01 \cdot 10^{-4} \text{ (р-р № 1)}$$

$$\alpha = 3,03 \cdot 10^{-8} Q + 3,00 \cdot 10^{-4} \text{ (р-р № 2)}$$

Таким образом, показано, что в ксилольных электролитах выход по току алюминия не зависит непосредственно от α растворов. Объяснением этого факта является то, что процесс накопления в электролите Al-содержащих частиц, из которых металл может катодно восстанавливаться (проработка, эффект времени, введение основных соединений), идет параллельно с увеличением концентрации других электропроводящих ионов, которые участвуют в переносе электричества. Не исключено, что синтезирующиеся Al-содержащие активные частицы, как и некоторые алюминийорганические соединения не обладают высокой α , поэтому на фоне роста концентрации более электропроводящих частиц обнаружить вклад этих частиц в общий рост электрической проводимости сложно.

Методом циклических вольтамперных кривых (ЦВА) изучались электрохимические свойства электролитов до и после проработки. На рис.3 представлены ЦВА р-ров № 1 и № 2, снятых в свежеприготовленных растворах и после продолжительной проработки. ЦВА снимали из анодной области потенциалов в катодную, интервал потенциалов был выбран от +0,9 В до -0,8 В. Выбранное направление прямого хода потенциодинамической кривой позволяет начинать измерения, когда поверхность Pt-электрода чистая и хорошо воспроизводится.

При потенциалах от -0,33 В до -0,80 В наблюдается рост катодного тока, связанный с восстановлением алюминия и компонентов раствора на электроде. При обратном ходе ЦВА от -0,80 В до -0,24 В наблюдается обратимое уменьшение катодных токов. При дальнейшем сдвиге потенциалов в положительную область наблюдается рост анодного тока, отвечающего процессу растворения алюминия с поверхности электрода. Максимум тока (i_{\max}) растворения Al достигается при потенциале (E_{\max}), координаты которого зависят от количества осажденного алюминия в катодной области потенциалов, от скорости развертки потенциала и скорости растворения алюминия в данном электролите. Далее наблюдается спад анодного тока до минимальных значений. Этому участку поляризационной кривой соответствует полное растворение алюминия с поверхности Pt-электрода. Таким образом на кривой появляется пик, который отсутствовал при прямом ходе. Анализ ЦВА показывает, что электровосстановление Al на Pt-электроде можно проводить обратимо. Повторные измерения ЦВА проводили аналогичным образом после проработки электролитов $4,0 \cdot 10^4$ Кл/л. Сравнительные характеристики, полученные с ЦВА, представлены в таблице.

При изучении ЦВА в электролитах алюминирования было отмечено, что в зависимости от времени проработки, при всех равных условиях испытаний происходит возрастание как анодных, так и катодных токов, что приводит к увеличению площади пика растворения алюминия с Pt-электрода при обратном ходе ЦВА и увеличении наклона (di/dE) в характеристических диапазонах.

В растворе № 1 di/dE для катодной области (диапазон -0,8 В ÷ -0,5 В) за время проработки увеличилось в 3,34 раза, а в анодной области (диапазон 0 В ÷ 0,4В) в 4,24 раза, в растворе № 2 – в 2,41 и в 3,50 раз соответственно. Увеличение катодных и анодных наклонов ЦВА указывает на увеличение концентрации разряжающихся катионов и анионов, что согласуется с ростом электропроводности при проработке. В растворе № 1 независимо от увеличения концентрации разряжающихся час-

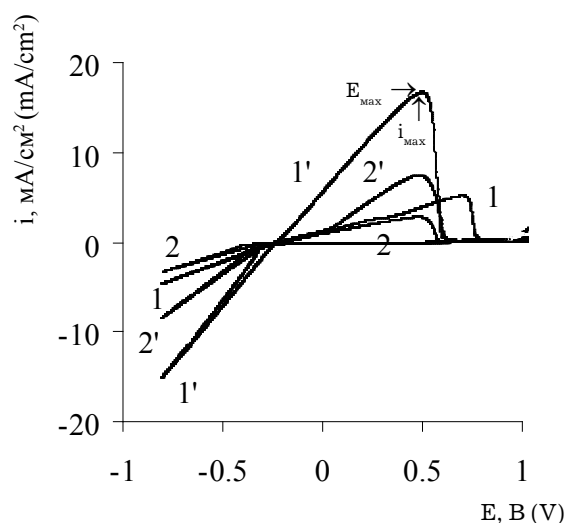


Рис.3. ЦВА на Pt-электроде: 1, 1'. – р-р № 1; 2, 2'. – р-р № 2; 1, 2. – ЦВА снятые в сразу после приготовления электролита; 1', 2' – ЦВА снятые в после проработки электролита.

Fig. 3. CVA for Pt-electrode: 1, 1'. - solution № 1; 2, 2'. – solution № 2; 1, 2. – CVA taken immediately after the preparation of solution; 1', 2'. – CVA taken after charging of solution

тиц катодный выход по току алюминия был близок к 100% с самого начала опытов. Следовательно, концентрация катодно-активного алюминия в растворе № 1 сразу была достаточной для осаждения Al с высоким выходом по току. В растворе № 2 концентрация катодно-активного алюминия достигла оптимального количества только со временем. Таким образом, за рассмотренный период изменение анодных наклонов имеет большее значение, чем катодных, что может быть связано с большей концентрацией анионов, либо с большей долей тока переносимой анионами.

Анодный i_{\max} является точкой, характеризующей количество Al на поверхности электрода: чем больше i_{\max} тем больше алюминия выделилось на электроде в катодной области за время снятия ЦВА при других равных условиях. Изменение i_{\max} в растворе № 1 составляет 3,14 раза, в растворе № 2 – 2,96.

В алкилбензолных электролитах в анодных реакциях окисления участвуют ионы $Al_2Br_7^-$, образующиеся в результате реакции между ксилолом и $AlBr_3$ [4]: $Al_2Br_6 + C_8H_{10} \leftrightarrow [Al_2Br_5 \cdot C_8H_{10}]^+ + Br^-$.

Br^- -ионы не являются стабильными и взаимодействуют с $AlBr_3$, образуя $Al_2Br_7^-$: $Al_2Br_6 + Br^- \leftrightarrow Al_2Br_7^-$.

Анодное растворение Al с Pt-электрода можно представить в виде следующей реакции: $2Al + 6Al_2Br_7^- - 6e^- \rightarrow 7Al_2Br_6$.

Таблица. Параметры ЦВА исследуемых электролитов.
Table. Parameters of CVA of examined solutions

Диапазоны потенциалов, В Range of potentials, V	До проработки Before ageing			После проработки After ageing		
	di/dE, (мА/ (см ² ·В)) mA/cm ² V	Координаты анодного пика Coordinate of anodic peak		di/dE, (мА/ (см ² ·В))	Координаты анодного пика Coordinate of anodic peak	
		i _{max'} (мА/см ²) mA/cm ²	E _{max'} В (V)		i _{max'} (мА/см ²) mA/cm ²	E _{max'} В (V)
Раствор (solution) № 1						
0 0,4	5,8	5,1	0,72	24,6	16,0	0,52
-0,8 -0,5	7,9	-	26,4	-		
Раствор (solution) № 2						
0 0,4	4,2	2,5	0,52	14,7	7,4	0,49
-0,8 -0,5	7	-	16,9	-		

Катодные реакции имеют более сложный вид. Но в любом случае, и в катодных и в анодных реакциях производные растворенного димера Al_2Br_6 принимают непосредственное участие. Очевидно, что дурол активнее реагирует с Al_2Br_6 с образованием Al-активных частиц, чем ксилол, и это приводит к тому, что в растворе ксилольного электролита «несвязанного» Al_2Br_6 становится меньше. При введении в ксилольный электролит дурола увеличивается электрическая проводимость и выход по току с момента приготовления. Это увеличение электрической проводимости, по-видимому, связано с образованием частиц $Al_2Br_7^-$, которые в катодных процессах не принимают непосредственного участия. Дурол, хоть и обеспечивает в достаточном количестве образование катодно-активного алюминия, но даже после его введения реакция накопления всех электропроводящих частиц не прекращается. Об этом свидетельствуют данные, полученные методом циклических вольт-амперных кривых. Поэтому ксилол-дурольный электролит подчиняется тем же закономерностям при восстановлении алюминия, что и все алкилбензолные электролиты.

Список литературы

[1] Шавкунов С.П., Щуров Ю.А., Стругова Т.Л. Хромато-масс-спектрометрия ксилольного электролита алюминирования // Защита металлов. – 2001. – Т. 37, № 3. – С.1-7.

[2] Корзанов В.С., Халдеев Г.В., Шавкунов С.П. Исследование электрической проводимости и импедансных характеристик эфирно-гидридного и ксилольного электролитов алюминирования // Электрохимия. – 1994. – Т. 30, № 2. – С.190-194.

[3] Capuano G.A. The electrodeposition of aluminum and aluminum alloys from alkylbenzene-HBr electrolytes. Theoretical considerations and applications // Journal Electrochemical Society. – 1991. – V.138, № 2. – P.484-490.

[4] Спиридонов Б.А. Электроосаждение и структура алюминия, осажденного из ксилольных электролитов // Гальванотехника обработка поверхности. – 2009. – Т. XVII, № 2. – С.28-35.

[5] Симанавичюс Л.Э., Левинскене А.М. Некоторые свойства растворов бромистого алюминия в ксилоле // Электрохимия. – 1966. – Т. 2, № 3. – С.353-355.

[6] Казаков В.А. Электроосаждение металлов из неводных электролитов // Журнал Всероссийского Химического общества. – 1988. – № 3. – С.319-325.

[7] Симанавичюс Л.Э., Карпавичюс А.П. Электроосаждение Al из о-, м-, п- ксилольных растворов $AlBr_3$ и некоторые свойства покрытий // Труды АН Литовской ССР. – 1971. – серия Б. – Т. 1, № 64. – С.83-92.

[8] Корзанов В.С., Халдеев Г.В., Шавкунов С.П. Электролит алюминирования // Патент России № 94027467. 1994.

[9] Шавкунов С.П., Стругова Т.Л. Электродные процессы при электроосаждении алюминия в ароматических растворителях // Электрохимия. – 2003. – Т.39, № 6. – С.714-721.

[10] Кудрявцев Н.Т., Вячеславов П.М. Практикум по прикладной электрохимии – Л.: изд-во «Химия», 1980. – 286 с.

Сведения об авторах

Шавкунов Сергей Павлович. к.х.н., доцент, кафедра физической химии, химический факультет, Пермский государственный университет, Россия, ул. Букирева, 15, г. Пермь, Пермский край, 614990, тел. 89129846424; e-mail: shavkunov@psu.ru

Shavkunov S.P. –PhD, ass.prof. Perm State University; tel. +79129846424; e-mail: shavkunov@psu.ru

Чернышев Валентин Евгеньевич, аспирант, магистр химии; тел. 89082736266; e-mail: chernyshev_@mail.ru

Chernyshev V.E. postgraduate, Perm State University, Russia; tel. +79082736266; e-mail: chernyshev_@mail.ru

Польшина Евгения Юрьевна, магистр химии, тел. 89048486869; e-mail: zhenya0582@mail.ru

Poishina E.U. master of chemistry; tel. +79048486869; e-mail: zhenya0582@mail.ru

Смельтер Андрей Александрович, студент. тел. 89027992186; e-mail: smelandr@gmail.com

Smelter A.A. student; tel. +79027992186; e-mail: smelandr@gmail.com

**ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЛИНИИ и
УСТАНОВКИ ОЧИСТКИ СТОКОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ-
проектирование, изготовление и монтаж “под ключ”**

В течение последних 30 лет фирма ASMEGA S.p.A, один из ведущих европейских производителей гальванического оборудования поставляет следующие виды продукции:

Гальванические линии:

- ручные и полуавтоматические линии,
- автоматические барабанные линии,
- автоматические линии подвешенного типа,
- установки карусельного типа (простые, сдвоенные или строенные линии),
- автоматические линии для обработки печатных плат,
- автоматические линии для металлизации и гальванической обработки пластмасс,
- специальные линии для аэрокосмической промышленности,
- линии для твердого хромирования и твердого анодирования алюминия,
- высокопроизводительные барабанные линии PLATEXPRESS для хромирования, никелирования, цинкования, меднения, нанесения покрытий из благородных металлов, нанесения покрытий из благородных металлов, нанесения многослойный металлических покрытий на металлы, в т.ч. и титан, и пластмассы, для анодирования изделий из алюминия



Линии и установки для обезжиривания и очистки деталей перед последующей технологической обработкой:

- сваркой, окрашиванием, механообработкой в машиностроении и т.п.,

Установки для очистки стоков гальванических производств:

- реагентным методом; - ионообменным методом; - методом «обратного осмоса» и т.д.,

Материалы, агрегаты и запасные части для гальванических линий и установок очистки стоков гальванических производств - качественные пластикат для футеровки ванн, выпрямители, системы вытяжки, автооператоры, системы автоматизации, ионообменные смолы и т.д.

ASMEGA S.p.A Падова - Италия http://www.asmega@asmega.com	Официальный Представитель Asmega в РФ КОВИНТРЕЙД МОСКВА тел.(495)363-43-80, факс (495)363-43-81 e-mail: info@kovintrade.ru http://www.kovintrade.ru
	

УДК 621.357:628.3:661.185.1

Подходы к интенсификации электрофлотационного процесса извлечения труднорастворимых соединений Ni из сточных вод гальванических производств

Бродский В.А., Колесников В.А., Ильин В.И.

Ключевые слова: электрофлотация, размер частиц, растворы электролитов, электрокинетический потенциал, осадитель, полиэлектролит, флокулянт

Приведены результаты исследований влияния дисперсности и поверхностных характеристик частиц труднорастворимых соединений никеля на их электрофлотационную активность в водных растворах. Показано, что электрофлотационная активность зависит от природы частиц дисперсной фазы, а также природы электролита. Установлено, что введение полиэлектролитов в растворы приводит к увеличению размера частиц дисперсной фазы, что позволяет существенно интенсифицировать процесс электрофлотации.

Approaches to the intensification of electroflotation process for the removal of insoluble Ni compounds from waste water in plating shops

Brodskiy V.A., Kolesnikov V.A., Il'in V.I.

Key words: electroflotation, size of particles, solutions of electrolytes, electrokinetic potential, precipitating agent, polyelectrolyte, flocculant

The process of the recovery of sparingly-soluble nickel compounds by electroflotation is the topic of the present paper. The effects of particles size out ζ -potential on their electroflotation activity (α) depending on the nature of the precipitating ion were studied (Table 1). Compounds of nickel with PO_4^{3-} ions have shown minimum recovery degree which is explained by lowest particles radius (Fig.1), and also by their high negative charge. The effects of polyelectrolytes (flocculants) on the surface characteristics and the recovery by the electroflotation process of dispersed particles was studied (Table 2, Fig. 2). In general ζ -potential is changed considerably due to the additions of anionic flocculant (ζ -potential is reduced down to $-40 \div -60$ mV). However it does not effect essentially the process efficiency. The role of the nature of the supporting electrolyte on the size and the charge of the particles in the presence of OH^- as the precipitating ion is studied (Table 3). The particles have negative charge ($\zeta = -7 \div -14$ mV) in

all systems studied and their average radius is not above $50 \mu\text{m}$ (Fig.3). It was shown that in the presence of supporting electrolytes electrode reactions can produce considerable effect on the efficiency of the purification process by the electroflotation. For example, in the presence of Cl^- - ions chloride gas evolving at the anode can oxidize Ni^{2+} to Ni^{3+} . Since the particles size for Ni^{3+} is larger than that of Ni^{2+} , the recovery process is intensified. Addition of flocculants to salt-based systems allows to increase the particles size by 2-2,5 times (Fig.4) and to improve the efficiency which can reach in this way 90% and even more. Experiments have demonstrated that the addition of organic flocculants allows to increase the efficiency of the electroflotation process due to the formation of macromolecules $70-100 \mu\text{m}$ is size and minimizing the amount of small particles (less than $10 \mu\text{m}$). The role of particles charge and their nature, thus, do not play important role.

Введение

Первая ступень стандартного процесса очистки сточных вод от ионов различных металлов (Ni, Cu, Zn, Cd и др.) заключается в изменении pH посредством добавления различных химических реагентов. Это приводит к образованию взвешенных частиц дисперсной фазы труднорастворимых соединений, значительную часть которых составляют гидроксиды и оксиды соответствующих металлов. Последние затем удаляются из сточных вод осаждением, фильтрованием или в результате электрофлотационной обработки. Для повышения эффективности процесса удаления дисперсных частиц в сточные воды добавляют различные органические или неорганические соединения или их смеси. Такая обработка меняет поверхностные свойства взвешенных частиц дисперсной фазы, и, в частности, значение ζ -потенциала.

У многих оксидов и гидроксидов в области pH 7 – 11 происходит полная компенсация потенциалообразующего слоя, т.е. все противоионы находятся в адсорбционном слое. В этом случае ζ -потенциал становится равным нулю, наблюдается изоэлектрическая область, в которой возможно наиболее полное удаление частиц твердой фазы методом электрофлотации [1].

Уменьшить абсолютное значение ζ -потенциала и, соответственно, увеличить скорость флокуляции можно путём добавления в сточные воды щёлочи, индифферентных (не способных к специфической адсорбции) электролитов, коагулянтов, полиэлектролитов и т.п. Однако, данные способы имеют свои ограничения и недостатки. Так, простая корректировка pH обычно используется совместно с другими методами с целью увеличения их эффективности; добавление индифферентных электролитов и коагулянтов характеризуется значительным расходом реагентов и необходимостью точного поддержания значений pH среды. В большинстве случаев перечисленные методы используются совместно с применением органических полиэлектролитов (флокулянтов). В связи с этим в настоящее время наиболее прогрессивным считается индивидуальное применение флокулянтов в качестве самостоятельных, основных реагентов, способных оказывать значительное влияние на эффективность процесса водоочистки.

Целью настоящей работы является выявление связи природы и размера частиц дисперсной фазы, природы фонового электролита и используемых флокулянтов с эффективностью процесса электрофлотационного извлечения частиц дисперсной фазы на примере труднорастворимых соединений никеля.

Методика экспериментов

Исследования проводили в водных растворах $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией по иону Ni^{2+} 50 мг/л при комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). В качестве электролитов использовали водные растворы NaCl , NaNO_3 и Na_2SO_4 с концентрацией до 100 г/л. Ионы Ni переводили в дисперсное состояние путём изменения pH среды или применения различных осадителей, таких как NaOH , Na_2CO_3 , Na_3PO_4 и Na_2S [1].

Были исследованы образцы флокулянтов (полиэлектролитов) серии Superfloc анионного, катионного и неионного типов, относящихся к следующим группам соединений: полиэпихлоргидриндиметиламины, полидиаллилдиметиламмоний хлориды, полиакриламиды и смеси (сополимеры). Концентрация вводимых флокулянтов составляла 0,5 – 2 мг/л. Процесс электрофлотации проводили в интервале pH 9 ÷ 11, объёмная плотность тока составляла 0,1 ÷ 0,2 А/л [1].

Электрофлотационную активность труднорастворимых соединений Ni оценивали по степени извлечения α (%), которую рассчитывали как отношение разницы между исходным и конечным содержанием частиц в растворе к их исходному содержанию (в пересчёте на ионы металла):

$$\alpha = (C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}) / C_{\text{исх}} \times 100\%$$

Массовую концентрацию Ni оценивали по стандартизированной методике на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-АФА. Размер частиц определяли методом лазерной дифракции с использованием физического принципа рассеяния электромагнитных волн с помощью лазерного анализатора частиц «Analysette NanoТес». Измерение дзета-потенциала частиц основывалось на измерении электрофоретической подвижности частиц в жидкости под действием приложенного электрического поля и проводилось на лазерном анализаторе характеристик частиц субмикронного и нано-диапазона «Malvern Zetasizer Nano».

Результаты и их обсуждение

В сточных водах гальванических производств, помимо ионов Ni^{2+} , может содержаться значительное количество ионов CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-} и других, способных образовывать с ионами никеля в области pH 9 ÷ 11 труднорастворимые соединения. В таком случае сточные воды будут содержать не только гидроксиды и оксиды, но и менее растворимые фосфаты, карбонаты и сульфиды никеля, а также некоторые другие соединения сложного состава. В зависимости от производственного процесса, в сточных водах может преобладать тот или иной вид ионов, что может оказывать непос-

редственное влияние на эффективность и полностью извлечения частиц дисперсной фазы Ni.

В связи с этим изучено влияние природы различных ионов-осадителей (OH^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-}) на поверхностные свойства и электрофлотационную активность (α) частиц труднорастворимых соединений никеля. Полученные данные представлены в таблице 1.

Установлено, что электрокинетические потенциалы (ζ) труднорастворимых соединений никеля с ионами OH^- , CO_3^{2-} и S^{2-} практически совпадают и находятся в области $-11 \div -14$ мВ. Несмотря на существенные различия в значениях средних размеров частиц (d_{cp}), рассчитанных на основании интегральных кривых распределения (рис. 1), данные соединения характеризуются достаточно высокой степенью извлечения: через 10 мин. после начала электрофлотационного процесса α достигает 76 – 80 %. В то же время, в присутствии карбоната динамика процесса извлечения частиц дисперсной фазы значительно ухудшается – после 2 мин. электрофлотации α не превышает 25 %, что примерно в два раза меньше, чем для соединений никеля с ионами OH^- и S^{2-} . Это, вероятно, обусловлено меньшим размером частиц, а также большим содержанием частиц с размером до 10 мкм ($\% < 10$ мкм).

Наименьшая степень извлечения соединений Ni наблюдается в присутствии ионов PO_4^{3-} : $\alpha = 25\%$ через 10 мин. после начала электрофлотации. В данном случае размер частиц дисперсной фазы сопоставим с размером частиц соединений никеля с ионами CO_3^{2-} , однако система характеризуется значительным отрицательным зарядом (-33 мВ) и повышенным содержанием мелкодисперсной фазы (до 10 %).

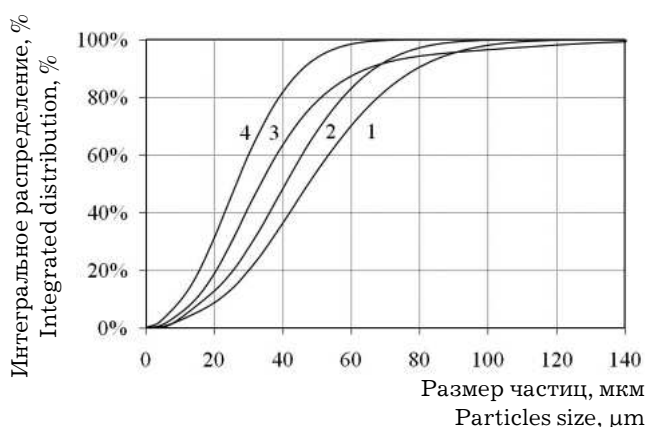


Рис. 1. Интегральные кривые распределения частиц дисперсной фазы Ni по размерам в зависимости от природы иона-осадителя: 1.- OH^- ; 2.- S^{2-} ; 3.- CO_3^{2-} ; 4.- PO_4^{3-} .

Fig. 1. Integrated sizes distribution curves of Ni disperse phase particles depending on the nature of precipitating agent: 1. - OH^- ; 2.- S^{2-} ; 3.- CO_3^{2-} ; 4.- PO_4^{3-}

Исследовано влияние природы флокулянтов на поверхностные характеристики и процесс электрофлотационного извлечения частиц дисперсной фазы Ni. В табл. 2 представлены данные, полученные для труднорастворимых соединений Ni в присутствии OH^- иона в качестве иона-осадителя.

Как видно, введение анионного флокулянта приводит к существенному изменению значения электрокинетического потенциала с -14 до -46 мВ. Введение других флокулянтов практически не влияет на заряд частиц дисперсной фазы. В растворе без флокулянтов средний размер частиц дисперсной фазы $d_{\text{ср}}$ составляет 50 мкм, в то время как в присутствии катионного флокулянта – 80

Таблица 1. Влияние размера и ζ - потенциала частиц труднорастворимых соединений Ni на их электрофлотационную активность (α) в зависимости от природы иона-осадителя.

Table 1. Influence of size and ζ - potential of hard soluble particles of Ni compounds on their electroflotation activity (α) depending on the nature of precipitating agent

Параметр Parameter	Ион-осадитель, Ion-precipitant			
	OH^-	CO_3^{2-}	PO_4^{3-}	S^{2-}
d_{cp} , мкм $d_{\text{ав}}$, μm	50	34	27	43
< 10 мкм, % < 10 μm , %	3	6	10	4
ζ , мВ, mV	-14	-13	-33	-11
α , % τ 2 мин, min	48	25	12	45
α , % τ 10 мин, min	78	80	25	76

Таблица 2. Влияние размера и ζ - потенциала частиц труднорастворимых соединений Ni на их электрофлотационную активность (α) в присутствии флокулянтов.

Table 2. Influence of size and ζ - potential of hard soluble particles of Ni compounds on their electroflotation activity (α) in the presence of flocculants

Параметр Parameter	Флокулянт, Flocculation agent			
	Без флокулянта Without flocculant	Анионный Anionic	Катионный Cationic	Неионный Nonionic
d_{cp} , мкм d_{av} , μm	50	74	80	74
< 10 мкм, % < 10 μm , %	3	1	2	1
ζ , мВ, mV	-14	-46	-15	-16
α , % τ 2 мин, min	48	45	97	15
α , % τ 10 мин, min	78	80	98	20

мкм, заряд частиц при этом в обоих случаях практически совпадает. Степень извлечения в присутствии катионного флокулянта существенно выше, чем в растворе без флокулянтов, причём уже через две минуты после начала процесса флотации α достигает 97 % и в дальнейшем практически не увеличивается. В присутствии анионного флокулянта размер частиц также достаточно высок и составляет 74 мкм. Однако α практически не отличается от значения, полученного в растворе без флокулянтов что, по всей видимости, связано со значительным отрицательным зарядом частиц дисперсной фазы. Следует отметить влияние неионного флокулянта – в его присутствии размер частиц дисперсной фазы увеличивается, а электрокинетический потенциал практически не изменяется. При этом, степень извлечения частиц не превышает 20 %. По всей видимости, в данном случае образуется неустойчивый пенный слой, легко разбивающийся под действием восходящего потока пузырьков электролитического газа.

Ранее было установлено, что повысить степень извлечения частиц дисперсной фазы Ni и увеличить скорость процесса в присутствии избытка ионов S^{2-} , CO_3^{2-} и PO_4^{3-} в качестве ионов-осадителей, удаётся путём введения в растворы различных флокулянтов. Определено, что в общем случае наименее эффективны катионные флокулянты, а наиболее эффективны неионные. Сделано предположение, что роль заряда частиц в данном случае играет второстепенное значение [1, 2].

Для подтверждения приведенных данных исследовано влияние флокулянтов катионного, анионного и неионного типов на размер (рис. 2.) и заряд труднорастворимых частиц Ni в соответствующих системах.

Установлено, что в присутствии ионов CO_3^{2-} и S^{2-} к наибольшему укрупнению частиц приводит введение в растворы флокулянтов анионного и неионного типа. Средний размер частиц увеличивается до 80÷90 и 90÷100 мкм соответственно. Введение катионного флокулянта приводит к увеличению размера частиц примерно до 75 мкм в обоих случаях. При этом в присутствии анионного флокулянта содержание мелкодисперсной фазы с размером до 10 мкм максимально по сравнению с системами, содержащими флокулянты катионного и неионного типов.

Введение флокулянтов в раствор, содержащий ионы PO_4^{3-} , также приводит к существенному увеличению размеров частиц дисперсной фазы. Однако в данном случае размер частиц не превышает 80 мкм, что может быть обусловлено значительным содержанием мелкодисперсной фазы в исходном растворе (табл. 1).

В присутствии ионов CO_3^{2-} и PO_4^{3-} существенное влияние на заряд частиц оказывает анионный флокулянт. Значение ζ - потенциала понижается до -41 и -56 мВ. В присутствии ионов S^{2-} введение катионного флокулянта приводит к перезарядке частиц дисперсной фазы Ni: ζ - потенциал повышается до +3 мВ. В остальных случаях значения ζ - потенциалов изменяются незначительно (до 3 мВ) в зависимости от типа используемого флокулянта.

Исследование влияние природы электролитов на размер и заряд частиц дисперсной фазы нерастворимых соединений Ni (II) в присутствии OH^- иона в качестве иона-осадителя показало, что, в зависимости от солевого состава среды значения ζ -потенциала и среднего размера d_{cp} частиц дисперсной фазы претерпевают изменения (табл. 3).

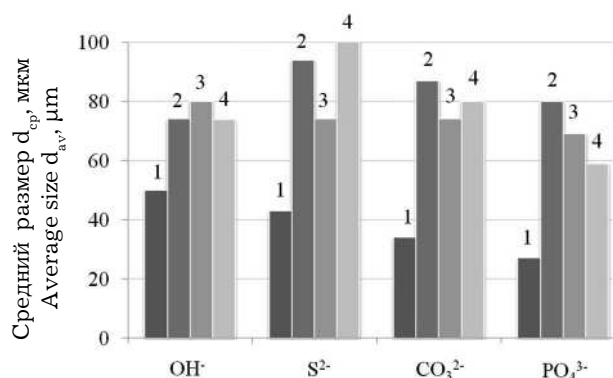


Рис. 2. Зависимость среднего размера частиц дисперсной фазы Ni от природы иона-осадителя и типа используемого флокулянта: 1. без флокулянта; 2. анионный; 3. катионный; 4. неионный.

Fig. 2. Dependence of the average size of Ni disperse phase particles on nature of precipitating agent and type of flocculant: 1. without flocculant; 2. anionic; 3. cationic; 4. nonionic

Во всех исследованных системах частицы дисперсной фазы Ni имеют отрицательный заряд.

В растворах электролитов средний размер частиц дисперсной фазы Ni несколько меньше, чем размер частиц в системе без электролитов. В то же время d_{cp} в растворе NaCl больше, чем в растворах NaNO₃ и Na₂SO₄ (рис. 3).

При этом, в растворе без электролитов, несмотря на наибольший размер частиц (d_{cp} 50 мкм), α составляет 78 %, в то время как в присутствии хлорид-ионов α повышается до 95 %. По всей ви-

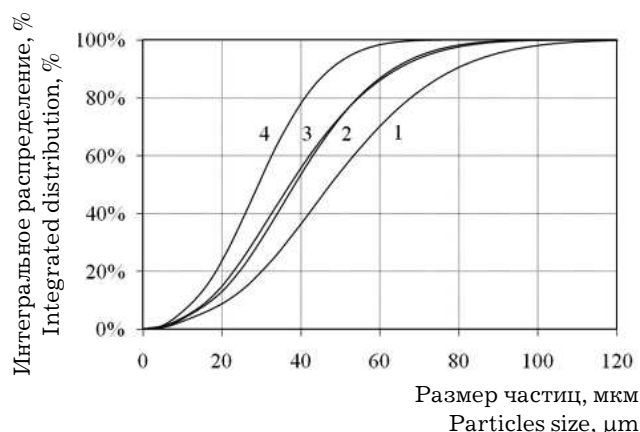


Рис. 3. Интегральные кривые распределения частиц дисперсной фазы Ni по размерам в зависимости от природы электролита: 1.- без электролита; 2.- NaCl; 3.- Na₂SO₄; 4.- NaNO₃.

Fig. 3. Integrated sizes distribution curves of Ni disperse phase particles depending on the nature of electrolyte: 1.- without electrolyte; 2.- NaCl; 3.- Na₂SO₄; 4.- NaNO₃

димости, к такому результату приводит способность ионов Ni²⁺ к окислению. В процессе электрофлотации в растворе электролита NaCl при pH > 9 на аноде выделяется газообразный хлор, который затем растворяется с образованием хлорноватистой кислоты, реагирующей с присутствующими в растворе ионами OH⁻ с образованием гипохлорит-иона ClO⁻ [3]. При взаимодействии дисперсной фазы Ni (II) с гипохлоритом, Ni²⁺ окисляется до Ni³⁺. В результате флотируемый продукт представляет собой смесь различных соединений никеля (II,

Таблица 3. Влияние размера и ζ - потенциала частиц труднорастворимых соединений Ni на их электрофлотационную активность (α) в растворах электролитов.

Table 3. Influence of size and ζ - potential of hard soluble particles of Ni compounds on their electroflotation activity (α) in the solutions of electrolytes

Параметр Parameter	Электролит, Electrolyte			
	Без электролита Without electrolyte	Na ₂ SO ₄	NaCl	NaNO ₃
d_{cp} , мкм d_{av} , μm	50	38	41	31
< 10 мкм, % < 10μm, %	3	4	4	6
ζ , мВ, mV	-14	-10	-9	-7
α , % τ 2 мин, min	78	36	95	<10
α , % τ 10 мин, min	78	80	98	20

III). Установлено, что средний размер d_{cp} частиц дисперсной фазы Ni (III) превышает размер частиц дисперсной фазы Ni (II) в растворе без фона и составляет 60 мкм.

Низкое значение степени извлечения дисперсной фазы Ni в присутствии сульфат-ионов по всей видимости связано с адсорбцией сульфата на частицах. Так, наибольшим значением сорбции обладает ион SO_4^{2-} ($\sim 7 \cdot 10^{-4}$ М/г), сорбционная способность Cl^- и NO_3^{2-} в первом приближении на два порядка ниже и практически не зависит от природы адсорбента. Как показали проведённые ранее рентгенофазовые исследования флотоконцентратов гидроксидов различных металлов, в присутствии сульфат-ионов образуются сложные соединения состава $Me(OH)_2 \cdot x(SO_4)_x$, где величина x зависит от концентрации SO_4^{2-} . Образование соединений подобного состава по-видимому препятствует укрупнению частиц [1].

В растворе нитрата эффективность электрофлотационного процесса резко снижается. Установлено, что в данном случае размер частиц дисперсной фазы Ni минимален (d_{cp} 31 мкм), а содержание мелкодисперсной фазы с размером частиц менее 10 мкм максимально (до 6 %). Кроме того, одной из причин снижения эффективности процесса может служить электрохимическая активность нитрата: при электролизе $NaNO_3$ идёт катодное восстановление нитрат-иона NO_3^- до нитрит-иона NO_2^- , что существенно снижает выход по току газообразного H_2 , который является активным флотирующим агентом.

Установлено, что введение флокулянтов позволяет интенсифицировать процесс извлечения частиц дисперсной фазы Ni из растворов электролитов в 2 – 3 раза и увеличить степень извлечения до 90 % и выше [1, 4]. Исследовано влияние флокулянтов катионного, анионного и неионогенного типов на размер (рис. 4.) и заряд труднорастворимых частиц Ni в соответствующих системах в присутствии иона OH^- в качестве иона-осадителя. В растворах, содержащих ионы Cl^- и NO_3^- в присутствии флокулянтов размер частиц возрастает до 85 – 90 мкм вне зависимости от типа флокулянта, а содержание частиц мелкодисперсной фазы с размером до 10 мкм резко сокращается – более чем в шесть раз в растворе нитрата (с 6,3 до 1 – 0,5 %) и в четыре раза в растворе хлорида (с 4 до 1 – 0,5 %).

В растворе, содержащем ионы SO_4^{2-} в присутствии анионного и катионного флокулянтов d_{cp} возрастает до 75 – 80 мкм, а содержание мелкодисперсной фазы с размером до 10 мкм сокращается в четыре раза (с 4 до 1 %). Введение неионного флокулянта приводит к образованию частиц дисперсной фазы Ni со средним размером менее

28 мкм, более чем в два раза повышается содержание мелкодисперсной фазы – до 10 %. По всей видимости, адсорбируясь на поверхности частиц, флокулянт препятствует их укрупнению.

Во всех рассмотренных случаях значения ζ -потенциалов изменялись незначительно в зависимости от типа используемого флокулянта.

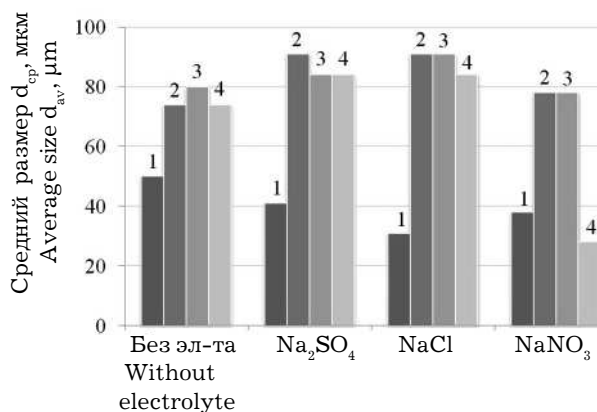


Рис. 4. Зависимость среднего размера частиц дисперсной фазы Ni от природы фонового электролита и типа используемого флокулянта: 1. без флокулянта; 2. анионный; 3. катионный; 4. неионный.

Fig. 4. Dependence of the average size of Ni disperse phase particles by nature of background electrolyte and type of flocculant: 1. without flocculant; 2. anionic; 3. cationic; 4. nonionic

Закключение

Проведённые исследования показали, что добавление органических флокулянтов в различные системы позволяет существенно повысить эффективность процесса электрофлотации вследствие образования макромолекул размером 70 – 100 мкм, а так же за счёт существенного снижения содержания частиц мелкодисперсной фазы размером до 10 мкм, эффект влияния заряда и природы частиц в большинстве случаев нивелируется.

Установлено, что электрофлотационный процесс протекает не эффективно в случае небольших по размеру частиц (менее 30 мкм), имеющих высокий отрицательный заряд поверхности ($\zeta < -30$ мВ).

Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических решений по очистке промышленных сточных вод.

Библиографические ссылки

1. Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И. и др. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий. – М.: Химия, 2007. – 304 с.

2. Кузнецова Е.А. Интенсификация и повышение эффективности электрофлотационного процесса извлечения дисперсных соединений меди и никеля из водных растворов: дис. ... канд. техн. наук - М., 2007. С. 126-137.

3. Яковлев С. В., Краснобородько И. Г., Рогов В. М. Технология электрохимической очистки воды. - Л.: Стройиздат, 1987. - 312 с.

4. Паршина Ю.И. Разработка электрофлотационного процесса извлечения дисперсной фазы гидроксидов Fe, Ni из концентрированных растворов солей натрия: дис. ... канд. техн. наук - М., 2004. С. 122-125.

Сведения об авторах

Бродский Владимир Александрович, аспирант, кафедра ТЭП, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Россия, Москва, Миусская пл. д.9., тел. 8(499)978-61-70, 8(916)207-71-99, E-mail: vladimir_brodsky@mail.ru

Brodskiy Vladimir, postgraduate student, electrochemical eng. Dept., Mendeleev University of Chemical Technology, 125047, Russia, Moscow, Miusskaya sqv. 9,

tel. 8(499)978-61-70, 8(916)207-71-99, E-mail: vladimir_brodsky@mail.ru

Колесников Владимир Александрович, д.т.н., профессор, ректор РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Россия, Москва, Миусская пл. д.9., тел. 8(499)978-61-70; E-mail: rector@muctr.ru

Kolesnikov Vladimir, Doctor of Technical Science, Professor, Rector, Mendeleev University of Chemical Technology, 125047, Russia, Moscow, Miusskaya sqv. 9, tel. 8(499)978-61-70; E-mail: rector@muctr.ru

Ильин Валерий Иванович, к.т.н, ведущий научный сотрудник, кафедра ТЭП, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Россия, Москва, Миусская пл. д.9., тел. 8(499)978-61-70

Il'in Valeriy, PhD, senior scientist, Electrochemical eng. Dept., Mendeleev University of Chemical Technology, 125047, Russia, Moscow, Miusskaya sqv. 9, tel. 8(499)978-61-70

Новые решения для Вашего производства

- ТВЕРДОЕ ИЗНОСОСТОЙКОЕ ХРОМИРОВАНИЕ
- БЕСПОРИСТОЕ ХРОМИРОВАНИЕ
- МНОГОСЛОЙНОЕ ХРОМИРОВАНИЕ

Технологии и оборудование «под ключ»

а также любой этап цикла:
проектирование, изготовление,
авторский надзор, поставка,
шефмонтаж, запуск в эксплуатацию,
обучение персонала

Более подробную информацию Вы можете получить на нашем сайте: www.galvanochrom.ru
по электронной почте: manager@galvanochrom.ru
по телефону: +7 (812) 336-93-82

Нестандартные задачи и их решение - это наш профиль!

ГАЛЬВАНОХРОМ 
GALVANOCHROME
Санкт-Петербург



УДК 621.7.029: 621.794.62

Совершенствование растворов кристаллического фосфатирования

Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Акимова Е.Ф.

Ключевые слова: кристаллическое фосфатирование; защитная способность; ускорители процесса фосфатирования; конверсионные покрытия

С целью снижения экологической опасности, стоимости и упрощения технологии нанесения покрытий в растворах кристаллического фосфатирования нитрат-нитритный ускоритель заменен на гидроксилламин, а ионы никеля на ионы меди или магния.

Improvement of Solutions for Crystalline Phosphating

Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Akimova E.F.

Key words: crystalline phosphating; protecting ability; accelerators of the phosphating process; conversion coatings

An attempt was made to replace the nitrite-nitrate accelerator and nickel ions in the phosphating bath by less toxic, more stable and cheaper hydroxylamine sulfate and sodium metanitrobenzenesulfonate (m-NBS). Both accelerators were shown to give coatings with mass required for adhesion phosphate coatings – 2.0–3.5 g/sq m. With hydroxylamine (0.8–1.3 g/l) the protective ability of coatings is doubled (Fig.1). If copper is used instead of nickel, the characteristics of coatings are changed (Figs. 2a and 2b). Increasing m-NBS is probably explained by the formation of finer crystalline structure of the coatings (microphotos in Figs 3a & 3b, 4). In the solutions with hydroxylamine the formation of the coating takes time two times shorter than in the case of nitrite-nitrate accelerator (Fig.4) since the nature of the accelerator is influencing the dynamics of the forma-

tion of the phosphate layer and the etching of steel. In the absence of accelerators formation of the coatings was not finished at all within the time intervals used in the experiments. Maximum shift in the electrode potentials in the positive direction is observed in the solutions containing both copper and hydroxylamine (Fig.5) indicating to the formation of more dense layers. Protective ability of phosphate coatings is decreasing along with the ageing of solutions due to the decomposition of hydroxylamine catalyzed by copper and nickel ions contained in the solutions. In order to prevent this decomposition magnesium ions were added instead of nickel and copper and it was found that with 40–80 mg/l of Mg^{2+} coatings with acceptable for adhesive ones with mass 3.5 g/l are formed which have protective power same as for KF-14 solution and is not lowered with time.

Введение

Кристаллические фосфатные покрытия широко используются для защиты металлов от коррозии в качестве адгезионного подслоя под лакокрасочные покрытия, а также как самостоятельные антикоррозионные покрытия в сочетании с маслами или др. ингибирующими пропитками.

Современные растворы кристаллического фосфатирования содержат в своем составе такие токсичные компоненты, как нитрит-ионы, входящие в состав нитрат-нитритного ускорителя, и ионы никеля, которые вводят в раствор для увеличения защитной способности фосфатных покрытий. Нитрит-ион высоко токсичен и весьма

неустойчив. Поэтому его применение не только повышает экологическую опасность растворов, но и усложняет технологию из-за необходимости постоянного его дозированного добавления в раствор в процессе фосфатирования. Использование соединений никеля в составе растворов фосфатирования приводит к удорожанию последних.

С учетом изложенного целью настоящей работы являлось усовершенствование растворов кристаллического фосфатирования в направлении снижения их экологической опасности и стоимости и упрощение технологии за счет замены нитрат-нитритного ускорителя и ионов никеля на менее токсичные, более устойчивые и дешевые соединения.

Методика эксперимента

Для приготовления фосфатирующих растворов применяли реактивы квалификации "ч" и дистиллированную воду. В качестве образцов использовали пластины из холоднокатаной стали марки 08пс. Массу фосфатного слоя ($m_{\text{сл}}$) и массу стравившегося металла ($m_{\text{стр}}$) определяли гравиметрическим методом согласно ГОСТ 9.402-80 (п. 5) [1]. Предварительная подготовка стальных образцов перед нанесением фосфатных покрытий включала обезжиривание уайт-спиритом с последующей сушкой на воздухе и активацию в растворе активатора АФ-4. Свободную и общую кислотность определяли кислотно-основным титрованием по ГОСТ 9.402-80 (приложение 8) [1].

Защитную способность (ЗСА) фосфатных покрытий на стали определяли капельным методом с применением реактива Акимова (раствор на основе сульфата меди) в соответствии с ГОСТ 9.302-88 (п. 6) [2]. Исследование морфологии поверхности получаемых осадков, а также определение размеров кристалла фосфатного покрытия проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-5300LV фирмы JEOL с приставкой для рентгеновского микроанализа Link (Oxford).

Результаты эксперимента и их обсуждение

Для усовершенствования был выбран фосфатирующий раствор на основе отечественного концентрата КФ-14, широко применяющийся в практике фосфатирования для формирования адгезионного фосфатного подслоя под ЛКП, содержащий (г/л): Zn^{2+} (в виде ZnO) 1,29; PO_4^{3-} (в виде H_3PO_4) 18,13; NO_3^- (в виде HNO_3) 2,41; NO_2^- (в виде $NaNO_2$) 0,15; Na_2CO_3 5,92; Ксв 0,9÷1,1; Кобщ 22÷30; pH 3,2; t 55°C.

В качестве альтернативы нитрат-нитритному ускорителю были исследованы такие соединения, как гидроксилламин сернокислый (ГА) и ме-

танитробензосульфонат натрия (м-НБС), хорошо зарекомендовавшие себя в растворах аморфного фосфатирования, но не опробованные и не исследованные в процессах кристаллического фосфатирования.

Было установлено, что оба эти ускорителя позволяют формировать фосфатные покрытия с требуемой для адгезионных слоев массой – 2,0–3,5 г/м². Однако при использовании гидроксилламина защитная способность получаемых покрытий вдвое выше защитной способности м-НБС. С учетом полученных результатов именно ГА был выбран для замены нитрат-нитритного ускорителя и более подробно изучен в ходе последующих экспериментов. На основании исследования зависимости основных характеристик процесса от концентрации ГА в растворе выбран оптимальный интервал концентраций 0,8–1,3 г/л, в котором формируются слои с требуемой массой и наибольшей защитной способностью (рис.1).

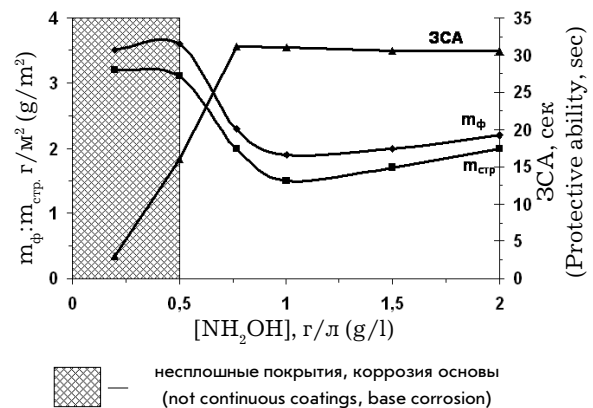


Рис.1. Зависимость $m_{\text{ф}}$, $m_{\text{стр}}$ и ЗСА от концентрации $[NH_2OH]$;

Раствор (г/л): Zn^{2+} 1,29; PO_4^{3-} 18,13; NO_3^- 2,41; Ni^{2+} 0,71;
Fig.1. Effect of hydroxylamine ions concentration on the mass of phosphate layer ($m_{\text{ф}}$), amount of stripped metal ($m_{\text{стр}}$) and Akimov's protective ability (ЗСА).

Solution (g/l): Zn^{2+} 1,29; PO_4^{3-} 18,13; NO_3^- 2,41; Ni^{2+} 0,71

Была предпринята попытка заменить ионы никеля на ионы меди. Основные характеристики покрытий в зависимости от концентрации ионов меди в растворе с нитрат-нитритным и с гидроксилламинами ускорителями приведены, соответственно, на рис. 2а и 2б. Установлено, что в обоих случаях до концентраций 25 мг/л ионов меди в растворе формируются не сплошные, неравномерные покрытия с невысокими значениями ЗСА. На фосфатированных в этих условиях образцах наблюдаются продукты коррозии основы. Слои хорошего качества с более высокой защитной способностью осаждаются в интервале концентраций

30–50 мг/л, который и был выбран за рабочий. При достижении концентрации ионов меди в растворе 50 мг/л и более происходит ухудшение качества и внешнего вида покрытий – они становятся рыхлыми с очевидным медным оттенком. Это сопровождается снижением защитной способности покрытий. Замена ионов никеля на ионы меди в растворах с нитрат-нитритным ускорителем, практически не сказывается на защитной способности фосфатных слоёв (рис.2 а), в то время как в растворах с гидроксиламиновым ускорителем приводит к почти четырехкратному увеличению ЗСА (рис.2 б). В обоих случаях в диапазоне концентраций ионов меди 30–50 мг/л массы покрытий находятся в допустимом для адгезионных фосфатных слоёв интервале 2,5–3,5 г/м², а отношение $m_{\text{стр.}}/m_{\text{ф}}$ в допустимом для растворов кристаллического фосфатирования диапазоне 0,4–0,6 [3,4]. Наблюдаемое при замене нитрат-нитритного ускорителя на гидроксилами-

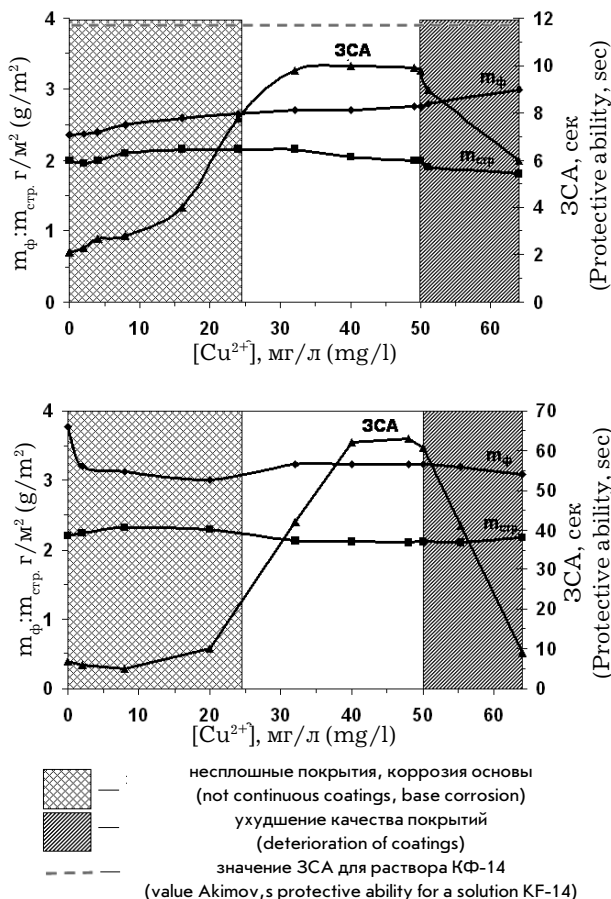


Рис.2. Зависимость $m_{\text{ф}}$, $m_{\text{стр.}}$ и ЗСА от концентрации ионов меди в растворе;
 Раствор (г/л): Zn^{2+} 1,29; PO_4^{3-} 18,13; NO_3^- 2,41; а. NO_2^- 0,15; б. NH_2OH 0,8
Fig.2. Effect of copper ions concentration on the mass of phosphate layer ($m_{\text{ф}}$), amount of stripped metal ($m_{\text{стр.}}$) and Akimov's protective ability (ЗСА).
 Solution (g/l): Zn^{2+} 1,29; PO_4^{3-} 18,13; NO_3^- 2,41; а. NO_2^- 0,15; б. NH_2OH 0,8

новый увеличение ЗСА покрытий объясняется, по-видимому, формированием во втором случае более мелкокристаллических покрытий, что подтверждается сравнением электронных фотографий (рис.3 а и рис.3 б). Этим же объясняется и возрастание ЗСА с ростом содержания ионов меди в растворе (рис. 3 в и рис.3 г).

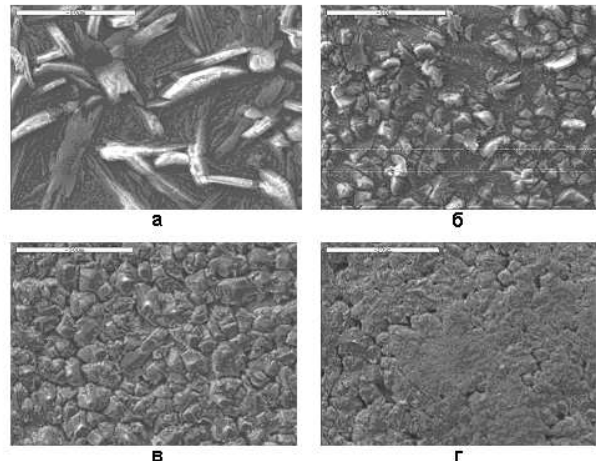


Рис.3. Электронные фотографии поверхности фосфатного покрытия;

Раствор (г/л): Zn^{2+} 1,29; PO_4^{3-} 18,13; NO_3^- 2,41; а. Ni^{2+} 0,71; NO_2^- 0,15; б. NH_2OH 0,8; Ni^{2+} 0,71; в. Cu^{2+} 0,03; NH_2OH 0,8; г. Cu^{2+} 0,05; NH_2OH 0,8

Fig.3. SEM photos of steel surface of a phosphating;
 Solution (g/l): Zn^{2+} 1,29; PO_4^{3-} 18,13; NO_3^- 2,41; а. Ni^{2+} 0,71; NO_2^- 0,15; б. NH_2OH 0,8; Ni^{2+} 0,71; в. Cu^{2+} 0,03; NH_2OH 0,8; г. Cu^{2+} 0,05; NH_2OH 0,8

Природа ускорителя заметно влияет на динамику формирования фосфатного слоя и травления стали (рис. 4). Кинетические кривые свидетельствуют, что в растворах с гидроксиламиновым ускорителем формирование фосфатного покрытия завершается вдвое быстрее, чем с нитрат-нитритным – 2 мин против 5 мин (рис. 4 кр. 2 и 3). В отсутствие в растворе ускорителей (кр. 1) масса слоя в процессе фосфатирования так и не стабилизируется, то есть завершение формирования слоя за исследованное время не происходит. Природа катиона металла практически не влияет на скорость формирования покрытия в растворах с нитрат-нитритным ускорителем. В растворах с гидроксиламином слои формируются чуть быстрее в присутствии ионов меди (1 мин), чем никеля (2 мин) (кр. 5 и 3). По значениям массы стравившегося металла были рассчитаны токи растворения железа [5]. В начальный момент фосфатирования, как и следовало ожидать, токи растворения подложки максимальны, а затем по мере завершения

формирования слоя снижаются практически до нуля. Последнее связано с сокращением свободной от фосфатного слоя поверхности металла. Токи растворения в растворах с ГА (15,1 мА) выше, чем в растворах с нитрит-нитратным ускорителем (6,5 мА). Присутствие в растворе катионов более положительного металла (Cu^{2+} , Ni^{2+}), чем обрабатываемый, приводит к возрастанию токов коррозии примерно в 2 раза.

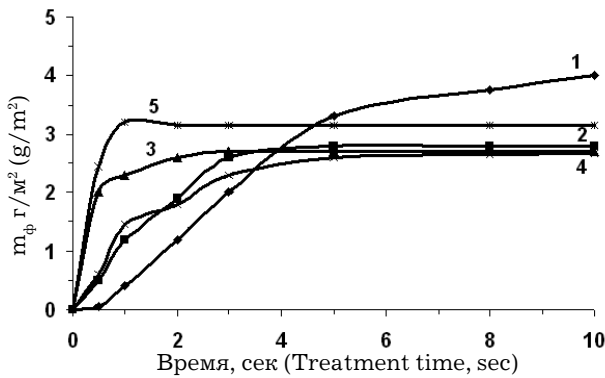


Рис.4. Изменение $m_{\text{ф}}$, $m_{\text{стр}}$ в процессе фосфатирования;
Раствор (г/л): Zn^{2+} 1,29; PO_4^{3-} 18,13; NO_3^- 2,41;
1. - Ni^{2+} 0; NO_2^- 0; 2. - Ni^{2+} 0,71; NO_2^- 0,15; 3. - NH_2OH 0,8;
 Ni^{2+} 0,71;
4. - Cu^{2+} 0,03; NO_2^- 0,15; 5.- Cu^{2+} 0,03; NH_2OH 0,8

Fig.4. Variation of phosphate layer ($m_{\text{ф}}$), amount of stripped metal ($m_{\text{стр}}$) during the phosphating process
Solution (g/l): Zn^{2+} 1,29; PO_4^{3-} 18,13; NO_3^- 2,41;
1. - Ni^{2+} 0; NO_2^- 0; 2. - Ni^{2+} 0,71; NO_2^- 0,15; 3. - NH_2OH 0,8;
 Ni^{2+} 0,71; 4. - Cu^{2+} 0,03; NO_2^- 0,15; 5.- Cu^{2+} 0,03; NH_2OH 0,8

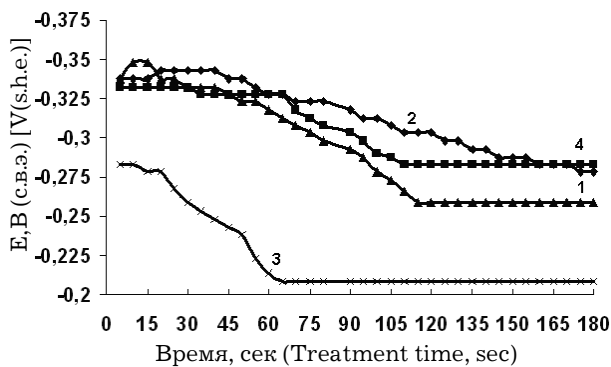


Рис.5. Изменение бестокового потенциала стальных образцов в процессе фосфатирования;
Раствор (г/л): Zn^{2+} 1,29; PO_4^{3-} 18,13; NO_3^- 2,41;
1. - NH_2OH 0,8; Ni^{2+} 0,71; 2. - Cu^{2+} 0,03; NO_2^- 0,15;
3. - Cu^{2+} 0,03; NH_2OH 0,8; 4. - Ni^{2+} 0,71; NO_2^- 0,15

Fig.5. Variation of steel specimens' stationary potential during the phosphating process
Solution (g/l): Zn^{2+} 1,29; PO_4^{3-} 18,13; NO_3^- 2,41;
1. - NH_2OH 0,8; Ni^{2+} 0,71; 2. - Cu^{2+} 0,03; NO_2^- 0,15;
3. - Cu^{2+} 0,03; NH_2OH 0,8; 4. - Ni^{2+} 0,71; NO_2^- 0,15

С кинетическими кривыми коррелируют данные об изменении бестокового потенциала образцов в процессе фосфатирования (рис. 5). Наибольшее смещение его в положительную область наблюдается в растворах, содержащих гидроксилламин и ионы меди (рис. 5 кр. 3), что может свидетельствовать о формировании более плотных фосфатных слоёв. Это косвенно подтверждается более высокими значениями ЗСА покрытий из этих растворов.

Полученные результаты свидетельствовали о возможности замены нитрат-нитритного ускорителя и ионов никеля в растворе на гидроксилламин и ионы меди, соответственно. Однако, в ходе экспериментов обнаружилось, что защитная способность фосфатных покрытий снижается по мере старения раствора: ЗСА покрытий из свежеприготовленного раствора равнялась 60 сек, после недельного хранения снижалась до 30 сек, а после 14 дней – до 4 сек. Было сделано предположение, что снижение ЗСА связано с разложением гидроксилламина (реакция диспропорционирования), катализируемым присутствующими в растворе ионами d-металла, т.е. ионами никеля и меди, о чём было найдено подтверждение в литературе [6].

С целью подавления каталитической активности ионов меди и никеля по отношению к реакции диспропорционирования гидроксилламина было решено ввести в раствор вещество, образующее с этими металлами комплексные соединения. Это должно было предотвратить разложение ГА. Согласно литературной рекомендации был опробован ЭДТА. Однако и в присутствии ЭДТА ЗСА покрытий снижалась после 14 дневного хранения раствора с 60 до 4 сек. Неэффективность ЭДТА объясняется, по-видимому, образованием более прочных комплексов ЭДТА с присутствующими в растворе ионами цинка и железа, чем меди и никеля, что подтверждается константами устойчивости соответствующих комплексов [7]. Была исследована возможность снижения каталитической активности ионов никеля и меди за счёт введения в раствор другого органического соединения, которое образует более прочный комплекс с медью и никелем, чем с цинком и железом. В качестве такого соединения была выбрана щавелевая кислота. Было установлено, что при мольном отношении ионов меди или никеля и щавелевой кислоты в растворе 1:1, снижения ЗСА покрытий по мере старения растворов не происходит.

Таким образом, замена нитрат – нитритного ускорителя на гидроксилламин возможна при условии введения в раствор щавелевой кислоты.

Имея в виду задачу упрощения технологии, исследовали возможность замены ионов никеля на другие, более положительные, чем обрабатываемый металл ионы, не катализирующие реакцию

разложения гидроксилamina, например, ионы магния. Было установлено, что в интервале концентраций Mg^{2+} 40-80 мг/л формируются фосфатные покрытия с приемлемой для адгезионных фосфатных слоев массой 3,5 г/м² и защитной способностью (30 сек), сопоставимой с ЗС покрытий из раствора КФ-14. При этом по мере его старения ЗС покрытий не снижается (рис. 6). Несомненным преимуществом этого раствора является то, что в него не нужно добавлять комплексообразующее вещество.

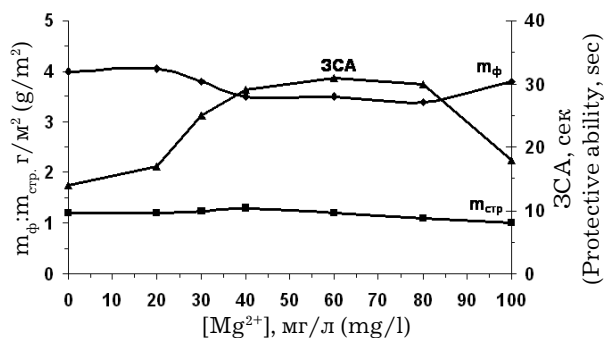


Рис. 6. Зависимость m_{ϕ} , $m_{стр}$ и ЗСА от концентрации $[Mg^{2+}]$;

Раствор (г/л): Zn^{2+} 1,29; PO_4^{3-} 18,13; NO_3^- 2,41; NH_2OH 0,8

Fig. 6. Effect of magnesium ions concentration on the mass of phosphate layer (m_{ϕ}), amount of stripped metal ($m_{стр}$) and Akimov's protective ability (ЗСА).

Solution (g/l): Zn^{2+} 1,29; PO_4^{3-} 18,13; NO_3^- 2,41; NH_2OH 0,8

Таким образом, в результате проделанной работы была показана возможность замены нитрат-нитритного ускорителя в растворах кристаллического фосфатирования КФ-14 на гидроксилamin, а ионов никеля на ионы меди или магния.

Литература

- ГОСТ 9.402-80. Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей перед окрашиванием.
- ГОСТ 9.302-88. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля.
- Freeman D. B. Phosphating and metal pretreatment. Woodhead-Faulkner, Cambridge, 1986. -130 p.
- Rausch W. Die Phosphatierung von Metallen. Eugen G. Leuze Verlag. 1974.
- Zimmermann D., Munoz A.G., Schultze J.W. Microscopic local elements in the phosphating process // *Electrochimica Acta* 48 - (2003). - P. 3267-3277.
- Hydroxylamine stabilizers in copper-containing phosphating solutions: пат. WO

98/30732 США; заявл. 19.12.97; опубл. 16.07.98.

7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия, 1979.-479 с.

Сведения об авторах

Абрашов Алексей Александрович, аспирант, кафедра ТЭП, РХТУ им. Д.И.Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл., д.9., тел. 8(499)978-94-51, E-mail: abr-aleksey@yandex.ru

Abrashov Aleksey, post graduate student, Electrochemical eng. Dept., Mendeleev University of Chemical Technology, 125047 Moscow, Miusskaya sqv. 9, tel. 8(499)978-94-51, E-mail: abr-aleksey@yandex.ru

Григорян Неля Сетраковна, доцент, к.х.н., РХТУ им. Д.И.Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл., д.9., тел. 8(499)978-94-51, E-mail: ngrig108@mail.ru

Grigoryan Nelya, Associate Professor, PhD, Mendeleev University of Chemical Technology, 125047 Moscow, Miusskaya sqv. 9, E-mail: ngrig108@mail.ru

Ваграмян Тигран Ашотович, профессор, д.т.н., заведующий кафедрой, кафедра Материаловедения и защита от коррозии, РХТУ им. Д.И.Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл., д.9., тел. 8(499)978-95-42, E-mail: vagramyan@muctr.ru

Vagramyan Tigran, professor, Doctor of technical science, Head of Dept. "Materials technology and protection against corrosion", Mendeleev University of Chemical Technology, 125047 Moscow, Miusskaya sqv. 9, tel. 8(499)978-95-42, E-mail: vagramyan@muctr.ru

Акимова Евгения Федоровна, заведующая лабораторией фосфатирования, ОАО НИИ ЛКП с ОМЗ "Виктория", Хотьково, Московская обл., тел. 8(495)993-00-00, E-mail: akimova@niilkp.ru

Akimova Evgeniya, Head of the phosphating laboratory, Institute of LKP and «Victoria» Co, Khotkovo, Moscow region, tel. 8(495)993-00-00, E-mail: akimova@niilkp.ru

К семидесятилетию со дня рождения Ф.И. Данилова



4 июля 2010 года исполнилось 70 лет известному украинскому электрохимику, заслуженному деятелю науки и техники Украины, доктору химических наук, профессору, заведующему кафедрой физической химии Украинского государственного химико-технологического университета (УГХТУ), директору Научно-исследовательского института гальванохимии Феликсу Иосифовичу Данилову. После окончания кафедры технологии электрохимических производств (1962 г.), где под руководством профессора В.В.Стендера им была выполнена первая научная работа в области электроосаждения марганца, Ф.И.Данилов несколько лет работает в гальваническом цехе знаменитого «Южмаша», а затем поступает в аспирантуру кафедры физической химии ДХТИ (1964 г.). Здесь начинается его долголетнее творческое сотрудничество с профессором М.А.Лошкаревым, под руководством которого в 1967 г. была защищена кандидатская, в 1985 г. – докторская диссертация. На кафедре физической химии ДХТИ, славные традиции которой были заложены такими выдающимися учеными как Л. Писаржевский, А. Бродский и М. Лошкарев, и произошло становление Ф.И.Данилова как талантливого ученого, педагога и организатора. С 1986 года и по настоящее время

профессор Данилов Ф.И. возглавляет кафедру физической химии УГХТУ.

В Украине и за рубежом Ф.И. Данилов известен как ведущий специалист области электроосаждения металлов, пользующийся заслуженным авторитетом и уважением. Его работы внесли существенный вклад в теорию и практику электродных процессов, протекающих в условиях адсорбции ПАВ. В последние годы значительное место в работах Ф.И.Данилова занимает изучение механизма многоэлектродных каталитических реакций; электрохимических процессов, протекающих в метансульфонатных электролитах; влияния адсорбции синтетических водорастворимых полимеров на межфазные процессы в электрохимических системах, а также разработка новых методов электрохимических и коррозионных исследований.

Профессор Данилов – руководитель известной научной школы – среди его учеников 30 кандидатов и 4 доктора наук, он автор 2 монографий, 450 научных публикаций, включая около 50 авторских свидетельств и патентов на изобретения. Много внимания юбиляр уделяет научно-общественной деятельности, являясь председателем специализированного совета, членом Международного электрохимического общества, вице-президентом Украинского электрохимического общества и Ассоциации коррозионистов Украины, заместителем председателя научного совета НАН Украины по проблеме «Электрохимия», академиком Академии инженерных наук Украины, членом консультационного совета журнала «Электрохимия» и редколлегий «Украинского химического журнала», журналов «Гальванотехника и обработка поверхности», «Вопросы химии и химической технологии».

В 1975 году Ф.И.Данилов организовал и возглавил Проблемную лабораторию электроосаждения металлов, которая выполняла исследования по заданиям комплексных научных программ ГКНТ СССР, АН СССР, АН УССР, Минхимпрома, Минвуза и т.д. За первые 10 лет существования лаборатории было разработано 15 новых технологических процессов, рекомендованных к широкому применению в промышленности и включенных в ГОСТы и ОСТы. Были проданы лицензии в Германию, Италию, Японию, процесс хромирования был внедрен в Болгарии, совместно с зарубежными партнерами была внедрена технология

цинкования муфт нефтяного сортамента на новых предприятиях. Высокий уровень разработок неоднократно отмечался постановлениями ГКНТ СССР и 14 медалями ВДНХ СССР и УССР. Объем работ лаборатории к 1991 г. достиг 1,5 млн. руб., а количество научных сотрудников составляло 90 человек. В 1994 г. Проблемная лаборатория была реорганизована в НИИ Гальванохимии, головную организацию в Украине по проблеме «Новые технологии нанесения гальванических покрытий». С целью контроля качества электролитов, гальванических покрытий и пассивирующих растворов в структуре НИИ Гальванохимии создана сертифицированная лаборатория по контролю качества технологических сред и состава сточных вод гальванических и металлообрабатывающих производств.

Используя идею о многофакторности воздействия адсорбции ПАВ на конечный результат всех операций гальванического цикла, Ф.И.Данилов с сотрудниками разработали и реализовали в промышленности десятки новых конкурентноспособных на мировом рынке технологических процессов нанесения гальванических покрытий и подготовки поверхности, широко известных под маркой ДХТИ. К наиболее известным в бывшем СССР, Украине и за рубежом следует отнести добавки для электролитов цинкования - ДХТИ-102А, ДХТИ-102Б, ДХТИ-цинк-104, ДХТИ-104Б, ДХТИ-160, ГАЛТЭКС-БАРЦ; кадмирования - ДХТИ-203А, ДХТИ-203Б; хромирования из электролитов на основе шестивалентного хрома - ДХТИ-хром-10, ДХТИ-хром-11, ДХТИ-хром-12, ДХТИ-хром-14; хромирования из электролитов на основе трехвалентного хрома - ДХТИ-трихром-01; лужения - ДХТИ-701; никелирования - ДХТИ-401, НИГАЛ; меднения - ДХТИ-801; свинцевания - МСА; обезжиривания - ДХТИ-НТ, ГАЛТЭКС-301, ГАЛТЭКС-301Э, пассивации - ДХТИ-ГАЛТЭКС-601/602.

Отдавая должное научным достижениям, высокому профессионализму, эрудиции, порядочности и доброжелательности Ф.И.Данилова сердечно поздравляем юбиляра, желаем крепкого здоровья, долгих лет творческой активности и успехов.

*Проф. А.Б. Величенко
Кафедра физической химии
Днепропетровский химико-технологический университет, Украина, 49005,
Днепропетровск, ул. Гагарина 8,
Тел.: + 38 056 3772974;
e-mail: velichenko@ukr.net*

Felix I. Danilov is 70

Prof. Felix I. Danilov in 1962 graduated from the Department of Electrochemical Engineering of the Dnepropetrovsk Institute of Chemical Technology and after several years of work at the plating shop "Yuzhmash" Co he returned back to the Institute for post-graduate study. In 1967 he presented his thesis for a PhD degree and 1985 - for a doctor of science degree. Since 1986 and up to now he has been a head of the Department of Physical Chemistry of the same institute which now bears the name of Ukrainian University of Chemical Technology.

Prof. Danilov has published 2 books, 450 papers on his research and is an author of 50 patents. He is a member of the Electrochemical Society and a Director of the Research Institute of Galvanochemistry. A number of new plating processes which he has developed are used in industry in Ukraine and other countries. Colleagues at the University and other institutions wish Prof. Danilov good health and further success in his creative work.

Prof. A.B. Velichenko

Памяти профессора Юрия Михайловича Полукарова



To the memory of professor Yu. M. Polukarov

Doctor of Science, corresponding member of the Russian Academy of Science Prof. Yu.M. Polukarov passed away on August 23, 2010.

For almost thirty years he has been a head of the Lab of Structure of Surface Layers in the Institute of Physical Chemistry (Russ. Acad. Sci.), for a number of years has been an Editor-in-Chief of "Protection of Metals" Journal, more than for 10 years he headed the edition of the "«Electrochemistry" Journal, he is member of editorial board of "Electroplating and Surface Treatment" Journal, from 1988 to 2002 was the director of the Institute of Physical Chemistry. He was also a part-time professor at the Mendeleev University, an author of hundreds of publications in the leading scientific journals.

Prof. Polukarov integrates in himself the knowledge of the theory with a talent of an experimenter.

A number of unique results were obtained for the magnetic properties of the deposited alloys.

Under his management the research of crystal lattice defects in electrochemically deposited metals (copper, nickel and silver) were made for the first time. This series of work has resulted in the creation of general conception of formation of metastable and defect structures in the course of the electrocrystallization. The amorphous deposits with miscellaneous nonmetallic impurities, deposition of metals under non-steady and pulse conditions, the role of ions of an intermediate valency, relaxation processes in deposits and much other objects and problems were also studied.

Among more recent work the electrodeposition of chromium from solutions of its trivalent compounds should be mentioned. The use of a new ligand – of oxalate ion has allowed to deposit - corrosion-resistant, decorative and thick deposits of chromium and its alloys with high current efficiency and high stability of solutions.

Already being the Director of Institute, he always found time for education and training of youth and even instructed them, how to prepare the replicas for the electron microscopy, how to clean and adjust a microscope, to put in order the vacuum installation, to calculate an X-ray diffractogram, to write the review or a paper for a conference. He also has an ability to create in a person motivation for research work and for the achievement of success.

His colleagues will remember him as a charming personality and outstanding scientist.

23 августа скончался выдающийся специалист в области электрохимии и электроосаждения металлов, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН Юрий Михайлович Полукаров.

Более тридцати лет Ю.М.Полукаров руководил лабораторией строения поверхностных слоев ИФХ РАН, в течение ряда лет был главным редактором журналов «Защита металлов» и «Электрохимия»; членом редколлегии этих журналов, а также (со дня основания) журнала «Гальванотехника и обработка поверхности». Ю.М.Полукаров председатель Московского отделения Российского Химического общества им.Д.И. Менделеева, член Международного электрохимического общества, руководитель межинститутского семинара «Наночастицы и процессы самоорганизации».

Ю.М. Полукаров автор сотен оригинальных публикаций в ведущих научных журналах. Под руководством Юрия Михайловича и им лично был получен ряд уникальных результатов, касающихся магнитных свойств электрохимически полученных сплавов и поставлен ряд вопросов, определивших на многие годы развитие этой области науки и техники. Юрий Михайлович много внимания уделял работам прикладного характера, которые всегда были связаны с результатами его фундаментальных исследований. Здесь и автокаталитические покрытия металлами и сплавами, полислоистые осадки, магнитные сплавы и выполненные в последние годы оригинальные и чрезвычайно актуальные работы по исследованию электроосаждения хрома из электролитов на основе его трехвалентных соединений.

Ученики, коллеги и друзья глубоко скорбят о кончине Ю.М.Полукарова - замечательного человека и блистательного ученого.

«Предприятие «РАДАН» (ООО)
190103, г. Санкт-Петербург, ул. 8-я Красноармейская,
20 (а/я 179)
т. +7 (812) 251-4917. т/ф +7 (812) 251-1348
E-mail: radan2000@mail.ru & radan@fromru.com

Предприятие «РАДАН» является инжиниринговой компанией и 17 лет специализируется на проектировании и монтаже с поставкой оборудования, проведению пусконаладочных работ и запуском в эксплуатацию:

- гальвано-химических производств и производств печатных плат на отечественном или импортном оборудовании
- очистных сооружений промышленных сточных вод от гальвано-химических производств, печатных плат, в том числе с полным или частичным возвратом воды в производство на повторное использование
- линий подготовки изделий под порошковые покрытия
- систем получения деминерализованной воды для любых производств

Работы выполняются при капитальном ремонте, реконструкции, техническом перевооружении, новом строительстве объектов промышленности.

Возможны взаимодействия с отраслевыми (головными) проектными институтами и различными структурами по данной специализации.

Также выполняется экспертиза действующих технологических решений (существующих проектов, технических предложений и др.) по гальвано-химическим производствам и очистным сооружениям. Разрабатываются Технологические регламенты (эксплуатационная документация) по гальвано-химическим линиям и очистным сооружениям.

При выборе технологических решений, учитываются экологические и экономические аспекты реконструируемого предприятия, и все проблемы решаются на условиях организации **гальвано - химического производства и очистных сооружений, как единого комплекса**. При реализации проектов используется как отечественное, так и зарубежное оборудование (Швеция, Италия, Польша, Чехия, Германия, Финляндия и т.д.), которое отвечает требованиям экологической безопасности на территории России.

Практика работы показывает, что значительное улучшение качества очистки стоков можно добиться за счет оптимизации работы существующих очистных сооружений и организации, отдельных дополнительных узлов доочистки стоков.

Выбор технологической схемы очистных сооружений определяется жесткими нормативными требованиями региона к качеству сбрасываемой воды. В этих случаях необходимо предусматривать схемы с частичным возвратом воды в производство. Применение бессточных схем, требующих значительных капитальных затрат, целесообразно только после предварительного сокращения расхода воды, что в свою очередь определяется использованием гальванических линий, отвечающим требованиям экологической безопасности.

Комплексный подход по организации (реконструкции) гальвано - химического производства и очистных сооружений позволяет максимально снизить капитальные и эксплуатационные затраты и решить экологические проблемы для предприятий различных отраслей в любом регионе.

Руководитель предприятия
Главный технолог

Пальцев Владимир Алексеевич
Мазур Валентина Алексеевна

Проблемы с качеством покрытий?

Проблемы с обработкой стоков?

Проблемы с очисткой?

Покупайте
оборудование

SERFILCO!

Вертикальные насосы

Погружные системы фильтрации

Компактные системы фильтрации

Угльные и ионообменные системы очистки

Насосы с магнитной муфтой

Насосы с прямым приводом

Многокартриджные системы фильтрации

Системы фильтрации

Самовсасывающие насосы

Портативные системы фильтрации

Дозирующие насосы

Гравитационные системы фильтрации

Насосы для бочек

Закажите полный каталог оборудования SERFILCO



POPOV Consulting

Официальный дилер компании SERFILCO International Ltd., Англия

Тел./факс: (495)968-10-49, (499)259-24-55,

E-Mail: popov@popovconsulting.com

www.serfilcoequipment.popovconsulting.com

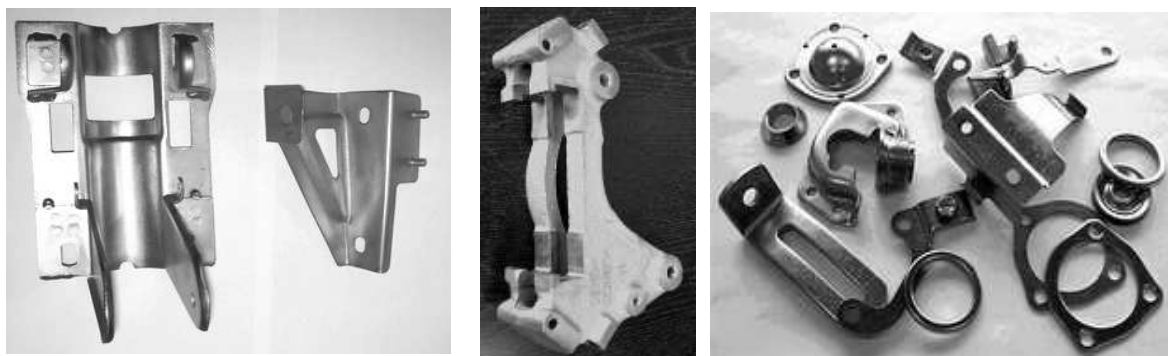


ООО «АРБАТ»

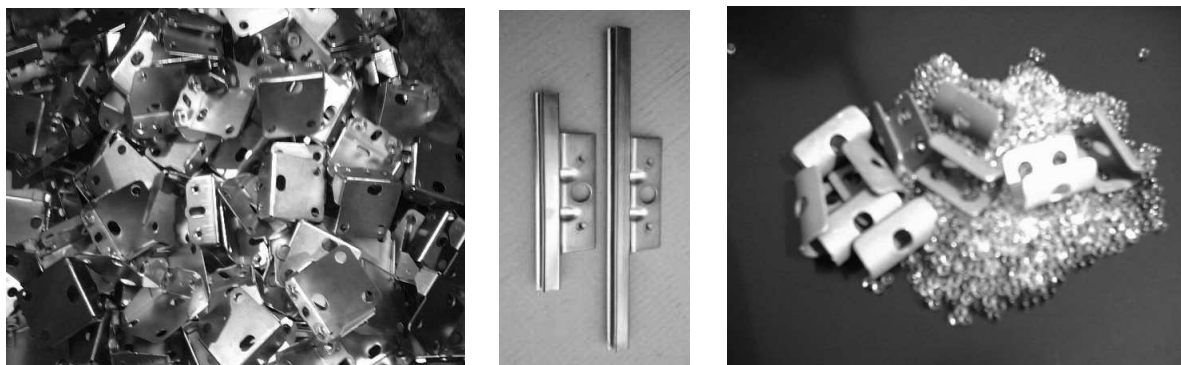
445017, г. ТОЛЬЯТТИ, Молодежный бульвар 22-110,
тел/факс 8482-254632, факс 8482-220352

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ, БЛЕСКООБРАЗУЮЩИЕ ДОБАВКИ, ХИМИЧЕСКАЯ ПРОДУКЦИЯ ДЛЯ ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ

Примеры гальванических покрытий для автомобилестроения:



Цинкование в щелочном и слабокислом электролитах



Хромирование без Cr(VI)

Механическое цинкование

Наша химическая продукция:

НТЦ-Р - блескообразующая добавка для щелочного цинкования,

Дипо-цинк А и Б - добавки для слабокислого цинкования;

Добавки **ЦМ-1А** и **ЦМ-2А** для механического цинкования;

Хромит-1А и **Хромит-2А** - композиции для бесцветного и радужного пассивирования (хромирования) цинковых покрытий **без Cr(VI)**;

Смесь БФЦ-А для хроматирования алюминия;

Фосфатирующие концентраты

Стеарат СФ-А для пропитки «мылом» фосфатированных заготовок перед холодным выдавливанием.

Другие химические продукты для машиностроения - более 30 видов

Свыше 40 предприятий применяют продукцию фирмы «АРБАТ»

Подробнее на: www.galvanicrus.ru

Научно-производственное предприятие «СЭМ.М»

**Основным видом деятельности НПП «СЭМ.М» является
обеспечение надежной и высококачественной работы
гальванических производств**

в рамках решения этой задачи

НПП «СЭМ.М» осуществляет:

- Разработку и внедрение в промышленности электрохимических технологий,
отвечающих современным техническим и экологическим требованиям
- Производство блескообразующих добавок и композиций **ЦКН** для гальванических
процессов:
 - обезжиривание химическое и электрохимическое
 - травление
 - цинкование
 - хромирование радужное, бесцветное, с голубым оттенком
 - хромирование на основе соединений хрома (III)
 - никелирование
 - хромирование
 - оловянирование и сплавы олова
 - меднение
 - холодное чернение сталей
- Сервисное сопровождение внедряемых процессов

ЦКН® - зарегистрированный товарный знак НПП «СЭМ.М»
(Рег.свид. № 178933)

*Надежность и качество нашей продукции обеспечили ей широкую
известность — потребителями нашей продукции являются многие предприятия
различных регионов России и Белоруссии*

**НПП «СЭМ.М» — это стабильное качество,
разумная ценовая политика,
квалифицированные консультации.**

Мы поможем сделать Вашу гальванику лучше!

Контактная информация:

Т/факс (499)978-6195, 978-5651
<http://bestgalvanik.ru>
E-mail: semm@online.ru



Инновации в автомобилестроении
через партнёрские решения

ANKOR®
UDIQUE®
PERMA PASS®
ENSEAL®
ENTHOBRITE®
ZINCROLYTE®
PEARLBRITE®
ENfinity®
DUR-NI®
CUPROSTAR®

Фирма Enthone наладила больше партнёрских связей с OEM-производителями, чем все остальные поставщики химии. Автомобильная промышленность доверяет нашему имени, обеспечивающему широкий спектр испытанных и одобренных OEM функциональных покрытий для защиты от износа, коррозии и декоративного применения. Наша команда интернациональной поддержки OEM проводит обучение работе с нашими продуктами и оказывает техническую поддержку. Процессы Enthone дают возможность гарантировать постоянное и надёжное качество при наименьшей себестоимости производства. Наши технологии включают:

- Системы пассивации без шестивалентного хрома, соответствующие директиве ELV
- Процессы химического никелирования без свинца и кадмия
- Технологии металлизации пластиков
- Процессы твёрдого и декоративного хромирования
- Покрытия никелем от сатина до матового

Enthone является ведущим поставщиком, специализирующимся на производстве высококачественных композиций и покрытий, применяемых в электронной промышленности и гальванотехнике. Enthone производит и поставляет через дистрибьюторов свои процессы получения функциональных и декоративных покрытий, используемые в производстве печатных плат, полупроводников, солнечных батарей, драгоценностей, сантехнической арматуры, автомобильной и авиапромышленности.

Для получения подробной информации посетите сайт **enthoneAuto.com**. Этот сайт создан Enthone для OEM автомобилестроения и их ключевых поставщиков покрытий.

enthone



Cookson Electronics

Насосы и системы фильтрации компании Siebec (Франция).



- ☞ На складе в Москве.
- ☞ Наличие запчастей.
- ☞ Гарантия 2 года.
- ☞ Сертификат ГОСТ Р.

- Насосы с магнитными муфтами.
- Насосы с торцовыми уплотнениями.
- Насосы вертикальные
- Фильтровальные установки.
- Фильтрующие материалы.
- Эдукторы.

Маслоулавливающий полипропилен
для ванн обезжиривания.



Перистальтические насосы.
Дешёвое и надёжное решение
для систем дозирования.

КОРИАН – 3

АНАЛИЗАТОР ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК В ЭЛЕКТРОЛИТАХ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

АНАЛИЗАТОР «КОРИАН-3» ПРЕДНАЗНАЧЕН ДЛЯ:

- измерения концентрации органических добавок (в том числе и многокомпонентных) в электролитах для нанесения гальванических покрытий;
- измерения концентрации сульфатов в электролитах хромирования (время 5 – 10 мин., ошибка –5%).

Анализатор работает на принципе циклической вольтамперометрии. «КОРИАН-3» обладает высокой чувствительностью (0.1 мл/л) и позволяет за 5–10 мин с ошибкой, не превышающей 5%, определять в различных типах электролитов концентрации разнообразных по природе органических добавок. Результаты анализа выдаются в цифровом виде и графически.

В КОМПЛЕКТ АНАЛИЗАТОРА ВХОДЯТ:

- электронный блок, работающий с компьютером;
- вращающийся электрод;
- измерительная ячейка;
- индикаторных электродов.

НАЗНАЧЕНИЕ ПРИБОРА «КОРИАН-3»:

- поддержание оптимальной концентрации и выбор дозирования органических добавок в производственных электролитах;
- входной контроль различных партий органических добавок, поступающих в гальванический цех;
- контроль уровня загрязнения электролита примесями органического происхождения;
- определение стабильности и эффективности действия добавок;
- подбор оптимального соотношения концентраций добавок в многокомпонентных системах.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНАЛИЗАТОРА ПОЗВОЛИТ:

1. повысить экономичность процесса за счет снижения расхода дорогостоящих добавок;
2. получать покрытия постоянного качества и свойств;
3. уменьшить брак изделий.

Измерение концентрации конкретных органических добавок осуществляется по специальным программам, разработанным в ИФХ РАН. Программы прилагаются к анализатору и в случае изменения природы электролита или типа органической добавки могут быть откорректированы.

В настоящее время разработаны программы анализа добавок в следующих электролитах: в электролите сернокислого меднения; в слабокислом и щелочном нецианистом электролите цинкования.

Могут быть разработаны программы анализа органических добавок и для других электролитов.

125047, Москва, Миусская пл., д.9, РХТУ им.Д.И.Менделеева, кафедра ТЭП,
тел.:(8499) 978 – 59 – 90, факс:8(495)609-29-64;E-mail:lns42@bk.ru
E-mail: gtech@muctr.ru

ВОДОПОДГОТОВКА И ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД

Более 20 лет на рынке свыше 2000 внедренных установок

- получение высококачественной питьевой воды
- водоподготовка для объектов различных отраслей промышленности
- биологические очистные сооружения населенных пунктов
- очистка сточных вод постов мойки автотранспорта, ливневой канализации промплощадок, АЗС, нефтебаз и др.
- очистка сточных вод гальванических производств
- регенерация отработанных травильных растворов
- очистка сточных вод предприятий металлургии и машиностроения, легкой, пищевой, химической промышленности и т.п.
- очистные сооружения дренажных вод полигонов ТБО



Проектирование Изготовление Монтаж Сервис

г. Владимир, ул. Элеваторная, 6
Тел.: (4922) 36-09-33, 24-74-31
Тел./Факс: (4922) 38-12-44, 24-26-27
E-mail: vladimir@vladbmt.ru

<http://www.vladbmt.ru/>
<http://www.vladbmt.com/>

ЗАО "БМТ"

г. Владимир



Subscription Information

Subscription price for 2009, Vol. XVII (4 issues NN1-4) US \$ 50, including postage.

A single advertisement (information) publication in Russian language costs \$350 per page (1/2 page \$ 175, page \$90, 1/8 page \$45). An advertisement publication in 3 issues in succession cost \$290/page for one issue (1/2 \$145, 1/4 \$75, 1/8 page \$40). For the arranged subscription for the Journal and advertisement publications it is necessary to transfer above mentioned sum to:

Correspondent bank of SBERBANK

The Bank of New York

SWIFT: **IRVTUS3N**

Account SBERBANK with correspondent bank:

890-0057-610

Account with Institution: SBERBANK

SWIFT: **SABR RU MM, Maryinoroshchinskoe branch**

7981, Moscow, Russia

Beneficiary Customer: account № **40702840038320201984**, «Galvanotech»,

125047 Miuskaya Sq., 9, Moscow, Russia

Subscription orders should be send to: Editor-in-Chief, Professor V.N.Kudryavtsev Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miuskaya Square, 9. 125047, Moscow, Russia.

Tel.: (+7-499) 978-59-90; Telefax: (+7-495) 609-29-64;

E-mail: gtech@muctr.ru

Календарь выставок, конференций и семинаров, проводимых в России в 2010 году Exhibitions, Conferences, Seminars

1.11-е Научно-техническое совещание “Современное оборудование и технологии гальванопокрытий, очистка сточных вод” **29-30 сентября 2010 г.**, ОАО “Тамбовгальванотехника” г. Тамбов, тел. 8(4752)53-25-03; 53-70-03; факс 8(4752)55-04-14; e-mail:market@tagat.ru.

2. Международная научно-практическая конференция “Теория и практика современных электрохимических производств”, посвященная 90-летию основания Федотьевым П.П. кафедры технологии электрохимических производств СПб Государственного технологического университета, Санкт-Петербург, **10-12 ноября 2010 года**. Подробная информация на сайте: www.galvanicrus.ru

3. 9-е Международное научно-практическое совещание “Оборудование цехов гальванического производства, очистка сточных вод, технологические процессы нанесения покрытий” **17-18 ноября 2010 г.**, ООО “Гранит” 392036, г. Тамбов, ул. Лаврова, 5, к.1, тел./факс: 8(4752)72-97-52.

Календарь выставок, конференций и семинаров, проводимых в России в 2011 году Exhibitions, Conferences, Seminars



1. **8-я** международная выставка и конференция
“Покрyтия и обработка поверхности”
22-24 марта 2011 г.
СК “Олимпийский” г. Москва

По вопросам участия в Выставке обращаться в ООО «Примэкспо» т. (812) 380-60-17; (812) 380-60-01; E-mail: coating@primexpo.ru; www.primexpo.ru/coating.

По вопросам выступления на конференции и публикации тезисов докладов обращаться по адресу: 125047, Москва, Миусская пл., д.9. РХТУ им. Д.И. Менделеева. Тел. (499)978-59-90; Факс (495)609-29-64; **E-mail: gtech@muctr.ru**. Председатель Оргкомитета Конференции Кудрявцев В.Н.

По вопросам посещения конференции, проживания и оплаты оргвзноса: МХО им. Д.И. Менделеева Богачев Николай Николаевич; E-mail: mxo@asvt.ru; www.mmxo.by.ru.

Тел./факс (495) 925-86-00, 742-04-22; (495) 302-80-00 - Ябурова Галина Алексеевна.

Более подробная информация о конференции будет помещена в Интернете на сайте Российского общества гальванотехников: : <http://www.galvanicrus.ru> .

2. Международная промышленная выставка “Industry EXPO” и Научно-практическая конференция “**Иновационные технологии в промышленности Уральского региона**” **Октябрь 2011г.** www.industryexpo.ru., тел. 8-812-3806000.

КНИГИ
Books

Грилихес С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов.

Рассмотрены вопросы подготовки черных и цветных металлов перед нанесением на них гальванических покрытий - механическая обработка, химическое и электрохимическое обезжиривание, травление, активирование, пассивирование, химическое и электрохимическое полирование. Приведены примеры применения указанных процессов для некоторых специальных целей. По сравнению с предыдущим изданием (5-е изд. 1983 г.) уточнены, а также даны новые технологические рекомендации, составы рабочих растворов, включены разделы, посвященные подготовке легких металлов перед осаждением на них покрытий и влиянию электрохимического полирования на свойства металлов.

Распространяется среди подписчиков журнала.

Виноградов С.С. Организация гальванического производства. Оборудование, расчет производства, нормирование. Изд. 2-е, переработанное и дополненное.

Под ред. В.Н. Кудрявцева. - М.: «Глобус», 2005. - 248 с. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Цена - 110 рублей.

Изложены сведения по конструкциям, характеристикам и расчетам основных параметров оборудования цехов гальванических покрытий: ванн, подвесных приспособлений, барабанов, колоколов, гальванических линий, вспомогательного оборудования и источников тока. Показаны принципы расчета расхода воды на промывку, химикатов, анодов, пара, сжатого воздуха и электроэнергии, а также расчета эффективных систем вентиляции и рационализации водопотребления. Рассмотрены вопросы составления компоновок гальванических линий и практические рекомендации по организации производства гальванических покрытий.

Распространяется среди подписчиков журнала.

Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н. Электролитическое хромирование (справочное пособие). М.: «Глобус», 2008. - 192с. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Цена - 132 рубля.

В книге приведены общие сведения о процессе электролитического хромирования, типы, свойства и назначение хромовых покрытий, особенности электролитов, характеристики покрытий, области их применения. Подробно разобраны технологические особенности процесса хромирования.

Рассмотрены возможные неполадки при хромировании, их причины и пути устранения.

Книга рассчитана в основном на работников гальванических производств.

Виноградов С.С. Промывные операции в гальваническом производстве

Под ред. В.Н. Кудрявцева. - М.: «Глобус», 2002. - 157 с. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Цена - 100 рублей.

В книге представлено описание основных способов рационализации водопотребления гальванического производства. Даны характеристики систем промывки, требования к качеству воды, описаны способы нормирования водопотребления и сокращения расхода воды, в том числе без больших капитальных затрат. Показана возможность организации бессточных операций нанесения покрытий на примере конкретной гальванической линии. Представлены основные положения и порядок выбора схем промывок для гальванической линии.

Книга предназначена специалистам гальванических производств и может быть полезна студентам, аспирантам, преподавателям и научным сотрудникам, специализирующимся в области гальванотехники.

Окулов В.В. ЦИНКОВАНИЕ. Техника и технология

Под ред. В.Н. Кудрявцева. - М.: «Глобус», 2008. - 157 с. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Цена - 170 рублей.

Григорян Н.С., Акимова Е.Ф., Ваграмян Т.А. Фосфатирование

М.: «Глобус», 2008. - 157 с. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Цена - 120 рублей.

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

*МОСКОВСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА*

Главному инженеру предприятия

Приглашаем Вас принять участие в работе курсов повышения квалификации специалистов в области

ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ И ГАЛЬВАНО - ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Курсы проводятся высококвалифицированными специалистами по двум направлениям.

Основное содержание программ:

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

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

Современные технологии и оборудование отечественных и зарубежных производителей.

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

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

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

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

Курсы повышения квалификации специалистов в области аналитического контроля.

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

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

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

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

Выбор метода анализа для решения конкретных задач.

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

Слушателям выдаются государственные свидетельства о повышении квалификации

**СРОКИ ПРОВЕДЕНИЯ И УСЛОВИЯ УЧАСТИЯ
во 2-ом ПОЛУГОДИИ 2010 ГОДА**

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

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 12 (КГ-12)	18 октября - 22 октября *	12200-00
Группа № 13 (КГ-13)	22 ноября - 26 ноября **	12200-00

**Курсы повышения квалификации специалистов в области
аналитического контроля**

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа АКГ№ 05 (АКГ-05)	8 ноября - 12 ноября *	12200-00

В стоимость обучения входят информационные материалы.
Стоимость обучения НДС не облагается. Оплата перечислением.

Регистрация слушателей в день начала курсов с 11-00 до 13-00 часов на кафедре технологии электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева по адресу: 125047, г. Москва, 1-ая Миусская ул., д. 3, РХТУ им. Д.И. Менделеева. Проезд: м. «Новослободская».

Участникам курсов бронируются места:

- в гостинице «Вега» (Измайловский гостиничный комплекс). Проезд: м. «Партизанская». Поселение в гостиницу в комнате 609 корпуса «Вега» (6 этаж). Стоимость одного места проживания составит 2000-4000 руб. в сутки.

- в студ. общежитии РХТУ. Проезд: м. «Планерная», далее авт. № 88 или № 96 до ост. «97-я поликлиника» (Стоимость проживания до 1000 руб./сутки).

Платежные реквизиты МОО МХО им. Д. И. Менделеева:
ИНН 7710056339, р/сч. 4070381030000000060 ОАО Банк ВТБ, г. Москва
Кор/сч. 30101810700000000187, БИК 044525187, КПП 770201001

В графе «назначение платежа» следует указать соответствующий **шифр**.

Прибывшие на курсы должны предоставить копию платежного поручения с отметкой банка об оплате. Об участии в курсах следует заявить по телефону не позднее, чем за 3 дня до начала занятий, указав потребность в гостинице, дату и время приезда.

Телефоны для подачи заявок и справок:

тел/факс: (495) 625-86-00, 742-04-22 – МХО им. Д.И. Менделеева.

(495) 302-80-00 – Ябурова Галина Алексеевна.

e-mail: mho@asvt.ru

<http://www.mmho.ru>

(499) 978-59-90 – РХТУ им. Д.И. Менделеева

e-mail: gtech@muctr.ru

http: www.muctr.ru

АВТОРАМ ЖУРНАЛА «ГАЛЬВАНОТЕХНИКА И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ»

Редколлегия и редакция журнала просят авторов при направлении материалов для публикации (обзоры, статьи, краткие сообщения, письма в редакцию, информация и т.д.) руководствоваться следующими правилами:

1. Материалы для публикации представляются в редакцию журнала (адрес редакции: Россия, 125047 г. Москва, Миусская площадь, д. 9, Российский Химико-технологический Университет им. Д. И. Менделеева, кафедра технологии электрохимических процессов) в двух экземплярах, а **также на CD или по электронной почте**. В качестве вторых экземпляров могут быть использованы ксерокопии. Материал должен содержать следующую информацию:

1. СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- фамилия, имя, отчество автора полностью (если авторов больше чем один, указываются все авторы); должность, звание, ученая степень
- полное и точное место работы каждого автора в именительном падеже. Важно четко, не допуская иной трактовки, указать место работы с адресом каждого автора. (Если все авторы статьи работают или учатся в одном учреждении, можно не указывать место работы каждого автора отдельно);
- контактная информация (e-mail, город, корреспондентская контактная информация) для каждого автора

Все сведения приводятся на русском и английском языках

2. НАЗВАНИЕ СТАТЬИ

Приводится на русском и английском языках

3. АННОТАЦИЯ

Приводится на русском языке для публикации в РЖ Химия (5-7 строк).

Приводится подробный реферат со ссылкой на рисунки и таблицы (объемом не менее 1-1,5 страницы) для последующего перевода на английский язык.

4. КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Каждое ключевое слово либо словосочетание отделяется от другого точкой с запятой;

Данные приводятся на русском и английском языках

5. НАЛИЧИЕ ОБЯЗАТЕЛЬНОЙ ТЕМАТИЧЕСКОЙ РУБРИКИ (КОД)

- УДК и/или ГРНТИ, код ВАК по разделам номенклатуры научных специальностей
- либо другие библиотечно-библиографические классификационные и предметные индексы;

6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Пристатейные ссылки и/или списки пристатейной литературы следует оформлять по ГОСТ 7.0.5-2008. Библиографическая ссылка. Общие требования и правила составления:

Единый формат оформления пристатейных библиографических списков в соответствии с ГОСТ Р 7.05-2008 «Библиографическая ссылка»

(Примеры оформления ссылок и пристатейных списков литературы)

СТАТЬИ ИЗ ЖУРНАЛОВ И СБОРНИКОВ:

Адорно Т. В. К логике социальных наук // Вопр. философии. – 1992. – № 10. – С. 76–86.

Crawford, P. J. The reference librarian and the business professor: a strategic alliance that works // P.

J. Crawford, T. P. Barrett // Ref. Libr. -1997. –Vol. 3, № 58. -P. 75-85.

Заголовок записи в ссылке может содержать имена одного, двух или трех авторов документа.

Имена авторов, указанные в заголовке, могут не повторяться в сведениях об ответственности.

Crawford P. J., Barrett T. P. The reference librarian and the business professor: a strategic alliance that works // Ref. Libr. 1997. Vol. 3. № 58. P. 75-85.

Если авторов четыре и более, то заголовок не применяют (ГОСТ 7.80-2000)

Корнилов В.И. Турбулентный пограничный слой на теле вращения при периодическом вдуве/отсосе // Теплофизика и аэромеханика. - 2006. - Т. 13, № 3. - С. 369-385.

Кузнецов, А. Ю. Консорциум - механизм организации подписки на электронные ресурсы // Российский фонд фундаментальных исследований: десять лет служения российской науке. -М.: Науч. мир, 2003. -С. 340-342.

МОНОГРАФИИ: Тарасова В. И. Политическая история Латинской Америки : учеб. для вузов. – 2-е изд. – М. : Проспект, 2006. – С. 305–412.

Допускается предписанный знак точку и тире, разделяющий области библиографического описания, заменять точкой

Философия культуры и философия науки: проблемы и гипотезы : межвуз. сб. науч. тр. / Саратов. гос. ун-т; [под ред. С. Ф. Мартыновича]. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1999. - 199 с.

Допускается не использовать квадратные скобки для сведений, заимствованных не из предпринятого источника информации

Райзберг, Б. А. Современный экономический словарь / Б. А. Райзберг, Л. Ш. Лозовский, Е. Б. Стародубцева. - 5-е изд., перераб. и доп. - М.: ИНФРА-М, 2006. - 494 с.

Заголовок записи в ссылке может содержать имена одного, двух или трех авторов документа. Имена авторов, указанные в заголовке, не повторяются в сведениях об ответственности. Поэтому:

Райзберг Б. А., Лозовский Л. Ш., Стародубцева Е. Б. Современный экономический словарь. 5-е изд., перераб. и доп. М.: ИНФРА-М, 2006. 494 с.

Если авторов четыре и более, то заголовок не применяют (ГОСТ 7.80-2000)

АВТОРЕФЕРАТЫ

Глухов В.А. Исследование, разработка и построение системы электронной доставки документов в библиотеке: Автореф. дис. канд. техн. наук. - Новосибирск, 2000. - 18 с.

ДИССЕРТАЦИИ

Фенухин В. И. Этнополитические конфликты в современной России: на примере Северо-Кавказского региона : дис. ... канд. полит. наук. - М., 2002. - С. 54-55.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ:

Экономика и политика России и государств ближнего зарубежья : аналит. обзор, апр. 2007 / Рос. акад. наук, Ин-т мировой экономики и междунар. отношений. - М. : ИМЭМО, 2007. - 39 с.

ПАТЕНТЫ:

Патент РФ № 2000130511/28, 04.12.2000.

Еськов Д.Н., Бонштедт Б.Э., Корешев С.Н., Лебедева Г.И., Серегин А.Г. Оптико-электронный аппарат // Патент России № 2122745. 1998. Бюл. № 33.

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИЙ

Археология: история и перспективы: сб. ст. Первой межрегион. конф., Ярославль, 2003. 350 с.

Марьянских Д.М. Разработка ландшафтного плана как необходимое условие устойчивого развития города (на примере Тюмени) // Экология ландшафта и планирование землепользования: тезисы докл. Всерос. конф. (Иркутск, 11-12 сент. 2000 г.). - Новосибирск, 2000. - С.125-128.

ИНТЕРНЕТ-ДОКУМЕНТЫ:

Официальные периодические издания : электронный путеводитель / Рос. нац. б ка, Центр правовой информации. [СПб.], 2005-2007. URL: <http://www.nlr.ru/lawcenter/izd/index.html> (дата обращения: 18.01.2007).

Логина Л. Г. Сущность результата дополнительного образования детей // Образование: исследовано в мире: междунар. науч. пед. интернет-журн. 21.10.03. URL: <http://www.oim.ru/reader.asp?nomer=366> (дата обращения: 17.04.07).

<http://www.nlr.ru/index.html> (дата обращения: 20.02.2007)

Рынок тренингов Новосибирска: своя игра [Электронный ресурс]. -Режим доступа: <http://nsk.adme.ru/news/2006/07/03/2121.html> (дата обращения: 17.10.08).

Литчфорд Е. У. С Белой Армией по Сибири [Электронный ресурс] // Восточный фронт Армии Генерала А. В. Колчака: сайт.- URL: <http://east-front.narod.ru/memo/latchford.htm> (дата обращения 23.08.2007).

2. Требования к файлам, предоставляемых в электронном виде:

а) рекламные материалы и рисунки к статьям должны быть предоставлены в следующих программах:

Corel Draw версия до 12 включительно (В Corel Draw все шрифты должны быть переведены в кривые или предоставляются файлы шрифтов);

Adobe Photoshop 6.0 (изображение должно быть «плоским» - без слоев и дополнительных каналов, но если требуется вносить изменения, то все слои необходимо оставить);

Adobe InDesign CS3(должны присутствовать файлы всех шрифтов, а также все связанные файлы).

Цифры и надписи на шкалах абсцисс и ординат графиков должны быть выполнены в одном кегле и гарнитуре. (Рекомендуемый кегль - 18, гарнитура - JournalSansC.);

Поддерживаемые носители: CD, E-mail.

Если предполагается, что реклама будет опубликована в **черно-белом варианте**, то исходный материал **не должен быть выполнен в цвете**.

3. Основными материалами для публикации в журнале являются обзоры и статьи:

- а) обзоры — до 30 машинописных страниц. Обзоры публикуются либо по заказу редколлегии, либо по инициативе авторов. В последнем случае авторы представляют предварительно аннотацию (развернутый план) обзора и, после ее одобрения редколлегией, сам обзор;
- б) статьи — до 18 машинописных страниц, 8 рисунков.

4. Все представляемые для публикации материалы рецензируются.

5. Оформление формул в тексте:

- а) формулы должны быть аккуратно вписаны тушью (чернилами) или набраны на компьютере;
- б) во избежание недоразумений и ошибок редакция рекомендует авторам:
- не использовать в формулах русских букв;
 - в формулах и тексте самостоятельно проводить разметку, руководствуясь стандартными правилами: прописные и строчные буквы всех алфавитов, имеющие одинаковое начертание, подчеркиваются простым карандашом: большие двумя чертами снизу (например, $\underline{\underline{S}}$, $\underline{\underline{P}}$), маленькие двумя чертами сверху (например, $\overline{\overline{s}}$, $\overline{\overline{p}}$); показатели степени и индексы выделяются (простым карандашом) дужкой (верхние — снизу, нижние — сверху); греческие буквы подчеркиваются красным карандашом, готические — синим. Эти же буквы выносятся на поля и поясняются (пишется как произносится) один раз на странице, например ξ (кси), ζ (дзета) и т.д.; спецзнаки выносятся на поля с пояснением «спецзнак»; для похожих по начертанию букв следует давать пояснения простым карандашом на полях (например, e (не эль); l (эль); 0 (ноль); O (буква); x (знак умножения); x (икс) и т.д.; для прямых и наклонных (курсив) символов используются дополнительные обозначения простым карандашом: например, \underline{s} , \underline{p} , и s^- , p^- соответственно.

Submission of papers Zur Achtung den Autoren

Two copies should be submitted, in double-spaced typing on pages of uniform size with wide margins. Some flexibility of presentation will be allowed but authors are urged to arrange the subject matter clearly under such headings as: Introduction, Experimental details, Results, Discussion, etc. An abstract at ~300 words should accompany papers.

References should be numbered consecutively (in square brackets) throughout the text and collected together in a reference list at the end of the paper. Journal titles should be abbreviated according to the Chemical Abstracts Service Source Index, 1970 edition, and supplements. The abbreviated title should be followed by volume number, year (in parentheses) and page number.

Two sets of figures should be submitted. One set of line drawings should be in a form suitable for reproduction, drawn in black ink on drawing paper (letter height, 3-5 mm). Photographs should be submitted as clear black-and-white prints on glossy paper. Each illustration must be clearly numbered. Legends to the illustrations must be submitted in a separate list. All tables and illustrations should be numbered consecutively and separately throughout the paper.

We take articles for publication in any languages - they will be translated into Russian by professional translators and edited. Translation cost of 1 page text of article is 9 US dollars. According to our rules 1 page consist of 1800 signs including commas and lacunas.

Адреса организаций и фирм, поместивших рекламу

ООО "АРБАТ" (стр.58)

445012, г. Тольятти, Молодежный бульвар 22-110,
тел/факс (8482) 25-46-32, факс (8482) 22-03-52,
E-mail: arbat00@mail.ru

ЗАО "БМТ" (стр. 63)

600036 г. Владимир, а/я 60
E-mail: vladimir@vladbmt.ru, www.vladbmt.ru
тел: (4922) 38-61-11, 24-74-31; факс: (4922)38-12-44

ООО "ГАЛЬВАНИТ" (стр.60)

107258 Москва,
ул. 1-я Бухвостова, 12/11, корп.53;
E-mail: info@galvanit.ru; www.galvanit.ru
тел/факс: (495)225-35-49 (многоканальный)

ООО "ГАЛЬВАНОХРОМ" (стр.47)

195248, Санкт-Петербург, Уманский пер., д. 71
E-mail: manager@galvanochrom.ru; www.galvanochrom.ru
тел/факс: +7(812)336-93-82, +7(812)226-03-63

ООО "ГРАНИТ-М" (стр.34)

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

КАЛОРПЛАСТ. CALORPLAST (стр.5)

D-47724 Krefeld Postfach 2428 D-47803 Krefeld Siem-
pelkampstr.94 Phone 0049 (2151) 8777-0
Fax 0049 (2151)8777-33

КОВИНТРЕЙД МОСКВА. Kovintrade d.d.

Официальное представительство **Asmega** в РФ (стр.40)
тел (495)363-43-80, факс (495)363-43-81
E-mail: info@kovintrade.ru; www.kovintrade.ru

НАВИКОМ (ПУЛЬСАР)(стр.6)

1500007, г. Ярославль, ул. Университетская д.21
тел (4852)741-121, 741-567
E-mail: commerce@navicom.yar.ru;
www.navicom/yar/ru

РОПОВ Consulting.(стр.57)

Официальный дилер компании SERFILCO International Ltd.,
Англия
тел/факс в Москве: 8(499) 259-24-55,8(495) 968-10-49
E-mail: popov@popovconsulting.com, www.serfilcoequip-
ment.popovconsulting.com

"Предприятие "РАДАН" ООО (стр.56)

190103 Санкт-Петербург, ул. 8-я Красноармейская, 20
(а/я 179);E-mail: radan2000@mail.ru; www.radan@fromru.
com;тел/факс: +7(812)251-13-48, тел +7(812)251-49-17

НПК "РЕГЕНЕРАТОР" (стр.33)

Москва тел (495) 618-24-90, факс/тел (495) 777-59-92,
706-44-28

РХТУ им. Д.И. Менделеева (стр.62)

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9.
тел 8(499)978-59-90

Компания "СОНИС" (стр.34)

109240, Москва, ул. Яузская, 8, стр.2
тел:(495)545-76-24, 517-46-51; факс: 8(499)272-24-08
E-mail:bmb@sonis-co.ru; www.sonis-co.ru

НПП СЭМ.М (стр.59)

125047, Москва, А-047, Миусская пл., 9. тел/факс 8(499)
978-61-95, 978-56-51;e-mail: semm@online.ru

ОАО "ТАГАТ" ТАМБОВГАЛЬВАНОТЕХНИКА (стр.10)

392030, Тамбов, Моршанское шоссе, 21.
тел: (4752) 53-25-03, 53-18-89, 53-70-03;
факс:(4752) 55-04-15; e-mail: office@tagat.ru

"УМИКОР ГАЛЬВАНОТЕХНИК" (стр.4)

Klarenbergstrasse 53-79. D-73525
Schwaebisch Gmuend.Germany
e-mail:karin.barth@umicore.com;
www.umicore-galvano.com

ООО "ХИМСИНТЕЗ" (стр.7)

606037, г. Дзержинск
Нижегородской обл., а/я 58,
тел/факс: (8313) 25-23-46, 33-02-33;
e-mail: chimsn@kis.ru

ЗАО "ХИМСНАБ" (стр.9)

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

ЗАО "ЭКОМЕТ" (стр.8)

119071, Москва, Ленинский пр., д.31, стр.5, ИФХ и Э
РАН,тел: (495) 955-40-33; тел/факс (495) 955-45-54
e-mail:info@ecomet.ru; www.ecomet.ru

Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности»

К сведению подписчиков!

Подписка на журнал производится через местные почтовые отделения.

Журнал включен в Объединенный каталог «Пресса России» 2010/2; каталог стран СНГ 2010/2; Каталог Украины 2010/2. Агентство АРЗИ. Индекс 87867. Подписаться можно также в редакции

В редакции можно приобрести

Журнал "Гальванотехника и обработка поверхности" и книги	Цена, руб
2010 год (3 номера)	465
2009 год (4 номера)	616
2008 год (4 номера)	616
2007 год (4 номера)	572
2006 год (4 номера)	528
2005 год (4 номера)	484
2004 год (4 номера)	484
2003 год (4 номера)	360
2002 год (4 номера)	250

Книги (приложения к журналу) - * только для подписчиков журнала !

Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология	170
Григорян Н.С., Акимова Е.Ф., Ваграмян Т.А. Фосфатирование	130
Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство (Изд. 2-е, дополн. и перераб.) Электронная версия.	100
* Виноградов С.С. Организация гальванического производства. Оборудование, расчет производства, нормирование (Изд. 2-е, дополн. и перераб.).	120
Виноградов С.С. Промывные операции в гальваническом производстве	110
* Грилихес С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов	80
Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н. Электролитическое хромирование	130

Все цены включают стоимость пересылки; НДС не облагается.

ООО "Гальванотех" находится с 01.01.08 на УСНО, уведомление № 16-22/191 от 18.12.2007 г.

Адрес редакции: 125047 г. Москва, Миусская пл, д.9, РХТУ им. Д.И. Менделеева

Кафедра ТЭП. Гл. редактор - Кудрявцев В.Н.

Тел: (499) 978-59-90; Факс: (495) 609-29-64; E-mail: gtech@muctr.ru

Интернет-сайт журнала: www.galvanotehnika.info

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

Банк плательщика

Сбербанк России, г. Москва, Марьиноорощинское ОСБ 7981 Банк получателя	БИК Сч.№	044525225 30101810400000000225
ИНН 7707284783 КПП 770701001 ООО "Гальванотех" Получатель	Р/с	40702810838320101984

Назначение платежа: и полный почтовый адрес предприятия (для рассылки)