

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Содержание №4 за 2010 год

Ответы на вопросы читателей	О фосфатирующем покрытии «МЕТАС-антикор» Об анодировании алюминия О химическом никелировании
Осаждение металлов и сплавов	Успехи гальванотехники. Обзор мировой специальной литературы за 2008-2009 годы. <i>Елинек Т.В.</i> Теория, методы измерения и область применения переходного сопротивления гальванических покрытий. <i>Киреев С.Ю., Перельгин Ю.П.</i> Исследование процесса формирования зеркального покрытия при хромировании гальванохоинированием. <i>Ким В.Е., Васильевский В.В., Макеенко Е.Я.</i>
Анодные процессы	Функциональные свойства анодно-оксидных покрытий, формируемых на титановых имплантах в растворе серной кислоты с добавкой сульфата меди. <i>Родионов И.В., Попова С.С.</i>
Размерное травление	Истощение травильных растворов хлорида железа(III) при растворении α -латуни. <i>Ларин В.И., Егорова Л.М., Даценко В.В., Хоботова Э.Б., Юрченко О.И.</i>
Экология	Регенерация цинка из ванны улавливания после цинкования в серноокислом, цинкатном и аммикатном электролитах. <i>Виноградова А.В., Кладити С.Ю., Виноградов С.С.</i>
Персоналии	75 лет профессору Байрачному Б.И. 80 лет кафедре технической электрохимии Национального технического университета «Харьковский политехнический институт», Украина
Хроника	Итоги XI Ежегодного традиционного научно-технического совещания на базе ОАО «Тамбовгальванотехника» имени С.И. Лившица ООО «Гранит-М»: итоги IX Международного научно-практического совещания по развитию гальванических производств

Ответы на вопросы

ВОПРОС:

Здравствуйте! Не могли бы вы поделиться информацией об универсальном фосфатирующем покрытии «МЕТАС-антикор», который якобы не имеет аналогов в России по своей уникальности и многофункциональности. Как вы могли бы его охарактеризовать для применения в качестве защиты от коррозии.

Заранее огромное спасибо!

ОТВЕТ: К сожалению, никакой достоверной и серьёзной информации о композиции «Метас-антикор» в настоящее время не имеется.

Судя по рекламным материалам, только на нескольких предприятиях были проведены тестовые эксперименты, причём это было сделано не по методике, предусмотренной ГОСТом в камере солевого тумана, а на самом примитивном уровне. Почти вся рекламная информация об этом продукте, представленная в Интернете, изложена не только на технически безграмотном языке, но она безграмотна химически, грамматически и стилистически. Ничего кроме удивления и улыбки рекламные материалы не вызывают. Создаётся впечатление, что почти все материалы написаны юмористами для не очень грамотных домохозяек. Приведу выдержку из одного рекламного материала в оригинале: «И не забывайте, что кроме Вас обработанные вещи никому больше не нужны, так что если над Вашим автомобилем кто-то «поработал» гвоздем или камнем; сварщик по-новому сварил трубу; на кухне долго сидели и разговаривали за жизнь, а в это время подвал затопило – нужно встать поутру и обработать повторно, можно и в третий раз. Главное – не затягивать!»

Очень сложно понять, о чем авторы пишут. По-видимому, авторы хотели сказать, что если этим антикором обработать какие-либо вещи, то они станут уже больше ни кому не нужны, а если хозяину они всё-таки нужны, то не надо долго на кухне разговаривать за жизнь, а нужно скорее бежать в подвал и обрабатывать повторно.

Более бездарной рекламы на свой продукт я никогда ни встречал!

В другом рекламном материале (уже с претензией на научность) говорится, что «Метас» – это жидкий камень, содержащий улучшенную ортофосфорную кислоту, которая прожигает металлы и органические вещества. В результате любые поверхности, обработанные раствором «Метаса» выздоравливают и восстанавливаются! Ноу-хау разработчиков!

В рекламных материалах на сайте «Метас-антикор», есть ещё очень много забавного.

Например, в аннотации к продукту сказано:

«Раствор предназначен как для покрытия продукции, так и для металлической части производства».

В этих же материалах говорится, что при нанесении на поверхность деталей «Метас-антикора» образуется прочный защитный поверхностный слой из оксидов алюминия и титана. Из этой фразы можно предположить, что это лакокрасочное покрытие с пигментами на основе оксидов алюминия и титана.

В то же время сказано, что раствор содержит ортофосфорную кислоту, которая «прожигает как металлы, так и органические вещества». Поэтому непонятно, каким образом на поверхности появляются оксиды, если в растворе есть кислота, которая должна эти оксиды растворить ещё до нанесения их на поверхность обрабатываемой детали. При наличии в растворе кислоты на поверхности более вероятно будут не оксиды, а фосфаты.

Разработчики утверждают, что наличие титана и алюминия улучшает диффузионные процессы (взаимопроникновение) между раствором и металлом. Это уже совсем что-то новое! Диффузия раствора в металл и металла в раствор ещё не известна науке.

Тем не менее, разработчики утверждают: (привожу дословно) «Метас – гордость за российскую научную мысль». Цена одного литра «Метас-антикор» – 3000 рублей!

Авторы этого чудодейственного средства от скромности не умрут!

В.И. Мамаев

ВОПРОС: Здравствуйте!

На нашем предприятии планируется внедрение процесса анодирования алюминия и его сплавов. Можно ли анодировать мелкие изделия насыпью?

ОТВЕТ: Анодирование алюминия и его сплавов насыпью невозможно, если ставится задача получения толщин покрытия, обеспечивающих удовлетворительную коррозионную стойкость. В процессе анодного окисления на поверхности алюминия образуется слой оксида алюминия, очень плохо проводящего электрический ток. Это вызовет прекращение подачи электрического тока к металлу и, следовательно, прекращение наращивания покрытия. Если обработка проводится в неагрессивных электролитах, то толщина полученного оксидного слоя не будет превышать 0,1 мкм, что недостаточно для эксплуатации детали в атмосферных условиях. При обработке в агрессивных электролитах оксидный слой будет периодически растворяться и снова нарастать, что также не позволит получить достаточную толщину и равномерность покрытия, но будет сопровождаться частичным растрогом поверхности детали, ухудшающим внешний вид и изменяющим размеры детали.

Необходимо заметить, что внедрение новых технологических процессов принесет положительный результат только при условии участия грамотных специалистов-технологов, которые могут подсказать правильные конструкторские решения стоящих перед Вами технических задач.

ВОПРОС: Здравствуйте, уважаемые коллеги!

Прошу Вас помочь в решении следующей проблемы: при выполнении покрытия химического никелирования (кислый раствор) в ванне (ДхШхВ, мм) 400х400х800, ванна фторопластовая, нагрев посредством фторопластового нагревателя (донный), произошло высаждение никеля на деталь (никель плохого качества, рыхлый) а также на дно ванны. Стенки ванны не покрылись. Какова причина высаждения никеля на дно ванны: повышенная температура в области дна ванны, т.к. она узкая и относительно глубокая, сдвиг pH, или еще что-то? Заранее благодарю.

Зырянова Е.М., ОАО «Тамбовгальванотехника» им. С.И. Лившица.

ОТВЕТ: Наиболее вероятной причиной описанных Вами неполадок может быть локальный перегрев раствора химического никелирования в области, где расположен нагревательный элемент. При этом реакция осаждения никель-фосфорного сплава начинает протекать не только на поверхности деталей, но и в объеме раствора. Избежать появления локальных перегревов можно, исполь-

зуя конструкцию ванны с рубашкой, заполненной дополнительным теплоносителем; нагревательные элементы располагают в рубашке, а теплопередача от теплоносителя к раствору никелирования происходит через стенку ванны, что позволяет распределить тепловой поток по большей поверхности и более равномерно повысить температуру раствора. Полезно также интенсивное перемешивание раствора химического никелирования, выравнивающее температуру по всему объему.

Вместе с тем различные отклонения от оптимального состава раствора химического никелирования, происходящие в процессе эксплуатации или корректировки ванны, также могут способствовать развитию реакции осаждения в объеме. Такую роль могут сыграть пониженная концентрация стабилизатора, завышенное значение pH и повышенное содержание восстановителя при малых концентрациях комплексообразующих агентов, а также наличие в растворе твердых микрочастиц (основных солей, гидроксида, фосфита никеля и пр.). Все эти факторы снижают стабильность раствора химического никелирования и делают его более чувствительным к локальным перегревам. В растворах химического никелирования, разработанных в последнее время, сбалансированы концентрации соли никеля, восстановителя, комплексообразующих и стабилизирующих компонентов, что повышает устойчивость раствора к протеканию реакции в объеме ванны. Такие растворы выдерживают даже кратковременное кипячение без потери работоспособности.

ВОПРОС:

Уважаемые коллеги, добрый день!

Помогите пожалуйста решить проблему: при черном анодировании деталей из сплава АМг6 после кипячения на покрытии появляются белые точки (пятна). Подскажите, чем вызван данный дефект и каким образом его предотвратить.

Заранее благодарен, технолог Лебедев И.А.
ОАО «Ижевский мотозавод «Аксион-холдинг»

ОТВЕТ: Здравствуйте. Как всегда, подробного описания используемой технологии нет, поэтому ответить можно только предположительно.

Наиболее вероятной причиной появления белых точек или пятен после уплотнения окрашенных анодированных деталей является использование при кипячении некачественной (жесткой) воды. При уплотнении на поверхности детали происходит осаждение солей жесткости. Чтобы избежать этого явления, следует использовать при уплотнении дистиллированную или деминерализованную воду, подкисленную до pH 6.

В.Д. Скопинцев

Успехи гальванотехники*
Обзор мировой специальной литературы
за 2008-2009 годы

Елинек Т.В.

Advances in Metal Finishing - An Assessment of the International Literature 2008-2009

Jelinek T.V.

Fortschritte in der Galvanotechnik - Eine Auswertung der internationalen Fachliteratur 2008-2009

Jelinek T.W.

Исследования и разработки в гальванотехнике ориентированы на требования заказчиков, которые используют гальванические покрытия. В связи с кризисом у гальванических фирм произошло сокращение заказов. Фирмы стоят перед необходимостью проанализировать причины кризисной ситуации для того, чтобы ее можно было избежать в будущем и сделать гальванические производства в аналогичных условиях бескризисными. Большое число публикаций прямо или косвенно касаются этой проблемы. В обзоре обобщены работы из 46 специальных журналов, в том числе из 29 на немецком языке, семи на английском, четырех на русском, двух на польском, двух на итальянском и из одного на французском и на голландском. 19 журналов специализируются на работах по обработке поверхности, остальные затрагивают данные проблемы эпизодически.

1. Актуальные проблемы

Публикации о кризисе в гальванических производствах связаны с субъективным опытом их авторов. Так, примерно 75% считают, что причиной кризиса в гальванике являлась завышенная стоимость энергии, 25% - сокращение производства в автомобильной промышленности [478] и то, что недостаточное внимание обращалось на запросы клиентов [361]. Последствия кризиса в металлообрабатывающей промышленности не такие тяжелые [539]. От общего числа обанкротившихся во время кризиса фирм примерно 13% продолжают работать и 18% успешно санированы [583]. Указываются причины, которые должны быть учтены в будущем, но дается мало практических

рекомендаций создания бескризисных гальванических производств [692].

Гальванические покрытия (и способы их нанесения) во многих областях имеют функции конструктивных элементов [382], а в областях «высоких технологий», например, в электронике, незаменимы. Так, в современном мобильном телефоне содержится в среднем 24 мг золота и 9 мг палладия, одном персональном компьютере – 220 мг золота и 80 мг палладия [217]. Важное значение гальванических покрытий с годами не меняется и невозможно найти производство, в котором они или способы их нанесения не были бы в той или иной форме представлены [107, 226, 269, 463]. Исходя из этого, путями к бескризисному гальваническому производству является разнообразие в предложении любых покрытий [237] и использование их в промышленных областях, которые в меньшей степени могут пострадать от кризиса [333]. Должны также создаваться модульные, легко комбинируемые и адаптируемые линии и установки для деталей любых конфигураций [172, 334] с простой техникой нанесения покрытий и управления [307]. Это не должно требовать больших инвестиций, что подтверждается опытом автомобильных предприятий Индии. Они покупают за границей старые установки для нанесения лаковых покрытий, модернизируют их, после чего покрытие кузовов машин соответствует мировым стандартам [119].

Собственное производство должно быть так организовано, чтобы могло выдавать продукцию высокого качества при низкой себестоимости и должно соответствовать определению „бережливое производство“ (lean) [479]. Производительность труда удалось повысить путем внедрения поэтапных производственных процессов [484], а также за счет лучшего использования произ-

* Перевод обзора из немецкого журнала Galvanotechnik, 2010, 100. -№1, С. 28-50.

водительности машин и их ресурсов [236, 522]. Показана возможность удешевления некоторых процессов за счет применения опыта из других технологий, например процессов сглаживания неровностей поверхности [543].

Оснащение гальваники должно не только позволять производить качественную серийную продукцию, соответствующую требованиям заказчика, но и иметь ресурсы для использования новых технологий [24]. Особый риск возникает при перемещении стандартных технологий в страны с дешевой рабочей силой [357, 132]. В качестве примера новейших решений являются покрытия, содержащие собственные восстановительные системы, состоящие из металлических шариков с низкой температурой плавления, которые замедляют процесс образования трещин [389]. Для успешной деятельности необходим высококвалифицированный и мотивированный трудовой коллектив с теоретическими знаниями и с производственным опытом. Это является важнейшей задачей в создании бескризисной гальваники. Одним из дополнительных средств, кроме обучения, является обобщение информации из специальной литературы, материальная заинтересованность [477] и многое другое, например банк данных, в котором сохраняются и накапливаются опыт и знания всех сотрудников и которые могут быть в случае необходимости востребованы [262].

1.1. Экономия энергии

Постоянный рост цен на электроэнергию приводит к тому, что снижение энергозатрат является в настоящее время эффективным методом снижения стоимости гальванических производств. Анализ показывает возможность экономии энергопотребления выпрямителей на 32%, на нагрев воздуха на 27%, включая обогрев помещений и для тепла, необходимого в технологических процессах на 22% [619]. Очень высокое потребление электроэнергии электродвигателями можно сократить наполовину, регулируя число оборотов двигателя [68]. Экономия электроэнергии дает также использование отходящего тепла, сокращение числа холостых пробегов, сокращение использования дорогих энергоносителей сжатого воздуха [144, 305] и использование насосов соответствующей мощности [519].

Предотвращение потерь электроэнергии и повышение выхода по току являются только одними из большого числа мероприятий, которые осуществляет гальваническое производство в ответ на повышение стоимости энергоносителей [193]. Такие мероприятия, как уплотнение стен, окон, дверей позволяют снижать энергопотери на повторный разогрев после производственно-

го простоя [215, 234], точно также, как и управление обогревом и освещением [306]. Приведены примеры замены в гальваническом производстве дорогого городского сетевого газа на газовую пропановую установку и использования собственной генераторной установки в период высокой стоимости электроэнергии [25]. К экономии электроэнергии относятся также направления экодизайна [536] и бескабельная передача электроэнергии [537]. Значительно меньший экономический эффект дает применение низкотемпературных процессов обезжиривания из-за увеличения в этом случае продолжительности обработки затрат на очистку сточных вод [458].

В кабинах для лакирования посредством сухого способа сбора и удаления брызг лака в специальном фильтре с дефлектором можно экономить до 70% электроэнергии (по сравнению с мокрым способом удаления) [254, 338, 451, 637, 638, 653, 654]. Экономии можно также достичь путем оптимизации воздушных потоков [415], путем использования современной системы транспортировки лака, простого и быстрого освобождения от лака емкостей и трубопроводов (Molchsystem) [413]. Сушка и отверждение лака возможны в дешевом ближнем инфракрасном диапазоне с использованием абсорбера [414].

Экономии электроэнергии можно достичь, используя энергию солнечных батарей [40, 584], за счет применения водородного топлива при новом способе получения водорода из муравьиной кислоты [92] или эксплуатацией электростанций, работающих на отлив и прилив воды [450]. Экономны также станции, использующие отходящее тепло [621]. По возможности необходимо заменять прямой нагрев на непрямой [325]. При покрытии здания лаком, поглощающем ИК-излучение, требуются меньшие затраты электроэнергии на кондиционирование помещения [419].

1.2. Нанотехнологии

Стадия разработки нанотехнологий в основном завершена и они уже применяются для создания особых свойств поверхности в различных областях техники [603]. Наряду с фосфатированием используют нанокерамические покрытия на основе оксида циркония [124], имеются примеры покрытий наночастицами оксида титана, обладающими фотокаталитическими свойствами, на основе оксида олова/сурьма для проводимости и на основе кремния или оксида титана, обладающими отражательной способностью [61]. Такие покрытия контролируются легче, чем классические [7]. Водо- и маслоотталкивающие покрытия уменьшают затраты на очистку, например в области производства продуктов питания [47, 113], для

защиты декоративных стеклянных поверхностей [483], гладкие поверхности улучшают аэродинамические свойства [112]. На наноснове создано большое количество новых покрытий для авиации [608]. Создание управляемого производства очень тонкой структуры для оптики стало возможным благодаря одной из новых нанотехнологий [602].

Для нанесения органических покрытий используются специальные способы [63]. Токсикологическое исследование опровергло возможность нанесения ущерба здоровью наночастицами при замене хроматирования [104].

Как предпосылку к применению исследуют функциональные механизмы наночастиц [554] и разработку новой техники для осаждения покрытий с помощью лазера (PLD - Pulsed Laser Deposition) [277]. Графены, новые модификации углерода производятся путем отрыва скотчем единичной графитовой пленки [263].

1.3. Трибология. Новшества

Трибология - раздел науки, изучающий проблемы трения, которые играют особенно большую роль в машиностроении, требует исследований и новых разработок [261, 691]. Исследования поведения искусственных материалов и покрытий в условиях трения и истирания показывают, что под нагрузкой с большинством из них происходят структурные изменения [44]. На смазывающие свойства масляной пленки в условиях трения основное влияние оказывает ее вязкость [90]. На основе алкоксисоединений кремния производят нанолаки, которые, в соответствии с предъявляемыми требованиями, модифицируют путем изменений в технологиях [614]. Серебряное покрытие с ПТФЭ применяется, например, для предотвращения истирания на деталях самолетов [51].

Алмазоподобные углеродные покрытия, обладающие как высокой износостойкостью, так и низким коэффициентом трения, применяют в комбинации с водной смазкой [120]; при особых требованиях напылялось WC-Co-покрытие [73]. Сухая смазка в часовых механизмах возможна благодаря применению кремниевых шариков в подшипниках [559].

Золь-гель-способы используются в сочетании с другими покрытиями для замены хроматирования [309А, 447]. В качестве альтернативы гальванического хромирования может быть термическое напыление покрытия, обладающего примерно одинаковыми свойствами [32]. Оцинкованная лента, на которую посредством сублимационной печати наносятся оформительные элементы, является новым направлением в архитектуре [53]. Использование компьютерных программ позволяет оптимизировать обработку поверхности сталей [448].

Разработка альтернативных концептов привода автомобиля и планы оснащения уже в 2020 году почти 20% автомобилей гибридным-, 6% электро- и 2% газовым приводом [452, 534, 618] ведет к тому, что новые способы обработки поверхности будут необходимы в автомобилестроении в ближайшем будущем.

2. Применение гальванических и других покрытий

2.1. Автомобиле - и авиастроение

Уменьшение веса, как одно из мероприятий по сокращению расхода топлива транспортом, является важной задачей разработок в области обработки поверхности; прежде всего при покрытии кузовов, где новые материалы требуют новых методов обработки поверхности [32, 664], а также для защиты от контактной коррозии в случае применения различных металлов [336]. Высокая прочность склеивания деталей из полиамида возможна путём предварительного нанесения тонкого слоя, который предотвращает образование водородных мостиков и переводит пластик в квази жидкое состояние [449]. Метод, при котором удается сохранить высокую прочность в сочетании с металлическими свойствами поверхности при снижении веса, заключается в осаждении металлического покрытия на полимерные центры кристаллизации, обладающие высокой проводимостью [268]. Уменьшение веса дают тонкостенные, высокоточные детали из цинкового литья, на которые наносятся декоративные гальванические покрытия [604]. Легкими, плотными и коррозионностойкими материалами являются сплавы титан-магний, параметры производства которых исследуются [232].

В области моторостроения для экстремально высоких давлений в топливо-подкачивающих насосах оптимальны комбинации материалов из слоя спеченного бронзового порошка с нанесенным ПТФЭ-покрытием [384]. При покрытии поршней алмазоподобным углеродным покрытием (DLC - Diamond like Carbon) снижаются потери на трение [395].

Разработки в области улучшения внешнего вида машин способствуют их продаже. Так, с помощью лаков удается с большой точностью подобрать цветовые оттенки [335]. Полимеры в интерьерах автомобилей, имеющие изящество первоклассных материалов, получаемые относительно простыми способами [121], комбинируют с металлизированными полимерами [469] и, за счет интеграции новых свойств и качеств материалов непосредственно в одной производственной системе (One-Shot-Prozess), отливают полимерные окантовки [472]. Для экологически чистых город-

ских машин был разработан синий лак, который ассоциируется с чистой водой [416]. К новшествам в технологии относится также возможность нанесения защитного воскового покрытия в полости с помощью роботов [123, 327]. Вместо использовавшегося ранее загрязняющего экологию цинк-фосфатного покрытия шасси защищают покрытием на основе силана [513].

В авиастроении заменяют токсичные вещества другими, например, путем порошкового напыления и использования УФ-твердеющих лаков [198, 387]. Для защиты от высокотемпературной коррозии деталей приводного механизма на них наносится Al-Ni-Si-покрытие CVD-способом (химическое осаждение из газовой фазы) [72, 401]. От пылевой и песочной эрозии поверхность защищает покрытие из нитрида титана, нанесенное PVD-методом (физическое осаждение из газовой фазы) [397]. Обледенение и его рост на внешних поверхностях самолета предотвращает лак, содержащий протеины [425]. Образование трещин при вибрационных процессах предотвращает, в дополнение к смазке дисульфида молибдена, покрытие с низким коэффициентом трения [511]. Особыми проблемами должны заниматься производители больших ветряных электростанций при разработке специальных сталей [383] и защите поверхностей [239].

2.2. Медицина

Актуальной темой являются имплантаты [122], в которые должна вживляться костная ткань [169]. Для таких имплантантов используют, в основном, титановые сплавы, поверхность которых улучшают плазменным напылением гидроксидпатита [197] или наплавлением дополнительного покрытия [320]. Костные клетки срастаются с пористым титаном, используемым в качестве заменителя позвонков [540]. Бедренные имплантаты, представляющие комбинацию металла и пластмассы, покрывают соединениями CrN или Cr(CN) [629]. Лазерным структурированием пластмассовых поверхностей создают оптимальные условия для роста клеток и восстановления костной ткани [28]. Кольца сердечного клапана изготавливают методом прессования металлических порошков (Metal-Injection-Moulding) [91]. В зубной технике представляет интерес проблема сцепления эмали с металлом в протезах [58].

2.3. Печатные платы и электроника

К проблемам производства и применения печатных плат и элементов электроники относится, как и прежде, миниатюризация, которой посвящены многие статьи. Так, при миниатюризации магнитных устройств систем автоматического управления или регулирования требуются тон-

кие Nd-Fe-B-покрытия с хорошими магнитными свойствами, получаемые металлизацией индуктивно-связанной плазмой [29]. Одно исследование посвящено проблеме надежности паянных соединений в связи с их миниатюризацией [75], другое – с механической прочностью бессвинцовых SnCu-BiGe-припоев [77]. Гальванические слои магнитных и немагнитных нанопокрывтий из Ni-Co(Cu)/Cu обладают огромным магнитным сопротивлением [182]. Газовые потоки оказывают отрицательное влияние на проводники в датчиках, например при измерении засасываемого воздуха в двигателях внутреннего сгорания. Поэтому их заменяют печатными платами с токоведущими дорожками из наночастиц серебра [78]. Монтаж микросхем производится на металлизированную полиэфирную ткань с использованием процессов сначала химического, а затем гальванического меднения [271, 331, 332]. Микроклапаны для микроприводов производят из Ni-Fe-сплава методом гальванопластики [194, 315].

Титан, несмотря на его прочность и коррозионную стойкость, может использоваться для токоведущих деталей только в том случае, если он имеет токопроводящую поверхность из гальванических покрытий, например 10 мкм Ni + 0,3 мкм Au-Co [105]. Толщину коррозионно-стойкого золотого покрытия на медной подложке можно уменьшить его гидрофобизированием [317, 425]. Клеи для соединения отдельных деталей делают электропроводными добавлением металлических частиц [170]. Химическое олово, как конечное покрытие в электронике, имеет некоторые преимущества в сравнении с покрытием никель-золото, однако хуже паяется [635]. Возможное образование оксида олова может быть компенсировано утолщением осаждаемого оловянного покрытия [133].

Вакуумным напылением получают покрытие зеркала больших телескопов [167]. Рентгеновские линзы производят с помощью комбинированного способа обработки поверхности (LIGA-Verfahren) [287, 524]. Захватывающее приспособление марсианского зонда для исследования запасов воды состоит из твердого анодированного алюминия [282].

Для производства деталей сложной конфигурации можно использовать отливки из пластмассы, глянцевые отражающие поверхности которых с помощью многослойных лаковых покрытий делают матовыми или придают другие оптические свойства [470, 471].

Для технических, а также для декоративных целей разработана технология нанесения алмазоподобных углеродных покрытий (DLC) на структурированную защитным фотолакон по-

хность с последующим нанесением гальванических покрытий после снятия лака [52].

2.4. Машиностроение. Материалы. Преобразование солнечной энергии

Результатом планирования и совместной работы конструктора, изготовителя и пользователя инструмента явилась оптимизация покрытия режущих материалов [115]. Примерно тоже происходит с оптимизацией покрытия инструмента для холодного деформирования, нанесенного методом физического осаждения из газовой фазы [118] и инструмента для обработки пластмасс [240]. В производстве кремниевых солнечных элементов, которые в настоящее время находятся в центре внимания [636], осаждение никеля и серебра производится на структурированной лазером внешней стороне элемента [292, 330].

3. Предварительная обработка

3.1. Очистка и обезжиривание поверхности, электролитическое глянцевание

Поскольку качество продукции стало важнейшей задачей, возросло значение очистки, предварительной обработки поверхности и способа быстрой проверки ее состояния [162]. Важная роль очистки поверхности переводит ее в разряд одной из самых значимых технологий [174] и требуют обоснованного выбора подходящего способа не только с технической, но и с экономической точки зрения [358, 587].

Водные средства для очистки от кислых загрязнений, таких как флюсы или пасты, модифицируются добавками аминов, оптимально моноэтаноламином [45]. Хлорированные растворители находят сегодня применение только в закрытых установках под вакуумом при обработке особо точных деталей [359]. Помимо выбора очистителя на водной или органической основе важным является применение техники, которая способствует, например, ультразвуковой очистке [1], что представлено в исследованиях и практических рекомендациях [46, 265].

Для установок с особо высокими требованиями таких, как, например, для струйной обработки, ультразвуковая очистка комбинируется с проточной промывкой, после чего детали для избежания повторного загрязнения сушатся в вакууме [455]. Струйная обработка с нагревом внедрена для нанесения антифрикционного покрытия на поршни двигателей [504]. В качестве инструкции действует в таких случаях специальная рекомендация от VDI (общество немецких инженеров) [2]. Обработка в щелочном расплаве применяется как

очистка перед нанесением покрытия струйным методом [541]. Очистители на водной и органической основе для очистки алмазных и алмазоподобных углеродных покрытий используются в комбинации с плазменной очисткой [360]. Ферромагнитный остаток удаляется в интегрированном промывном модуле [456].

Универсальное применение находят водные микрофазовые очистители, позволяющие при комнатной температуре одновременно удалять полярные и неполярные загрязнения (масла и соли) [5, 179]. Пылинки удаляют перед лакированием слегка увлажненным щеточным устройством [308], аналогично очищаются алюминиевые штанги в отделении прессования [590].

Взамен водной очистки можно использовать технику очистки струей сухого льда, при которой в одном производственном этапе удаляются жиры и производственные остатки, что позволяет экономить производственную площадь и производственные затраты [3]. Установка, работающая на основе сухого льда, установлена на производственной линии [94]. Различные агрегатные состояния диоксида углерода делают возможным механический, термический и сублимационный механизм очистки, что является универсальным методом и позволяет, кроме прочего, использовать его для оттаивания и снятия покрытий [96]. Очистка воздушных подушек автомобилей на заключительной стадии их производства жидким диоксидом углерода выбрана как наиболее оптимальная и экономичная [175]. Этот способ используется также для тонкой очистки металлических и керамических поверхностей после лазерной обработки [586].

Для подготовки бывших в употреблении агрегатов и моторов, также как и деталей после термической обработки, часто требуются установки, где возможны все способы очистки [95, 99].

Предложена анодная обработка с применением токов различной формы для одновременного электрохимического полирования, скругления кромок и снятия заусенец [4]. Обработка, например стентов, производится под воздействием магнитных полей для создания таких важных для медицины свойств, как покрываемость и сопротивление усталости [219]. Этот способ используется также для очистки поверхностей от зародышей и очистки радиоактивных поверхностей [585].

3.2. Механическая обработка поверхности

Большинство публикаций, связанных с механической обработкой поверхности, связаны с методом струйной обработки (пескоструйка). Этот метод является экономичным, например, при удалении окалины и подготовки поверхности перед

лакированием [97]. Преимущество замены термопластовых частиц на duroпластовые для удаления лакового покрытия показано в [178]. Частицы из нержавеющей стали могут использоваться более продолжительное время, чем керамические [589]. Важным являются также параметры способа, позиционирование детали в зоне обработки, расстояние до сопел, время обработки, которые для трехмерных деталей можно оптимизировать [218]. Как для пневматической струйной обработки, так и для турбинной дробеструйной обработки имеются установки, отвечающие всем предъявляемым требованиям [266]. Для удаления окалина с внутренней поверхности труб применяется двухсторонняя струйная обработка [309]. Эмалированные покрытия держатся лучше на обработанных струйным методом чистых, шероховатых и больших поверхностях [220]. Для снижения внутренних напряжений в стальных колесах дорожного транспорта [43], пружинах [173] и деталях привода [459] применяют холодную обработку поверхности шариками (Shot Peening). Желаемые результаты получают при применении накаточного полирования с керамическими шариками [546].

Способы шлифования, их возможности и цели обработки представлены в [545]. Различные способы шлифования, например ротационный или вибрационный, а также сглаживание, глянецвание, удаление заусениц и окалина требуют оптимального выбора абразива по типу, размеру и отношению к нагрузке [542]. Так, известный способ сглаживания поверхности (ISF – Isotropic Superfinish) для производства подшипников скольжения и других контактных поверхностей осуществляется в специальных вибраторах желобкового типа в присутствии химикатов [49]. Новые разработки имеются для процесса Spinfoishing, при котором статически фиксированные детали обрабатываются в перемешиваемой абразивной массе [544].

3.3. Предварительная обработка пластмасс

В зависимости от предъявляемых требований применяют множество способов обработки пластмасс [244]. Был разработан способ предварительной обработки пластмассы АВС без хрома (VI) и химического никеля [181]. Согласно описанию, предварительно нанесенный полупроводящий слой сульфида висмута электролитически восстанавливается и на проводящий слой висмута наносится электролитическое никелевое покрытие [222].

Перед лакированием пластмассы подвергают газофазному фторированию или атмосферной плазменной обработке [503, 630, 660, 662]. Смола полимера удаляется плазмой без повреждения металлических структур [567]. Упаковочная лента с оловянным покрытием перед лакированием

предварительно электролитически пассивируется [18]. С помощью плазмы низкого давления проводят предварительную обработку пластмасс перед склеиванием [50].

4. Гальваническое осаждение металлов

4.1. Основы, общие положения

Сравнение числа публикаций, касающихся основных положений гальваники за последние годы показывает, что за последний двухгодичный период они значительно снизились. Это зависит, вероятно, от продолжительности разработок, в любом случае за последний период их было немного.

В двух статьях [466, 538] говорится об открытии и значении для сегодняшней гальванотехники законов Фарадея, значению разработки генераторов постоянного тока посвящена работа [581] и в заключении показывается, как возрастающее понимание основных закономерностей в химии способствует развитию гальванотехники [216, 356]. К этому же относятся новые размышления о принципе стационарности при электролитическом осаждении, заключающемся в повторяющейся цепочке фаз зарождения, развития и смерти зародышей [267].

В области технологии осаждения есть исследования, связанные с оптимизацией параметров процесса нанесения покрытия с использованием импульсов тока высокой частоты и плотности (Pulse-Plating) [225] и о влиянии гидродинамики [551]. Свойства покрытий сплавами регулируются составом электролита и параметрами осаждения [550], осаждение композиционных покрытий с наночастицами возможно, среди прочего, путем подавления осаждения агломератов ультразвуком [596]. С помощью ионного обмена, жидкостной экстракции и других способов возможно сохранение на длительный срок желательных свойств электролитов [369]. Селективное осаждение сплава цинк-никель, при котором анод состоит из клетки с шариками из сплава описано в работе [229].

Адсорбции водорода и определение его количества в высоко- и низколегированных сталях посвящена работа [102], а статья [507] – конкретно причинам водородной хрупкости при цинковании.

*Продолжение следует...
To be continued...*

Теория, методы измерения и область применения переходного сопротивления гальванических покрытий

Киреев С. Ю., Перельгин Ю. П.

Ключевые слова: переходное электрическое сопротивление; гальванические покрытия металлами и сплавами; «структурночувствительное» свойство; оценка коррозионной устойчивости

Рассматриваются существующие методы измерения переходного электросопротивления. На примере собственных исследований авторов и литературных данных показана возможность применения метода измерения переходного электросопротивления гальванических покрытий для определения состояния поверхности покрытия, состава покрытий сплавами, их коррозионной стойкости, наличия примесей в покрытии, а также для качественного определения изменения структуры покрытий сплавами и чистыми металлами в процессе их хранения.

Contact Resistance of Electrodeposited Coatings: Theory, Methods of Measurements and Areas of Applications (Survey)

Kireev S.Yu., Perelygin Yu.P.

Key words: contact resistance; electrodeposition of metals and alloys; "structure-sensitive" properties; evaluation of corrosion resistance

A survey of existing methods for the measurements of contact resistance is given. Their advantages and disadvantages are discussed. Contact resistance was shown to depend on the nature of the coating (Table 1), contact pressure (Table 1 and Figs. 2,3), composition of the solution (Fig.5), composition of upper alloy layer (Table 2, Fig.4), surface condition of the coating (Fig.6) and storage time. The effect of pressure is expressed by eq.(2) and the effect of the coating composition by an alloy (solid alloy type) is expressed by eq. (5). In general intermetallic compounds have higher or lower contact resistance as compared with those of solid solutions (Fig.4). The method for the measurement of contact resistance may be used for the quantitative evaluation of coatings corrosion resistance.

Введение

Электрическая цепь любой электроустановки содержит различные элементы, которые между собой соединены при помощи электрических контактов. От состояния любого из них зависит работоспособность всей установки. В настоящее время для формирования контактных площадок, помимо напыления металла, широко используется метод электролитического осаждения металлов и сплавов. Данный метод позволяет получать надежные электрические контакты с высокими электрическими и эксплуатационными характеристиками [1].

Проведение исследований при изучении переходного электрического сопротивления материалов,

в том числе и гальванических покрытий, обусловлено требованием промышленности, что в некоторой степени подтверждает выход в свет монографии [2]. Переходное электросопротивление зависит от шероховатости поверхности, природы осаждаемого металла или сплава, его структуры, состава и других факторов, в том числе от нагрузки и вида контакта [2]. Измерение переходного электросопротивления материала позволяет достаточно простым способом исследовать состояние поверхности, состав и его изменение в результате воздействия окружающей среды. Следовательно, контактное сопротивление может служить структурно - чувствительным свойством поверхности материала и его состава [2 - 5].

Цель работы: проанализировать существующие методы измерения переходного электрического сопротивления и показать возможность его применения для исследования состояния поверхности гальванических покрытий металлами и сплавами, а также для определения состава гальванических покрытий сплавами.

**Методы определения
контактного - переходного
электрического сопротивления**

В настоящее время измерение переходного электрического сопротивления осуществляют двумя методами:

- при пропускании электрического тока через контакт. Переходное электрическое сопротивление определяют методом амперметра и вольтметра [2, 4, 6 - 11];

- без пропускания электрического тока через контакт. Переходное электрическое сопротивление определяют прибором для измерения сопротивления с непосредственным отсчетом [4, 12].

Переходное электрическое сопротивление в обоих случаях измеряют по четырехпроводной схеме с использованием токовых и потенциальных проводников. Одну пару проводников (токовый и потенциальный) соединяют с образцом (в разных точках), вторую пару - с эталонным электродом [2 - 12].

Первый метод применяется в электро- и радиопромышленности, т.е. когда необходимо измерить электрическое сопротивление контакта [2, 4 - 11] в условиях, имитирующих реальные. Этот способ использовался [5] и для исследования влияния окружающей среды на состояние поверхности покрытия контакта. Однако измерение электрического сопротивления при пропускании тока приводит к нагреву поверхности контакта, что может повлечь за собой изменение состояния поверхности.

Поскольку во втором способе ток через контактирующие поверхности не пропускается, то второй способ является более предпочтительным для изучения состояния поверхности, и не только, гальванических покрытий металлами или сплавами и их состава.

Известно достаточно большое число методов измерения переходного - контактного электросопротивления [2, 4 - 13], отличающихся видом контактной пары. Так в [4, 6, 9] предлагается измерение электрического сопротивления точечного контакта проводить на образцах, представляющих собой две латунные или бронзовые проволоки диаметром 1 мм, расположенные крестообразно, с нанесенным на них покрытием. Специальное приспособление, которое в [4, 6] не приводится, а в [9]

достаточно сложное в изготовлении, обеспечивает нагрузку на контакт от 0 до 2 Н.

В [4, 5, 12] приводится методика измерения, основанная на определении переходного электрического сопротивления точечного контакта металлического образца с исследуемым покрытием и эталонного электрода (сфера радиусом 1,5 мм), изготовленного из латуни, покрытой золотом толщиной 1-3 мкм (допускается применять свежеполированную латунь) [4, 12], или конуса с плоской поверхностью [5]. Схема установки для измерения контактного сопротивления в [4] не приводится. Для измерения контактных электросопротивлений неорганических покрытий в [11] предлагается ячейка, которая обеспечивает достаточно большие контактные нагрузки.

В [8] приводится методика и устройство (сложное в изготовлении) для одновременного измерения износостойкости и переходного электрического сопротивления скользящего контакта с гальваническим покрытием при пропускании электрического тока. Однако, как и в приспособлениях [5, 7], оно не обеспечивает силу нажатия от 0,1 до 1,0 Н, как требует [4] и, следовательно, не может быть использовано для изучения состояния поверхности.

Поскольку параметры контактной пары, предлагаемые в устройствах [5 - 9] и в [4], отличаются, то измеренные величины переходного сопротивления будут не одинаковы и, следовательно, для выявления закономерностей влияния различных факторов на переходное сопротивление необходимо проводить измерения на одном и том же устройстве.

В [12] предлагается приспособление, простое в изготовлении и удовлетворяющее требованиям [4] в части обеспечения силы нажатия на контакт от 0,1 до 1,0 Н, в основу которого положен принцип работы весов (рис. 1).

На основании 1 закреплена стойка 2, в которой на подшипнике 3 установлено коромысло 4 с эталонным контактом 5 (полусфера радиусом 1,5 мм из свежеполированной латуни или покрытой золотом) и противовесом 6. Сила нажатия эталон-

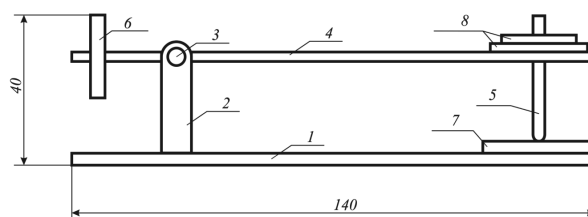


Рис.1. Установка для измерения переходного электросопротивления.

Fig.1. A device for the measurements of contact resistance

ного контакта на образец с покрытием 7 создается с помощью разновесов 8 от микротвердомера ПМТ-3. Подвод токоведущего и потенциального проводов осуществляется через ось подшипника. Измерение переходного электросопротивления проводят без пропускания электрического тока через контакт прибором с непосредственным отсчетом.

Все результаты измерений переходного – контактного электрического сопротивления (за исключением ниже оговоренных случаев), которые приводятся в экспериментальной части статьи, получены с применением данного приспособления.

Экспериментальная часть

В табл. 1 приведены результаты исследования переходного электрического сопротивления покрытий.

Из приведенных данных (табл. 1) видно, что переходное сопротивление сплава никель-индий при нагрузках менее 0,1 Н в 1,5-2 раза, а при более высоких нагрузках на 10-20% больше, чем переходное сопротивление чистого никелевого покрытия. По-видимому, это обусловлено меньшей электропроводностью сплава и его большей склонностью к образованию оксидных поверхностных пленок. Увеличение нагрузки приводит к снижению переходного электросопротивления (рис. 2).

Аналогичная зависимость наблюдается и у других покрытий, например, таких как индий-кадмий, олово-цинк, олово-кадмий, палладий-индий, палладий, никель, никель-родий и никель-вольфрам (табл. 1).

Для сплава Ni-In (10% In) между $\lg R$ и $\lg P$ имеется зависимость вида (рис. 3):

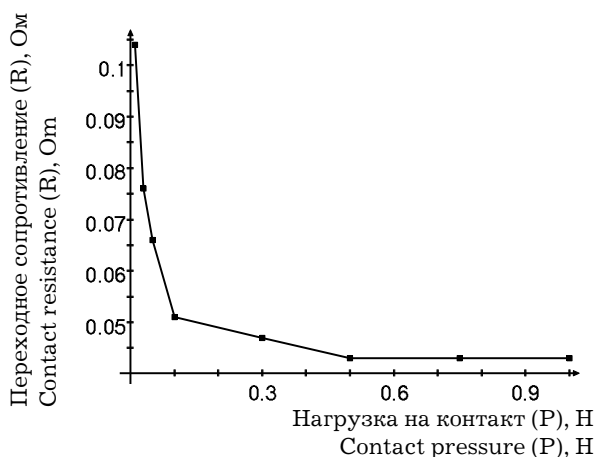


Рис. 2. Зависимость переходного сопротивления сплава Ni-In (10% In) от нагрузки на контакт.

Fig.2. Effect of contact pressure on the contact resistance of Ni-In (10%) alloy

$$\lg R = -1,46 - 0,22 \lg P \quad (1)$$

В диапазоне нагрузок на контакт 0,01÷0,5 Н коэффициент корреляции составляет 0,95.

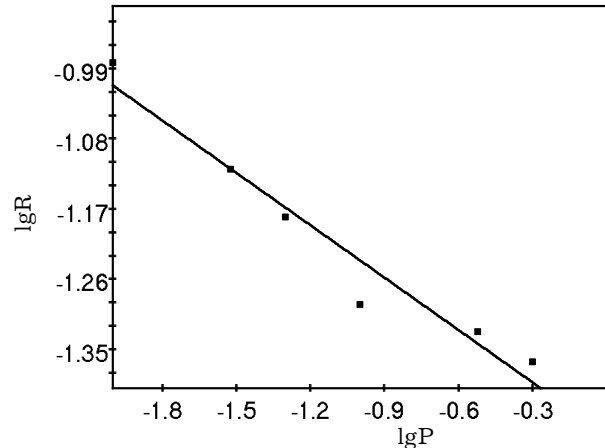


Рис. 3. Зависимость $\lg R$ от $\lg P$ для сплава Ni-In (10% In).

Fig.3. $\lg R - \lg P$ dependence for Ni-In (10% In) alloy

Как отмечалось ранее [2, 13], зависимость переходного сопротивления контакта от нагрузки описывается следующим уравнением:

$$R = k/P^b \quad (2)$$

где P – сила нагрузки на контакт, Н; b – показатель степени, принимающий различные значения для различных контактов (для точечных – 0,5; линейных – 0,6; плоскостных – 1,0 [13]).

Прологарифмировав обе части уравнения (2) получим:

$$\lg R = \lg k - \lg P \quad (3)$$

Тангенс угла наклона данной зависимости позволяет определить показатель степени b при величине P в уравнении (2).

Как видно из рис. 3 и уравнения (1) значение показателя степени b составляет 0,22. Отличие данной величины от значений, приведенных для точечных, линейных и плоскостных контактов, можно объяснить изменением состояния поверхности покрытия [15].

Из табл. 1 видно, что увеличение содержания индия в сплаве с палладием приводит к повышению контактного электросопротивления (R). При этом между R и содержанием индия ($C_{In}, \%$) в сплаве при нагрузке на контакт 0,49 Н имеется зависимость следующего вида:

$$R = 4,82 + 0,128 C_{In} \quad (4)$$

Коэффициент корреляции данного уравнения равен 0,987, что свидетельствует о достаточно высокой его точности и возможности использования для определения состава сплава.

Таблица 1. Значения переходного сопротивления покрытий.
Table 1. Contact resistance values of coatings

Покрытия металлом или сплавом Coating, solutions	Значения переходного сопротивления (Ом) в зависимости от нагрузки на контакт (Н), измеренные при диаметре контакта 3 мм Contact resistance values (Ohms) depending on the contact pressure (H) measured for contact diameter 3mm					Литература Reference
	0.098 (H)	0.490 (H)	0.981 (H)	1.471 (H)	3.432 (H)	
In-Cd (24% Cd)	0.04	0.032	0.028	0.028	0.028	[26]
Sn-Zn (52% Zn)	0.109	0.066	0.062	0.062	0.061	[28]
Sn-Cd (32.7% Cd)	0.031	0.028	0.028	0.028	0.028	[27]
Pd (Аммиачно-тарtratный) Ammonia-tartrate	-	0,0050	-	-	-	[15]
Pd-In(14% In) (Аммиачно-тарtratный) Ammonia-tartrate	0.0078	0.0062	0.0043	0.0043	0.0043	[15]
Pd-In(20% In) (Аммиачно-тарtratный) Ammonia-tartrate	0,0086	0,0075	0,0044	0,0044	0,0044	[15]
Pd-In(32% In) (Аммиачно-тарtratный) Ammonia-tartrate	0.0136	0.009	0.0054	0.0054	0.0054	[15]
Pd (Аммиачно-цитратный до климатических испытаний) Ammonia-cytrate before climatic tests	0.0050	0.0040	0.0027	0.0020	0.0020	[15]
Pd (Аммиачно-цитратный после климатических испытаний) Ammonia-cytrate after climatic tests	0.0059	0.0045	0.0027	0.0020	0.0020	[15]
Pd-In(20% In) (Аммиачно-цитратный до климатических испытаний) Ammonia-cytrate before climatic tests	0.0065	0.0055	0.0036	0.0030	0.0030	[15]
Pd-In(20% In) (Аммиачно-цитратный после климатических испытаний) Ammonia-cytrate after climatic tests	0.0081	0.0062	0.0037	0.0031	0.0031	[15]
Pd-In(28% In) (Аммиачно-цитратный до климатических испытаний) Ammonia-cytrate before climatic tests	0.0100	0.0078	0.0051	0.0033	0.0033	[15]
Pd-In(28% In) (Аммиачно-цитратный после климатических испытаний) Ammonia-cytrate after climatic tests	0.0111	0.0086	0.0051	0.0034	0.0034	[15]
Ni (ацетатный) acetate	0.042	0.039	0.037	0.037	0.037	[15]
Ni-In(10% In) (ацетатный) acetate	0.051	0.043	0.043	0.043	0.043	[15]
Ni-Rh (30% Rh)	0.047	0.032	0.030	0.030	0.029	[29]
Ni-W(10% W)	0.168	0.165	0.163	0.162	0.161	[29]

В общем виде зависимость контактного электросопротивления (R , мОм) от содержания второго металла C_{Me} (%) можно выразить уравнением

$$R = A + B C_{Me} \quad (5)$$

В табл. 2 приведены значения A , B и коэффициента корреляции (k) уравнения (5) для некоторых сплавов.

У покрытий сплавом палладия с оловом, сурьмой и кадмием значение переходного электросопротивления с увеличением содержания второго элемента проходит через максимум (сурьма и кадмий) или минимум (олово) [14]. Это, по-видимому, связано с образованием интерметаллических соединений и, как следствие, с изменением числа свободных электронов проводимости [16].

На зависимости переходного сопротивления от состава сплава при постоянной нагрузке на контакт, полученной для гальванического сплава индий-свинец (рис. 4) [17], имеется максимум. Необходимо отметить, что данный максимум соответствует содержанию индия 60%, что больше чем у сплава, полученного металлургическим способом. Данное обстоятельство можно объяснить тем, что при электрокристаллизации получают покрытия, отличающиеся по структуре и морфологии от сплавов, полученных металлургическим путем.

На поверхности большинства металлов при контакте с окружающей средой образуются пленки различного состава. Из них наиболее характерными являются: оксидные, сульфидные, хлоридные и другие. Пленки могут иметь различную толщину и удельное электросопротивление. Под давлением эти пленки могут быть частично разрушены, так как металл способен деформироваться пластически, сохраняя сцепление с металлом-подложкой, а пленки не могут подвергаться этой деформации вследствие хрупкости. Поэтому, при давлении на контакты происходит скалывание или иное нарушение целостности инородного слоя



Рис. 4. Зависимость переходного сопротивления сплава индий – свинец от содержания индия в сплаве при нагрузке на контакт 1 Н и диаметре полусферы контакта 3 мм.

Fig.4. Effect of In content in In-Pb alloy on the contact resistance at 1N contact pressure and contact hemisphere diameter 3 mm

с образованием проводящих контактных точек. По мере увеличения давления число контактных точек, а, следовательно, и проводящая поверхность увеличиваются.

Таким образом, для устранения влияния состояния поверхности на величину переходного электросопротивления исследование зависимостей $R_{пер}$ от состава сплава покрытия и его структуры необходимо проводить только при достаточно больших нагрузках, обеспечивающих продавливание пленок (рис. 2).

Величина переходного сопротивления может изменяться во времени, что обусловлено термодинамической нестабильностью покрытия. Так, например, покрытия сплавом палладий-индий с содержанием индия до 40% представляют собой непрерывный ряд твердого раствора индия в

Таблица 2. Значения A и B в уравнения 5 и коэффициент корреляции K .
Table 2. A and B values (eqv.5), K - coefficient of correlation

Покрытие Coating	A	B	k	Литература Reference
Серебро-палладий Ag-Pd	1,43	0,178	0,99	[14]
Палладий-висмут Pd-Bi	4,04	0,14	0,993	[14]
Золото-палладий Au-Pd	3,31	0,031	0,9	[14]
Золото-медь Au-Cu	3,59	0,355	0,93	[5]

палладии [18 - 20]. В данном случае имеет место расширение области существования структуры типа «твердый раствор» от 0 до 17% индия в металлургическом сплаве [21 - 23] и до 40% – в гальваническом, что приводит к термодинамической нестабильности сплава. Переход к термодинамически стабильному состоянию проявляется в изменении параметров кристаллической решетки и, следовательно, свойств покрытий, в том числе и переходного электросопротивления сплава [18].

Из табл. 1 видно, что покрытия одинакового состава, полученные из разных электролитов, имеют различные значения переходного электросопротивления (рис 5.). Это, очевидно, обусловлено различием в параметрах кристаллической решетки и различными включениями неметаллических примесей в покрытия в процессе электрокристаллизации.

После воздействия климатических факторов [4, 24] переходное электросопротивление палладия и сплавов с содержанием индия 20 и 28% при нагрузке на контакт менее 0,73 Н повышается, в то время как при более высоких нагрузках оно остается практически неизменным (табл.1). Это свидетельствует об изменении состояния поверхности покрытия.

Аналогичное явление, т.е. увеличение контактного электросопротивления после климатических испытаний, наблюдалось также у покрытий родием, сплавом никель-родий (25%) [7], палладием, золотом [5, 7], серебром и палладий-серебро [14].

На рис. 6 приведены зависимости переходного электросопротивления покрытий сплавом

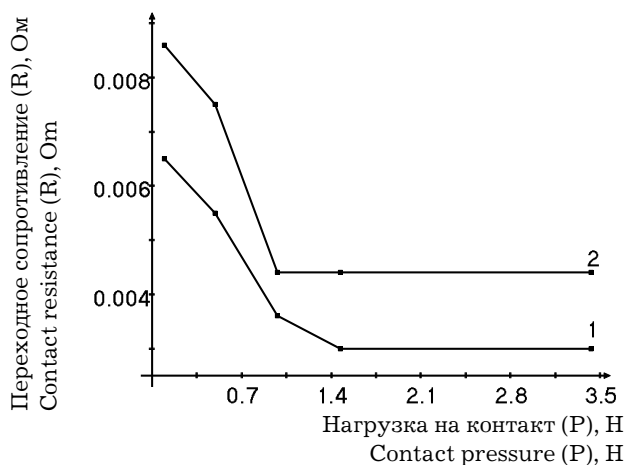


Рис. 5. Зависимости переходного сопротивления покрытия сплавом Pd-In (20% In), полученного из аммиачно-цитратного (1) и аммиачно-тарtratного (2) электролитов, от нагрузки на контакт.

Fig.5. Effect of the contact pressure on the contact resistance of Pb-In (20% In) alloy, deposited from ammonia-citrate (1) and ammonia-tartrate (2) electrolytes

олово-цинк (52% цинка), цинком и оловом до и после климатических испытаний [25].

Из рис. 6 видно, что переходное сопротивление покрытия сплавом олово-цинк меньше значений переходного сопротивления покрытий оловом и цинком. После ускоренных климатических испытаний в камере влаги значения переходного электросопротивления покрытий чистыми металлами выросли в 1,5 для цинка и в 2 раза для олова. Значения переходного электросопротивления сплава олово-цинк практически не изменились, что может свидетельствовать о сохранении состояния поверхности при проведении климатических испытаний, и, следовательно, о более высокой коррозионной стойкости покрытий данным сплавом по сравнению с покрытиями чистыми металлами.

Таким образом, переходное электрическое сопротивление покрытий, измеренное до и после климатических испытаний, может быть использовано для определения изменения состояния поверхности покрытий и, следовательно, в некоторой степени может являться количественной характеристикой их коррозионной стойкости.

Для количественной оценки коррозионной стойкости поверхности покрытия можно предложить показатель коррозии (K), определяемый по следующему уравнению:

$$K = (R_{\text{пер}} - R_{\text{пер}}^0) / R_{\text{пер}}^0$$

где $R_{\text{пер}}^0$, $R_{\text{пер}}$ – переходные электросопротивления, измеренные до и после климатических испытаний, соответственно.

Данный метод позволяет получать относительные результаты. Однако при соблюдении пос-

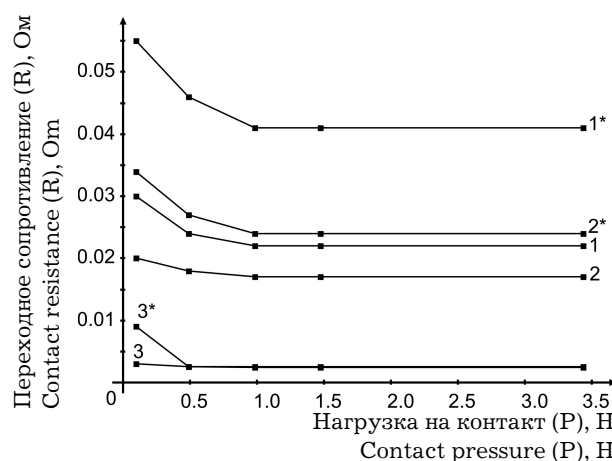


Рис. 6. Переходное электрическое сопротивление олова (1), цинка (2) и сплава олово-цинк (3) до климатических испытаний; олова (1*), цинка (2*) и сплава олово-цинк (3*) после климатических испытаний.

Fig.6. Contact resistance of Sn (1), Zn (2) and Sn-Zn (3) before climatic tests; and that for Sn (1*), Zn (2*) and Sn-Zn (3*) after tests

**Таблица 3. Показатели коррозии покрытий.
Table 3. Corrosion tests results**

Вид покрытия Coating	Значение К	Вывод Summary
Олово Tin	0,45	Поверхность подвержена коррозионным изменениям The surface shows signs of corrosion
Цинк Zinc	0,26	Поверхность подвержена коррозионным изменениям The surface shows signs of corrosion
Сплав олово-цинк (52 % цинка) Tin-Zinc (52% Zn)	0,1	Поверхность слабо подвержена коррозионным изменениям The surface shows slight signs of corrosion

тоянства всех условий проведения исследований (например, четкое соблюдение требований ГОСТа и использование одинаковых материалов подложки и установок) метод может быть использован для количественной оценки коррозионных изменений состояния различных поверхностей. Так, расчет показателя коррозии для описанных выше покрытий оловом, цинком и сплавом олово-цинк, полученных из кислых лактатных электролитов (табл. 3), показывает, что поверхность сплава наименьшим образом подвержена коррозионным изменениям, а именно в 2,6 и 4,5 раза по сравнению с цинком и оловом, соответственно.

Выводы

Измерение переходного электросопротивления может быть использовано для определения состояния поверхности покрытия, состава покрытий сплавами, их коррозионной стойкости, наличия примесей в покрытии, а также для качественного определения изменения структуры покрытий сплавами и чистыми металлами.

Дальнейшая работа будет направлена на исследование возможности применения метода измерения переходного электрического сопротивления для определения толщины оксидных, фосфатных и других неорганических покрытий.

Литература

1.ГОСТ 9.303-84 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и

неметаллические неорганические. Общие требования к выбору. М.: Госстандарт. 1992. 44 с.

2.Мышкин Н.К., Кончиц В.В., Браунович М. Электрические контакты. –Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2008. – 560 с.

3.Гамбург Ю.Д. Структура и свойства электрически осажденных металлов. //Итоги науки и техники. Электрохимия. ВИНТИ. -1989. - Т.30. - С.118-169.

4.ГОСТ 9.302-88. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. -М.: Изд-во стандартов,1988. - 65 с.

5.Гриликес С.Я., Исакова Д.Л. Гальванические покрытия контактных систем коммутирующих устройств// Гальванические покрытия электрических контактов. Вып.2. Л.; 1964. - С.54-67.

6.Вячеславов П.М., Шмелева Н.П. Методы исследования электролитических покрытий. Л.: Машиностроение.1977. - 88 с.

7.Каданер Л.И., Ермолов И.Б., Сулковская Ю.С. Методика измерения переходных электрических сопротивлений гальванических покрытий// Повышение качества гальванических и химических покрытий и методы их контроля. М.; МДНТП. 1977. - С.69-73.

8.Кудзене Б.И., Бикутьюс Г.Д. Измерение переходного сопротивления гальванических скользящих электроконтактов при трении// Труды АН Лит.ССР. Серия Б.-1985.-Т.4 (149).-С.8-11.

9.Полукаров Ю.М., Платонов Б.Л. Приборы для определения величины переходного электросопротивления и смачиваемости припоями

гальванических и химических покрытий// Обмен опытом в радиопромышленности.-1985. - № 11.- С.58-59.

10. ГОСТ 24606.3-82 Изделия коммутационные, установочные и соединители электрические. Методы измерения сопротивления контакта и динамической и статической нестабильности переходного сопротивления контакта М.: Изд-во стандартов.-2004. - 8 с.

11. Тушинский Л.И. Методы исследования материалов: Структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий./Тушинский Л.И., Плохов А.В., Токарев А.О., Синдеев В.И. - М.: Мир.- 2004. - 384 с.

12. Перельгин Ю.П. Усовершенствование методов измерения переходного электросопротивления и толщины гальванических покрытий// Гальванотехника и обработка поверхности. -1993. -Т.2. №4. - С. 65-66.

13. Материалы в приборостроении и автоматике. Справочник. / Под ред. Ю.М. Пятинина.- М.: Машиностроение. - 1982. - 528 с.

14. Виноградов С.Н. Электроосаждение сплавов палладия.- Саратов: Изд-во Саратовского ун-та.-1978.-92 с.

15. Перельгин Ю.П. Электроосаждение индия и сплавов на его основе. Распределение тока между совместными реакциями восстановления ионов на катоде: дисс.... докт. техн. наук. М. 1996. - 237 с.

16. Лившиц Б.Г., Крапошин В.С. Линецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1980. - 320 с.

17. Перельгин Ю.П., Кирилина Ю.Н. Свойства электролитических покрытий свинцом и сплавом свинец-индий для изделий приборостроения// Защитные и специальные покрытия, обработка поверхности в машиностроении и приборостроении //сб. ст. VI Всеросс. научно-практическая конференции. Пенза. Дом знаний. 2009. - С.37-39.

18. Тихонов А.А., Буркат Г.К., Вячеславов П.М. Структура и некоторые «структурочувствительные» свойства электрохимических сплавов палладий-индий.//Журнал прикладной химии.1988.-Т.61. №10.-С.2345-2347.

19. Решетникова Н.Ф., Педан К.С. Электроосаждение сплавов системы палладий-индий.// Журнал прикладной химии.1982.-Т. 55. №9.- С.1996-1999.

20. Решетникова Н.Ф. Закономерности электроосаждения сплавов системы палладий-индий. Автореф. канд. дис. -М.: 1986. -23 с.

21. Савицкий Е.М. Металловедение платиновых металлов. //Е.М. Савицкий, В.П.Полякова, Н.Б.Горина, Н.Р.Роман. -М.: Металлургия .1975.-424 с.

22. Благородные металлы. Справочник. /Под ред. Савицкого Е.М. -М.:Металлургия.1984.-592 с.

23. Савицкий Е.М., Достанко А.П., Полякова В.П., Горина Н.Б., Зеленкова В.А., Ширипов В.Я., Бирюков Е.П., Горлатов А.И. Некоторые свойства металлизации интегральных схем на основе сплавов АП ВVIII./ Сплавы благородных металлов. - М.: Наука. 1977.-С.224-227.

24. ГОСТ 9.308-85 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы ускоренных коррозионных испытаний. М.: Изд-во стандартов, 2000. - 22 с.

25. Киреев С.Ю., Перельгин Ю.П., Киреев А.Ю. Свойства электролитических покрытий сплавом олово-цинк для гетероструктур изделий приборостроения/ // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки. - 2009. - №2. - С. 201-208.

26. Киреев С.Ю. Электроосаждение индия и сплава индий-кадмий из кислых электролитов с использованием нестационарных режимов электролиза: дисс.... канд. техн. наук, Пенза. 2002 г. - 124 с.

27. Гудилина С.Н. Электроосаждение сплава кадмий-олово из сульфатных и тартратных электролитов на постоянном и импульсном токах: дисс. ... канд. техн. наук, Пенза. 2002 г. - 116 с.

28. Перельгин Ю.П., Киреев С.Ю., Киреева С.Н., Киреев А.Ю. Физико-механические свойства покрытий сплавами In-Cd, Cd-Sn и Sn-Bi, полученных как при использовании постоянного, так и импульсного токов//Методы создания, исследования материалов, приборов и экономические аспекты микроэлектроники. Сб. докл. Всероссийской научно-технич. конф., Пенза, Дом знаний. 2006.- С.51-53.

29. Кольчугина И.Г. Электроосаждение сплавов никель-вольфрам и никель-родий из ацетатно-хлоридных электролитов: дисс.... канд. техн. Наук. Пенза. 2005 г. - 118 с.

Сведения об авторах

Киреев Сергей Юрьевич, к.т.н., доцент, кафедра химии, Пензенский государственный университет. 40, ул. Красная, Пенза, 440026, Россия. тел. (841-2)-36-82-70. E-mail: Sergej58_79@mail.ru.ru

Kireev Sergei Yu. - PhD, assoc. professor. Chemistry department. Penza State University, 40 Krasnaya street, Penza, 440026, Russia. Phone: (841-2)368270, fax: (841-2)565122, e-mail: Sergej58_79@mail.ru

Перельгин Юрий Петрович - зав. каф., профессор, д.т.н. E-mail: pyp@pnzgu.ru,

Perelygin Yury Petrovich., Doctor of Technical Sciences, professor, Head of Department. E-mail: pyp@pnzgu.ru

УДК 669.268

Исследование процесса формирования зеркального покрытия при хромировании гальванохононгованием

Ким В.Е., Васильевский В.В., Макеенко Е.Я.

Ключевые слова: гальванохононгование; скоростное хромирование; хромовое покрытие; установка хромирования; равномерность покрытия; зеркальное покрытие

Электролитическое осаждение металлов гальванохононгованием позволяет получать покрытия с зеркальной поверхностью с шероховатостью $\leq 0,02$ мкм. Попытка объяснить механизм этого явления сделана на основании опытных работ по осаждению гальванохононгованием хромового покрытия. Показано, что полирование, как механический процесс удаления неровностей на растущем покрытии, не является основополагающим механизмом формирования низкошероховатого осадка.

Не установлено явного непосредственного влияния состояния прикатодного слоя, как исключительной причины формирования зеркальной поверхности. Получены экспериментальные данные, которые дают основание полагать, что монослои хромового покрытия в процессе своего образования могут иметь некоторую фазу неустойчивого состояния, во время которой, путем оказания на них механического воздействия возможно изменение их пространственного положения с образованием осадка с зеркальной поверхностью. Расчетная величина таких монослоев составляет 5-300 А, а период их неустойчивого состояния может достигать 10-ти секунд.

A Study of the Formation of Mirror-bright Chromium Coatings by Galvano-honing Methode

Kim V.E., Vasilyevskiy V.V., Makeenko E.J.

Key words: galvanohoning, high-speed chromium-plating, chromium coating, chrome plating cell, plating distribution, mirror bright coating

Galvano-honing plating process allows to obtain mirror-bright coatings with roughness $\leq 0,02$ μm . As was shown in the present work a combination of plating cycles and the treatment with hones made of various materials (Table 1) and different of deposition and hone-treatment times (Tables 2,4,5,6) allows to obtain coatings with low roughness, while the use of hone-treatment after a conventional chrome plating process does not allow to achieve considerable reduction of roughness (Table 3). Buffing was shown not to be a major mechanism of the removal of surface irregularities

which are being formed in the course of the electrodeposition process. No evidence was found for a direct interaction between the state of the cathode layer and the deposition process as the only cause for the formation of mirror-bright coatings. The results obtained suggest the existence of a certain intermediate unstable monolayer of chrome. This layer under the action of a mechanical force may change its configuration and form in this way a mirror-bright surface. An approximate evaluation gives its thickness of 5-500 А and life-time of 10s.

Введение

Известен процесс электролитического осаждения металлов при одновременном механическом воздействии на катодную поверхность

твердых тел (хонов), носящий название катодно-механическое (КМ) осаждение или гальванохононгование (ГХ). При ГХ возможно получать покрытия с зеркальной поверхностью, т.е. с шеро-

ховатостью $\leq 0,02$ мкм без последующей механической обработки. Механизм этого явления недостаточно ясен, несмотря на кажущуюся простоту объяснения, связанную с известным процессом обычного полирования.

Ниже приводятся результаты экспериментов по ГХ (на примере хромирования), проведенных на опытном оборудовании, описанном ранее в работах [3, 4].

Экспериментальная часть

Для изучения эффекта образования низкошероховатой поверхности при хромировании ГХ в

качестве хонв использовались различные материалы: от пластика (ПХВ) до минералокерамики (ВОК-60). Результаты опытов представлены в таблице 1, из данных которой следует, что, несмотря на существенные различия в свойствах материала хонв, в каждом случае имеет место эффект низкой шероховатости осажденного хрома, хотя визуально наблюдается отличие в цвете покрытия.

Известно, что процесс механического полирования твердых материалов, к которым относится также гальванический хром, связан с достаточно высокими скоростями обработки поверхности; при этом частота взаимодействия полировального

Таблица 1. Шероховатость и внешний вид хромового покрытия, получаемого гальванохонигованием с использованием различных по материалу хонв
Table 1. Roughness and appearance of chromium coatings obtained by galvano-honing process using various materials of hones

№ п/п	Материал хона Hones material	Толщина хрома, Мкм Thickness of Cr, μm	Шероховатость, Ra, мкм Roughness Ra, μm	Вид покрытия Coating appearance	Вид поверхности Хона Hone appearance
1	Поливинилхлорид (ПХВ); PVC	22	$\leq 0,03$	зеркально-матовый mirror-dull	Истирание с обломачиванием Wear with formation of roughness
2	ПХВ ВД	24	$\leq 0,02$	зеркально-матовый mirror-dull	Истирание с обломачиванием Wear with formation of roughness
3	Фторопласт Teflon	23	$\leq 0,01$	зеркальный с дымкой mirror-smoggy	Небольшая бахрома по краям Roughness at the edges
4	Брусоч шлифовальный, ГОСТ 2456-82, М200 Polishing plate	23	$\leq 0,02$	Зеркальный mirror	Без изменений с частичным «засаливанием» No change or partially "fatty"
5	Брусоч шлифовальный, ГОСТ 2456-82, М20 Polishing plate	26	$\leq 0,01$	Зеркальный mirror	Без изменений No change
6	ВОК - 60 Mineralceramic	24	$\leq 0,01$	Зеркальный mirror	Без изменений No change

Примечание к табл. 1: исходная шероховатость подложки Ra 1,20-0,9 мкм.
Initial surface roughness Ra 1,20-0,9 μm .

инструмента с полируемой поверхностью составляет 3-15 раз/сек. Как видно из таблицы 2, образование зеркальной поверхности хрома при ГХ имеет место не только при использовании частоты обработки, отвечающей механическому полированию (3 – 15 раз/сек.), но и на 1-2 порядка ниже используемых величин (0,17 – 0,68 раз/сек.).

Попытки получить зеркальную поверхность на хроме, осажденном без гальванохонингования, но при помощи последующей механической обработки теми же хонами по параметрам режима, соответствующим гальванохонингованию, оказались безуспешными (таблица 3).

Очевидно, что полирование, как механический процесс удаления неровностей, не является основополагающим механизмом формирования

низкошероховатого (зеркального) покрытия при гальванохонинговании.

В процессе ГХ происходят постоянные воздействия хона как на осадок, так и на прикатодное пространство, что может послужить причиной изменения характера кристаллизации с получением зеркального осадка. Известно положение об особой роли прикатодной пленки при электролитическом восстановлении хромовой кислоты. Под прикатодной пленкой в данном случае понимается тонкий густой темный слой с повышенным содержанием продуктов промежуточного восстановления хромовой кислоты, описанный Ваграмяном А.Т. [1] и Шлугером М.А. [2]. Предполагается, что восстановление Cr^{6+} до металлического хрома происходит из плёнки.

Таблица 2. Шероховатость и внешний вид хромового покрытия, получаемого гальванохонингованием при различных временах перерыва между воздействием хона

Table 2. Roughness and appearance of chromium coatings obtained using galvano-honing with different break-times between the honing treatment

№ п/п	Время перерыва между периодами воздействия хона, сек. Break-times between periods of hone-treatment	Движущийся Объект Moving object	Толщина хрома, мкм Coating thickness, μm	Шероховатость, Ra, мкм Roughness, Ra, μm	Вид покрытия Coating appearance
1	5,88	Образец specimen	26	$\leq 0,02$	Зеркальное без дефектов Mirror-bright without defects
2	1,47	Образец specimen	28	$\leq 0,01$	Зеркальное без дефектов Mirror-bright without defects
3	0,15	Хон; hone	31	$\leq 0,01$	Зеркальное без дефектов Mirror-bright without defects
4	0,075	Хон; hone	29	$\leq 0,01$	Зеркальное с мелкими точками Mirror-bright with small spots

Примечание к табл.2: исходная шероховатость образца Ra 1,2-0,9 мкм, хоны – брусок крупный, P 1100 г/см².

Initial surface roughness, Ra 1,2-0,9 μm . Hones – large plate, P 1100 g/cm².

Поскольку механизм ГХ (с образованием зеркального хрома) связан с механическим воздействием на прикатодное пространство, проведён ряд экспериментов по осаждению хрома в условиях, направленных на максимальное изменение состава и состояния прикатодной пленки. При этом проводились следующие опыты:

А. Проведение процесса хромирования гальванохоноингованием с вращением и неполным – на 1/2 - погружением вала в электролит с расположением хона в электролите; 1/2 часть вращающегося вала находилась над раствором на воздухе, где захваченная поверхностью пленка раствора подсыхала, частично трескалась и менялась в цвете.

Б. Проведение процесса хромирования гальванохоноингованием с вращением и неполным – на 1/2 - погружением вала в электролит; при этом хон располагался на поверхности вала, находящейся в данный момент на воздухе, «соскребая» поверхностный подсыхающий слой электролита.

В. Проведение процесса хромирования ГХ аналогично опыту Б; при этом дополнительно на поверхность вращающегося образца, находящуюся на воздухе, поливали нагретый электролит хромирования.

Г. Проведение процесса хромирования с применением гальванохоноингования с высокой частотой воздействия хона на прикатодный слой – через каждые 0,07 сек.

Таблица 3. Шероховатость и внешний вид хромового покрытия, получаемого без гальванохоноингования и при последующем воздействии хонов на полученный осадок через разные промежутки времени

Table 3. Roughness and appearance of chromium coatings obtained without galvano-honing treatment and treated after different break-times

№ п.п.	Механическая обработка хонами после осаждения хрома Hones-treatment after the deposition			Шероховатость образца, Ra, мкм Surface roughness, Ra, μm			Вид хромового покрытия после механической обработки Chrome coating appearance after the mechanical treatment
	Время перерыва между периодами воздействия хона, с	Общее время обработки, мин	Материал хона	До хромирования	После хромирования	После обработки хонами	
1	62,5	15	Брусок шлифовальный, ГОСТ 2456-82, M200 Polishing plate	1,2 - 1,0	1,21 - 1,1	1,2 - 1,1	Молочно-блестящий, не зеркальный Milky-bright, not mirror-bright
2	5,88	15	Брусок шлифовальный, ГОСТ 2456-82, M200 Polishing plate	1,26 - 1,1	1,28 - 1,2	1,2 - 1,1	Молочно-блестящий, не зеркальный Milky-bright, not mirror-bright
3	0,15	15	ВОК - 60 Mineralceramic	1,12 - 0,9	1,15 - 1,1	0,8 - 0,7	Блестящий, не зеркальный Bright, not mirror-bright
4	0,075	15	ВОК - 60 Mineralceramic	1,18 - 1,0	1,2 - 1,1	0,2 - 0,3	Блестящий, не зеркальный Bright, not mirror-bright

Несмотря на существенное механическое воздействие, направленное на разрушение прикатодного слоя, во всех четырех опытах было получено качественное зеркальное хромовое покрытие.

Изучение осциллограмм [3], полученных в процессе хромирования с применением гальванохононигования, показало наличие классических ступеней восстановления хромовой кислоты каждый раз после прохождения (экранирования) анодом элемента поверхности, что связано с образованием прикатодной пленки. Если считать, что из нее происходит восстановление хрома, то оценка времени ее образования, выявленная аппроксимацией, полученная из графика зависимости параметров осаждения хрома от частоты воздействия анода на поверхность, составляет $\approx 0,02$ сек. [3].

Судя по полученным экспериментальным данным, процесс хромирования с применением гальванохононигования происходит с участием прикатодной пленки, только скорость её образования превосходит обычно применяемую частоту воздействия анодов на катод. При этом характер осциллограмм [3] не указывает на наличие принципиальной «новизны» в составе прикатодного слоя при гальванохонониговании.

В этой связи трудно говорить о явном непосредственном влиянии состояния прикатодного слоя как исключительной причине формирования зеркальной поверхности хрома при ГХ.

Отличительными признаками хромирования с применением гальванохононигования от штатного процесса хромирования являются частота воздействия анода и его давление на поверхность, с участием которых происходит образование хрома с низкой шероховатостью. При этом минимальные значения давления анодов, при которых образуются покрытия с низкой шероховатостью, существенно различаются и зависят от многих причин: материала анода, его конструкции, шероховатости, частоты воздействия на катод, температуры электролита и т.п.

В качестве примера приведём условия, при которых осаждается зеркальный осадок хрома с шероховатостью $Ra \leq 0,03$ мкм при давлении анодов ≥ 600 г/см² [4]: материал анодов ВСК 60; шеро-

Таблица 4. Шероховатость и внешний вид хромового покрытия, получаемого гальванохононигованием при различном времени перерыва между периодами воздействия анода
Table 4. Roughness and appearance of chromium coatings obtained by galvano-honing process using different break-times between the honing action

№ п/п	Время перерыва между периодами воздействия анода, сек. Break-time between the honing action	Толщина покрытия, мкм Coating thickness, μm	Вид покрытия Coating appearance	Шероховатость, Ra , мкм Roughness, μm
1	0,05	22	Зеркальное Mirror-like	$\leq 0,01$
2	0,5	19	Зеркальное Mirror-like	$\leq 0,01$
3	10	22	Зеркально-блестящее mirror-bright	$\leq 0,09$
4	20	23	Молочно-блестящее milk-bright	0,08 – 0,14
5	30	24	Молочно-блестящее milky-bright	$\leq 0,65$

Примечание к табл.4: исходная шероховатость образца $Ra = 1,2-0,9$ мкм.
Initial roughness, Ra 1,2-0,9 μm .

ховатость хонов, Ra 0,8 мкм; частота воздействия 41 раз/мин; температура электролита 62°C; плотность тока 35 А/дм²; толщина хрома 20–24 мкм.

Влияние частоты воздействия хона на образование зеркального покрытия при процессе ГХ представлено в таблице 4. Расчетная толщина осадка хрома, образующегося за период между воздействиями хона на образец, зависит от времени перерыва между периодами воздействия хона.

Можно видеть, что увеличение времени перерыва между воздействием хона более 10 сек. уже отрицательно сказывается на шероховатости. Однако, насколько это связано с увеличением толщины обрабатываемого монослоя, образующегося за период отсутствия воздействия хона (с 0,00031 мкм до 0,20 мкм), оценить из данного эксперимента

не представляется возможным. Это обуславливается тем, что при изменении частоты воздействия хона при прочих постоянных параметрах электролиза (плотность тока, температура, давление хона и т.д.) изменяется толщина монослоя хрома, на который воздействует хон. Вероятно, механические свойства вновь образующихся слоев хрома разной толщины отличаются друг от друга и, соответственно, по-разному должны воспринимать нагрузку хона. Тонкие слои, очевидно, более склонны к деформации по сравнению с более толстыми слоями, которые успели лучше «схватиться» с предыдущим слоем за счет большего времени осаждения при уменьшении частоты воздействия хона и наоборот. Потому из таблицы 4, на наш взгляд, невозможно оценить насколько получен-

Таблица 5. Шероховатость и внешний вид хромового покрытия, получаемого гальванохонингованием при различном времени перерыва между периодами хромирования при отсутствии воздействия хона и при хромировании при воздействии хона, t° 62

Table 5. Roughness and appearance of chromium coatings obtained by galvano-honing with different break-times between plating periods in the absence of honing and with honing, t 62°C

№ п.п.	Временные периоды одного цикла обработки Times of treatments			Общее время обработки $t_1 + t_2 + t_3$, час Total treatment time	Толщина, Мкм Cr thickness, μm	Вид Покрытия Coating appearance	Шероховатость, мкм Roughness, μm
	Время хромирования без хона t_1 , с Plating without hone	Время перерыва тока после хромирования без хона t_2 , с Break-time in the plating without hone	Время хромирования с хонем t_3 , с Plating time with hone				
1	5	2	5	2,4	20	Зеркальный mirror	$\leq 0,01$
2	5	5	5	3,0	22	Зеркальный mirror	$\leq 0,01$
3	5	8	5	3,6	21	Зеркально-молочный milky-mirror	$\leq 0,09$
4	5	13	5	4,6	23	Молочно – блестящий milky-bright	$\leq 0,12$
5	5	18	5	5,6	20	Молочно – блестящий milky-bright	$\leq 0,9$

ная шероховатость связана только с частотой воздействия хона (и не является также следствием изменения толщины монослоя).

Эксперименты, результаты которых приведены в таблицах 5 и 6 позволили исключить возможное влияние толщины монослоя хрома на шероховатость покрытия.

С целью изучения влияния непосредственно частоты воздействия хона на шероховатость и вид покрытия эксперименты проводили при следующих условиях:

- использовали установку с хромированием при полном погружении образца в электролит [3];
- каждый период хромирования без хонов составлял 5 секунд, что соответствовало расчетной толщине хрома 0,03 мкм;
- каждый период хромирования с хонами составлял 5 секунд;
- период времени без хромирования получали не при снижении тока до 0, а при снижении до 2 А/дм². Это позволяло, с одной стороны, не осажать хром, обеспечивая постоянную толщину монослоя, а с другой – обеспечивалось качественное сцепление монослоев. (Этот факт ранее экспериментально установлен, но его описание не входит в рамки данной статьи);

- общий режим опытов i_k 35 А/дм², температура 620 С, Р хона 1100 г/см², n 30 об./мин., материал хона ВОК- 60;

- исходная шероховатость образцов Ra 1,2 – 0,9 мкм.

Как видно из приведенных в табл. 5 данных, при этих условиях уже после паузы в течение 8 секунд формирование хрома происходит с увеличением шероховатости покрытия и ухудшением зеркальности осадка.

Аналогичный эксперимент, проведенный при температуре электролита 82°С, показал ухудшение зеркальности осадка при 13-18 секундной паузе (таблица 6).

Полученные экспериментальные данные (таблицы 4,5,6) по влиянию времени перерыва действия хона при ГХ позволяют предположить, что монослои покрытия в процессе своего образования могут иметь некоторую фазу неустойчивого состояния, во время которой путем оказания на них механического воздействия возможно изменить их пространственное положение с образованием окончательного осадка с зеркальной поверхностью.

Очевидно, эффект гальванохонингования можно сравнить с процессом пластической деформации металла под давлением с той лишь особен-

Таблица 6. То же, что и табл.5, t° 82С
Table 6. Same as Table 5 at 82°C

№ п.п.	Временные периоды одного цикла обработки Times of treatments			Общее время обработки $t_1 + t_2 + t_3$, час Total treatment time	Толщина, Мкм Cr thickness, μm	Вид Покрытия Coating appearance	Шероховатость, мкм Roughness, μm
	Время хромирования без хона t_1 , с Plating without hone	Время перерыва тока после хромирования без хона t_2 , с Break-time in the plating without hone	Время обработки хоном t_3 , с				
1	8	2	5	3,0	20	Зеркальный mirror	$\leq 0,01$
2	8	5	5	3,6	22	Зеркальный mirror	$\leq 0,01$
3	8	8	5	4,2	21	Зеркальный mirror	$\leq 0,01$
4	8	13	5	5,2	23	Зеркальный mirror	$\leq 0,03$
5	8	18	5	6,2	20	Молочно – блестящий milky-bright	$\leq 0,12$

ностью, что при гальванохонинговании происходит деформация вновь образующихся (кристаллизующихся) монослоев покрытия, которые еще не успели «схватиться» с матрицей осадка. Время такого «схватывания» составляет до десяти секунд и зависит от температуры электролита, а расчетная величина таких монослоев составляет 5-300 Å.

Очевидно, что это не противоречит классической теории электрокристаллизации, предполагающей наличие движения образовавшихся при электролизе атомов металла и их кластеров, которые могут занимать энергетически выгодные позиции на поверхности растущего покрытия. При этом в процессе образования зеркального хрома при гальванохонинговании, все же нельзя исключать частичного влияния механизма механического полирования или влияния измененного состояния прикатодной пленки.

Список литературы

1. Ваграмян А.Т., Усачев Д.Н., Червова Г.И. Поляризация катода при электроосаждении хрома // Теория и практика электролитического хромирования. – М., 1957. – 22.
2. Шлугер М.А. Износостойкое хромирование. – М., Машиностроение, 1978.
3. Ким В.Е., Макеенко Е.Я., Васильевский В.В. Исследование процесса хромирования

способом гальванохонингования. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2008г. –16, №2 – С.24

4. Ким В.Е., Макеенко Е.Я., Васильевский В.В. Исследование свойств хрома, получаемого способом гальванохонингования. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2008г. –16, №4 – С.41

Сведения об авторах

Ким Вячеслав Елисеевич, к.т.н., Генеральный директор, ЗАО «ГальваноХром», Россия, 195248, г. Санкт-Петербург, Уманский пер., д. 71, тел./факс: (812) 336-93-82, E-mail: manager@galvanochrom.ru

Kim Vyacheslav E., Ph.D., General director, "Galvanochrom" company, 195248, Russia, St.-Petersburg, Umansky line, 71. Tel./fax: (812) 336-93-82, E-mail: manager@galvanochrom.ru

Васильевский Василий Васильевич, Зам. Генерального директора

Vasilyevskiy V.V., Deputy General director

Макеенко Евгений Яковлевич, Главный технолог

Makeenko E.J., Chief technologist

УДК 616.31; 621.793; 544.6

Функциональные свойства анодно-оксидных покрытий, формируемых на титановых имплантах в растворе серной кислоты с добавкой сульфата меди

Родионов И.В., Попова С.С.

Ключевые слова: анодирование; раствор серной кислоты; титановые имплантаты; оксидные покрытия; функциональные свойства

Проведены экспериментальные исследования по анодному оксидированию медицинских титановых имплантатов в растворах серной кислоты с целью получения покрытий, совместимых с биотканями. Установлено, что использование раствора серной кислоты с добавкой сульфата меди при анодной обработке титана VT1-00 обеспечивает формирование оксидных покрытий с комплексом функциональных свойств, необходимых для адаптации имплантатов в организме.

Functional Properties of Oxide Coatings Formed on Titanium Implants Anodised in Sulfuric Acid Solution Containing Copper as an Additive

Rodionov I.V., Popova S.S.

Keywords: anodizing; sulfuric acid solution; titanic implants; oxydes coatings; functional properties

For the treatment of bones fractures, corrections of deformations of bone segments, restoration of lost or damaged teeth roots medical implants are widely used. Such implants are most often made of titan (VT1-0, VT1-00) and its alloys (VT6, VT16) which possess better bioinertness to organism environments. For strong fastening of titanium implants in a bone special porous layer providing germination of bone cellular structures into microroughnesses of the surface with the subsequent biointegration of implant is formed. This layer can be created by anodic oxydation of titan subjected to sand-blasting treatment in sul-furic acid ($200 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$) with and without the addition of $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (50 g/l).

In the course of the experiments the influence of anodizing conditions on phase structure, layer thickness (Tab.1), parameters of roughness of the surface (Tab.2), its morphology (Fig. 1-3), corrosion potential (Fig. 4,5), microhardness (Tab.3) and the adhesion of oxide coatings have been studied. It was found, that in sulfuric acid electrolyte with the addition of CuSO_4 at i 50 mA/cm², t 50°C and τ 0,9 h

strong bioinert oxide coatings with the thickness of 30 to 50 μm sufficient for their functioning as implants are formed. They have high relative roughness factor of the surface (0,45) and high open porosity (31%).

It was found also, that activating additive (CuSO_4) changes slightly the corrosion potential of the anodized surface in the isotonic sodium chloride solution which corresponds to chemical composition of blood plasma and simulates the conditions of functioning implants in bioenvironments of human body. So, the average value of the potential of oxydized surface was found equal to 0,17 and 0,15 V vs. Ag/AgCl respectively for solutions without and with the additive.

Results of the study of biocompatibility of anodized implants in vivo have shown the absence of allergic reactions of tissues, effective adaptation of implants in bone structures and high biointegration ability of this porous anodized surface.

Thus, it is proved, that oxide coatings which possess good biocompatibility and also corrosion stability and mechanical durability can be produced by anodizing titanium in sul-furic acid solutions.

Введение

Имплантаты широко используются в травматологии, ортопедии, стоматологии как технические средства временной или постоянной хирургической коррекции функций костей конечностей, позвоночника, черепа, челюстно-лицевого отдела [1-3]. Материалы, предназначенные для изготовления таких имплантатов, должны обладать биологической совместимостью с костной тканью, а также механической совместимостью с действующими нагрузками. Биомеханической совместимостью обладает достаточно ограниченное число материалов – это нержавеющая сталь, кобальтхромовые сплавы, а также титан, цирконий, тантал и сплавы на их основе [4]. Среди них наиболее благоприятным сочетанием биомедицинских и технико-экономических показателей обладает титан. При этом, происходящие на границе имплантат-костная ткань биоэлектрохимические процессы приводят к образованию межфазного слоя биоткани на клеточном уровне.

С целью усиления адгезионных свойств межфазного слоя на поверхности имплантатов формируют покрытия из гидроксипатита, силикатов, карбидов, а также оксидов металлов. Наибольшим предпочтением пользуются оксидные покрытия, которые можно формировать на имплантатах путем анодного оксидирования [5, 6].

Функционирование таких оксидированных титановых имплантатов происходит в условиях контакта с ними крови, лимфы, тканевой жидкости, представляющих нейтральные электролиты и обладающих коррозионной активностью. В результате коррозионного воздействия биосреды продукты коррозии могут проникать в костную ткань, изменяя свойства покрытия. В костной ткани может возникать металлоз, нарушающий нормальные клеточные процессы, что может приводить к воспалительным явлениям, расшатыванию и отторжению имплантата. Поэтому, важнейшим показателем биосовместимости имплантатов с оксидным покрытием является коррозионная стойкость последнего. С другой стороны коррозионная стойкость покрытия связана с его фазовым составом и физико-механическими свойствами. На данном основании в работе исследуется влияние условий и режимов анодного оксидирования титана на основные характеристики покрытий, определяющие уровень их совместимости с биосредами.

Методика эксперимента

Образцами служили пластины из технического титана ВТ1-00 с площадью рабочей поверхности 200 мм². Перед анодным оксидированием образцы подвергали ультразвуковому обезжириванию, промывали, сушили, а затем пескоструи-

ли корундовым абразивом [7]. Это обеспечивало получение поверхностно-пористых и адгезионно-прочных покрытий. Использовали электролиты анодирования следующего состава: H₂SO₄ 200 г/л (№1); H₂SO₄ 200 г/л + CuSO₄ · 5 H₂O 50 г/л (№2). Добавление в электролит CuSO₄, согласно нашим предварительным исследованиям и литературным данным [8, 9], обеспечивает повышение скорости роста толщины оксидного покрытия за счет активирующего действия ионов Cu²⁺, которое связано с интеркалированием их в структуру формирующегося оксида.

Электрохимическое оксидирование проводили в специальном электролизере при анодных плотностях тока 5-50 мА/см², напряжении 30 В, температуре 25-50°С и продолжительности процесса 20-50 мин.

Исследовали фазовый состав, толщину, шероховатость поверхности, морфологию, коррозионную активность, микротвердость и адгезию оксидных покрытий к титановой основе с помощью стандартных методик [10-13]. Фазовый состав покрытия исследовали методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра ДРОН-4, снабженного рентгеновской трубкой с медным анодом, в CuKα-излучении при сканировании брэгговского угла со скоростью 2 град/мин. Идентификацию фаз производили по картотеке JCPOS (1985 г.). Толщину покрытий определяли с помощью микроскопа МИМ-7, имеющего окуляр с размерной микрометрической шкалой, при увеличении в 190 раз на специально приготовленных микро-шлифах. Измерения проводили согласно методике, описанной в [11].

Шероховатость оксидных покрытий измеряли по ГОСТ 2789-73 на микропроцессорном профилографе-профилометре “Калибр-171011” с последующей математической обработкой результатов измерений. Морфологию покрытий исследовали с помощью оптико-компьютерного комплекса, оснащенного специальной программой, преобразующей вид структурных морфологических элементов поверхности в монохроматическое изображение, где черные поля соответствовали различным углублениям и порам, белые поля – выступам и отдельным частицам. Морфологические характеристики оксидных покрытий оценивали методом бесконтактного определения размерных параметров выступающих частиц и имеющихся углублений, включая поры [14]. Для таких измерений и обработки их результатов использовали анализатор изображений микро-структур АГПМ-6М с микроскопом “Биолам” и компьютерную программу PlotCalc, позволяющую по результатам измерений автоматически строить график распределения размеров частиц

и пор, график изменения частоты размеров и вычислять статистические характеристики распределения элементов профиля.

Для характеристики коррозионной активности анодно-оксидированного титана исследовали бестоковый потенциал в модельной жидкой биосреде. Испытуемый образец размещали в электрохимической термостатируемой ячейке с изотоническим раствором 0,9% NaCl (рН 7,4) в дистиллированной воде, отвечающим по химическому составу плазме крови и тканевой жидкости, температура которого составляла 25, 30, 35, 40, 45 °С, что соответствовало области нормальной температуры организма с выходом за ее пределы для возможности установления температурной зависимости потенциала. Установившийся коррозионный потенциал образца после его выдержки в электролите в течение 20 мин измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения (х.с.э).

Микротвердость оксидного покрытия измеряли на микрошлифах образцов с косым срезом с помощью прибора ПМТ-3 при нагрузке на индентор 50 г. Микротвердость измеряли как на исходной титановой основе, так и после анодного оксидирования: вблизи границы с основой, в середине среза и на поверхности. По результатам всех измерений определяли среднее значение микротвердости на каждом участке образца.

Адгезию покрытий с основой исследовали методом нормального отрыва с помощью разрывной машины ИР-5046-5.

Результаты исследования и их анализ

Фазовый состав. Фазовое состояние покрытий имплантатов обуславливает их физико-химические и механические свойства. Гомофазный состав обеспечивает однородность структуры и свойств покрытия во всем его объеме, гетерофазный – создает неоднородность структурных составляющих покрытия, а также неодинаковость свойств его материала, проявляющуюся в различных значениях тех или иных параметров отдельных фаз, входящих в состав покрытия.

При анодировании титановых имплантатов в электролите №1 формируется покрытие, основную массу которого составляет преимущественно диоксид TiO₂ в виде трёх его разновидностей (рутил, анатаз, брукит) с небольшим количеством других оксидных фаз – TiO и Ti₂O₃. При анодировании титана в электролите №2, помимо вышеперечисленных фаз TiO₂, TiO, Ti₂O₃, в составе оксидного покрытия обнаружен оксид CuO 5-10 масс.% (табл.1).

Толщина. Важной характеристикой покрытий имплантатов является толщина, определяющая, при необходимой открытой пористости 30-60%, глубину прорастания клеток биоструктур в поры поверхности оксида, чем достигается физико-механическое взаимодействие имплантата и костной ткани с формированием прочной системы “покрытиекость”. Как правило, на имплантационных металлах создают покрытия толщиной от 30 до 150 мкм, обеспечивающие надежную биоинтеграцию имплантата и обладающие высокими прочностными характеристиками. При большей

Таблица 1. Результаты рентгенофазового анализа оксидного покрытия, полученного анодированием пескоструйно-обработанного титана в электролите № 2 при 50 мА/см², U 30 В, t 50°С, τ 0,9 ч.

Table 1. Results of x-ray phase analysis of oxide coating, prepared by anodizing of sand-blasted Ti in the bath 2 at 50 mA/cm², U 30 V, t 50°C, τ 0,9 hr

Ti		TiO		Ti ₂ O ₃		TiO ₂ (рутил) (rutil)		TiO ₂ (анатаз) (anatas)		TiO ₂ (брукит) (bruckit)		CuO	
d, Å	J, отн. ед.	d, Å	J, отн. ед.	d, Å	J, отн. ед.	d, Å	J, отн. ед.	d, Å	J, отн. ед.	d, Å	J, отн. ед.	d, Å	J, отн. ед.
1,33	25	1,48	16	1,38	2	3,32	4,7	1,58	4,7	1,40	2,7	1,39	2,8
1,48	16	2,08	5,3	1,54	2	-	-	1,72	40	1,67	4	1,55	3,6
1,72	22	2,40	2	2,70	1,3	-	-	1,99	6,7	2,86	2,3	-	-
2,24	80	-	-	3,47	0,6	-	-	2,07	5,3	-	-	-	-
2,55	18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

толщине в покрытии возникают значительные внутренние напряжения, приводящие к существенному снижению его механической прочности и адгезионных свойств.

Покрытия, полученные анодированием пескоструйно-обработанных титановых образцов, имели различную толщину в зависимости от состава электролита и режима электролиза (табл.2). Основное влияние на процесс роста толщины покрытий оказывает величина плотности тока при заданной продолжительности обработки. При одном и том же количестве пропущенного электричества толщина покрытия, полученного в электролите №2, больше в 2-3 раза (табл.3), чем толщина покрытия, полученного в электролите №1. Это можно объяснить влиянием присутствия ионов Cu^{2+} в серноокислом электролите.

Анализ вольтамперных характеристик анодного поведения титана в серноокислых электролитах показал, что в интервале 0-15 мА/см² полученные кривые мало отличаются друг от друга (рис.1), что соответствует и близким значениям удельных электропроводностей получаемых оксидных покрытий, которые равны $\sigma_1 3,7 \cdot 10^{-8}$ См/см при анодировании в электролите №1 и $\sigma_2 4,0 \cdot 10^{-8}$ См/см при анодировании в электролите №2.

Шероховатость. На прочность соединения имплантатов с костными структурами большое влияние оказывает морфологическая гетерогенность поверхности изделий, определяемая ее шероховатостью, а также параметрами выступов и углублений, включая поры. Поэтому исследование микрогеометрии поверхности оксидных пок-

Таблица 2. Толщины оксидных покрытий, полученных при различных температурах электролитов и плотностях тока (продолжительность обработки 0,9 ч).

Table 2. Thickness of oxide coatings obtained at different solutions temperatures and c.d. at duration of treatment 0,9 hr

Электролит №1 Solution №1									Электролит №2 Solution №2								
Температура, °С									Температура, °С								
25			35			50			25			35			50		
Анодная плотность тока, (C.D.) мА/см ²									Анодная плотность тока, (C.D.) мА/см ²								
5	15	50	5	15	50	5	15	50	5	15	50	5	15	50	5	15	50
Толщина покрытия, мкм Coating thickness, μm									Толщина покрытия, мкм Coating thickness, μm								
9	10	17	10	11	19	10	12	20	18	35	45	20	37	48	20	39	50

Таблица 3. Шероховатость поверхности анодно-оксидных покрытий титановых имплантатов, обработанных в серноокислых электролитах при t 50°С, τ 0,9 ч при двух плотностях тока.

Table.3. Surface roughness of anodized Ti implants treated in sulfate solutions at two current densities at 50°С, τ 0,9 hr

Анодная плотность тока i, мА/см ² Anode C.D. mA/cm ²	Толщина покрытия h, мкм Coating thickness, μm	Параметры шероховатости, мкм Parameters of roughness, μm				Относительная шероховатость Θ Relative roughness
		R _a	R _z	R _{max}	S _m	
Электролит №1 Solution №1	5	0,84	1,70	3,70	7,60	0,23
	50	1,10	2,50	5,50	14,00	0,36
Электролит №2 Solution №2	5	0,75	1,94	3,90	8,10	0,21
	50	1,35	2,80	6,20	10,20	0,45

рытий является важнейшим этапом в разработке и создании анодированных имплантатов.

Профилометрические исследования показали, что формируемое в электролите №1 при плотности тока 50 мА/см^2 , температуре 50°C и продолжительности электролиза $0,9 \text{ ч}$ покрытие толщиной 20 мкм , имеет неровности $R_a 1,10 \text{ мкм}$, $R_z 2,50 \text{ мкм}$, $R_{max} 5,50 \text{ мкм}$, $S_m 14 \text{ мкм}$ (табл.3). При аналогичном режиме анодирования титана в электролите №2 получается покрытие толщиной 50 мкм с параметрами $R_a 1,35 \text{ мкм}$, $R_z 2,80 \text{ мкм}$, $R_{max} 6,20 \text{ мкм}$, $S_m 10, 20 \text{ мкм}$, характеризующееся увеличением высоты неровностей и уменьшением шага выступов. Таким образом, для получения шероховатых оксидных покрытий имплантатов с приемлемой для биоинтеграции толщиной необходимо осуществлять электролиз при повышенной плотности анодного тока и вводить в состав электролита добавку сульфата меди.

Морфология. Программная обработка микроизображений оксидных покрытий проводилась для пескоструйнообработанных образцов, анодированных в электролитах №1 и №2 при $i 50 \text{ мА/см}^2$, $t 50^\circ\text{C}$, $\tau 0,9 \text{ ч}$. Анализ результатов исследования размерных элементов поверхности показал, что в таких условиях покрытие повторяет начальный рельеф профиля поверхности и воспроизводит микрогеометрию выступов и углублений. Благодаря этому создается покрытие с развитой поверхностной структурой, схожей со структурой поверхности, получаемой с помощью пескоструйной обработки (рис.2). Это нашло подтверждение и в результатах сравнительного оптико-компьютерного анализа поверхности оксидных покрытий (рис. 3,4). Установлено, что покрытие, сформированное путем анодного оксидирования титана в электролите №2, обладает более высокой степенью пористости и равномерностью распределения пор по поверхности, чем покрытие, полученное в электролите №1. При анодиро-

вании титана в электролите №2 радиусы частиц r_c и пор r_n покрытий увеличивались при практически двухкратном возрастании величины открытой пористости Π , что обусловлено повышенной толщиной оксидного слоя. Другие параметры морфологии также изменялись в зависимости от состава электролита и, в основном, увеличивались у покрытий, сформированных в электролите №2. Таким образом, в электролите №2 формируется покрытие с необходимыми поверхностно-структурными параметрами, способствующими прорастанию костных клеток в микронесплошности оксидного слоя и интеграции имплантатов с костью.

Потенциалы коррозии анодно-оксидированного титана в физиологическом растворе составляют $0,17 \pm 0,01 \text{ В}$ для покрытия, полученного в электролите №1 и $0,15 \pm 0,01 \text{ В}$ для покрытия, полученного в электролите №2. Таким образом, при введении добавки CuSO_4 в электролит оксидирования создается покрытие, бестоковый потенциал которого в физиологическом растворе практически не изменяет своих значений, т.е. коррозионное поведение формируемого покрытия практически не меняется.

Микротвердость оксидных покрытий уменьшается с повышением анодной плотности тока от 5 до 50 мА/см^2 , что может быть связано с увеличением их пористости. Согласно данным оптической микроскопии и результатам анализа микрошлифов титана, анодированного при $i 50 \text{ мА/см}^2$, $t 25^\circ\text{C}$ и $\tau 0,9 \text{ ч}$, пористость оксидного слоя повышается по мере продвижения к внешней границе оксида. Из-за этого происходит изменение микротвердости по толщине покрытия, характеризующее значением 6 ГПа для его граничащего с металлом слоя и 4 ГПа для внешнего слоя при максимальном значении 10 ГПа , приходящемся на середину оксидного покрытия (табл.4). Эти данные находятся в пределах, необходимых для эффективного

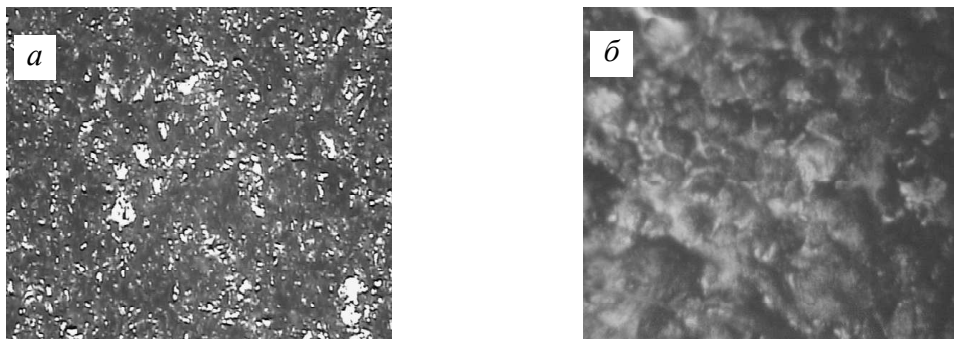
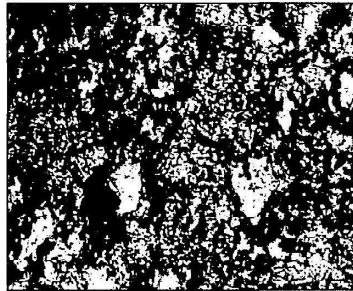


Рис.2. Поверхность анодированного титана, полученного обработкой в электролитах №1 (а) и №2 (б) при 50 мА/см^2 , 50°C в течение $0,9 \text{ часа}$ ($\times 300$)

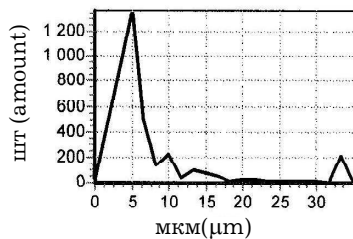
Fig. 2. Surface of anodized titanium obtained by treatment in solutions №1 (a) and №2 at 50 мА/см^2 , $t 50^\circ\text{C}$, $\tau 0,9 \text{ hr}$ ($\times 300$)

Монохроматическое изображение
поверхности покрытия (x300)
Monochromatic image of the
coating surface



Частицы
Particles

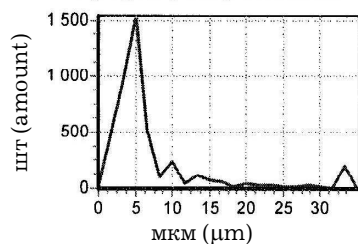
График распределения
Distribution curve



Средний радиус r_{ψ} : 7,3 мкм (Mean radius);
Модальный радиус r_m : 5,0 мкм (Modal radius);
Размах варьирования R_{ψ} : 30 мкм (Variation range);
Среднеквадр. отклон. S_{ψ} : 5,9 мкм (Rootmean square);
Дисперсия σ_{ψ} : 10,6 мкм (Dispersion);
Коэффициент вариации V_{ψ} : 58,2% (Variation coefficient)

Поры
Pores

График распределения
Distribution curve



Средний радиус r_{ψ} : 7,6 мкм (Mean radius);
Модальный радиус r_m : 5,0 мкм (Modal radius);
Размах варьирования R_{ψ} : 30 мкм (Variation range);
Среднеквадр. отклон. S_{ψ} : 6,2 мкм (Rootmean square);
Дисперсия σ_{ψ} : 11,5 мкм (Dispersion);
Коэффициент вариации V_{ψ} : 60,2% (Variation coefficient);
Средняя пористость Π : 21,4% (Average pores)

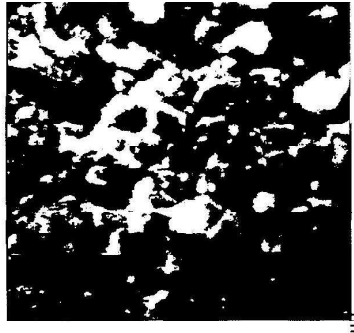
Рис.3. Программная обработка поверхности покрытия, полученного анодированием
пескоструйно-обработанного титана в электролите №1 при i 50 мА/см², t 50°C, τ 0,9 ч
Fig. 3. Program processing of coating a surface prepared by anodizing of sand-blasted titanium in the bath №1
at i 50 мА/см², t 50°C, τ 0,9 hr

функционирования анодированных имплантатов в костной ткани.

Адгезия $\sigma_{ад}$ оксидных морфологически гетерогенных покрытий титановых имплантатов составляет 27 МПа при анодировании в электролите №1 и 29 МПа – в электролите №2 при наиболь-

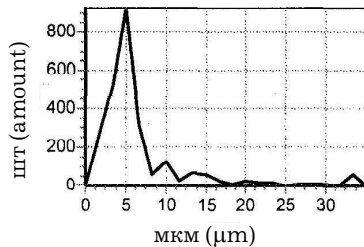
ших значениях режима. Это характеризует требуемый уровень прочности сцепления покрытия с основой имплантата при достаточной для эффективной биоинтеграции толщине оксидного слоя, находящейся в пределах от 20 до 50 мкм.

Монохроматическое изображение
поверхности покрытия (x300)
Monochromatic image of the
coating surface



Частицы
Particles

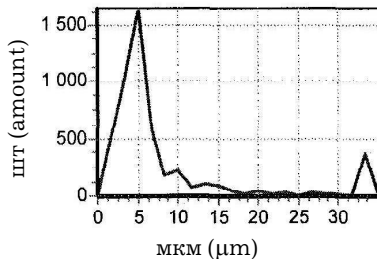
График распределения
Distribution curve



Средний радиус r_v : 9,7 мкм (Mean radius);
Модальный радиус r_m : 5,0 мкм (Modal radius);
Размах варьирования R_v : 30 мкм (Variation range);
Среднеквадр. отклон. S_v : 5,9 мкм (Rootmean square);
Дисперсия σ_v : 10,5 мкм (Dispersion);
Коэффициент вариации V_v : 60,4% (Variation coefficient)

Поры
Pores

График распределения
Distribution curve



Средний радиус r_v : 9,8 мкм (Mean radius);
Модальный радиус r_m : 5,0 мкм (Modal radius);
Размах варьирования R_v : 30 мкм (Variation range);
Среднеквадр. отклон. S_v : 6,1 мкм (Rootmean square);
Дисперсия σ_v : 11,1 мкм (Dispersion);
Коэффициент вариации V_v : 56,3% (Variation coefficient);
Средняя пористость Π : 30,7% (Average pores)

Рис.4. Программная обработка поверхности покрытия, полученного анодированием пескоструйно-обработанного титана в электролите №2 при i 50 мА/см², t 50°C, τ 0,9 ч
Fig. 4. Program processing of coating a surface prepared by anodizing of sand-blasted titanium in the bath №2 at i 50 mA/cm², t 50°C, τ 0,9 hr

Экспериментальные исследования биосовместимости анодированных титановых имплантатов, проводимые на лабораторных животных (кролики породы “черный великан” и “нидерландская красная”)*, подтвердили, что при выбранном

режиме электролиза достигается необходимый уровень приживления имплантатов в костных структурах и обеспечивается интеграция оксидированной поверхности с окружающей тканью.

Отсутствие существенных воспалительных осложнений у всех животных в ранний постоперационный период (7 суток), отсутствие микроподвижности имплантатов в отдаленный период (45 суток), необходимость применения ключа для

* Этой частью работы руководили д.в.н., проф. В.В. Анников и д.м.н., проф. О.В. Бейдик.

Таблица 4. Микротвердость по толщине анодно-оксидных покрытий, полученных обработкой титана в сернокислых электролитах при i 50 мА/см², t 25°C, τ 0,9 ч.

Table 4. Crophardness across the oxide layer obtained by anodizing of titan in sulfuric acid solutions at i 50 mA/sm², t 25°C, τ 0,9 h

Микротвердость Нкв, ГПа Hardness, GPa	Граница ок- сидного слоя с основой Oxide-metal boundary	Нижний ок- сидный слой Bottom part the oxide layer	Середина ок- сидного слоя Middle part of the oxide layer	Внешний ок- сидный слой Outer part (sur- face) of the ox-ide layer
	3	6	10	4

удаления имплантатов из кости по окончании эксперимента могут служить клиническим свидетельством наличия биоинтеграционных качеств у оксидных покрытий титана, полученных анодированием в серной кислоте с добавкой медного купороса.

Заключение

Выполнены экспериментальные исследования по анодному формированию оксидных покрытий на медицинских титановых имплантатах в растворе серной кислоты без и с добавкой сульфата меди. Определены наиболее важные функциональные свойства полученных анодно-оксидных покрытий, проведена оценка влияния свойств покрытий на характер их взаимодействия с костной тканью, прочность закрепления и уровень приживления имплантатов в организме. Установлено, что для лучшей биосовместимости целесообразно проводить обработку имплантатов в растворе следующего состава: H₂SO₄ 200 г/л + CuSO₄ · 5 H₂O 50 г/л, и режиме электролиза i 50 мА/см², t 50°C, τ 0,9 ч.

Список литературы

1. Вильямс Д.Ф., Роуф Р. Имплантаты в хирургии. Пер. с англ. М.: Медицина, 1978. -552 с.
2. Бейдик О.В., Бутовский К.Г., Островский Н.В., Лясников В.Н. Моделирование на-ружного чрескостного остеосинтеза. Саратов: Изд-во Сарат. гос. мед. ун-та, 2002. -198 с.
3. Параскевич В.Л. Дентальная имплантология. Основы теории и практики. Минск: Изд-во Юнипресс, 2002. -368 с.
4. Бутовский К.Г., Протасова Н.В. Материалы, используемые в производстве дентальных имплантатов // Современные проблемы имплантологии: сб. ст. 6-й Междунар. конф. (Саратов, 20-23 мая, 2002 г.). - Саратов, 2002. - С. 21-29.
5. Родионов И.В., Бутовский К.Г., Серянов Ю.В. Покрытие на имплантат из титана и его сплавов и способ его получения // Патент России №2361623. 2009.

6. Родионов И.В., Серянов Ю.В., Бутовский К.Г. Способ получения биопокрытия на имплантатах из титана и его сплавов // Патент России №2361622. 2009.

7. Лясникова А.В., Большаков Л.А., Серянов Ю.В. Влияние пескоструйной обработки на шероховатость поверхности заготовок титановых дентальных имплантатов // Современные проблемы имплантологии: сб. статей 6-й Междунар. конф. (Саратов, 20-23 мая 2002 г.). - Саратов, 2002. - С. 126-127.

8. Захарова Г.С. и др. Электрохимические свойства и состояние парамагнитных центров сложных оксидов ванадия и титана, модифицированных медью // Электрохимия, - №1, 2006. - С. 61-67.

9. Справочник химика. Т.3. - М.-Л.: Химия, 1965. - 1006 с.

10. Точность и производственный контроль в машиностроении: Справочник / И.И. Балонкина, А.К. Кутай, Б.М. Сорочкин, Б.А. Тайц; Под общ. ред. А.К. Кутая, Б.М. Сорочкина. Л.: Машиностроение, 1983. -368 с.

11. Металловедение и термическая обработка стали: Справ. изд. - 3-е изд., перераб. и доп. В 3-х т. Т. 1. Методы испытаний и исследования / Под ред. Бернштейна М.Л., Рахштадта А.Г. М.: Металлургия, 1983. - 352 с.

12. Витенберг Ю.Р. Шероховатость поверхности и методы ее оценки. Л.: Судостроение, 1971. -108 с.

13. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости методом вдавливания алмазных нако-нечников. М.: Изд-во стандартов, 1978. - 56 с.: ил.

14. Родионов И.В., Бутовский К.Г., Серянов Ю.В. Эффективный бесконтактный метод исследования морфологии пористых покрытий // Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов: сб. докладов 7-й Междунар. конф. Т.3. (Харьков, 24-28 апре-ля, 2006 г.). - Харьков, 2006. - С. 195-197.

Сведения об авторах

Родионов Игорь Владимирович – кандидат технических наук, докторант, кафедра «Технология электрохимических производств», Энгельсский технологический институт Саратовского государственного технического университета. 410054, ул. Политехническая, 77, СГТУ, г. Саратов, РФ. Тел.: (8452)57-16-04, e-mail: iv.rodionov@mail.ru

Rodionov Igor Vladimirovich – PhD, Electrochemical engineering department, Saratov state technical university. 410054

Saratov, Poletchnic str. 77, tel: (8452) 57-16-04, e-mail: iv.rodionov@mail.ru

Попова Светлана Степановна – доктор химических наук, профессор, кафедра «Технология электрохимических производств», Энгельсский технологический институт Саратовского государственного технического университета. Тел.: (8453) 79-22-38, e-mail: tep@techn.sstu.ru.

Popova Svetlana Stepanovna, professor tel: (8453) 79-22-38, e-mail: tep@techn.sstu.ru.

УДК 621.794.42:546.56

Истощение травильных растворов хлорида железа(III) при растворении α -латуни

**Ларин В.И., Егорова Л.М., Даценко В.В.,
Хоботова Э.Б., Юрченко О.И.**

Ключевые слова: латунь; травление; травильный раствор; селективность растворения; истощение

Изучено изменение селективности растворения компонентов латуни Л-62 при длительном травлении в растворах хлорида железа(III). Показана возможность достижения равномерного растворения α -латуни путём варьирования состава травильного раствора. Определена природа малорастворимых соединений, образующихся при истощении раствора.

The Exhausting of Ferric Chloride Etching Solutions During the α -brass Dissolution

**Larin V.I., Egorova L.M., Dazenko V.V.,
Khabotova E.B., Yurchenko O.I.**

Key words: brass; etching; etching solution; dissolution selectivity; exhausting

With the aim of determination of the selectivity of the chemical dissolution of Cu62Zn brass the etching process in ferric chloride solutions was studied during the long period of time. Selectivity coefficients were determined as quantitative records of brass etching uniformity (Table 1, 2). It was shown that in the initial etching period copper selectively dissolves. In final period the etching becomes more uniform. The presence of chloride ions

as NH_4Cl promotes uniform etching. During the prolonged etching the quantity the amount of dissolved copper more is three times of that of zinc. In completely exhausted solutions low-soluble compounds are formed. The composition of the precipitate was determined: $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – 22,4%; $\text{FeO}(\text{OH})$ – 32,9%; $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – 44,7%. No compounds of zinc and Cu(I) were found in the precipitate.

Введение

Химическое растворение (размерное травление) меди и латуни широко применяется в ряде технологических процессов. Качество травления и характеристики процесса зависят от многих факторов: температуры, гидродинамических условий, состава медного сплава и др. Успешное проведение процесса травления в первую очередь зависит от состава травильного раствора. Именно он во многом определяет скорость травления, «емкость» по ионам растворяемой металлической фазы, рав-

номерность растворения сплава, срок службы раствора, возможность его регенерации, экономическую целесообразность использования, качественные показатели: отсутствие доменообразования, шламообразования и подтравливания.

Накоплено большое количество экспериментальных данных по механизмам процесса травления и использованию различных травильных растворов [1]. Одним из наиболее часто используемых травителей является 30-40% раствор FeCl_3 . Раствор отличается следующими достоинства-

ми: достаточно высокой емкостью по ионам меди, низким подтравливанием под слой фоторезиста, четкостью контуров вытравленного металла, дешевизной, малой токсичностью и др. Однако, несмотря на кажущуюся простоту, химизм процесса травления сложен и изучен пока недостаточно.

Для латуней более глубоко изучен процесс их электрохимического растворения [2-4]. Было показано [2, 3], что при растворении α -латуней в солянокислых растворах процесс контролируется стадией диффузии медной составляющей в объем раствора. При этом цинк растворяется с образованием двухвалентных ионов, а медь – одновалентных.

Растворение латуней как сплавов, образованных компонентами с разными электрохимическими свойствами, начинается с преимущественной ионизации наиболее электроотрицательной компоненты – цинка. В случае α -латуней селективное растворение цинка из объема сплава быстро затухает и латунь растворяется равномерно [3, 4]. Таким образом, в начальный момент растворения латуней ионизация Zn протекает в условиях смешанной кинетики; в стационарных условиях латуни растворяются по механизму объемной твердофазной диффузии [3, 4]. Коэффициент объемной диффузии D Zn во времени снижается в результате уменьшения концентрации вакансий в поверхностном слое сплава по мере протекания избирательного растворения Zn. Представления об анодном растворении латуней различного состава могут быть использованы для раскрытия механизма химического травления и его совершенствования при практическом использовании. Изучение изменения свойств травильных растворов в ходе самого процесса травления меди и латуней может способствовать совершенствованию процесса травления, оптимизации состава и продлению срока службы травильного раствора.

Целью работы являлось изучение селективности химического растворения латуни Л-62 при истощении травильных растворов на основе хлорида железа (III).

Методы исследования

Травление латуни изучали в растворах $FeCl_3$ с добавками NH_4Cl и HCl различной концентрации. Использовали гравиметрический, атомно-абсорбционный и рентгенофазовый методы исследования. Определение скорости травления с помощью гравиметрического метода основывалось на использовании вращающегося дискового электрода (ВДЭ), изготовленного из латуни марки Л-62. При высокой скорости вращения ВДЭ (ω 74 об·с⁻¹) снимаются диффузионные ограничения по отводу продуктов растворения медной составляющей в объем раствора.

Концентрации ионов Cu(II) и Zn(II) определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре «Сатурн». Элементный состав латуни и морфологические особенности ее поверхности изучали методом электронно-зондового микроанализа (EPMA) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV с системой рентгеновского микроанализа INCA. Точный состав сплава Л-62, % масс.: Cu 61,63; Zn 37,94; Al 0,24; Si 0,19.

Минералогический состав осадков малорастворимых соединений, образующихся в отработанных травильных растворах, определяли с помощью рентгенофазового анализа на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении с графитовым монохроматором [5]. Первичный поиск фаз выполняли по картотеке PDF-1 [6], после чего расчет рентгенограмм уточняли по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [7]. Окончательную идентификацию фаз осуществляли путем сравнения теоретически рассчитанных рентгенограмм на основании структурных данных и последующих расчетов по методу Ритвельда.

Результаты исследования

Равномерность растворения латуни Л-62 во времени

Одним из важных показателей механизма химического растворения сплавов является равномерность растворения их компонентов, что в полной мере относится к α -латуням. Количественными показателями, с помощью которых можно судить о равномерности или избирательности растворения сплавов, является коэффициент селективности растворения Z . Для выбора состава травильного раствора, обеспечивающего равномерность травления сплава в течение всего цикла, необходимо сравнение значений коэффициентов селективности меди и цинка в исходных и отработанных травильных растворах. Коэффициенты Z Zn и Z Cu для латуни Л-62 были рассчитаны на основании результатов атомно-абсорбционного анализа растворов по концентрациям ионов меди и цинка, перешедшим в раствор, и по данным о точном составе латуни Л-62. Были определены значения Z за различные периоды травления при его проведении из отдельных порций раствора (Табл. 1).

На основании результатов, приведенных в таблице 1, можно сделать вывод, что селективное растворение медной компоненты сплава, проявляющееся в начальный интервал травления, во времени уменьшается и растворение становится более равномерным. В течение первых 30 мин. Z компонентов сплава различались в 6,8 раз. После 75 мин. травления коэффициенты селективности растворения меди и цинка практически сравнива-

Таблица 1. Коэффициенты селективности (Z) растворения компонентов латуни Л-62 при травлении в течение различных интервалов времени в растворе состава, моль/л: FeCl_3 1,5 + NH_4Cl 1,0; pH 3,4.

Table 1. Selectivity coefficients (Z) of Cu62Zn brass components dissolution during the different intervals of etching in solution (mol/l): FeCl_3 1,5 + NH_4Cl 1,0

τ , мин min.	$C_{\text{Cu}^{2+}}$, моль/л mol/l	Z_{Cu}	$C_{\text{Zn}^{2+}}$, моль/л mol/l	Z_{Zn}
15	0,064	1,32	0,03	0,756
30	0,075	0,82	0,057	0,12
45	0,11	0,85	0,08	1,17
60	0,15	0,85	0,11	1,18
75	0,2	0,96	0,13	1,05
90	0,2	0,96	0,13	1,05
105	0,26	0,897	0,18	1,1
120	0,26	0,897	0,18	1,1
135	0,28	0,95	0,183	1,05

лись. Величины концентраций свидетельствуют о преобладающем растворении медной составляющей. Это можно объяснить ступенчатой ионизацией медной составляющей сплава первоначально до Cu(I) , образующей устойчивые хлоридные комплексы в растворе. Второй ступенью является окисление соединений меди (I) растворенным кислородом [8]. В отличие от меди ионы цинка образуют с ионами хлора малоустойчивые комплексы.

Ранее в работе [9] была показана целесообразность использования добавки NH_4Cl по сравнению с HCl как с позиций обеспечения равномерности травления, так и меньшей летучести раствора. В таблице 2 приведены результаты атомно-абсорбционных анализов при растворении меди в растворах FeCl_3 с хлоридными добавками различной природы. Как видно из таблицы, для раствора состава, моль/л: FeCl_3 1,5 + NH_4Cl 1,0 Z_{Cu} превышало Z_{Zn} в 3,43 раза. В присутствии соляной кислоты неравномерность растворения компонентов сплава усиливалась: Z_{Cu} превышало Z_{Zn} в 4,98 раза.

На практике травильные растворы используются для больших партий латунных изделий вплоть до их истощения. Состав отработанного травильного раствора при этом существенно отличается от исходного: уменьшаются концентрации свободных ионов хлора, Fe(III) , увеличиваются концентрации ионов Fe(II) , Cu(II) , Zn(II) . Так как растворение медной компоненты обеспечивается взаимодействием с ионами-окислителями Fe(III) и образованием хлоридных комплексов Cu(I) , то со временем растворение замедляется. Для цинка основным фактором растворения является кислотность растворов, которая практически не меняется в цикле травления. На фоне уменьшения Z_{Cu} наблюдается рост Z_{Zn} . Через 45 мин. после начала процесса растворение сплава становится более равномерным. В конце цикла травления суммарный коэффициент селективности растворения цинка больше такового для меди. Обращение коэффициентов селективности компонентов сплава за цикл травления делает необходимым использование хлоридсодержащей добавки. Она

Таблица 2. Коэффициенты селективности растворения (Z) компонентов латуни Л-62 при травлении в течение 20 мин в растворах различного состава [9].

Table 2. Selectivity coefficients (Z) of Cu62Zn brass components dissolution during 20 minutes of etching in the solutions of different composition

Состав раствора, моль/л Composition of solution, mol/l	Z	
FeCl_3 1,0 M + HCl 2,0 M	2,24	0,45
FeCl_3 1,5 M + NH_4Cl 1,0 M	1,85	0,54

обеспечивает растворение медной компоненты на фоне нарастания Zn . Без дополнительного введения ионов хлора травление в растворах $FeCl_3$ во времени из равномерного быстро переходит в избирательное по цинку.

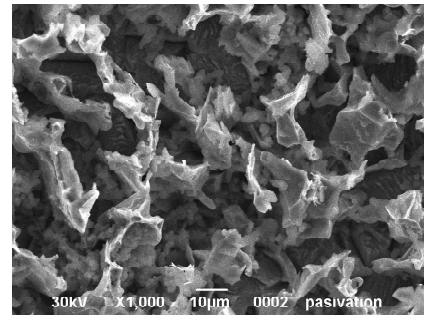
Истощение травильных растворов

При полном истощении травильных растворов в них образуются малорастворимые соединения. Для уточнения их природы и степени растворимости были получены твердофазные соединения в нескольких отработанных травильных растворах и был проведен их рентгенофазовый анализ. При варьировании концентрации NH_4Cl минералогический состав осадков изменялся незначительно. В качестве примера ниже приведен состав осадка, выпавшего из раствора состава, моль/л: $FeCl_3$ 1,5 + NH_4Cl 2,0. Объем раствора 50 мл, масса образовавшегося осадка 16,35 г. В составе осадка найдены $(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ (фаза I), $FeO(OH)$ (фаза II), и $(NH_4)_2FeCl_3 \cdot H_2O$ (фаза III). Поиск фаз выполнен по картотеке PDF-1 [6]. В аммонийных комплексах (I) и (III) ионы металла координированы ионами хлора и молекулами воды, ионы аммония находятся во внешней сфере. Эти фазы являются хорошо закристаллизованными, для них средний размер кристаллитов составляет 137 и 241 нм, соответственно, тогда как фаза (II) является нанокристаллической со средним размером кристаллитов 4,4 нм. Эта оценка получена при уточнении по методу Ритвельда и свидетельствует о высокой дисперсности фазы (II), которая, согласно этой оценке, состоит из кристаллитов, построенных из нескольких элементарных ячеек, поэтому может быть отнесена как к нанокристаллическим веществам, так и к стеклам.

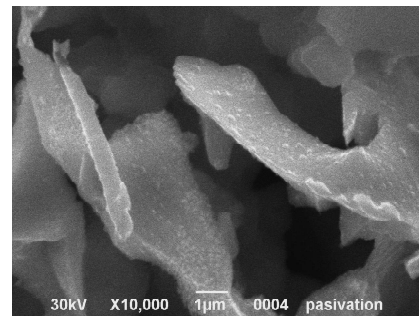
Окончательный состав, полученный в результате уточнения по методу Ритвельда: фаза (I) 22,4 вес.%, фаза (II) 32,9%, фаза (III) 44,7%. Ранее в работе [9] был исследован осадок, выпадающий из травильного раствора аналогичного состава при его истощении: фаза (I) 45,2%; фаза (II) 24,0%; фаза $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 30,0%. Сравнение результатов показывает, что осадок имеет переменный состав с преобладанием фаз (I) и (II). В осадке присутствуют соединения меди (II) и железа при отсутствии соединений цинка. Практическое отсутствие $Cu(I)$ в осадке подтверждает протекание двухстадийного окисления меди и накопление ионов $Cu(II)$ в растворе. Это отличительная черта растворов на основе $FeCl_3$. В хлоридсодержащих растворах, не содержащих сильного окислителя, медь накапливается в виде хлоридных комплексов $Cu(I)$, которые достаточно быстро распадаются с образованием осадка из малорастворимых соединений. Таким образом, целесообразность использования

двухкомпонентных травильных растворов, помимо равномерности травления сплава, подтверждается их большей емкостью по ионам компонентов сплава.

Образующийся осадок рыхлый, состоит из отдельных хлопьев, что подтверждается микрофотографиями, полученными с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390 LV (рис. 1).



а



б

Рис. 1. Поверхность электрода из латуни Л-62 после травления в растворе $FeCl_3$ 1,5 М + NH_4Cl 2,0 М. увеличения: а 1000; б 10000

Fig. 1. The surface of Cu62Zn brass electrode after etching in solution $FeCl_3$ 1,5 M + NH_4Cl 2,0 M. magnification: а 1000; б 10000

После выпадения осадка в образовавшемся фильтрате атомно-абсорбционным методом были определены концентрации ионов металлов, (моль/л): Cu^{2+} 0,19; Zn^{2+} 0,15. Рассчитанная с учетом массы осадка и его минералогического состава концентрация меди в отработанном травильном растворе до выпадения твердой фазы составила 0,45 моль/л. Так как соединения цинка в осадок не выпадают, можно сделать вывод, что за данный интервал времени (150 мин.) меди из латуни растворилось в 3 раза больше, чем цинка. Полученные результаты подтверждают сделанные ранее заключения о преобладающем растворении меди.

Выводы:

– показано изменение селективности растворения компонентов латуни Л-62 при длительном травлении в растворах хлорида железа(III) в сторону более равномерного травления;

– определена природа малорастворимых соединений, образующихся при истощении раствора.

Литература

1. Баранов Е.А., Шевченко С.Л., Калачик Т.С. Регенерация отработанных травильных растворов в производстве печатных плат. М.: ЦНИИ «Электроника», 1981.- 106 с.
2. Анодное растворение бинарных сплавов в активном состоянии в стационарных условиях/ А.П. Пчельников, А.Д. Ситников, А.В. Полушин и др.// Электрохимия.- 1980.- Т. 16, вып. 4.- С. 477-482.
3. Вязовикина Н.В., Маршаков И.К., Тутукина Н.М. Использование вращающегося дискового электрода с кольцом для изучения избирательного растворения латуней и других сплавов// Электрохимия.- 1981.- Т. 17, вып. 6.- С. 838-842.
4. Маршаков И.К., Пчельников А.П., Лосев В.В. Изучение селективного растворения сплава Cu-Zn (30 ат. %) импульсным потенциостатическим методом// Электрохимия.- 1983.- Т. 19, вып. 3.- С. 356-360.
5. Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурный анализ. Т. 1. М.: Изд-во МГУ, 1964.- 264 с.
6. JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA.
7. Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T. FullProf. 98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter No.20 (May-August) Summer 1998.
8. Хоботова Э.Б., Ларин В.И. Электрохимическое поведение меди в растворах хлорида

меди (II) // Укр. хим. журн. – 1996. – Т. 62, № 10. – С. 107 – 112.

9. Исследование свойств отработанных травильных растворов α -латуни / В.И. Ларин, Л.М. Егорова, Э.Б. Хоботова и др. // Укр. хим. журн.- 2010.- Т. 76, № 1-2.- С. 39-44.

Сведения об авторах

Ларин Василий Иванович, докт. хим. наук, проф., директор, Научно-исследовательский институт химии при Харьковском национальном университете им. В.Н. Каразина. 61077 Украина, г. Харьков, пл. Свободы 4, тел. (057)7075130.

Юрченко Олег Иванович, докт. хим. наук, доцент, кафедра химической метрологии.

Егорова Лилия Михайловна, старший преподаватель, кафедра химии, Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет, 61002 Украина, г. Харьков, ул. Петровского 25, тел. (057)7073652.

Даценко Вита Васильевна, канд. хим. наук, доцент, тел. (057)7073652.

Хоботова Элина Борисовна, докт. хим. наук, проф., заведующая кафедрой. тел. (057)7073652.

Larin Vasyi, doctor of chemical science, professor, director, V.N. Karazin Kharkov National University, Institute of Chemistry, Ukraine, 61077 Charkov, Freedom sqv., 4, tel. (057)7075130.

Yurchenko Oleg, doctor of chemical science, ass. prof. Chemical Metrology Department.

Egorova Liliya, senior lecturer. Chemistry Department. Kharkov National Automobile and Highway University, Ukraine, 61022 Charkov, Petrovski str., 25, tel. (057)7073652.

Khobotova Elina, doctor of chemical science, professor, head of Chemistry Department. Tel. (057)7073652.

Datsenko Vita, PhD, ass.prof. Tel. (057)7073652.

УДК 621.357.9

Регенерация цинка из ванны улавливания после цинкования в сернокислом, цинкатном и аммикатном электролитах

Виноградова А.В., Кладити С.Ю., Виноградов С.С.

Ключевые слова: регенерация цинка, сернокислый, цинкатный и аммикатный электролиты, выход по току, поляризационные кривые, электропроводность раствора, напряжение на ванне

Исследовано электролитическое осаждение цинка из загрязнённой воды ванн улавливания. Приведены результаты исследования изменений выхода по току, электропроводности растворов и кинетики электроосаждения цинка из разбавленных в 2 раза сернокислом, цинкатном и аммикатном электролитах цинкования. Показаны возможность практической реализации регенерации цинка методом прямого электролиза и её экономическая целесообразность.

Recuperation of Zinc from the Reclaim Tank after Zinc Plating from Sulfate, Zincate and Ammonia Baths

Vinogradova A.V., Kladiti S.Yu., Vinogradov S.S.

Key words: zinc recuperation, sulfate, zincate and ammonia baths, current efficiency, polarization curves, electroconductivity of solution, cell voltage

Polarization curves (Fig.1-3), current efficiency (Fig.4), conductivities (Fig.5) and cell voltages (Fig.6) for decreasing Zn concentration were measured for the development of the process of zinc recuperation by direct electrolysis of rinse water in reclaim tanks. Concentrations of other components of solutions (including organic additives) being equal to 50% of that in the plating tank. 500 ml of the solution was subjected to electrolysis using corrugated copper

cathode 4 dm² at c.d. 0,2 A/dm² and 1,6 A/l. When limiting current decreased below 0,3-0,5 A/dm² c.d. was reduced to 0,1 A/dm². Platinized titanium plates were used as insoluble anodes. The electrolysis was carried out with and without mechanical agitation. The results obtained have demonstrated high economic effect resulting from the recuperation process for all three baths.

Введение

Воду в ваннах улавливания меняют при достижении в ней половинной концентрации рабочего электролита. Поэтому смена загрязнённой воды в ваннах улавливания приводит к появлению концентрированных жидких отходов, представляющих собой в 2 раза разбавленные рабочие электролиты. Простое обезвреживание этих отходов не рационально, желательно их перерабатывать для

регенерации ценных и/или токсичных компонентов. Таким компонентом в воде ванн улавливания после операции цинкования является цинк.

Существует несколько способов очистки высококонцентрированных промывных вод от ионов тяжёлых металлов. Самым простым способом как по реализации в гальваническом цехе, так и в аппаратном исполнении является прямой электролиз. Недостатками этого метода являются

ся низкая скорость выделения металла при малых плотностях тока или некачественные осадки металла при средних и высоких плотностях тока. Последний недостаток устраняется увеличением поверхности катода (а, следовательно, уменьшением плотности тока) тем или иным способом, например, при использовании гофрированного катода или металлических сеток.

Для разработки технологии регенерации цинка методом прямого электролиза промывной воды ванн улавливания после цинкования были исследованы изменения выхода по току (ВТ), удельной электропроводности растворов, напряжения на ванне и ход поляризационных кривых при уменьшении концентрации ионов цинка. При этом концентрация остальных компонентов рабочего раствора, включая органические добавки, остаётся постоянной и равной половине их концентрации в рабочем электролите.

Методика экспериментов. В качестве рабочих были выбраны следующие электролиты цинкования (г/л): сернокислый - $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 140-160, NH_4Cl 1-3, $(NH_4)_2SO_4$ 10-12, H_3BO_3 15-25, добавка ЦКН-3 30-45 мл/л; цинкатный - ZnO 6-10, $NaOH_{общ.}$ 90-150, добавка ЭКОМЕТ-Ц1 3-4 мл/л, Трилон Б 0-2; аммиакатный - ZnO 10-20, NH_4Cl 200-300, H_3BO_3 25-30, клей мездровый 1-2.

Разбавленный в два раза рабочий электролит объёмом 500 мл подвергали прямому электролизу на гофрированным медном катоде площадью 4 дм² при плотности тока 0,2 А/дм² из расчёта объёмной плотности тока 1,6 А/л. При снижении предельного диффузионного тока менее 0,3-0,5 А/дм² (см. поляризационные кривые) рабочую плотность тока снижали до 0,1 А/дм². В качестве нерастворимых анодов использовали пластины платинированного титана. Проработку исследуемого раствора проводили как без, так и с механическим перемешиванием. Поляризационные кривые снимали на потенциостате «Р-30» («Р-30S»), электропроводность растворов измеряли с помощью кондуктометра КЭЛ-1М2, выход цинка по току определяли весовым методом.

Экспериментальная часть

Исследования проводили в следующем порядке:

1) в исходном растворе измеряли удельную электропроводность и выход по току цинка;

2) раствор прорабатывали в течение времени, соответствующем для осаждения приблизительно 1 г цинка; во время проработки измеряли напряжение на ванне; по окончании проработки определяли привес цинка на гофрированном катоде, измеряли удельную электропроводность раствора и выход по току цинка; рН сернокислого

раствора поддерживали в интервале 5,0-4,5, рН аммиакатного раствора - 7,2-6,5 добавлением 30 %-го раствора щёлочи;

3) повторяли работы по п.2 до тех пор, пока концентрация ионов цинка в исследуемом растворе не снизится до значения менее 1 г/л.

В сернокислом растворе цинкования было проведено 8 проработок с и без перемешивания при i_k 0,2 А/дм², 9-я проработка без перемешивания и 9, 10 и 11 проработки при перемешивании были проведены при i_k 0,1 А/дм². В результате проработок концентрация ионов цинка снизилась с 15,93 г/л до 0,024 г/л без перемешивания и до 0,16 г/л при перемешивании раствора.

В цинкатном растворе 5 проработок были проведены с и без перемешивания при i_k 0,2 А/дм². В результате проработок концентрация ионов цинка снизилась с 4,02 г/л до 0,24 г/л без перемешивания и до 0,23 г/л с перемешиванием раствора.

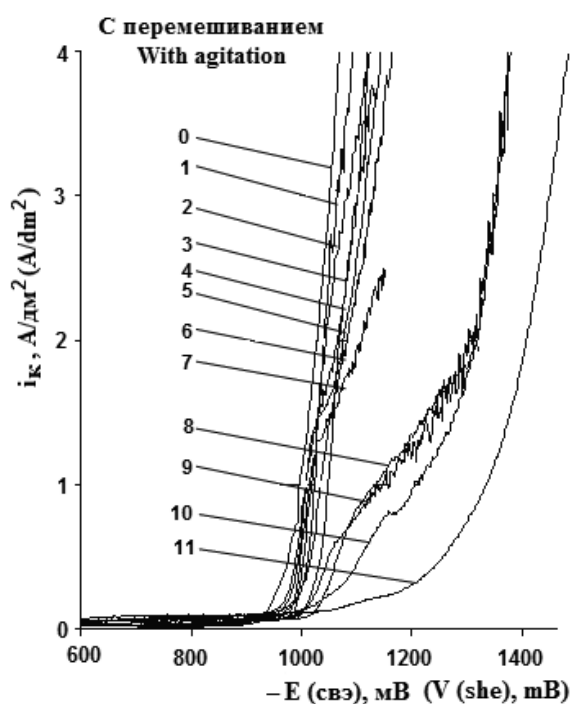
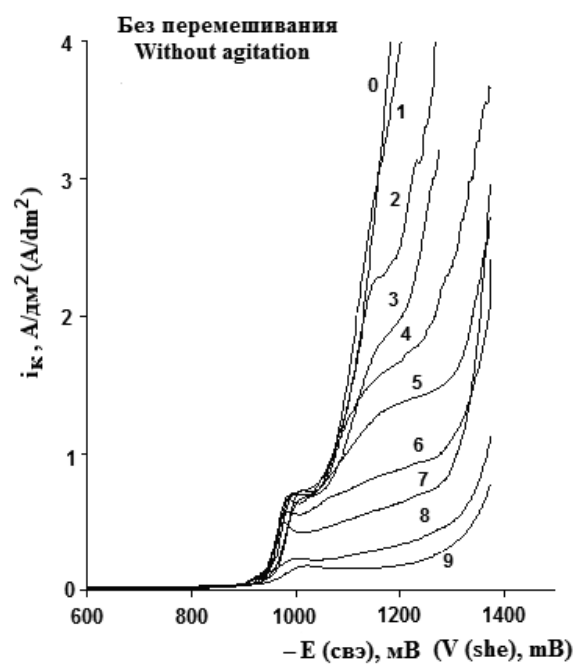
В аммиакатном растворе было проведено 5 проработок с и без перемешивания при i_k 0,2 А/дм², 6-я проработка - при i_k 0,1 А/дм². В результате проработок концентрация ионов цинка снизилась с 8,04 г/л до 0,18 г/л без перемешивания и до 0,08 г/л при перемешивании.

На рис. 1-3 представлены поляризационные кривые в исследуемых растворах цинкования в зависимости от концентрации ионов цинка, соответствующей количеству проработок (номеру кривой).

Анализ поляризационных кривых, снятых при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с (рис. 1-3), показывает, что кинетика осаждения цинка существенно зависит как от концентрации ионов цинка, так и от перемешивания раствора.

Характер изменения хода поляризационных кривых при уменьшении концентрации ионов цинка как в присутствии, так и при отсутствии перемешивания говорит об определяющей роли диффузии ионов цинка к поверхности катода в сернокислом и аммиакатном растворах цинкования. Это подтверждается ухудшением качества цинкового покрытия при плотностях тока, близких к предельной плотности тока - осаждаются крупнокристаллические тёмные покрытия, переходящие в губчатые.

В цинкатном растворе, в котором добавка ЭКОМЕТ-Ц1 является аналогом добавки ЛВ-4584, площадки предельного тока определяются, по-видимому, затруднениями при проникновении ионов цинка сквозь плотный равномерно распределённый по поверхности катода адсорбционный слой добавки. Это отмечается в работах Лошкарёва Ю.М. с сотрудниками [1,2] и подтверждается качеством цинковых покрытий - во всём исследованном интервале плотностей тока (от 0,1 до 25,0 А/дм²) вне зависимости от величины предельного

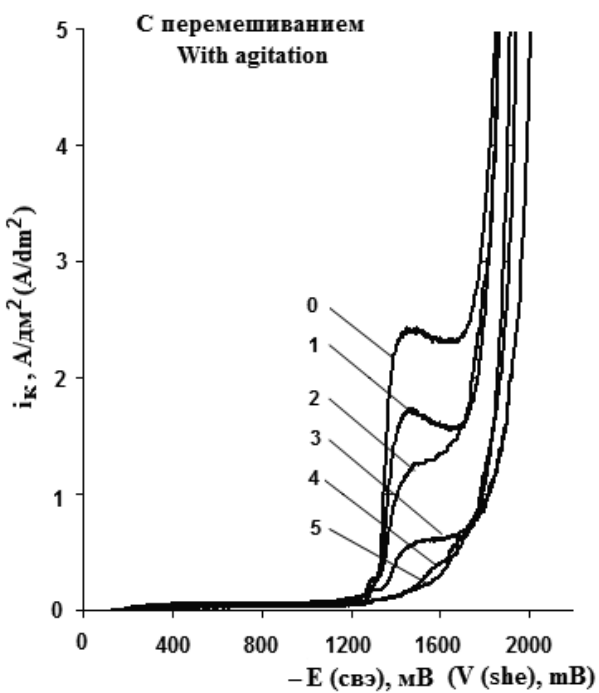
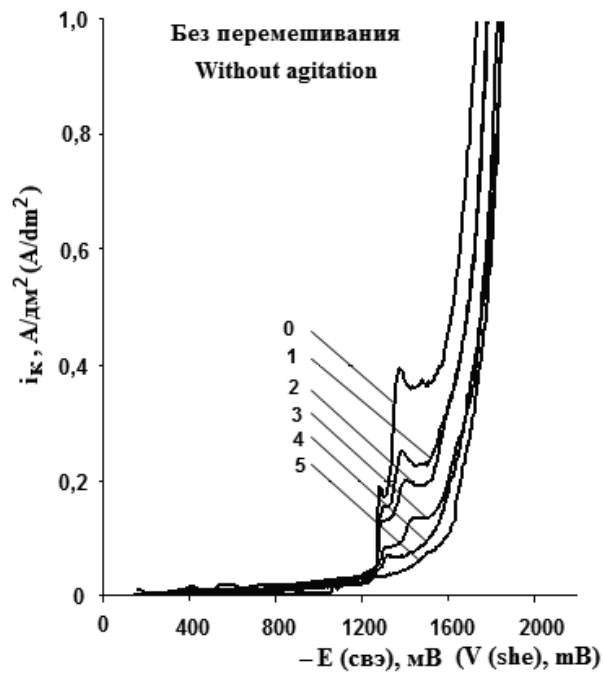


Номер кривой Curve number	Концентрация Zn^{2+} , г/л Zn^{2+} concentration g/l	
	без перемешивания without agitation	при перемешивании with agitation
0	15,93	15,93
1	14,02	13,44
2	12,43	12,18
3	10,71	10,40
4	9,21	8,50
5	7,59	6,96
6	5,09	5,43
7	2,66	3,79
8	0,95	2,42
9*	0,024	1,60
10*		0,76
11*		0,160

* проработка при i_k 0,1 А/дм²

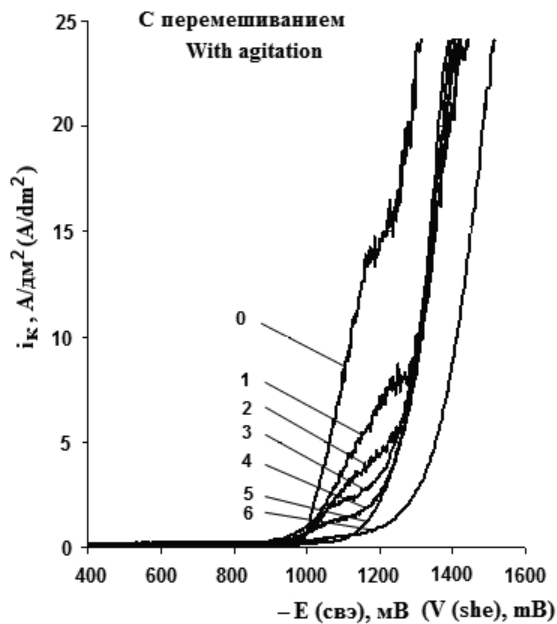
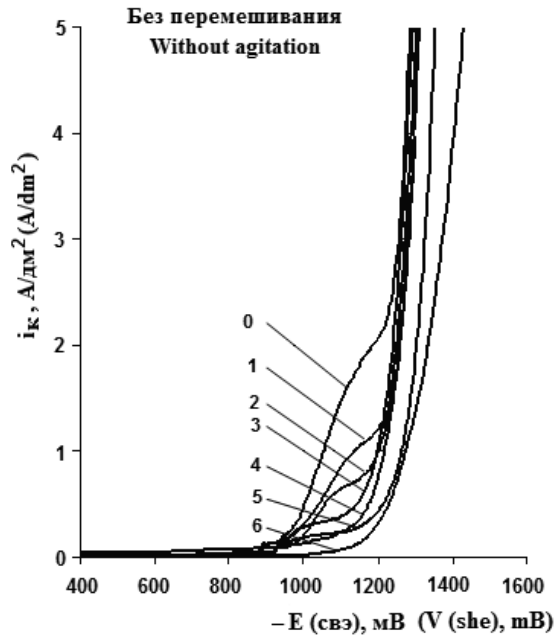
Рис. 1. Поляризационные кривые в сернокислом растворе цинкования:
до (кр.0) и после (кр.1-11) проработок.

Fig.1. Polarization curves in sulphate solution before (curve 0) and after (curves 1-11) treatment



Номер кривой Curve number	Концентрация Zn ²⁺ , г/л Zn ²⁺ concentration g/l	
	без перемешивания without agitation	при перемешивании with agitation
0	4,0195	4,0195
1	2,9426	3,0637
2	2,0413	2,2228
3	1,2129	1,2637
4	0,5311	0,4585
5	0,2394	0,2282

Рис. 2. Поляризационные кривые в цинкатном растворе цинкования:
до (кр.0) и после проработок (кр.1-5).
Fig.2. Polarization curves in zincate solution before (curve 0) and after (curves 1-5)
treatment



Номер кривой Curve number	Концентрация Zn^{2+} , г/л Zn^{2+} concentration g/l	
	без перемешивания without agitation	при перемешивании with agitation
0	8,0389	8,0389
1	6,2492	6,2890
2	4,0300	4,4302
3	2,2628	2,0830
4	1,3217	0,9357
5	0,4931	0,1210
6*	0,1806	0,0838
* проработка при $i_k 0,1 \text{ A/dm}^2$		

Рис. 3. Поляризационные кривые в аммиачном растворе цинкования:
до (кр.0) и после проработок (кр.1-6).
Fig.3. Polarization curves in ammonia solution before (curve 0) and after (curves 1-6)
treatment

тока осаждаются плотные полублестящие покрытия при всех исследованных концентрациях ионов цинка.

В исследуемых растворах концентрации всех компонентов, в том числе органических добавок, в 2 раза меньше рабочих диапазонов концентраций. В условиях недостатка органических добавок в исследуемых растворах при перемешивании растворов выход по току (рис. 4) практически всегда ниже, чем без перемешивания.

Качество покрытий, полученных в кислом и аммиачном растворах при перемешивании, значительно хуже, чем качество покрытий в тех же растворах без перемешивания. Поэтому для практической реализации регенерации цинка из этих растворов можно рекомендовать электролиз без перемешивания. Силу тока следует устанавливать из расчёта объёмной плотности тока 1,6 А/л. При электролизе сернокислого раствора в течение первых 9,5 ч рабочая плотность тока должна соответствовать 0,2 А/дм², в последние 1,5 ч 0,1 А/дм². При электролизе аммиачного раствора плотность тока 0,2 А/дм² должна поддерживаться в течение первых пяти часов, в последний час - 0,1 А/дм². Регенерацию цинка из цинкатного раствора следует проводить в неперемешиваемом растворе при рабочей плотности тока 0,2 А/дм² в течение четырёх часов.

Площадь гофрированного катода определяется из расчёта объёмной плотности тока 1,6 А/л, плотности тока 0,2 А/дм² и объёма электролита.

Для определения эффективности регенерации цинка прямым электролизом из ванн улавливания необходимо знать изменение удельной электропроводности растворов и напряжения на ванне в процессе проработки растворов с уменьшением концентрации ионов цинка.

В процессе проработки удельная электропроводность сернокислого раствора растёт пропорционально снижению концентрации ионов цинка и увеличению концентрации ионов водорода за счёт разряда на инертном аноде молекул воды (Рис. 5). Для цинкатного и аммиачного растворов цинкования на фоне их высокой удельной электропроводности небольшие изменения состава электропроводящих частиц растворов не приводят к сколь-нибудь значимым изменениям её величины.

Согласно уравнению баланса напряжения на ванне снижение удельной электропроводности сернокислого раствора цинкования приводит к незначительному снижению напряжения на ванне (рис. 6), которое частично компенсируется повышением катодного потенциала, особенно при малых концентрациях цинка. Малое изменение величин слагаемых баланса напряжения для цинкатного и аммиачного растворов приводит к незначительному изменению напряжения на ваннах с этими растворами.

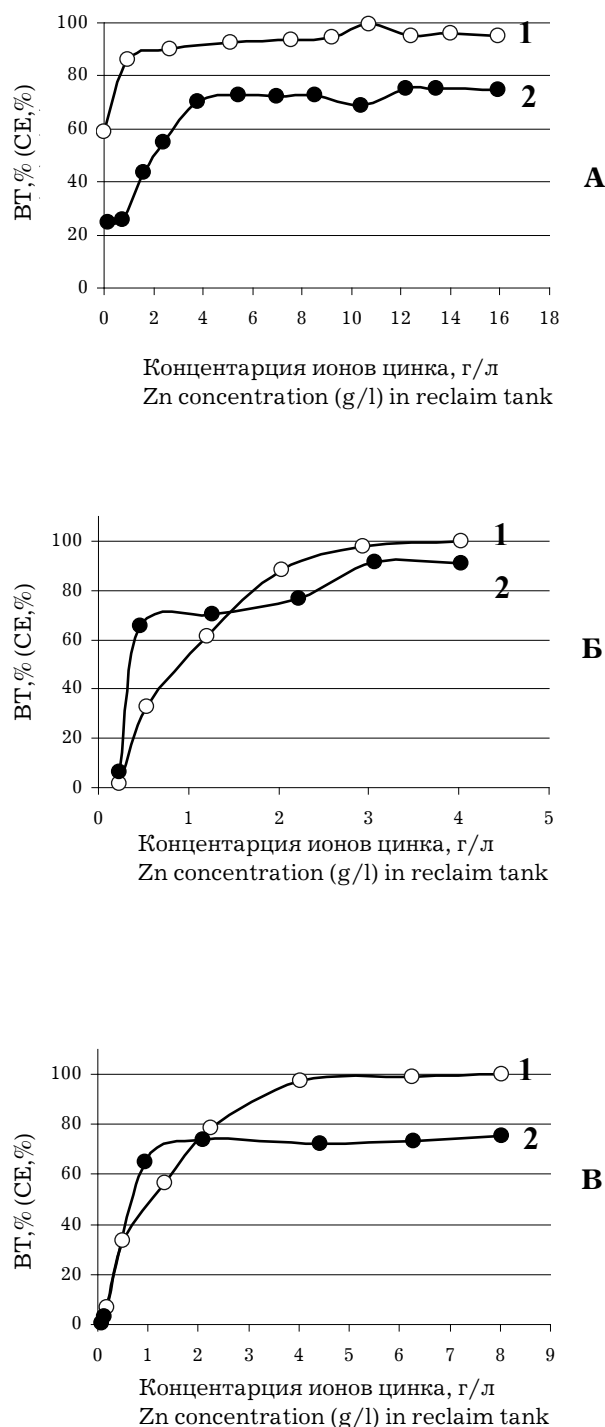


Рис. 4. Зависимость ВТ Zn из сернокислого (А), цинкатного (Б) и аммиачного (В) растворов от концентрации в них ионов цинка:
1. – без перемешивания, 2. – с перемешиванием.
Fig.4. Dependence of Zn CE on Zn ions concentration in sulphate (A), zincate (Б) and ammonia (В) solutions:
1. - without agitation; 2. - with agitation

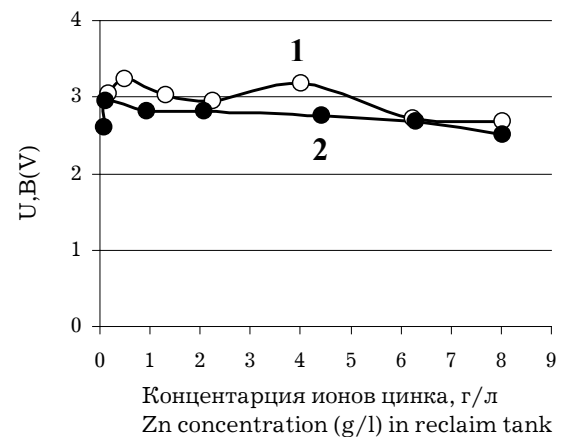
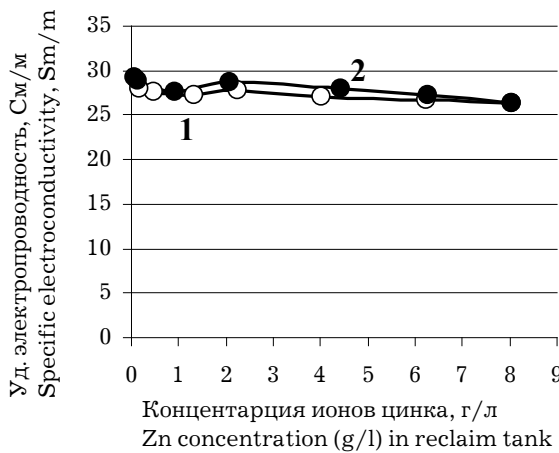
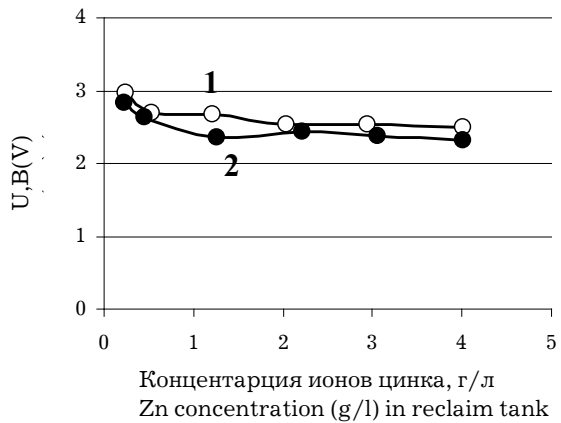
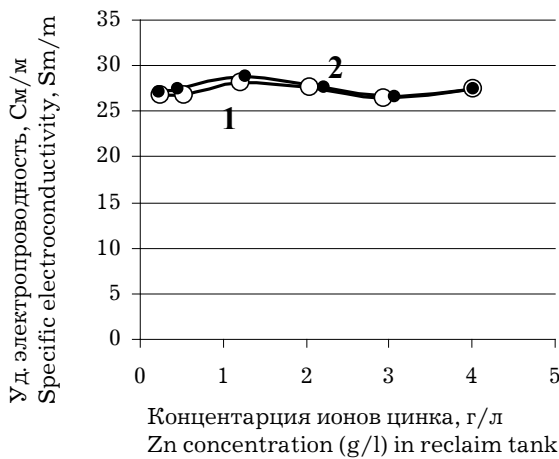
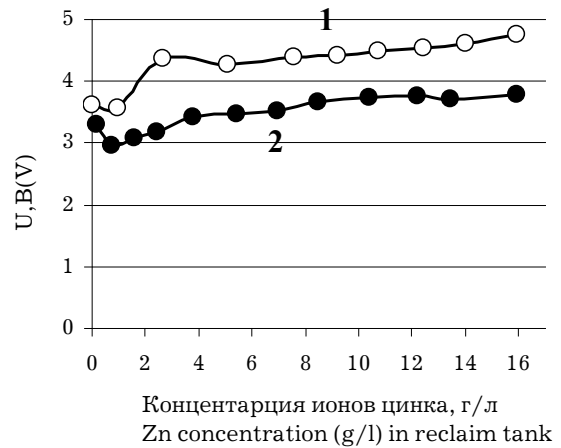
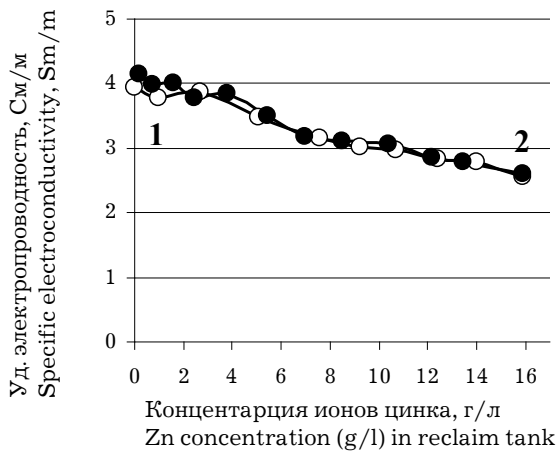


Рис. 5. Зависимость удельной электропроводности сернокислого (А), цинкатного (Б) и аммиакатного (В) растворов от концентрации в них ионов цинка: 1. – без перемешивания, 2. – с перемешиванием раствора.

Fig. 5. Dependence of specific conductivity on Zn ions concentration in sulphate (A), zincate (Б) and ammonia (B) solutions: 1. - without agitation; 2. - with agitation

Рис. 6. Зависимость напряжения на ваннах сернокислого (А), цинкатного (Б) и аммиакатного (В) растворов от концентрации ионов цинка: 1. – без перемешивания, 2. – с перемешиванием раствора.

Fig. 6. Dependence of bath voltage on Zn ions concentration in sulphate (A), zincate (Б) and ammonia (B) solutions: 1. - without agitation; 2. - with agitation

Расчёт эффективности прямого электролиза. Для рекомендованных режимов регенерации цинка из исследованных растворов по результатам лабораторных проработок были выведены следующие технико-экономические параметры:

– при электролизе сернокислого раствора на осаждение 8,75 г цинка до остаточной концентрации 0,024 г/л было затрачено 8,07 А · ч, средняя скорость осаждения цинка при объёмной плотности тока 1,6 А/л составила 1,63 г/(л · ч);

– при электролизе цинкатного раствора на осаждение 2,09 г цинка до остаточной концентрации 0,24 г/л было затрачено 3,16 А · ч, средняя скорость осаждения цинка при объёмной плотности тока 1,6 А/л составила 1,06 г/(л · ч);

– при электролизе аммиакатного раствора на осаждение 4,33 г цинка до остаточной концентрации 0,18 г/л было затрачено 4,4 А · ч, средняя скорость осаждения цинка при объёмной плотности тока 1,6 А/л составила 1,44 г/(л · ч).

При проведении промышленной регенерации в гальванической ванне с внутренней шириной 0,71 м с учётом удельной электропроводности растворов (рис.5) и напряжения на лабораторной ванне (рис.6) напряжение на регенерационной ванне составит 9,66 В при электролизе сернокислого раствора, 3,28 В при электролизе цинкатного раствора и 3,53 В при электролизе аммиакатного раствора.

Следовательно, при средней стоимости электроэнергии в г. Москве 3,65 руб./кВт и КПД выпрямителя 83 % себестоимость электролитически выделенного цинка составит:

– из сернокислого электролита $8,07 \times 9,66 : 8,75 \times 3,65 : 0,83 = 39,18$ руб./кг,

– из цинкатного электролита $3,16 \times 3,28 : 2,09 \times 3,65 : 0,83 = 21,81$ руб./кг,

– из аммиакатного электролита $4,4 \times 3,53 : 4,33 \times 3,65 : 0,83 = 15,79$ руб./кг.

Для справки:

Цена цинка на Лондонской бирже металлов составляет 62,82 руб./кг (по состоянию на 07.05.2010 г.).

Стоимость цинковых анодов марки Ц0 в г. Москве (компания «Прима-центр», ООО «Кванта» и др.) составляет 118-130 руб./кг (по состоянию на 26.04.2010 г.).

Таким образом, регенерация цинка из отработанной воды ванны улавливания после цинкования в сернокислом, цинкатном и аммиакатном растворах методом прямого электролиза на гофрированных катодах из листового материала при плотности тока 0,2-0,1 А/дм² и объёмной плотности тока 1,6 А/л до остаточной концентрации ионов цинка менее 0,25 г/л экономически целесообразна.

Литература

1. Лошкарёв Ю.М., Трофименко В.В., Чмиленко Ф.А. Высокоэффективные электролиты цинкования с экологически безопасными добавками ЛВ-4584 и ЛВ-8490 // Экологические проблемы в области гальванотехники: Тез. докл. Межреспубл. научн.-техн. конф. – Киев, 1991. – С. 28-29.
2. Лошкарёв Ю.М., Блинов В.М., Гнеденков Л.Ю. Щелочной электролит цинкования с добавкой ЛВ-4584 // Экономика и технология гальванического производства / Матер. семинара. – М, МДНТП, 1986. – С. 67-70.

Сведения об авторах

Виноградова Анна Владимировна, аспирант, кафедра ТЭП, РХТУ им. Д.И.Менделеева, Москва, Миусская пл., д. 9., тел. 8(495)709-63-96, E-mail: aannvv@rambler.ru

Vinogradova Anna, post graduate student, Electrochemical eng. Dept., Mendeleev University of Chemical Technology, 125047, Moscow, Miusskaya Sq., 9; tel.: 8(495)709-63-96, E-mail: aannvv@rambler.ru

Кладити Софья Юрьевна, дипломник, тел. 8(495)402-33-66, E-mail: kladiti@inbox.ru

Kladity Sofja, diploma student, tel. 8(495)402-33-66, E-mail: kladiti@inbox.ru

Виноградов Сергей Станиславович, д.т.н., ведущий научный сотрудник, ОАО «Импурс», 111524, г. Москва, ул. Электродная, д. 10, телефон: (495) 306-37-54; факс: (495) 368-81-00; E-mail: vinogradovss@rambler.ru

Vinogradov Sergei, Doctor of chemical science, "Impuls", Moscow Co., Electrodnaya Str., 10; tel.: (495) 306-37-54; fax: (495) 368-81-00; E-mail: vinogradovss@rambler.ru

75 лет профессору Байрачному Б.И.



Исполнилось 75 лет доктору технических наук, профессору, заведующему кафедрой технической электрохимии Национального технического университета «Харьковский политехнический институт» Украины Байрачному Борису Ивановичу.

Байрачный Б.И. поступил в Харьковский политехнический институт в 1954 году, закончил его с отличием, получив квалификацию инженера-технолога по специальности «технология электрохимических производств». С 1959 по 1961 гг. он работал на кафедре ТЭП инженером. С 1961 по 1965 гг. работал в Физико-техническом институте АН Украины. С 1965 года и по настоящее время – на преподавательской работе кафедры ТЭП ХПИ. Байрачный Б.И. прошел путь от ассистента, старшего преподавателя, доцента (1965 – 1983 гг.) до заведующего кафедрой (с 1983 года и по настоящее время). В 1985 году защитил докторскую диссертацию, а с 1986 года – профессор. С 1968 по 1973 гг. работал заместителем декана, а с 1985 по 1990 гг. – деканом факультета Технологии неорганических веществ ХПИ.

Научная деятельность профессора Байрачного Б.И. связана с решением актуальных проблем электрохимии: совершенствованию электродных процессов в химических источниках тока, оксидно-полупроводниковых конденсаторах, осаждению металлов на пассивную поверхность, гидроэлектрометаллургической переработки цветных и редких металлов из вторичного сырья и формированию функциональных композиционных каталитических покрытий обезвреживания токсичных газовых выбросов в окружающую среду.

За 50 лет научно-педагогической деятельности проф. Байрачный Б.И. опубликовал 310 научно-методических работ, в том числе 13 учеб-

ников и учебных пособий. Он автор 68 авторских свидетельств и патентов Украины. С участием и под руководством проф. Байрачного Б.И. защищены 3 докторских и 25 кандидатских диссертаций.

Он входит в состав научного совета НАН Украины по проблеме «Электрохимия». С 2001 по 2005 гг. работал в экспертном Совете ВАК Украины по химии и химической технологии. С 1996 года входит в состав Академии наук Высшей школы Украины.

Признание заслуг проф. Байрачного Б.И. подтверждено на государственном уровне медалью «За трудовую доблесть», почетным знаком Минобразования Украины «За научные достижения» и присуждением ему стипендии Президента Украины с 2007 года.

Байрачный Б.И. – квалифицированный руководитель, наставник молодежи, надежный коллега. Он пользуется уважением среди профессорско-преподавательского состава кафедры, факультета ТНВ, университета и коллег электрохимиков других институтов. Коллектив кафедры технической электрохимии поздравляет Бориса Ивановича с юбилеем и желает ему здоровья, активной деятельности и творческих успехов в деле воспитания нового поколения специалистов электрохимиков.

Professor Bayrachny B.I. 75th Anniversary

Prof. Boris I. Bayrachny (Department of Technical Electrochemistry, National Technical University "Kharkiv Polytechnical Institute") celebrates his 75th anniversary. He graduated from Kharkiv Polytechnical Institute in 1954 and got his Doctor Degree in 1985. Since 1983 Boris I. Bayrachny is the Head of the Department. He works on the actual problems of electrochemistry: upgrading of the electrode processes in chemical power sources, oxide semiconductor capacitors, electrodeposition of metals on the passive surface, metal recycling, and formation of the functional catalytic coatings. Boris I. Bayrachny is the author of 310 scientific publications, including 13 manuals and tutorials and 68 patents. He has supervised 3 Doctors of Science and 25 Ph.D. students. Bayrachny is the academician of Ukraine Academy of High School and has a number of State Awards. His colleagues congratulate him with the anniversary and wish him good health, active work and creative success in the field of educating the new generation of electrochemists.

80 лет кафедре технической электрохимии Национального технического университета «Харьковский политехнический институт», Украина

В сентябре 2010 года исполнилось 80 лет со дня образования кафедры технологии электрохимических производств (Технической электрохимии с 1985 года) в составе Харьковского технологического института.

В организации кафедры активное участие принимали проф. Сысоев А.М. (зав.каф. с 1930 по 1959 гг.), проф. Пасечник С.Я, проф. Галинкер И.С.

С 1950 года кафедра в составе политехнического института интенсивно развивалась благодаря деятельности видных электрохимиков – проф. Андрищенко Ф.К. (зав.каф. с 1958 по 1982 гг.), проф. Марченко Н.А., проф. Каданера Л.И. Творческое сотрудничество в этот период было с электрохимиками страны – профессорами. Кудрявцевым Н.Т., Ротиняном А.Л., Федотьевым П.П., Агладзе Р.И., Антроповым Л.И., Кукозом Ф.И., Флеровым В.Н. и другими выдающимися отечественными учеными.

В 1950 – 1980 гг. на кафедре были выполнены важные научные разработки в области гальваностегии (хромирование, меднение, серебрение), химических источников тока (никель-железные аккумуляторы) и гидроэлектрометаллургических процессов. С 1980 по 1995 гг. существенно выросли объемы научных исследований и учебной работы. Большой вклад в развитие кафедры внесли профессора Байрачный Б.И. (зав. каф. с 1984 г.), Орехова В.В., Якименко Г.Я., Горбачев А.К., Сахненко Н.Д., Ляшок Л.В., доц. Поспелов А.П.

На протяжении последнего десятилетия научно-педагогический коллектив кафедры проводит научные работы в области кинетики электродных процессов осаждения функциональных композиционных покрытий, электрохимической переработки вторичного сырья цветных, редких и благородных металлов (проф. Байрачный Б.И., проф. Ляшок Л.В., с.н.с. Трубникова Л.В.); электрохимического дизайна, диагностики и прогнозирования свойств функциональных покрытий (проф. Сахненко Н.Д., проф. Ведь М.В., доц. Штефан В.В.); водородной энергетики и электросинтеза хлора и окислителей (проф. Горбачев А.К., проф. Тульский Г.Г.), электрохимического синтеза наноструктур повышенной газовой чувствительности (доц. Поспелов А.П., с.н.с. Александров Ю.Л.).

В 2005 г. на кафедре открыта вторая специальность – «Химическая технология редких рассеянных элементов и материалов на их основе»,

специалисты которой находят работу в ряде отраслей техники.

Преподавателями и сотрудниками кафедры за последние 10 лет издано 5 учебников, 4 учебных пособия, среди которых 4-х томный учебник «Техническая электрохимия». Издано 550 научных статей, получено 130 авторских свидетельств, патентов Украины и России.

Преподаватели и сотрудники кафедры принимают активное участие в международных и национальных конференциях. В 2005 г. кафедра проводила IV Съезд электрохимиков Украины.

Студенты кафедры за последние пять лет получили 5 призовых наград за участие в национальных научных конференциях и олимпиадах.

В настоящее время на кафедре технической электрохимии успешно трудятся 35 человек, из которых 3 профессора, д.т.н., 8 доцентов, к.т.н. и 5 научных сотрудников, к.т.н. Кафедра занимает одно из ведущих мест среди научных и учебных коллективов Украины.

80th Anniversary of the Technical Electrochemistry Department of National Technical University "Kharkiv Polytechnical Institute"

In September 2010 the Department of Electrochemical Production Technology (Technical Electrochemistry since 1985) celebrated its 80th anniversary of formation in the Kharkov Technological Institute.

Prof. Sysoev A.M. (head of the Department from 1930 to 1959), prof. Pasechnik S.Ya., Prof. Galinker I.S. took active part in the foundation of the Department.

Since 1950, being the Department of the Polytechnic Institute, it was intensively developed by the outstanding electrochemists: Prof. Andryushchenko F.K. (Head of the Department from 1958 to 1982), Prof. Marchenko N.A., Prof. Kadaner L.I. There was an active support and creative collaboration with electrochemists of the country during this period, Professors Kudryavtsev N.T., Rotinyan A.L., Fedotev P.P., Agladze R.I., Antropov, L.I., Kukoz F.I., Flerov V.N. and other prominent electrochemists.

During 1950s – 1980s the Department had carried out important scientific research in the field of electroplating (chrome plating, copper plating, silver plating), chemical current sources (nickel-iron batteries) and hydroelectrometallurgic processes. From 1980 to 1995 the scope of research and academic work was significantly increased. The great contribution to the development of the Department have made by Prof. Bayrachny B.I. (head of the Department since 1984), Prof. Orehova V.V., Prof. Yakimenko G.Y., Prof. Gorbachev A.K., Prof. Sakhnenko N.D., Prof. Lyashok L.V., assoc. Prof. Pospelov A.P.

Over the last decade the scientific and pedagogical staff of the Department carries out the scientific work in the field of electrode kinetics, functional composite coatings deposition, electrochemical recycling of non-ferrous, rare and noble metals (Prof. Bayrachny B.I., Prof. Lyashok L.V., senior scientist Trubnikova L.V.), electrochemical design, diagnosis and prediction of the functional coatings properties (Prof. Sakhnenko N.D., Prof. Ved M.V., Assoc. Prof. Stefan V.V.), hydrogen power engineering and electrosynthesis of chlorine and oxidants (Prof. Gorbachev A.K., Prof. Tulsy G.G.), the electrochemical synthesis of

nanostructures of high gas sensitivity (Assoc. Prof. Pospelov A.P., senior scientist Alexandrov Yu.L.).

The second specialty, "Chemical technology of rare trace elements and materials on their basis" was opened at the Department in 2005. Specialists in this field are required in many branches of engineering.

Professors and researchers of the Department have published five books, 4 manuals, among them the manual "Technical electrochemistry" in 4 volumes, over the past 10 years. The 550 scientific articles and 130 certificates of authorship and patents of Ukraine and Russia are published.

Professors and researchers of the Department take active part in international and national conferences. In 2005, the Department hosted the "IV Electrochemists Congress of Ukraine".

The students of the Department received 5 prize awards at national conferences and competitions over the past five years.

At present 35 people are successfully employed at the Department of Technical Electrochemistry, including 3 Professors, Doctors of Technical Science, 8 Associate Professors, PhD, and 5 research assistants, PhD. The Department is one of the leading scientific and educational groups in Ukraine.

Итоги XI Ежегодного традиционного научно-технического совещания на базе ОАО «Тамбовгальванотехника» имени С.И. Лившица

29-30 сентября 2010 года в г. Тамбове на базе предприятия ОАО «Тамбовгальванотехника» имени С.И. Лившица совместно с ООО НПП «ЭКОМЕТ» г. Москва, состоялось XI Ежегодное традиционное научно-техническое совещание «Современное оборудование и технологии гальванопокрытий, очистка сточных вод».

Совещание вызвало большой интерес со стороны промышленных предприятий России и стран СНГ. Его участниками были более 120 специалистов, которые представляли интерес крупнейших промышленных предприятий России и зарубежных стран.

В рамках работы совещания была представлена информация о современном оборудовании и технологиях гальванопокрытий, а также образцы гальванооборудования, изготовленного ОАО «Тамбовгальванотехника» имени С.И. Лившица.

В первый день работы были заслушаны доклады и сообщения по тематике совещания.

Первый доклад на тему «Состояние и перспективы развития гальванопроизводства и решения экологических проблем в России и за рубежом» сделан заведующим кафедрой РХТУ им. Д.И. Менделеева, профессором, доктором химических наук, заслуженным деятелем науки РФ Кудрявцевым В.Н. (г. Москва).

Современным технологиям в гальваническом производстве посвящён доклад Главного инженера ООО НПП «ЭКОМЕТ» Тока Л.Д. (г. Москва).

Об основных направлениях развития ОАО «Тамбовгальванотехника» имени С.И. Лившица, современном производстве гальванооборудования с применением современных видов различных материалов (полипропилен, полиэтилен, фторопласт, титан, нержавеющая сталь, сталь и всех видов футеровки), а также о комплексном подходе решения проблем связанных с очисткой гальваносточков и очисткой воздуха, рассказал Технический директор ОАО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица Пономарев И.Н.

Специалисты ОАО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица доложили о новых разработках и о мерах по повышению эффективности нанесения покрытий за счет применения новых технологий, и об опыте внедрения и эксплуатации различных систем очистки сточных вод, выпущенных ОАО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица.

Тему особенностей применения импульсных выпрямителей в составе гальванооборудования ОАО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица затронул в своем докладе Зам. генерального директора ООО «НАВИКОМ» Баранов С.В.

Также были заслушаны доклады генерального директора ООО «СОНИС» Байзульдина Б.М. (Современные технологии подготовки и нанесения гальванических и лакокрасочных покрытий), генерального директора ООО «Рехлинг инжиниринг пластикс» Подрядова Д.А. (Материалы фирмы Рехлинг для гальванического производства: качество и инновации), зам. генерального директора ООО «Информтранс» Малышева В.Ю. (Применение электропогружных нагревателей в гальваностроении).

Во второй день работы участники совещания посетили предприятие ОАО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица, где ознакомились с выпускаемым гальваническим оборудованием и технологией изготовления оборудования из стальных и полимерных материалов.

Были представлены автоматические и механизированные гальванические линии, комплекс очистных сооружений и большая гамма средств малой механизации: колокольные ванны, установка покрытия мелких деталей насыпью, большой выбор гальванических барабанов, фильтровальные установки, насосы химостойкие, запасные части и многое другое.

Работа совещания завершилась проведением «круглого стола», где участники совещания отметили высокий уровень организации предприятия, качество производимого ОАО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица оборудования и насыщенную программу совещания.

По итогам работы совещания было заключено контрактов на общую сумму 52 миллиона рублей.

Неверов А. В.



11th Annual Technical Conference organized by “Tambovgalvanotechnik Company”

Annual technical conference “Modern equipment, plating process and waste treatment” was held in Tambov on 29-30th September, 2010. It was organized by “Tambovgalvanotechnik Company” and NPP “Ecomet” (Moscow) over 120 specialist attended the conference. A survey on the state and future development of electroplating in Russia was presented by Prof. V.N.Kudryavtsev. A number of new processes and new equipment were described in other presentations. On the second day the participants visited the production site, where new types of plating and auxiliary equipment were demonstrated.

ООО «Гранит-М»: итоги IX Международного научно-практического совещания по развитию гальванических производств

17 – 18 ноября 2010 года на базе предприятия ООО «Гранит-М» прошло IX Международное научно-практическое совещание на тему «Оборудование цехов гальванопокрытий производства ООО «Гранит-М», технологические процессы, очистка стоков». Основной целью совещания было дальнейшее продвижение выпускаемой ООО «Гранит М» продукции на рынке гальванического оборудования России и за ее пределами.

Вторую, не менее полезную для участников совещания задачу организаторы этого мероприятия видели в том, чтобы слушатели, а это технологи и начальники гальванических производств, смогли ясно представить себе сложившийся на сегодняшний день рынок гальванического оборудования, оборудования для очистки стоков и вентвыбросов гальванических производств, смогли ознакомиться с новейшими технологическими процессами в области гальванохимии, узнать о новых современных химических продуктах, которые предлагают ведущие компании России.

В работе совещания участвовало более 140 специалистов, представлявших промышленные предприятия и организации России, Германии, Литвы, Беларуси, Украины: ФГУП «Омское ПО «Иртыш» г. Омск, ОАО «Ульяновский механический завод» г. Ульяновск, ОАО «Беларусское оптико-механическое объединение» им. С.И. Вавилова г. Минск, ОАО «Вакууммаш» г. Казань, ОАО «Щегловский вал» г. Тула и др.

Гости Тамбовской земли были размещены в отеле «Амакс» в пригородном лесу Тамбова, где в уютном конференц-зале прошел первый день совещания. Его можно назвать научно-практическим.

Первый доклад – «Состояние и перспективы развития гальваники в России и за рубежом» сделал зав.кафедрой электрохимии РХТУ им. Менделеева, профессор, доктор химических наук, заслуженный деятель науки Российской Федерации Кудрявцев В.Н., г. Москва.

Согласно программы совещания его участники рассмотрели и обсудили три основных раздела – оборудование для гальванических цехов, технологические процессы нанесения покрытий, проблемы очистки стоков гальванических производств.

В рамках раздела «Оборудование» основной доклад сделал коммерческий директор ООО «Гранит-М» Фролов С.А., рассказавший о выпускаемой предприятием продукции, которая выгодно отличается от аналогов конкурирующих организаций тем, что при ее производстве широко используются современные полимерные материалы – полипропилен, полиэтилен, поливинилхлорид и фторопласт. Затем были заслушаны доклады представителей предприятий и организаций, которые являются поставщиками комплектующих для гальванооборудования, выпускаемого ООО «Гранит-М». Генеральный директор ЗАО «Фирма «Мико», г. Тамбов Милованов И.В. говорил об автоматических системах управления и контроля за поддержанием соответствующих параметров, поставляемых для гальванических линий и комплексов очистки стоков. Источники тока для гальванических линий собственного производства представили ООО «НАВИКОМ» г. Ярославль и дилер шведской фирмы «Krafftelektronik AB» ООО «Гальванические технологии» г. Н-Новгород; оборудование для нагрева растворов и электролитов рекламировало ЗАО «Химснаб» г. Казань- дилер фирмы «Mazurczak», Германия; центрифуги для сушки деталей и обезвоживания осадка для очистных сооружений представил Пензенский завод коммунального машиностроения.

Во втором разделе совещания – Технологические процессы - прозвучали доклады руководителей организаций- разработчиков технологических процессов нанесения покрытий и поставщиков новейших химических продуктов для гальванических производств. Среди них Хомченко И.Г., ген. директор ООО НПП «Экомет» г. Москва., ген. директор ООО «Сонис» г.Москва, Байзульдин Б.М., инженер по продажам ООО «Атотех-Хемета» Ю.Даукшас, г. Вильнюс, Литва и другие.

Третий раздел совещания был посвящен проблемам экологической безопасности гальванических производств. Вопросы очистки стоков были рассмотрены в докладах ген. директора ООО «Предприятие «Радан» г. С-Петербург Пальцева В.А., менеджера ЗАО «Баромембранные технологии» г. Владимир Краснова А.Н., ген. директора ООО «НТК» «Процесс» Харламовой Н.А., г. С-Петербург. Ген. директор фирмы ООО «Шелл-Евразия», г. Москва Тулепбаев В.Б. рассказал о преимуществах использования вакуумных выпаривателей при очистке стоков гальванических производств.

В ходе совещания возникали довольно острые дискуссии, споры, что еще раз подтвердило заинтересованность его участников в желании получить новые знания и, как говорится, дойти до истины при обсуждении той или иной проблемы.

Второй день – 18 ноября – гости провели на территории ООО «Гранит-М» в г. Уварово Тамбовской области. Здесь они познакомились с технологическим оборудованием и организацией производства современного гальванического оборудования. Особый интерес вызвала экструзионная линия по производству листов из полипропилена, введенная в эксплуатацию ООО «Гранит-М» в феврале 2008 года. Она позволяет изготавливать полимерные листы шириной 1500 мм, толщиной от 2 до 30 мм любой цветовой гаммы с применением светостабилизаторов и других добавок, изменяющих физико-механические свойства полимерных листов.

В производственных цехах предприятия участникам совещания были продемонстрированы две автоматизированные гальванические линии – толстослойного меднения стальных прутков на подвесках и цинкования в комплекте с линией ванн ручного обслуживания для анодирования алюминиевых деталей. Первая линия изготовлена для одного из заводов Владимирской области, а предприятие-заказчик второй находится в Бийске. Гости увидели процесс изготовления разнообразного гальванического оборудования для промышленных предприятий Ульяновска, Таганрога, Королева Московской обл., Омска, Волгограда и других городов России.

Итоги научно-практического совещания были подведены за круглым столом. Гости отметили высокий уровень организации совещания и его насыщенную содержательную составляющую, подтвердили хорошее качество и современный промышленный дизайн выпускаемого ООО «Гранит-М» гальванического оборудования и выразили желание размещать заказы на ООО «Гранит-М». Особо отмечалась по-человечески теплая атмосфера, которую сумели создать на совещании его организаторы.

Генеральный директор ООО «Гранит-М» И.И. Агапов

9th International conference on the Development of Plating Industry

The Conference took place on November 17-18th at "Granit-M", Tambov and had discussed following topics: 1 – plating equipment; 2 – plating processes; 3 – waste treatment. Major goal of the Conference was to provide the exhaustive information to the audience – the engineers and managers from plating shops – on the plating and auxiliary equipment as well on the processes available on the market. Over 140 attendees from Russia, Germany, Lithuania, Ukraine and Belorussia took part in the Conference. The speakers at the Conference represented major industrial and research institutions. Some new equipment included plating lines manufactured by "Granit-M" was demonstrated to the participants. The round-table discussions was held to summarize the presentations.

