

Редакционная коллегия

Главный редактор

д.х.н. Кудрявцев В.Н.

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

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

Зав. редакцией Орехова Е.С.

Компьютерная верстка Василенко О.А.

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

E-mail: gtech@muctr.ru

Учредители

Кудрявцев В.Н.

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

Спонсоры

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

Editorial Board

Editor-in-Chief

Kudryavtsev V.N.

Mendeleev University of Chemical
Technology of Russia, Moscow

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

125047, Moscow, Miussskaya Sq.9
Tel.: 7(499)978-59-90,
Fax: 7(495)609-29-64

E-mail: gtech@muctr.ru

Founders

Kudryavtsev V.N.

Mendeleev University of Chemical Technology
of Russia, Moscow

Sponsors

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

Russian-english abstracts translator Kruglikov S.S.

**Интернет-сайт Российского общества гальванотехников www.galvanicrus.ru
Интернет-сайт журнала www.galvanotehnika.info**

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА и ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

№ 2

2011 год

том XIX

Содержание

<i>Ответы на вопросы читателей</i>	Об изоляции поверхности резьбы перед горячим фосфатированием	11
	О химическом покрытии для защиты от коррозии внутренней поверхности трубопровода водяной системы тепловоза	11
	О методе нейтрализации отработанного раствора "ФОСФОТЕХ-А1"	11
	О конструкции ванны твёрдого анодирования алюминия	12
	Об изменении посадочных размеров стальных деталей при фосфатировании	13
<i>Осаждение металлов и сплавов</i>	Успехи гальванотехники. Обзор мировой специальной литературы за 2009-2010 годы Елинек Т.В.	14
	Опыт разработки и применения электролитических покрытий, используемых в промышленном производстве магнитоуправляемых контактов (герконов) Шишкина Л.В., Карабанов С.М., Локштанова О.Г.	20
	Потенциостаты серии ИРС: практика применения в электрохимических методах исследования. Часть 1. Анализатор органических добавок "КОРИАН-3" Касаткин В.Э., Солодкова Л.Н., Кондрашов Ю.В.	27
	Осаждение композиционных электрохимических покрытий с заданным содержанием дисперсной фазы Зяблицева О.В., Зяблицев В.В., Великолуг А.М.	36
<i>Подготовка поверхности</i>	Магнитно-абразивная обработка поверхности циркониевых сплавов, используемых в ядерных реакторах, с целью повышения их коррозионных характеристик Некрасова Н.Е., Шлепов И.А., Климов А.А., Кругликов С.С.	43
<i>Экология</i>	Методы определения паяемости покрытий Киреев С.Ю., Перельгин Ю.П.	52
	Извлечение ионов меди из аммиачных и тетрачных растворов методом электрофлотации Воробьёва О.И., Колесников В.А., Вараксин С.О.	58
<i>Информация</i>	Книги	64
<i>Персоналии</i>	Памяти профессора Ф.И. Кукоза	65
<i>Информация</i>	Курсы повышения квалификации	70
	Выставки, конференции, семинары	72
	Адреса организаций и фирм, поместивших рекламу	79

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT

№ 2

2011

V. XIX

Contents

<i>Answers for reader questions</i>	Three questions on phosphating	11
	One questions on anodizing	12
<i>Electroplating of metals and alloys</i>	Advances in Metal Finishing - An Assessment of the International Literature 2009-2010 <i>Jelinek T. V.</i>	14
	Experience of Development and Application of the Electroplated Coatings Used in the Industrial Production of Magnetically Operated Contacts (Reed Switches) <i>Shishkina L. V., Karabanov S.M., Lokshtanova O.G.</i>	20
	IPC-Family Potentiostats: Practical Application in Electrochemical Methods of Investigation. Part 1. Analyzer of Organic Additives - "KORIAN-3" <i>Kasatkin V.E., Solodkova L.N., Kondrashov Y. V.</i>	27
	Electrodeposition of Composite Coatings with Cpntrrolled of Dispersed Fase Content <i>Zyablitseva O.V., Zyablitsev V.V., Velikolug A.M.</i>	36
<i>Surface treatment</i>	The Treatment od Zirconium Alloys Used in Nuclear Reactors by Means of Magnetic Field Controlled Polishing Process in Order to Improve Corrosion Resistance <i>Nekrasova N.E., Shlepov I.A., Klimov A.A., Kruglikov S.S.</i>	43
<i>Environmental problems</i>	Measurement of Coatings Solderability <i>Kireev S. Yu., PereLygin Yu.P.</i>	52
	Recovery of Copper-ions from Ammonia and Tartrate Solutions by Means of Electroflotation <i>Vorobyeva O.I., Kolesnikov V.A., Varaksin S.O.</i>	66
<i>Information</i>	Books	64
<i>Personality</i>	To the Memory of Professor Fedor Kukoz	65
<i>Information</i>	Congressess, Conferences, Meetings	74
	Submission of papers	79

materials for a better life



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

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

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

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

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

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

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

- платинированные аноды и повторное платинирование;

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

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

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

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

ГальваноТехник Лейпциг ГмбХ

вновь в России

Оборудование для всех видов
гальванических процессов



Представительство в Москве
Москва, ул. Каспийская, дом.2, корп.1, стр.3
Тел: + 7 (495) 955 94 71
Моб: + 7 (916) 990 06 49
E-mail: TsaryukVR@mtf.ru
www.galvanotechnikleipzig.de

**GALVANO
TECHNIK
LEIPZIG**





Щелочное цинкование

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

Слабокислое цинкование

ЛГ-50(А,И) ЛГ-09(А,Б)

Цианистое цинкование

ДС-3

Осаждение сплавов

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

Никелирование

НХС-1,2,3



Лучшая химия для гальванотехники



Пассивирующие концентраты (CrVI-free)
Финишная обработка покрытий

Ирида-ХромТри(А,В,АF,ВF,К)

Ирида-СилХром

Силатек-08(top-coat)

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





Научно-производственное предприятие «ЭКОМЕТ»

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

Предлагаем технологии и химические компоненты к ним:

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

Предлагаем следующее оборудование:

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

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

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



ТЕХНОЛОГИИ И ХИМИКАТЫ ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

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



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



ТЕПЛОЭЛЕКТРОНАГРЕВАТЕЛИ

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



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



ОФИЦИАЛЬНЫЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ ФИРМ UMICORE и MAZURCZAK В РОССИИ:

ЗАО "ХИМСНАБ"

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

E-MAIL: INFO@CHEMPRU, WWW.CHEMPRU



**Открытое Акционерное Общество
“ТАМБОВГАЛЬВАНОТЕХНИКА имени С.И. Лившица”**

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

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

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

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

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

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

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

- 1. Линии автооператорные автоматические и механизированные.**
- 2. Линии кареточные овальные подвесочные, конвейерного типа.**
- 3. Системы управления.** Режим работы – ручной, механизированный автоматический. Управление автооператорами, плавный разгон и торможение. Контроль температуры, уровня концентрации раствора в ваннах, управление выпрямителями, световая и звуковая сигнализации.
- 4. Ванны для подготовки поверхности и нанесения покрытий.** В зависимости от требований процесса ванны оборудуются кожухами вентиляции, барботерами, элементами нагрева или охлаждения, токоподводящими элементами, крышками, механизмами качания штанг. В зависимости от агрессивности раствора ванны изготавливаются из сталей углеродистых или нержавеющей, титана, полипропилена, полиэтилена, футеруются поливинилхлоридным пластиком, фторопластом.
- 5. Установка хромирования длинномерных штоков УГ-4.** Размер штока: диаметр - 80-100 мм; длина - 2500-10000 мм. Производительность до 1000 шт./год. Конструкция запатентована.
- 6. Комплексы для очистки сточных вод (КОС) гальванического производства** базируются на следующих методах очистки: реагентный, электрокоагуляционный, ионообменный, сорбционный, электрофлотационный. Данные методы очистки применяются в зависимости от требуемой производительности комплекса, необходимостью замкнутого или частичного водооборота, исходных концентраций загрязняющих компонентов в стоках, требований региональных природоохранных организаций по ПДК загрязняющих компонентов в очищенной воде при сбросе её в канализацию, и согласно другим требованиям заказчика.
 - модуль доочистки; - вакуум-фильтр барабанного типа; - фильтр-пресс.
- 7. Средства малой механизации:**
 - ванны колокольные ВК-5, 10, 20, 40М. Объем колокола – 5, 10, 20, 40 литров; - установка барабанная УПН-3 для покрытия мелких деталей насыпью. Загрузка в барабан: по массе – 40 кг; по поверхности – 6 м²; - колокол наливной КН-6, 12 объем колокола – 6, 12 дм³;
- 8. Автооператоры подвесные, порталные и консольные** грузоподъемностью от 50 – 1000 кг;
- 9. Барабаны для нанесения гальванических и химических покрытий** различных типоразмеров и перфорацией из полипропилена, нержавеющей стали.
- 10. Барабан переносной БП-2** объем - 2,3 дм³. загрузка – до 2,5 кг.
- 11. Корзины титановые для анодов** различных типоразмеров и перфорацией.
- 12. Сушильные камеры** с интенсивным процессом сушки, с осциллирующим барабаном для сушки мелких деталей насыпью, а также сушильные камеры и сушильные шкафы по заданию заказчика.
- 13. Фильтровальные установки** для фильтрации серноокислых медных и никелевых, кислых (кроме хромовокислых), щелочных, аммиачных и цианистых электролитов от механических загрязнений.
- 14. Насосы химстойкие** для перекачивания серноокислых медных и никелевых, кислых (кроме хромовокислых), щелочных, аммиачных, цианистых и нейтральных растворов.
- 15. Запасные части для различных узлов гальванического оборудования.**

Ответы на вопросы

ВОПРОС: Посоветуйте, чем можно заизолировать поверхности внутренней и наружной резьбы баллона, не подлежащие химическому фосфатированию. Состав раствора: ортофосфорная кислота - 140-150 г, цинк фосфорнокислый -- 370-380г, цинк азотнокислый - 550-560 г. Температура раствора 92-98°C. Время выдержки - 10-15 мин. Все известные нам мастичные материалы из-за высокой температуры раствора сползают. Заранее благодарна.

ОТВЕТ: На мой взгляд, изоляция резьбы перед горячим фосфатированием различными мастиками и герметиками нецелесообразна по следующим причинам:

- Для того, чтобы мастика не сползала, необходимо обеспечить условия для полимеризации изолирующего материала, нанесённого на поверхность;

- Высокая трудоёмкость нанесения, полимеризации и последующего снятия герметика с резьбы;

- Высокая стоимость изолирующих материалов, т.к. их использование является одноразовым.

Более удобно и технологично перед покрытием накручивать на наружную резьбу изолирующую гайку, а на внутреннюю резьбу изолирующую кольцевую втулку или пробку (в случае использования пробки баллон будет заглушен и раствор не попадёт внутрь).

Изолирующие гайку и втулку (пробку) можно изготовить из нефосфатирующихся материалов – нержавеющей стали либо из фторопласта. Такая изолирующая оснастка будет многократной и значительно более экономичной и технологичной.

Что касается Вашей информации о составе фосфатирующего раствора, то здесь нет никакой ясности, т.к. приведены не концентрации, а массы химикатов без указания объёма, в котором они растворяются.

В.И. Мамаев

ВОПРОС: Какое химическое покрытие (химическое фосфатирование с промасливанием внутренней поверхности или химическое пассивирование) является более надёжным для защиты от коррозии внутренней поверхности трубопровода водяной системы тепловоза.

Обработке подлежат трубы изогнутой конфигурации длиной до 3000мм, диаметром от 90 до 10 мм, материал - Ст3. Циркуляция воды внутри системы осуществляется по двум контурам: холодный с температурой воды - от 40 до 50°C и го-

рячий с температурой воды от 40 до 90 С. Убедительно просим Вас направить свой ответ на нашу электронную почту.

С уважением, начальник бюро лакокрасочных и неметаллических покрытий Куликова Нина Юрьевна.

ОТВЕТ: По коррозионной стойкости фосфатное покрытие с последующей хроматной пассивацией и заполнением пор полимерным материалом является значительно более стойким по сравнению с обычной химической пассивацией.

Химическая пассивация нелегированных сталей обычно применяется только для межоперационной защиты и хранения, но не для эксплуатации в описанных Вами довольно жёстких условиях. Для защиты стальных изделий в условиях эксплуатации чаще применяют не пассивацию, а оксидирование.

К сожалению, Вы не указали состав циркулирующей воды (наличие умягчителей воды и ингибиторов коррозии, которые могут способствовать вымыванию масла из пор фосфатного покрытия).

При эксплуатации промасленных фосфатных покрытий в горячей водной среде пропиточные жидкости обязательно должны быть полимеризующимися. В противном случае, рано или поздно они будут вымыты из пор фосфатного покрытия. Например, пропитка растительным маслом более эффективна, чем пропитка минеральным маслом. Дело в том, что в отличие от минерального масла, растительное масло в процессе сушки на воздухе окисляется, образуя олифу, и затем полимеризуется.

Существуют специально разработанные для этих целей пропиточные жидкости. После обработки и сушки образуются полимерные плёнки, которые заполняют поры фосфатного покрытия и существенно повышают коррозионную стойкость фосфатного покрытия.

Эти данные Вы можете почерпнуть из информации, которую на сайте разместили компании, предлагающие фосфатирующие композиции.

Может быть имеет смысл рассмотреть вопрос целесообразности использования стальных горячеоцинкованных или полипропиленовых труб, что позволило бы существенно увеличить ресурс трубопроводов.

В.И. Мамаев

ВОПРОС: Какой метод нейтрализации отработанного раствора "ФОСФОТЕХ-А1" сущес-

твует и на практике отработан, применяли этот раствор для фосфатирования поверхности перед порошковым напылением.

Заранее благодарна, эколог цеха № 39, УЭМЗ, Екатеринбург.

ОТВЕТ: К сожалению, в Вашем письме не указано ни имени, ни отчества, поэтому обращаюсь, соответственно, безлично. Кроме того, в письме недостаточно информации для однозначного ответа на Ваш вопрос. Например, не указан материал фосфатируемых деталей, не указана причина выхода раствора из строя, не указана схема очистки сточных вод на общезаводских очистных сооружениях.

Обычно растворы, предназначенные только для фосфатирования, при правильной и грамотной эксплуатации не нуждаются в замене достаточно длительное время, так как они регулярно корректируются и фильтруются.

В Вашем случае отработанный обезжиривающе-фосфатирующий раствор может выходить из строя либо из-за накопления жировых загрязнений и снижения эффективности обезжиривания, либо из-за накопления фосфатов железа, которые могут выпадать в осадок, образуя шлам, и приводить к помутнению раствора (от шлама можно избавиться путём фильтрации).

Растворы аморфного фосфатирования, как правило, содержат очень незначительное количество таких тяжелых металлов, как молибден, вольфрам или ванадий в виде молибдатов, вольфраматов или ванадатов, выполняющих роль ускорителей. Концентрация этих металлов не превышает сотых долей грамма на литр раствора. Поэтому в процессе очистки и разбавлении на очистных сооружениях ПДК не будет достигнута. Специальная очистка от этих металлов не требуется.

В процессе фосфатирования в растворе накапливается железо (если фосфатированию подвергаются стальные детали), но ПДК по железу очень высокая, поэтому специальной очистки от железа также не требуется.

Таким образом, отработанные растворы фосфатирования необходимо очищать от жировых загрязнений и ПАВ, вводимых с целью придания обезжиривающих свойств фосфатирующим растворам, а также нейтрализовать кислоту щелочными агентами. Последнее можно делать на общезаводских очистных сооружениях. Вид жировых загрязнений определяется видом жировых загрязнений на обрабатываемых деталях.

К сожалению, вид ПАВ, применяемых в фирменных растворах, неизвестен, т.к. является коммерческой тайной.

При покупке фосфатирующего концентрата изготовитель или поставщик обязан предоставить Вам сертификат, заключение на соответствие ГОСТ, гигиеническое заключение и информацию об экологической опасности и биоразлагаемости применяемых ПАВ. На основании полученной информации необходимо принимать решение о необходимости очистки сбрасываемых растворов от ПАВ. Как правило, применяемые ПАВ являются биоразлагаемыми и очистка от них не требуется. Использование ароматических ПАВ, жёстких ПАВ, содержащих фенольные группы, в настоящее время запрещено, поэтому вероятность наличия таких ПАВ практически равна нулю. (Для очистки от ПАВ может быть применена обработка активированным углем или фильтрация через молекулярные сита).

В.И. Мамаев

ВОПРОС: Как правильно сконструировать ванну твердого анодирования алюминия, чтобы обеспечить требуемый технологией температурный режим $-2...+2$ град С. Внутренние размеры ванны 800x1500x1200мм. Буду благодарен за полезные советы.

ОТВЕТ: Охлаждение до температуры $-2...+2$ град С, необходимое при твердом анодировании алюминия в сернокислотном растворе, можно осуществить только с помощью специальных холодильных установок. Охлажденный теплоноситель может отбирать тепло от раствора анодирования либо через стенки и/или дно ванны, либо через расположенные в ванне змеевики. Части корпуса ванны, через которые происходит теплопередача, лучше всего выполнить из стали, покрытой кислотостойкой эмалью. Части ванны, не участвующие в процессе теплопередачи, можно также выполнить из стали, футерованной кислотостойкой резиной или пластиком. Расстояние между деталями (анодами) и катодами должно составлять не менее 15 - 20 см; материал катодов - сталь, свинец, титан. На период перерыва в работе ванны катоды следует вынимать из раствора. Соотношение площадей катодов и анодов примерно 1 : 1. Для нанесения покрытий на детали сложной конфигурации целесообразно предусмотреть перемешивание раствора (сжатым воздухом или прокачкой электролита) во избежание локальных перегревов на труднодоступных участках покрываемой поверхности и растрывания покрытия.

При использовании раствора для анодирования, содержащего одновременно серную и щавелевую кислоты, нет необходимости глубокого охлаждения. Этот раствор работоспособен при температурах 10 - 20 град С, которые можно

поддерживать с помощью змеевиков с проточной водопроводной водой, что значительно упрощает конструкцию. Однако в жаркое время года, когда температура водопроводной воды достигает 15 – 25 град С, при интенсивном использовании ванны анодирования могут возникнуть проблемы с ее охлаждением.

Особое внимание следует уделить конструкции токоподводов к покрываемым деталям. Контакт детали с токоподводящим устройством должен осуществляться надежно, с механическим усилием: место контакта лучше изолировать кислотостойким лаком, чтобы не допустить попадания раствора, которое вызовет прерывание тока и последующий растрав покрытия. Все поверхности токоподводящих устройств, контактирующие с раствором анодирования, также должны быть защищены изоляционным материалом.

В.Д. Скопинцев

ВОПРОС: Подскажите, пожалуйста, приводит ли фосфатирование к изменению посадочных размеров стальных деталей?

*Заранее благодарю за ответ.
Технолог механического цеха*

ОТВЕТ: Кристаллическое фосфатирование применяют в машиностроении для придания трудным поверхностям антифрикционных и маслостойких свойств. Толщина фосфатного слоя в этих случаях обычно 5–20 мкм, цвет от серого до черного и зависит от марки стали и состояния ее поверхности.

Фосфатирование относится к функциональным покрытиям, то есть, применительно к той или иной детали, оно выполняет конкретную задачу, например, улучшение прирабатываемости поверхностей в узлах трения.

По способу формирования фосфатного слоя, фосфатирование является конверсионным покрытием. То есть, фосфатный слой образуется за счет взаимодействия стали с фосфорной кислотой (травление). При этом происходит преобразование (конверсия) стали в нерастворимые кристаллические продукты травления (фосфатный слой).

Образующиеся на поверхности стали фосфаты занимают несколько больший объем, чем растворенная в процессе фосфатирования сталь. Это в идеале, когда процесс травления сбалансирован с процессом формирования фосфатной пленки.

Принято считать, что травление стали происходит на глубину порядка 0,6–0,7 от толщины образующегося фосфатного слоя. Соответственно, фосфатный слой увеличивает размер детали примерно на 1/3 толщины покрытия, что актуально для прецизионных (посадочных) поверхностей.

На практике, если раствор фосфатирования имеет избыточную кислотность, то фактор травления превалирует над формированием фосфатной пленки и может иметь место избыточное травление стали без образования эквивалентной пленки достаточной толщины. Посадочные размеры при этом могут быть «просажены».

В случае удаления фосфатного покрытия также происходит потеря первоначальных размеров детали. Повторное фосфатирование приводит к дальнейшему травлению стали, необходимому для образования нового фосфатного слоя. Качество поверхности при этом ухудшается с одновременной потерей размеров.

Успехи гальванотехники*
Обзор мировой специальной литературы
за 2009-2010 годы

Елинек Т.В.

**Advances in Metal Finishing - An Assessment of the International
Literature 2009-2010**

Jelinek T.V.

**Fortschritte in der Galvanotechnik - Eine Auswertung der
internationalen Fachliteratur 2009-2010**

Jelinek T.W.

Экономический кризис, как основная проблема, затронувшая большинство заказчиков и гальванические производства, продолжает отражаться в технической литературе по настоящее время. Некоторые из статей посвящены кризису и его проблемам, например, как в будущем можно сделать гальванические предприятия кризисоустойчивыми [155, 182, 251]. Наряду с этим именно гальванотехнику, как межотраслевую специальность, можно оценить положительно. Большинство публикаций оценивает вклад и особое место гальваники в решение актуальных проблем техники, технологии, экономики и экологии, с которыми сталкиваются заказчики.

Особо отличаются покрытия, имеющие такие свойства (*intelligenten oder smarten*), которые удовлетворяют новейшим требованиям [12, 43]. Новшества такого рода предполагают исследовательскую деятельность и разработки, которые вследствие связующей роли гальванотехники должны учитывать проблематику всех связанных с этим областей и требует совместной работы всех участников [148, 149, 60]. На примерах в [22, 90] показано, как за счет рационализации в технологии удалось вернуть заказы из-за рубежа, куда они уходили вследствие дешевой рабочей силы там. Простота в применении продуктов [154], патентоспособность [152], высокое качество [218, 251, 516] и конкурентоспособность должны постоянно приниматься во внимание и улучшаться [158, 499]. К фундаментальным ошибкам относятся мероприятия по уменьшению выпуска, а не стоимости [319]. В этой связи представляет интерес исторический путь развития некоторых технологий [490, 491].

В представленном обзоре были использованы материалы из 46 специальных журналов, из них 29 немецких, семь англоязычных, четыре русских, два польских, два итальянских и по одному французскому и нидерландскому. 19 журналов специализируются на проблемах обработки поверхностей, другие же касаются этих проблем периодически.

1. Актуальные проблемы

Мероприятия по снижению потребления электроэнергии в гальванических производствах являются предметом многочисленных публикаций. Во многих государствах, среди которых Япония, законом регулируется энергетический менеджмент на предприятиях [485]. Это объясняется, очевидно, тем, что гальванотехника и обработка поверхности является связующей технологией во многих областях перерабатывающей промышленности. Поскольку эти отрасли относительно энергоемки, заметна их связь (отчасти спорная [571]) с актуальным состоянием гарантированного энергоснабжения путем управляемого термоядерного синтеза [150], из биомассы микроорганизмов [243] или другими способами [283]. На таких производствах представляет интерес внедрение управления сетями энергоснабжения, например электронным управлением расхода электроэнергии так называемым интеллектуальным (*Smart*) счетчиком [93].

Для расчета минимальной эмиссии CO_2 можно опираться на специальную программу (*SolidWorks 2010*) [344]. Развивается тенденция улучшения защиты окружающей среды за счет экономии материалов или улучшения технологий [386]. Пленка оксида титана катализирует превращение CO в CO_2 [170].

* Перевод обзора из немецкого журнала *Galvanotechnik*, 2011, Band 102. -№1, С. 26-47.

1.2. Нанотехнология

Возможности получения с помощью нанотехнологий специальных свойств материалов или комбинации свойств, а также возрастающее число их применений особо актуальны и поэтому рассматриваются в ряду публикаций важнейших практических применений в области свойств и обработки поверхности [313, 585]. Обзор их различных применений дается в статье, состоящей из двух частей [284].

Значение нанотехнологии находит все большее признание как части науки и техники в микрообласти. В Швейцарии акция под названием Suisse Nano Cube заботится о распространении знаний по нанотехнологии на всех уровнях [389, 488]. В рамках Европейского Союза организован совместный проект ENIAC (европейская технологическая платформа по нанoeлектронике), посвященный этим проблемам [549]. Нанотехнологии используются в новых областях получения энергии, производства дешевых солнечных элементов, для замены LEDs электронными картами и во множестве других случаев [417].

Исследования напыленных нанометаллических композитов показывают взаимосвязи между пропорциями частиц, соответствующими структурами и таким свойством материала, как например, твердость [592]. Композиционное никелевое покрытие с 15% наночастиц оксида алюминия имеет как высокую твердость, так и высокую износостойкость. Процесс анодирования алюминия в хромовой кислоте заменяют модифицированным способом обработки в фосфорной кислоте с последующей золь-гель пропиткой [392]. В области сантехники разрабатывается способ нанопокровтий на основе полисилоксана [295].

Знание поведения наночастиц на фазовых границах при определенном соотношении их поверхности к объему, облегчает наноструктурирование покрытий с самоочищающимися или специальными оптическими свойствами [17]. Испытание покрытий в нанобласти на трение специальными методами позволяет разрабатывать трибологические системы [287]. Защита медного покрытия в электронике проводящим полимером толщиной 50 nm сохраняет его паяемость [23, 199]. Нанопокровтия, нанесенные на точные шаблоны, снижают затраты на их очистку [95]. Применяемые в машиностроении нанопокровтия юбок поршней снижают на 10 процентов трение и на 50 процентов износ в двигателях внутреннего сгорания [82]. Ткани могут быть водонепроницаемыми, если они пропитываются по золь-гель технологии [372].

Диспергированные наночастицы придают органическим покрытиям желаемые свойства, например диоксид кремния повышает твердость,

диоксид титана придает покрытию фотокаталитические свойства, благодаря которым поверхность быстрее очищается [202, 334]. Чтобы каталитическое действие не вызывало нежелательных побочных реакций, например, не снижало глянец в полиуретановых лаках, наночастицы модифицируют [203]. Покрытая нанолаком полимерная пленка, как внутренняя прослойка многослойного стекла, используемого в зимних садах, при регулировании напряжения изменяет окраску и создает, таким образом, эффект нагрева [257]. Модифицированием золь-гель процессов можно изготавливать цветные самоочищающиеся нанолаки [332].

Нанесенный из газовой фазы нанослой хрома, покрытый дополнительно УФ-лаком, должен в определенных случаях заменить электролитическое хромирование из электролитов на основе шестивалентного хрома [201]. Нанофазовые коррозионно- и износостойкие твердые покрытия с регулируемыми свойствами толщиной от 100 до 300 nm могут использоваться в процессе дуговой сварки [59].

На свойства компактного материала можно влиять путем внедрения наночастиц или наноструктурированием. Например, это приводит в равновесие свойства сохранения формы и способности к расширению при применении различных материалов для деталей кузовов машин в машиностроении, что позволяет лакировать их он-лайн [128]. В определенных случаях, например, в судостроении или турбиностроении, стали придают желаемые свойства путем модифицирования технологических процессов или их параметров [252]. Обсуждаются возможные отрицательные воздействия на здоровье от применения наночастиц [480].

2. Применение гальванических и других покрытий

2.1. Автомобилестроение, авиация, энергия ветра

Одна из серьезных задач, стоящих перед гальванотехникой, связана с переходом от двигателей внутреннего сгорания к электромоторам, для которых требуются детали со специфическими свойствами поверхности [53, 572], например для охлаждения литиевых батарей [54]. Следующим требованием является обеспечение качества внешнего покрытия недорогих малолитражных машин, не отличающегося от покрытий машин класса люкс [77]. Новые моторгенераторы или старт-стоп-режим на светофорах, являющиеся только некоторыми причинами высокой нагрузки на подшипники скольжения, требуют новых способов обработки их поверхностей, таких как, например, бронзой из расплава или гальванически

осажденным сплавом SnCu₆ [80]. Особый интерес представляют также усилия по разработке беспроводной зарядки батарей; в Японии, например, существует общество, достигнувшее успехов в такой зарядке аккумуляторов мобильных телефонов [85].

В связи с расширением применения облегченных конструкций в автомобилестроении для кузовных деталей поставляются алюминиевые листы с различными механическими и поверхностными свойствами, приобретаемыми при обработке поверхности, например при анодировании. В этой связи требуются специальные испытания [269, 419].

Имеется также спрос на новые лаки. Так, лаки с пигментами, придающими особый эффект поверхности, например блески или точечные высветления вытесняют традиционные лаки [81]. Покрытия пластиковых кузовов, нанесенные золь-гель способом, пользуются спросом в небольших сериях автомобилей, таких как кабриолет, а в больших сериях будут вероятно и в дальнейшем использоваться кузовные пластины, в том числе и в облегченных конструкциях [153].

Имеются статьи о практическом опыте. Причина отслоения латунного покрытия от кордовой проволоки объясняется неочищенными остатками свинца и окалина [76]. Анти-скрип-лаки (Antiknarzlaske) против звуков трения могут наноситься на небольшие поверхности специальным карандашом или из аэрозольного баллончика [127]. УФ-лаковое покрытие автомобильных стекол из пластика делает их атмосферостойкими и может использоваться также для больших наружных поверхностей [129]. Выравнивание структуры и цветов деталей корпусов, произведенных различными производителями, будет проводиться с помощью специальных измерительных ячеек [234, 595]. Такие параметры КТЛ-лакирования, как распределение тока, температура и образование пузырей, влияющие на свойства покрытия могут быть визуализированы, тем самым экономятся дорогостоящие предварительные испытания при внедрении новой конструкции [375]. КТЛ-лакированием в комбинации с фосфатированием улучшают коррозионную стойкость магниевых деталей до 1000 часов при испытании в камере солевого тумана [130].

Исследования эрозии самолетных дюз от вулканического пепла (вулкан Eyjafjallaj kull в Исландии) показывают, что ее можно сократить нанесением покрытия карбидов и нитридов струйным методом [552]. Против обледенения с недавнего времени используют так называемые антифризные белки (Anti-Freeze-Proteine), имеющиеся у насекомых и рыб [23, 73, 87].

В ветрогенераторах, работающих в экстремальных коррозионных условиях, болты и со-

единительные элементы покрывают ламельным цинком с дополнительным нанесением еще одного защитного слоя [18, 542]. Лопастей ротора из углеродного волокна [388] с покрытием на основе полиэстера могут в течение 20 лет выдерживать такие условия эксплуатации [414]. Порошковое напыление создает долговременную защиту изоляции [208].

2.2. Медицинская техника

В медицинской технике, например при производстве протезов и имплантантов, применяется новый способ напыления порошка титановых сплавов в плазме [52]. Для стоматологических имплантантов вместо стали используют никелевые и кобальтовые сплавы, имеющие в течение длительного времени незначительную эмиссию ионов металла [613]. Антибактериальное действие серебра усиливается новой разработанной комбинацией с проволоочной сеткой и может быть использовано в различных технических целях [74]. Материал с внедренными в матрицу металлоорганическими соединениями серебра приобретает долговременные свойства уничтожать не только бактерии, но и вирусы, грибки и других вредителей [116, 253]. Практическое исследование показало, что распространению микробов препятствуют также ионы меди, имеющиеся в латунированных дверных ручках и выключателях [276]. Медицинская техника уже сегодня является важным заказчиком гальванических производств; расширяющиеся возможности связаны с ростом аппаратной диагностики, поэтому о совместной работе нужно позаботиться уже на проектной стадии [486]. В Lifetronics (области совмещения медицины и электроники), это может быть, например, вмонтирование приборов для измерения кровяного давления непосредственно в текстильные изделия. Недостаточно используется свойство нанопокровтий самоочищаться (Easy-to-clean-Effekt) [544, 547].

2.3. Солнечные элементы, машиностроение

Преобразование солнечной энергии в электрическую (Photovoltaik) является одной из ведущих индустрий 21 века. На сегодняшний день эта отрасль потребляет ежегодно печатных плат на сумму 20 млн. евро [94, 449].

Тонкопленочные солнечные элементы, состоящие из основного проводящего и нескольких промежуточных покрытий на активном слое кремния структурируют трафаретной печатью на матовом стекле [24]. Металлизация кремниевых солнечных элементов никельсодержащим лаком горячей сушки заменяется нанесением покрытия химического никеля [25]. Цветные пластиковые

солнечные элементы для производства электроэнергии имеют электрод из полупроводникового оксида цинка с красителем, содержащим соединение рутения [26]. Прозрачные электроды получают нанесением тонкого серебряного покрытия [200, 606]. Материал для пластиковых ячеек выбирается согласно нагрузке [254, 522]. Зеркало солнечной электростанции в Сахаре изготовлено из специального стекла, пропускающего солнечные лучи с химически осажденными серебряным и лаковым покрытиями [193]. Нанесение проводящего серебряного слоя применяется для больших поверхностей печатных плат [430], для 3D прототипов схем могут быть использованы различные технологии обработки поверхности [550, 591].

Для чипов электронных карт длительного действия в водительских правах, удостоверениях личности, необходимо толстое никелевое покрытие, препятствующее коррозии в зазорах между покрытием никель-золото и пластиком [230]. Для электрических контактов оптимизируются гальванические оловянные покрытия в зависимости от заданной нагрузки [517]. В производстве печатных плат вместо многоступенчатых литографических способов возможно использование плазменной подготовки поверхности с последующим нанесением гальванических покрытий [368].

Многослойные пористые керамические SiO_2 -ZrO-покрытия на кремниевой подложке, получаемые золь-гель способом, служат в качестве фильтров для микро и ультрафильтрации [362]. В возрастающих объемах используются в микросистемах органические проводящие материалы и полупроводники [190].

Ленту со структурированной поверхностью получают прокаткой в валках с верхним слоем хромового гальванического покрытия [75] или фотолитографически структурированным толстым никелевым покрытием [579]. Равномерность толщины ленты контролируется и управляется с помощью датчиков [421]. Легкие литейные инструменты длительного пользования изготавливают из алюминия с покрытием химическим никелем [312, 520]. Формы изготавливают по гальваническим копиям деталей [273]. Оцинкованные тележки для покупки товаров будут в дальнейшем покрываться цветным лаком [84]. Во избежание перегрева таких химически опасных объектов, как газовые цистерны, используется лаковое покрытие, отражающее солнечные лучи [178]. Склеивание, как способ соединения стекла с металлом, требует соответствующей подготовки поверхностей путем цинкования или порошкового напыления [532].

3. Предварительная подготовка

Постоянно возрастающие требования, предъявляемые к качеству внешних поверхнос-

тей, влекут за собой необходимость создания соответствующей степени чистоты и точности предварительной подготовки. Помимо этих аспектов существуют еще два других, которые выделяют содержание публикаций на эту тему. Во-первых, предварительная обработка является условием возможности повышения производительности. К тому же, как показывается на трех примерах, технология предварительной обработки должна оптимизироваться и применяться в совокупности с другими, наиболее подходящими способами [495]. Во-вторых, при наличии многих способов обработки необходимо выбрать технологию, наносящую наименьший ущерб окружающей среде [611]. При выборе технологии предварительной обработки поверхности нужно обращать внимание на обеспечение качества с наименьшими финансовыми затратами, как это иллюстрируется на примерах [8].

3.1. Очистка и обезжиривание

При выборе оптимальной технологии очистки в каждом конкретном случае, кроме определенного метода и оборудования, существует очень важный аспект: она должна обеспечить функционирование трех таких важных механизмов, как растворение, перемешивание раствора и перемещение деталей, а также поддержание соответствующей температуры [8, 156, 347]. При погружной очистке или обезжиривании в водных растворах нельзя забывать о технологической операции удаления масляной пленки коалесцированием, скиммингом или осаждением [577].

Хороших результатов достигают очисткой диоксидом углерода [348].

Одним из положительных практических примеров является CO_2 -очистка пластиковых деталей автомобильного кузова, которая могла бы заменить ранее используемую моющую струйную очистку [349].

Для устранения дефектов обработки, которые возможно могут быть объяснены очисткой, в особенности если она проводится в несколько этапов, должны систематически приниматься меры [3]. Кроме контроля эксплуатационных параметров очистителя возможен контроль изменения концентрации поверхностно-активных веществ путем измерения поверхностного натяжения с помощью тензиометра [4]. Причиной недостаточной очистки может быть также неправильно выбранный режим ультразвуковой очистки [5], которая для различных металлов и степени загрязнения должна устанавливаться индивидуально [7]. При применении ультразвука в водных средах особенно необходимо понимание принципа действия различных параметров [56].

Образование пассивной коррозионно-стойкой пленки, в основном оксида хрома на нержавеющей стали происходит на чистой поверхности, получаемой в травильном растворе, состоящем из смеси кислот и, возможно, при дополнительном электролитическом полировании [405]. Новые травильные смеси на основе фосфорной или органической кислоты разработаны для удаления окалина с кромок лазерной резки и цирконсодержащих пассивирований [576].

Трихлорэтилен, который, из соображений охраны окружающей среды ограничивают в применении, в соответствии с полученным опытом без ущерба очищающего действия может быть заменен на *n*-пропилбромид [574].

3.2. Механическая обработка поверхности

Одной из задач механической обработки поверхности является удаление грубых загрязнений [329]; при определенных условиях, возможно, осуществлять тонкую очистку, например, стеклянными шариками под давлением [6]. Вместо применяемых до настоящего времени влажных щеток для очистки контактов при погружном электролакировании, надежные результаты можно получить индукционным нагревом контактных плат до 240°C, после чего достаточно применения сухих щеток [124].

Дальнейшей задачей является сглаживание и структурирование поверхности, для чего сегодня применяют различные типы химико-механического шлифования (Gleitschleifen); из них наиболее подходящие представлены в работе [350]. Примером высокой точности шлифования может служить тонкая обработка имплантантов суставов, которая сегодня, вместо дорогостоящего шлифования и полирования, достигается так называемым Schleppschleifen [87, 493, 533].

Высокая степень очистки моторов самолетов достигается струйной обработкой в специальных установках, где все важные параметры устанавливаются индивидуально [498]. В процессе дробеструйной обработки с низкотемпературным охлаждением при минус 190°C можно улучшить показатели поверхностной твердости и механические свойства инструментальной стали [345].

3.3. Предварительная обработка пластмасс

Примерно 90 процентов металлизированных полимеров представлены сегодня АБС, которые для улучшения адгезии многоступенчато протравливаются (Druckknopfsystem). Описывается влияние отдельных параметров при химическом никелировании [57, 359]. Перед меднением плексиглаза его поверхность покрывают проводящим

лаком на основе стирена с медным пигментом в качестве наполнителя [398].

Экологически щадящим способом создания шероховатости и кондиционирования полимеров перед лакированием и склеиванием является плазменная обработка при атмосферном давлении [101]. При покрытии лаками на водной основе в качестве предварительной обработки применяется фторирование [115]. Наличие остатков разделительного средства или полимеров других типов требует модифицированной предварительной обработки, выбранной лучше всего путем предварительных опытов [217, 354, 447].

4. Гальваническое осаждение металлов

4.1. Основы, общие положения

Объектом исследований, которые имеют дело с механизмом при электролитическом осаждении металлов являются взаимозависимости между кристаллической структурой и механическими свойствами. На примере меди, золота и кадмия показано как они могут быть идентифицированы методом рентгеноструктурного анализа [232].

При электролитическом осаждении металла на различных этапах и, в каждом конкретном случае, с различной скоростью происходит важное для структуры и свойств покрытий образование зародышей: на примере сплава цинк-никель показано, что их рост происходит перпендикулярно поверхности и в большой степени зависит от параметров осаждения и добавок [300, 352]. Осаждение трехмерных зародышей возможно как с масками, так и в качающихся гравитационно поддерживаемых гальванических ячейках, в которых происходит обеднение по ионам осаждаемого металла в направлении преимущественного роста кристаллов [431]. Различие в распределении тока и зависящая от этого толщина покрытия в щелочных, кислых, а также в хромовых электролитах, имеющих различные составы, основывается на поляризуемости [263, 294].

Изучение механизмов восстановления хрома, молибдена и вольфрама при электрохимическом осаждении из водного раствора и из расплава показало, что в зависимости от металла они протекают через единичные ступени валентности [63, 92]. Посредством электронной микроскопии эти процессы могут быть видимы [383].

Трение, истирание и другие трибологические свойства металлов, например никеля, могут быть значительно модифицированы за счет осадения в покрытие нанокapsул из соответствующих растворов [67]. Металлокерамические покрытия, в которых металлы электролитически осаждаются в порах керамики, обещают новые возможности [415]. Процесс осаждения хрома в

гидродинамических условиях с высокими скоростями осаждения, позволяющий получать гладкие покрытия, называется электрохонингованием [500].

Smart racks - подвески из изоляционного материала с многими встроенными проводниками тока (они изготавливаются примерно так же, как печатные платы), на которых каждая деталь имеет свой индивидуальный токоподвод и сила тока индивидуально оптимизируется компьютером для каждой детали в зависимости от роста толщины покрытия. Распределение покрытий и получаемые толщины максимально равномерны [537, 621]. Влияние параметров осаждения на рост кристаллов можно измерять посредством пьезоэлектрических микровесов, которые реагируют на рост покрытия [580].

В качестве замены токсичных никеля и растворов на основе шестивалентного хрома в пок-

рытии медь-никель-хром предложено осаждение трехслойного покрытия цинк-никель-хром из экологически безопасных растворов. Покрытие отвечает средним требованиям коррозионной стойкости, защитный механизм которого основывается на катодной барьерной защите цинка [351, 600].

Среди новых исследований особый интерес представляет осаждение в неводной среде с устойчивыми и утилизируемыми ионными жидкостями. С их помощью расширяется диапазон соединений осаждаемых металлов. Способ получения покрытий из чистого алюминия, отличающихся особенно хорошей адгезией, проводят в электролитах 1-этил-3-метил-имидазолинхлорида с добавкой 1,5 молярного хлорида алюминия [61]. В подобном способе используется ксилен с незначительными добавками воды [501]. В [578] обсуждаются некоторые дальнейшие способы.

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

ГРАНИТ-М
СОВРЕМЕННОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ
ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

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

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



УДК 621. 357.6

Опыт разработки и применения электролитических покрытий, используемых в промышленном производстве магнитоуправляемых контактов (герконов)

Шишкина Л.В., Карabanов С.М., Локштанова О.Г.

Ключевые слова: магнитоуправляемый контакт (геркон); электролитические покрытия на основе драгметаллов; электролитические сплавы на основе никеля; барьерные слои

Представлен опыт использования электролитических покрытий применительно к магнитоуправляемым контактам (герконам). Оценены достоинства и недостатки различных покрытий, в том числе содержащих драгметаллы. Приведены результаты совершенствования технологии и конструкции контактного покрытия герконов.

Experience of Development and Application of the Electroplated Coatings Used in the Industrial Production of Magnetically Operated Contacts (Reed Switches)

Shishkina L.V., Karabanov S.M., Lokshtanova O.G.

Key words: magnetically operated contact (reed switch); electroplated coating based on precious metals; Nickel-based electrolytic alloys; barrier layers

The coating which is deposited on the surface of contacting springs and ensures their resistance against erosion, is an important component of reed switches design. Various coatings such as gold, silver, their alloys with a number of alloying components, rhodium, ruthenium, their alloys, refractory metals and their alloys have been tested. Russian industry is successfully using rhodium with gold underlayer. Rising prices for precious metals causes sharp increase in the production costs of reed switches. Such coatings as Cu-Ni (20-40% Ni), Co-W (20-25% W) and Ni-Mo (20-25% Mo) deposited from ammonia-citrate baths turned to be most suitable substitutes for precious metals. Major process parameters have been studied for the development of industrial technology of plating for the Ni-Mo alloy. Mo content in the alloy is reducing and deposition rate is sharply increasing along with rising Ni/Mo concentration ratio in the plating solution (Fig.1). Optimum Ni/Mo ratio in the bath is obviously ranging from 1,5 to 2,5. The deposition rate of the alloy is rising steadily with increasing current density, whereas maximum Mo

content was reached over the current density range 2 to 4 A/dm² (Fig.2). The deposition rate of Ni-Mo does not depend on the solution temperature, Mo content being higher at higher temperatures (Fig.3); 40° to 60° C being an optimum one. Deposition rate is slightly decreasing at higher concentrations of potassium citrate, while Mo content is increasing from 20 to 30%, when potassium concentration is increased from 60 to 150 g/l (Fig.4). The concentration between 80 and 120 g/l should be considered as an optimum one. Rising pH caused an appreciable reduction in the Mo content (Fig.5). A sharp increase in the deposition rate is observed at pH 9 (from 1,5 to 3-4 μm/10 min). Therefore 9.5 to 11 should be considered as an optimum value. Maximum Ni-Mo alloy hardness 550-630 kg/mm² is reached at Mo content 22-30% (Fig.6). This alloy composition may be considered as an optimum one for contact coatings of reed switches. Optimum bath composition and operating conditions have been developed for deposition of Ni-Mo on reed switches. Results of tests of switches with this coating have demonstrated durability increase

by two or more times. Work on the improvement of the design of reed switches and the technology of their production having the replacement of precious metals as a goal has allowed to expand the range of

Герконом называется магнитоуправляемый контакт электрической цепи, изменяющий её состояние посредством механического замыкания или размыкания при воздействии управляющего магнитного поля. Герконы, помещенные в герметизированные баллоны, применяют в качестве контактной пары в реле, переключателях, кнопках, распределителях, сигнализаторах и других электротехнических устройствах.

Важнейшей составляющей конструкции геркона является покрытие, которое наносится на рабочую поверхность контактных пружин, обеспечивая эрозионную стойкость геркона. Технологические варианты нанесения контактных покрытий на сегодняшний день могут быть весьма разнообразными. Однако основным способом получения контактных покрытий герконов остается гальванический. Достоинство данного метода нанесения - прежде всего простота и удобство аппаратного оформления для массового производства, возможность получения многослойных осадков и регулируемых по составу и размерам покрытий. Это наиболее экономически выгодный метод по сравнению, например, с электровакуумным напылением и др., что особенно важно при использовании в качестве покрытий драгметаллов.

На практике осаждения отдельных металлов выбор состава электролита и режима электролиза обуславливается главным образом получением мелкокристаллических, плотных или, в некоторых случаях, блестящих осадков. При осаждении сплавов состав электролита и условия электролиза, помимо получения покрытий высокого качества, должны обеспечить получение сплава заданного состава, удовлетворяющего техническим требованиям, предъявляемым к покрытиям.

В течение ряда лет было исследовано и опробовано в герконах большое количество и многообразие контактных покрытий, таких как золото, серебро, их сплавы с рядом легирующих компонентов, родий и рутений, их сплавы, тугоплавкие металлы и их сплавы [1-3]. Однако, в большинстве случаев не удалось достичь необходимых параметров герконов, требуемой эрозионной стойкости, срока службы и их надежности. Поэтому возникла необходимость в разработках новых конструкций и композиций покрытий, таких как сплавы с высоким содержанием легирующего металла, многослойных покрытий с применением барьерных слоев и т.д.

the operating loads, to improve erosion resistance and to reduce production costs of reed switches due to complete or partial replacement of precious metals (gold, ruthenium).

В отечественном производстве длительное время успешно использовались родиевые покрытия с подслоем золота [4-6]. Родиевые покрытия наилучшего качества получали из сульфатно-сульфаматного электролита. Данный электролит показал себя стабильным в работе со сроком службы более года эксплуатации, позволявшим получать покрытия высокого качества без трещин при толщине до 5 мкм. Как контактный материал для герконов, используемых в коммутаторах или других схемах с низким уровнем нагрузки, родий очень хорош, но его недостатком является возможность случайного повышения переходного электросопротивления на ранних стадиях срабатывания. Это вызвано, главным образом, явлениями поверхностной адсорбции на родии и катализа им органических соединений. В процессе коммутации на поверхности образуются органические полимерные пленки. Чтобы избежать случайного увеличения переходного сопротивления в герконах с родиевым покрытием неотъемлемой частью технологического процесса является окислительно-восстановительный отжиг деталей с покрытием, что экономически не выгодно.

Наилучшим электролитом, используемым в производстве магнитоуправляемых контактов для нанесения золотого подслоя, является электролит низкопористого золочения с добавкой таллия [7]. Данный электролит имеет комбинированный буфер, куда входят фосфаты и цитраты. Ионы таллия служат неорганической блескообразующей добавкой, мало влияющей на микротвердость золотого покрытия. Электролиты золочения, используемые в производстве герконов, отличаются стабильностью, срок их службы составляет около 1,5 - 2 лет (а иногда и более). Обязательным условием использования данного покрытия является предварительное нанесение подслоя золота из лимоннокислого электролита предварительного золочения. Предзолочение необходимо для улучшения сцепления золота с пермаллоем за счет зарождения большого количества центров кристаллизации при высокой плотности тока. Данный электролит как бы «поглощает» то возможное количество примесей компонентов пермаллоя, которое попадает в раствор в момент погружения деталей в электролит.

В начале 90-х годов в связи со сложной экономической ситуацией и резким удорожанием родия остро встал вопрос о замене последне-

го на более дешевый контактный материал без ухудшения качества продукции. Единственным таким материалом на тот момент оказался рутений, который по величине переходного электросопротивления и физико-механическим свойствам практически не уступает родию, однако по цене значительно дешевле.

К достоинствам рутения следует отнести отсутствие необходимости окислительно-восстановительного отжига деталей (в отличие от родия), поскольку в процессе электроосаждения на поверхности рутениевого осадка образуется защитный оксидный слой, препятствующий образованию органических полимерных пленок с диэлектрическими свойствами. Несмотря на привлекательность рутения в качестве контактного материала, технологии электролитического рутенирования на тот момент в стране не было. Потребовалось проведение комплекса исследований и разработки промышленной технологии нанесения рутениевого покрытия на контакт-детали герконов [9–12]. Осаждение велось из сульфаматного электролита рутенирования. Трудность разработки стабильного, пригодного для массового производства электролита рутенирования состояла в достаточно сложном химическом и комплексном его составе и в управлении такого типа электролитами в процессе промышленного электролиза. Это связано со способностью рутения (в отличие от родия) находиться в электролитах в восьми различных валентностях и, как следствие, наличие широкого набора комплексов рутения. В основе разработанной технологии рутенирования лежит использование биядерного азотно-мостикового анионного комплекса рутения $[\text{Ru}_2\text{N}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_8]^{3-}$. Его получают путем реакции хлорида рутения с сульфаминовой кислотой [13]. Разработанный сульфаматный электролит рутенирования является достаточно стабильным при длительной эксплуатации в условиях промышленного производства.

До настоящего времени наиболее широко используемым в производстве герконов являлось рутениевое покрытие с подслоем золота. В зависимости от конструкции геркона и его назначения толщины золотого и рутениевого слоев варьировались. Основную антиэрозионную нагрузку в герконе обычно несло рутениевое покрытие. Золотой подслоем обеспечивал хорошее сцепление рутения с нижележащими слоями покрытия, в том числе и с пермаллоем. От качества и толщины золотого подслоя зависела пористость и напряженность последующего слоя – рутения. Наиболее важную роль в качестве антидиффузионного барьера при таких термовоздействиях, как заварка и отжиг герконов, играл золотой подслоем.

Анализ причин отказов герконов при работе и испытаниях показал, что в большинстве случаев рост переходного электросопротивления, его нестабильность, и, в конечном итоге, эрозия покрытия происходят в тех случаях, когда на поверхность контактных пружин в зоне контактирования за счет диффузии выходят соединения железа и никеля из материала основы – пермаллоя. Золотой подслоем, даже при максимальных толщинах, которые позволяет конструкция герконов, не является достаточно надежным антидиффузионным барьером. Необходимы гораздо большие толщины золота, что не является целесообразным ни с технической, ни с экономической точек зрения.

Технологии нанесения данных покрытий за многие годы эксплуатации были хорошо отработаны, однако не все технологические проблемы были решены. Установлено, например, что рутениевые покрытия невозможно получить без трещин при толщинах более 1 мкм. Кроме того, было выяснено, что не во всех режимах работы герконов вариант конструкции покрытия золото + рутений оказался оптимальным. Однако, самым существенным недостатком, который проявился особенно в последние годы, оказался факт повышения цен на драгоценные металлы, что создало угрозу резкого увеличения себестоимости герконовой продукции.

Поэтому перед разработчиками герконов стояла задача найти такой материал покрытия, который позволил бы до минимума сократить расход золота и рутения и сохранил бы при этом, а может быть даже и улучшил, технические характеристики герконов. Из всех известных вариантов контактных покрытий наиболее подходящими в качестве замены благородных металлов оказались сплавы медь-никель (содержащий 20–40 % никеля), наносимый из пиррофосфатно-аммиачного электролита, кобальт-вольфрам (содержащий 20–25 % вольфрама) из тартратно-аммонийного электролита и никель – молибден (содержащий 20–25 % молибдена) из аммиачно-цитратного электролита. Благодаря своим структурным особенностям, физико-механическим свойствам, антикоррозионным характеристикам эти сплавы играют роль барьерных слоев в конструкции контактного покрытия герконов [14].

Например, сплав Ni-Mo представляет собой мелкодисперсное, приближающееся к аморфному, образование, имеет высокую механическую прочность и износостойкость. По своим физическим характеристикам и эрозионной стойкости сплав Ni-Mo близок к рутению. Технология нанесения сплава Ni-Mo менее трудоемка, чем технология нанесения рутения.

Экспериментальная часть

При разработке промышленной технологии был взят за основу рекомендуемый в литературе аммиачно-цитратный электролит, который не требует использования дорогостоящих и дефицитных материалов.

Были исследованы основные технологические зависимости процесса электроосаждения сплава никель-молибден, на основании которых в дальнейшем был определен оптимальный состав электролита.

Зависимость скорости осаждения и состава сплава от соотношения Ni / Mo в электролите представлена на рис.1.

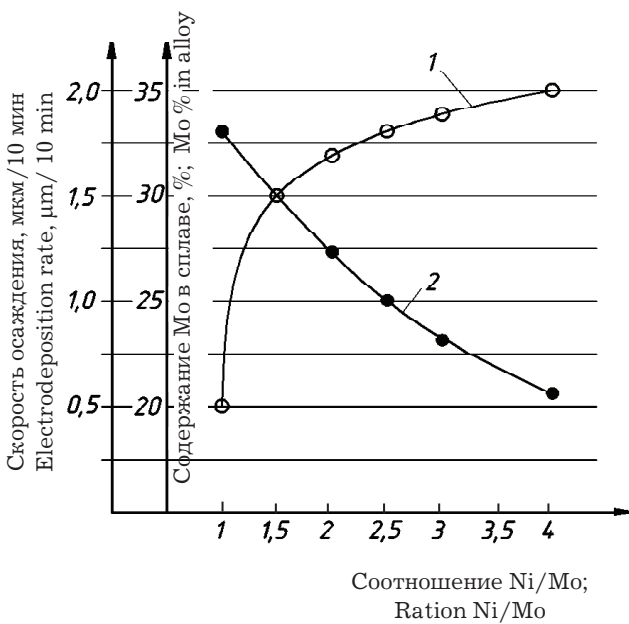


Рис.1. Зависимость скорости осаждения (1) и состава сплава (2) от соотношения Ni / Mo в электролите.
Fig.1. Alloy electrodeposition rate (1) and content Mo in alloy (2) vs. Ni/Mo ratio in solution

Как видно из рис.1, по мере повышения соотношения концентраций Ni / Mo в электролите снижается содержание молибдена в сплаве(2) и резко растет скорость осаждения(1). Из представленных зависимостей очевидно, что для сплава, содержащего 20÷30% молибдена оптимальным является соотношение Ni / Mo - 1,5 ÷ 2,5.

Зависимость состава сплава и скорости осаждения от катодной плотности тока представлена на рис. 2.

Из полученных зависимостей видно, что с повышением катодной плотности тока скорость осаждения сплава непрерывно растет(1), в то время как состав сплава изменяется по кривой, имеющей максимум в интервале 2 ÷ 4 А/дм² (2), что соответствует наибольшему содержанию молибдена в сплаве.

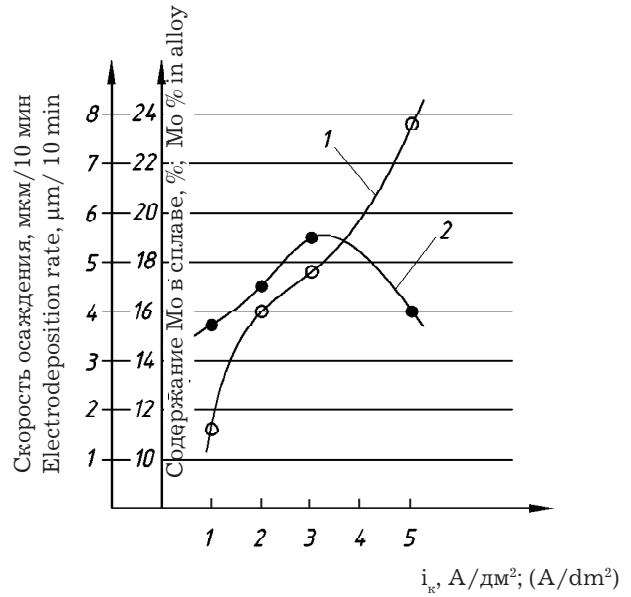


Рис.2. Зависимость скорости осаждения сплава и содержания (1) в нем молибдена (2) от плотности тока.
Fig.2. Electrodeposition rate of alloy (1) and content of Mo in it (2) vs. current density

На рис. 3 показаны зависимости скорости осаждения и состава сплава от температуры электролита.

Как следует из приведенных зависимостей, скорость осаждения сплава никель – молибден не зависит от температуры электролита(1), при этом с повышением температуры содержание молибдена в сплаве растет(2). Оптимальной следует признать температуру 40 ÷ 60°C.

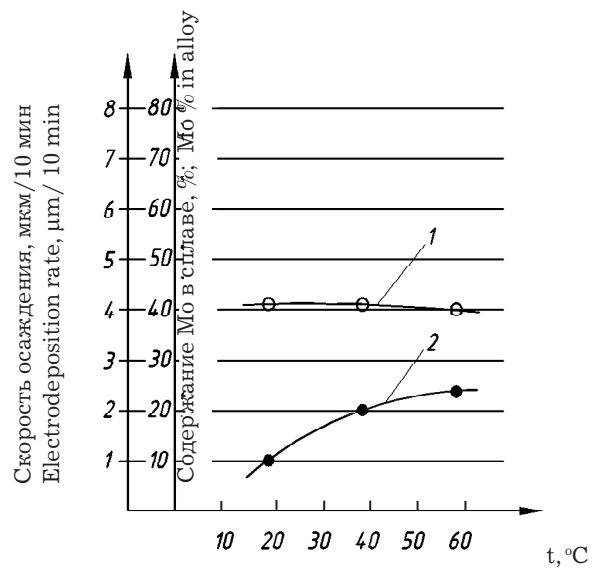


Рис.3. Зависимость скорости осаждения (1) и состава сплава (2) от температуры электролита.
Fig.3. Alloy electrodeposition rate (1) and Mo content in alloy (2) vs. solution temperature

На рис. 4 изображены зависимости состава сплава никель-молибден и скорости электроосаждения от концентрации калия лимоннокислого в электролите.

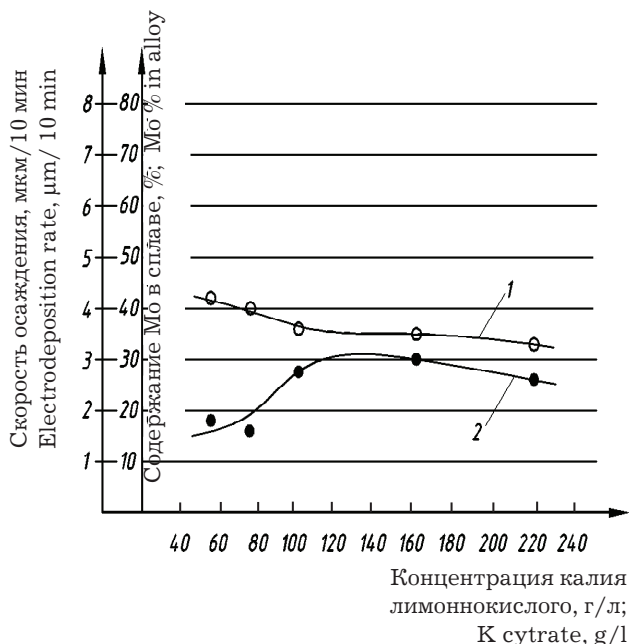


Рис.4. Зависимость состава сплава Ni-Mo (2) и скорости его осаждения (1) от концентрации калия лимоннокислого в электролите.

Fig.4. Content Mo in alloy (2) and alloy electrodeposition rate (1) vs. concentration of K cytrate in solution

Как показывают представленные зависимости, скорость осаждения с увеличением концентрации калия лимоннокислого несколько снижается, при этом содержание молибдена в интервале концентраций цитрата калия от 60 до 130 г/л возрастает от 20 до 30 % (упрочняется лимоннокислый комплекс никеля).

Оптимальной следует считать концентрацию калия лимоннокислого 80 ÷ 120 г/л.

На основании полученных зависимостей скорости осаждения и состава сплава никель – молибден от pH электролита (рис. 5) можно сделать вывод, что по мере повышения pH содержание молибдена в сплаве заметно снижается. На кривой изменения скорости осаждения наблюдается резкий скачок при pH 9 ($V_{ос}$ от 0,7 до 3,2 мкм/10 мин). Таким образом, оптимальным следует считать pH 9,5÷11.

Была также изучена зависимость микротвердости покрытия никель-молибден от состава сплава (рис. 6).

Как видно из представленного рисунка, максимальная микротвердость сплава Ni-Mo 550÷630

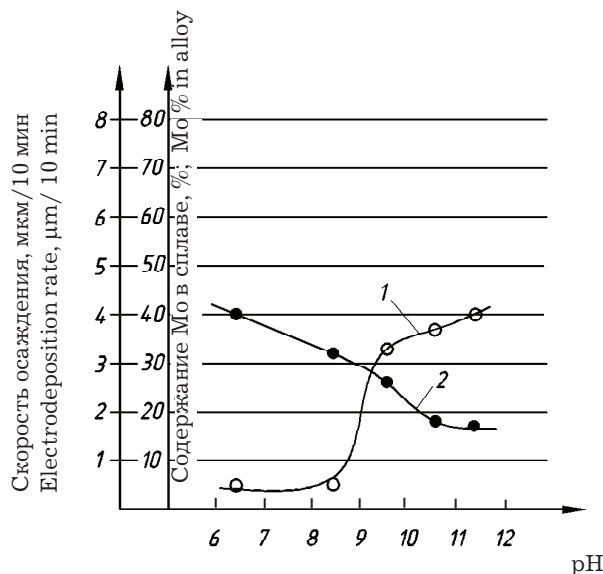


Рис.5. Зависимость скорости осаждения (1) и состава сплава (2) от pH электролита.

Fig.5. Electrodeposition rate of alloy (1) and Mo content in it (2) vs. pH solution

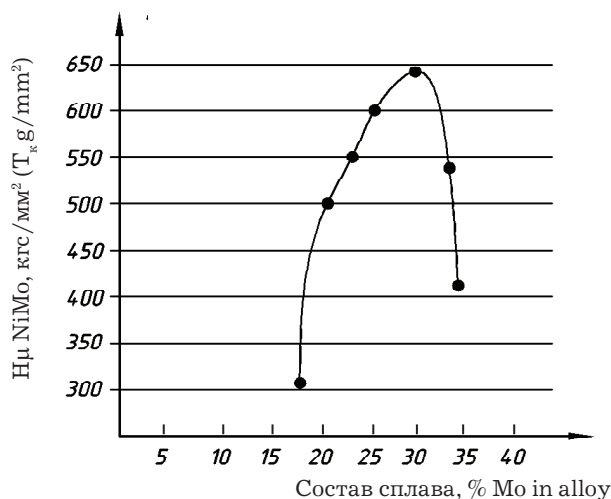


Рис.6. Зависимость микротвердости сплава Ni-Mo от содержания молибдена в сплаве.

Fig. 6. Hardness of Ni-Mo alloy vs. Mo content in it

кгс/мм² достигается при содержании молибдена в сплаве 22 ÷ 30%. Этот состав сплава можно считать оптимальным применительно к контактным покрытиям герконов.

Причиной такого хода кривой микротвердости являются, по всей вероятности, структурные переходы (от кристаллического состояния к аморфному) в электроосажденных сплавах Ni-Mo.

На основании анализа полученных зависимостей был разработан оптимальный состав элек-

тролита и режим электролиза для осаждения никель – молибденового покрытия применительно к герконам.

Несмотря на то, что сплавы, используемые в качестве барьерных слоев, обладают хорошей эрозионной стойкостью, они не могут использоваться в качестве самостоятельного покрытия в герконе из-за высокого значения и нестабильности переходного электросопротивления. Поэтому было предложено в качестве поверхностного слоя нанести золото-никелевое покрытие из пиррофосфатного электролита. Даже очень тонкий слой (в виде «смазки») золото-никелевого покрытия, нанесенного на подслой из благородных металлов или сплавов с высоким переходным электросопротивлением, снижает и стабилизирует последнее, не вызывая «залипаемость» герконов.

Таким образом, каждое из предлагаемых покрытий в отдельности не дает желаемый эффект. Только в сочетании слоев: барьерного (Cu-Ni, Co-W, Ni-Mo) и последующих (Au+Ru, Au-Ni) с разной толщиной покрытия для каждого типа герконов можно достичь требуемых технических параметров и необходимого экономического эффекта за счет экономии драгметаллов.

Результаты испытаний герконов, содержащих барьерные слои на основе сплавов Cu-Ni, Co-W и Ni-Mo показали практически во всех режимах увеличение ресурса наработок в 2 и более раза.

Работа над совершенствованием технологии и конструкции контактного покрытия герконов в части использования сплавов, не содержащих драгметаллы, позволила расширить диапазон коммутируемых нагрузок; повысить эрозионную стойкость герконов; снизить себестоимость герконов, исключив (полностью или частично) драгметаллы (золото, рутений).

Литература

1. Локштанова О.Г., Буркат Г.К., Вячеслав П.М. О применимости покрытий электролитическими сплавами серебра в герметизированных магнитоуправляемых контактах (МК) // Теория и практика применения защитно-декоративных покрытий металлами и сплавами. - К.: общество «Знание» Укр. ССР, Сб. докладов - 1974.- С.30.
2. Вячеслав П.М., Локштанова О.Г., Буркат Г.К., Евдокимова Н.В. О применении сплавов благородных металлов и их заменителей в производстве магнитоуправляемых контактов // : сб. ст. Сплавы благородных металлов и их заменители М.: Наука, 1977. С.218-220.
3. Локштанова О.Г., Вячеслав П.М., Буркат Г.К. и др. Перспективные покрытия в про-

изводстве магнитоуправляемых контактов (МК) // сб. Электронная техника М.: ЦНИИ «Электроника», 1976. Сер. 7, Вып.8. С 218-220.

4. Локштанова О.Г., Евдокимова Н.В., Технология родирования магнитоуправляемых контактов (МК) // сб. Электронная техника М.: ЦНИИ «Электроника», 1976. Сер. 4. Вып. 6 С. 63-64.

5. Евдокимова Н.В., Локштанова О.Г. Технология электроосаждения сплавов родия в производстве магнитоуправляемых контактов // Улучшение качества изделий приборостроения путем применения современных химических и электрохимических покрытий. - Л.: ЛДНТП, Сб. докладов. 1977. - С. 128-131.

6. Локштанова О.Г., Евдокимова Н.В. и др. Исследование применимости родиевых покрытий в магнитоуправляемых контактах // Электрохимическое осаждение и применение покрытий драгоценными и редкими металлами. - Харьков, ВСНТО, Сб. докладов. 1972.- С.107.

7. Локштанова О.Г., Налитова Г.П. и др. Электролит низкопористого золочения // Электронная техника. - М.: ТОПО, 1980. - сер. 7, в. 5(102). - С. 3-5.

8. Локштанова О.Г., Кадышева Г.Д. и др. Сравнительная характеристика электролитов, применяемых в производстве магнитоуправляемых контактов и методы их контроля // Электронная техника. - М.: ТОПО, 1980.- сер.7, в. 5(102).- С.21-23.

9. Карabanов С.М., Быков А.Н., Локштанова О.Г., Ясевич А.Н. Контактное покрытие магнитоуправляемых контактов: пат 2279149 Рос. Федерация. № 204136476; заявл. 14.12.2004, опубл. 27.06.2006. Бюл. № 18.

10. Карabanов С.М., Быков А.Н. Опыт использования рутениевого гальванопокрытия в производстве герконов // Электронная промышленность.- М.: 2003. - № 4.- С. 37.

11. Быков А.Н., Локштанова О.Г. Использование рутениевого гальванопокрытия в производстве герконов. Особенности технологии // Сб. трудов 1-ой международной научно-практической конференции «Магнитоуправляемые контакты (герконы) и изделия на их основе». - Рязань. - 11-14.10, 2005.

12. Карabanов С.М., Быков А.Н., Локштанова О.Г., Рябко С.М., Родимов В.А. Способ регенерации рутениевых электролитов: пат 2205253 Рос. Федерация. № 2001114173; заявл. 23.05.2001, опубл. 27.05.2003. Бюл. № 15.

13. Карабанов С.М., Локштанова О.Г. Исследование комплексного состава сульфаматных электролитов рутенирования // ЖПХ.-2008. - Т. 18, вып. 6.- С.961.

14. Шишкина Л.В., Карабанов С.М., Локштанова О.Г. Электролитические покрытия контактных систем с применением барьерных слоев на основе сплавов медь-никель, кобальт-вольфрам и никель-молибден // Вестник, РГРТУ № 3 (вып. 29), 2009.- С.85-88.

Сведения об авторах

Карабанов Сергей Михайлович – генеральный директор, д.т.н., доцент, ОАО «Рязанский завод металлокерамических приборов», 390027, г. Рязань, ул. Новая, д.51-В, тел. (4912) 24-97-16; e-mail: P3MKП@rmcip.ru

Karabanov Sergei M. – General Director, doctor of science, associate prof., Ryazan Metal Ceramics Instrumentation Plant Joint Stock Company, 390027, Ryazan, Novaya Str., 51-B, tel.: (4912) 24-97-16; e-mail: P3MKП@rmcip.ru

Шишкина Людмила Владимировна – начальник комплекса по производству герконов; тел. (4912) 24-97-93; e-mail: ShishkinaLV@rmcip.ru

Shishkina Lydmila V. – Head of the reed switch production complex; tel.: (4912) 24-97-93; e-mail: ShishkinaLV@rmcip.ru

Локштанова Ольга Григорьевна – ведущий специалист по гальванопокрытиям, к.т.н., тел. (4912) 24-01-65.

Lokshtanova Olga G. – Lead specialist on electroplating, PhD, senior staff scientist; tel.: тел. (4912) 24-01-65.

Новые решения для Вашего производства

- ТВЕРДОЕ ИЗНОСОСТОЙКОЕ ХРОМИРОВАНИЕ
- БЕСПОРИСТОЕ ХРОМИРОВАНИЕ
- МНОГОСЛОЙНОЕ ХРОМИРОВАНИЕ

Технологии и оборудование «под ключ»
а также любой этап цикла:
проектирование, изготовление,
авторский надзор, поставка,
шефмонтаж, запуск в эксплуатацию,
обучение персонала

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

Нестандартные задачи и их решение - это наш профиль!

ГАЛЬВАНОХРОМ
GALVANOCHROME
Санкт-Петербург

УДК 621.357; 541.13

Потенциостаты серии IPC: практика применения в электрохимических методах исследования Часть 1. Анализатор органических добавок «КОРИАН-3»

Касаткин В. Э., Солодкова Л. Н., Кондрашов Ю. В.

Ключевые слова: потенциостаты; анализаторы; вольтамперометрия; электроосаждение; органические добавки

Описан принцип работы анализатора органических добавок в электролитах для электроосаждения металлов. На конкретных примерах показаны возможности прибора: осуществление входного контроля различных партий органических добавок; постоянный мониторинг гальванических растворов на содержание органики; определение стабильности и эффективности действия органических добавок.

IPC-Family Potentiostats: Practical Application in Electrochemical Methods of Investigation Part 1. Analyzer of Organic Additives – “KORIAN-3”

Kasatkin V.E., Solodkova L.N., Kondrashov Y.V.

Key words: potentiostat; analyzer; voltamperometry; electrodeposition; organic additives

Characteristics of commercially available potentiostats “IPC” controlled by computers are given. Quantitative analysis method for the determination of single and mixed organic additives has been developed on the basis of adsorption-diffusion mechanism of their action on the structure of electrodeposited metals. IPC-potentiostat and linear- and pulse-voltammetry including the dissolution of deposited metal is used in the frames of “Korian-3” special program. Major condition which enables to carry out the analysis is an inhibiting or accelerating action of the particular additive on the deposition rate and thus making the method an universal one and not depending on the nature of the particular additive. Electric charge which corresponds to the anodic dissolution peak (Q) and is equivalent to the amount of metal deposited during the cathodic period and dissolved during the anodic period is proportional to the average deposition rate and is taken as an analytical signal (Fig.1, curve 1). This signal is decreasing, if particular additive acts as an inhibitor for the cathodic process. On the other hand activation of the cathodic process by

the additive results in a decreasing, Q (Fig.1, curve 2). Concrete parameters of the method depend on the nature of the system which includes “plating solution-additive agent” combination. Therefore they should be established experimentally for each bath type. The whole device is equipped with a special unit “Korian-3” which provides an interface with a computer (Fig.2). The device allows to control automatically the concentrations of the additives in the process solutions. The results obtained are presented in numerical and graphical forms. Korian analyzer allows to establish optimum replenishment procedure for organic additives and to control the quality of additives obtained from the supplier. Another aspect of “Korian” application procedure used for a particular plating solution which is especially important in the manufacture of PCB’s (Figs. 3a, 3b). Using this method it is also possible to evaluate the stability of additives both in the plating solutions and during the storage. Taking a leveling X-additives as an example it was shown that after 10 days of storage without operation the concentration reduces by 10 times

(Fig.4). “Korian” allows to evaluate the efficiency of the action of the additive (its inhibiting or accelerating action expressed in present) which might change due to chemical or electrochemical reactions with its

Введение

Любые электрохимические методы исследования или анализа требуют аппаратных средств управления и регистрации электрических параметров поляризации системы электродов в электролите. К ним относится ток, протекающий через ячейку, и потенциал рабочего электрода (одного из электродов ячейки, на котором происходит исследуемый процесс, например, электроосаждение металла в гальванике). Кроме этих двух электрических характеристик, требуется обеспечить возможность синхронного измерения времени, чтобы иметь информацию о динамике процессов в ячейке.

Ток, протекающий через ячейку, характеризует скорость электрохимических реакций на электродах. Проинтегрировав ток по времени, пошедший, например, на растворение металла, можно на основании закона Фарадея оценить массу металла или толщину покрытия, нанесенного за время катодного цикла при электроосаждении. Таким образом, ток это количественная характеристика электрохимического процесса.

Потенциал электрода определяет природу электрохимических процессов, идущих на электроде, следовательно - это качественная характеристика. По его величине можно судить о возможности протекания той или иной реакции на электроде, потенциал которого рассматривается. Потенциал электрода зависит от множества условий, в частности от плотности тока на электроде. Регулируя плотность тока, можно изменять потенциал электрода и, соответственно, скорость протекающих на нем процессов. Например, варьируя потенциал электрода в определенных пределах (управляя плотностью тока), можно способствовать селективности протекания целевых электрохимических реакций на электроде и препятствовать побочным процессам, снижающим выход по току целевого продукта.

Простейшая схема поляризации ячейки от источника постоянного тока - гальваностатический режим - позволяет задавать и поддерживать в системе определенную силу (и плотность) тока. Потенциал электрода при этом, хотя и будет обуславливаться протекающим током, но попытки «удержать» его на каком-либо значении, регулируя ток вручную, обречены на провал! Для этого, так называемого, потенциостатического режима поляризации в сороковых годах XX века разра-

ботано специальное устройство - электронный потенциостат. Эти приборы практически одновременно были созданы в США, Германии и Италии [1,2]. В нашей стране потенциостаты были разработаны к концу пятидесятых по инициативе и при личном участии академика Я.М.Колотыркина [3,4]. За достижения в области электрохимического приборостроения в 1983 г. ему была присуждена премия Совмина СССР [5].

Внедрение потенциостатических методов в практику исследования электрохимических процессов и методов анализа стало революционным шагом. Значительно расширился спектр возможностей электрохимических методик, повысилась селективность и точность аналитических методов. Параллельно с развитием потенциостатов развивались и средства управления и регистрации быстрых электрохимических процессов, появились методики, основанные на нестационарных режимах поляризации: режимах с разверткой потенциала (тока), наложением импульсов и др. [6]. Отдельную область занимают переменноточковые методы исследования и в первую очередь - электрохимический импеданс [7].

К настоящему времени потенциостат стал основным прибором для исследований в электрохимии. Он позволяет изучать любые электрохимические процессы и применять аналитические методы, базирующиеся на законах электрохимии. Современный потенциостат сочетает в себе не только многофункциональный управляемый прецизионный источник питания ячейки, но и быстродействующие средства регистрации электрохимического отклика системы и обязательный интерфейс с персональным компьютером. Последняя опция позволяет не только оперативно выводить результаты измерений на монитор в табличной и графической форме, но дает в руки пользователей мощный инструментарий методов математической обработки данных, часто в реальном времени эксперимента. Компьютерные технологии позволяют также гибко управлять режимами работы прибора, что открывает пути автоматизации электрохимических измерений.

Ориентируясь на задачи современной электрохимии, в Отделе разработки средств автоматизации и электронных приборов Института Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН было разработано и серийно производится уже свыше 10 лет семейство универсальных потен-

циостатов IPC (Intelligent Potentiostatic Control). Эти приборы были задуманы как автоматизированный измерительный комплекс, интегрированный с персональным компьютером, предназначенный для широкого спектра исследований в области электрохимии, коррозии и биотехнологии. Серийно выпускается модельный ряд приборов – от простого однодиапазонного потенциостата IPC-Micro, рассчитанного на работу в системах, где ток не превышает 10 мА, до универсального многопредельного мощного IPC-Pro и его модификации с выходным током до 3А. Немаловажно, что все приборы технически позволяют оперировать и весьма малыми токами вплоть до нА (наноамперы).

Потенциостаты IPC прошли государственную сертификацию. Являясь универсальными электрохимическими приборами, они широко используются в лабораториях ведущих научных и учебных институтов России и ближнего зарубежья, применяются в заводских лабораториях для контроля ряда технологических факторов, реализации электрохимических и коррозионных методик исследования и анализа. По своим параметрам потенциостаты IPC не уступают лучшим зарубежным аналогам. Они регулярно демонстрируются на специализированных выставках по химической и приборной тематикам, где были удостоены дипломов и медалей.

Технические характеристики потенциостатов серии IPC и возможность управления ими с помощью компьютера открывают широкие перспективы не только для исследования кинетики и механизмов реакций, протекающих на электродах, но и для решения сугубо прикладных задач с использованием электрохимических методик, основанных на использовании ранее установленных закономерностей.

Для получения корректного и воспроизводимого результата требуется лишь строго соблюдать последовательность операций методики. Именно в этом случае проявляется особое преимущество сочетания потенциостата с компьютером. Последний позволяет автоматизировать процесс, взяв на себя управление собственно электрохимическим процессом, лежащем в основе методики, а также математической обработкой полученных результатов. Для пользователя это выглядит, как набор простейших действий – включить прибор, запустить специализированную прикладную программу на компьютере, выполнить некие операции по запросу программы и получить искомый результат. Такого рода специализированные прикладные программы для реализации различных электрохимических методов были созданы для потенциостатов семейства IPC в дополнение к штатной программе.

В современной практике аналитической химии используется целый ряд электрохимических методов анализа, среди которых кулонометрия, потенциометрия, ионометрия, вольтамперометрия (в том числе и инверсионная), полярография [8]. Потенциостаты IPC могут быть использованы для реализации любого вышеупомянутого метода исследования. Однако, штатная управляющая программа прибора, являясь универсальной, не всегда учитывает особенности конкретного метода анализа. Поэтому разрабатываются специализированные приложения для выполнения отдельных методик анализа (и исследования), которые, конечно, не исключают возможности использования штатной программы.

В последующих публикациях будут обсуждены некоторые аспекты применения потенциостатов IPC для решения ряда практических задач. В данной статье рассматривается пример использования потенциостата в качестве анализатора органических добавок в электролитах гальванических производств.

Экспериментальная часть

Как известно, для улучшения структуры и функциональных свойств электролитических осадков в электролиты вводят разнообразные органические вещества и их комбинации. Концентрация органических добавок в электролитах, как правило, не велика, и в процессе электроосаждения металла постоянно меняется за счет их окисления (на инертных анодах) и восстановления на катодах, разложения, адсорбции и включения в электролитический осадок. Эти изменения в концентрации добавок сказываются на структуре и свойствах металлических покрытий, а, следовательно, требуют количественного контроля [9].

Главным недостатком известных аналитических методов (хроматография, фотометрия и др.) является отсутствие универсальности при определении органических веществ различной природы. Кроме того, применение классических методов анализа состава органических веществ в электролитах не позволяет без дополнительных исследований разделить влияние активной составляющей органической добавки от продуктов ее разложения и примесей. Последние могут оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на структуру и свойства металлических осадков. Поэтому в производстве, в основном, используется простой качественный метод контроля внешнего вида гальванического осадка, полученного в специальной ячейке Хулла [10]. Этот метод позволяет судить об интегральном влиянии добавок и всех примесей на свойства и качество покрытия, не давая информации об их составе и концентрации [11].

Механизм действия органических добавок на структуру металлических осадков основан на адсорбционно-диффузионной модели [12], согласно которой адсорбция органического вещества на растущих кристаллах металла влияет на скорость его осаждения. На базе этих представлений была разработана методика количественного определения эффективности действия одно- и многокомпонентных добавок на структуру и функциональные свойства осаждаемых металлов [13,14]. В основе анализа лежат методы линейно - скоростной циклической и импульсной вольтамперометрии со сравнением металлического осадка (ЦВА и ИЦВА). Данная методика реализуется на потенциостате серии ИРС с использованием специализированной прикладной программы «Кориан-3».

Принцип метода ЦВА (или ИЦВА) состоит в том, что потенциал инертного, обычно платинового, электрода изменяется в таком интервале значений, в котором попеременно происходит осаждение металла из анализируемого электролита и его стравливание. За аналитический сигнал принято количество электричества, отвечающее площади под пиком анодного растворения осадка (Q), которое соответствует массе осадка, осажденного в катодном цикле, и пропорционально средней скорости осаждения металла (рис.1, кр.1). Если добавка ингибирует катодный процесс, то аналитический сигнал Q снижается (рис.1, кр.2). Напротив, если активирующая добавка ускоряет осаждение металла, то Q растет.

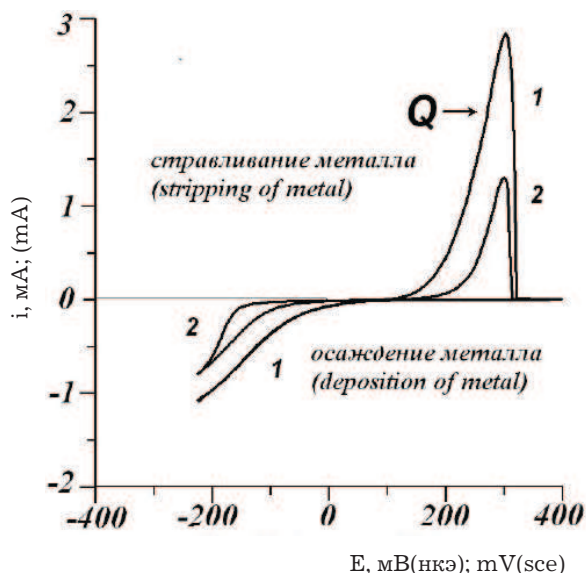


Рис.1. Вольтамперограммы осаждения и растворения меди в сернокислом электролите без добавки (1) и с добавкой (2).

Fig.1. Voltamperograms for copper deposition and dissolution in a sulfate electrolyte with (2) and without (1) the additive

Таким образом, основным условием для реализации данной методики анализа является наличие влияния органического вещества на скорость осаждения металла (ингибирование или ускорение), что делает метод универсальным, т.е. не зависящим от природы добавки. Установлено, что высокая точность, чувствительность и воспроизводимость результата анализа зависят от обеспечения следующих условий: постоянства состояния поверхности индикаторного платинового электрода, постоянства гидродинамической подачи анализируемого вещества к индикаторному электроду, а также оптимальных диапазонов потенциалов и скорости сканирования циклической (или импульсной) вольтамперограммы [13-15]. Конкретные параметры методики зависят от природы электрохимической системы «электролит - органическая добавка», поэтому для каждого типа электролита они должны быть установлены экспериментально.

Для количественной обработки полученных результатов были использованы специальные калибровочные методы. Так, например, для определения концентрации ингибирующих добавок использован метод вольтамперометрического титрования с разбавлением, а для определения концентрации блескообразователей - метод линейной аппроксимации, либо модифицированной линейной аппроксимации кулонометрической зависимости.

В последние годы на основе метода разработан новый тип анализатора концентрации добавок в электролитах гальванических производств: аппаратно- программный комплекс ИРС-Compact - КОРИАН. Это - установка на базе серийного потенциостата «ИРС», укомплектованная специализированным приложением КОРИАН-3 в дополнение к штатной программе (рис.2). Данная программа позволяет полностью автоматизировать анализ добавок в электролите, управляя как режимами работы потенциостата, так и сбором и обработкой экспериментальных данных. Результаты анализа выводятся на экран монитора в численном выражении и графически.

В состав пакета «Кориан-3» входят специально разработанные программы-методики для конкретных типов электролитов/добавок, что позволяет контролировать концентрацию каждой органической добавки в 2-х и 3-х компонентных системах (смачиватель, блескообразователь, выравнивающая добавка). Точность определения каждого из компонентов добавки не зависит от содержания 2-х остальных [16].

Использование анализатора КОРИАН позволяет не только количественно оценить концентрацию органических добавок и определить оптимальное дозирование их в рабочий электролит, но также проводить входной контроль поступающих новых партий добавок. Кроме того, с помощью анализатора



Рис.2. Аппаратно - программный комплекс «КОРИАН» на базе потенциостата IPC-Compact.

Fig.2. "Korian" device on the basis of IPC-Compact potentiostat

ра можно оценить стабильность добавки в электролите или при хранении, что важно как для пользователей, так и для разработчиков технологий.

Например, применяемые в сернокислых электролитах меднения блескообразователи, включаясь в осадок, часто вызывают охрупчивание покрытия. Исследования влияния концентрации блескообразователя на качество и свойства медного покрытия, проведенные в гальваническом цехе одного из предприятий, показали, что критической для осадков меди является концентрация блескообразователя 0,3 мл/л. При концентрации выше указанной наступает охрупчивание и ухудшение качества осадка. После 30 дней стояния электролита измерения концентрации блескообразователя на анализаторе КОРИАН показали, что она возрастает до ~0,45 мл/л, что явилось причиной подгара покрытия. Постоянный мониторинг концентрации блескообразователя в электролите позволил выбрать правильную дозировку добавки и временной интервал очистки электролита от накапливающихся вредных продуктов окисления органики.

Наличие загрязнений сернокислого электролита меднения органическими примесями - продуктами фоторезиста и бипродуктов (окисления / восстановления органических добавок) характеризуется увеличением аналитического сигнала Q (рис.3а, кр.1) и появлением дополнительной волны при потенциале 800-1200 мВ (рис.3а, кр.1'). Эта волна исчезает после очистки электролита от органики (рис.3а, кр.2'), а аналитический сигнал Q снижается (рис.3а, кр.2).

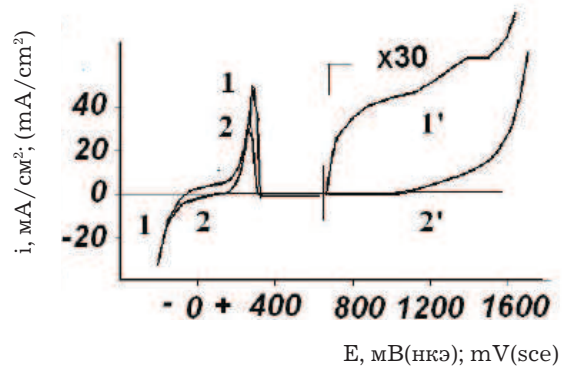


Рис.3а. Вольтамперограммы осаждения и растворения меди в сернокислом электролите с примесями (1 и 1') и после очистки электролита от примесей (2 и 2'). Участок вольтамперограмм в интервале потенциалов от 800 до 1600 мВ увеличен в 30 раз.

Fig.3а. Copper deposition-dissolution voltamperograms for sulfate bath with admixtures (1, 1') and after the purification (2, 2'). 800 to 1600 mV sections of voltamperograms are plotted with the scale increased by 30 times

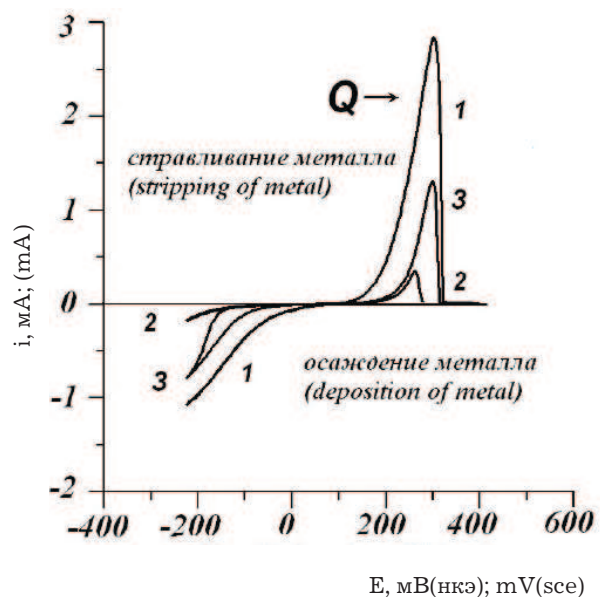


Рис.3 б. Вольтамперограммы: 1.- в лабораторном электролите без органики; 2.- в производственном электролите; 3.- в рабочем электролите после обработки перекисью водорода и активированным углем.

Fig. 3 б. Voltamperograms: 1, - for the pure bath containing no organics; 2, - for the bath operating in a plating shop; 3. - for the same bath after the treatment by hydrogen peroxide and activated carbon

Метод ЦВА дает возможность проконтролировать степень очистки электролита от примесей, что очень важно в производстве печатных плат. Сравнение пиков растворения медных осадков с индикаторного электрода в электролите без органики (рис.3б, кр.1), в электролите с органикой (примесями) до очистки (рис.3б,кр.2) и после очистки (рис.3б, кр.3) показывает, насколько тщательно была проведена очистка электролита от примесей. Чем на большую величину аналитический сигнал Q в электролите с примесями будет отличаться от Q , полученного в электролите без органики, тем хуже очистка рабочего электролита (рис.3б). Разработанные программы анализа позволяют избежать влияния загрязнений органического происхождения на точность определения добавок в электролите меднения, применяемом в производстве печатных плат.

Что касается выравнивающей добавки, то при стоянии неработающего электролита концентрация выравнивающего агента падала за 10 суток практически на порядок (рис.4). Использование прибора КОРИАН позволило разработчикам добавок решить проблему нестабильности добавки в электролите меднения путем введения специального стабилизатора.

Помимо вышеупомянутых методик анализа, анализатор КОРИАН позволяет оценить эффективность действия добавки, которая может изменяться как из-за её химических превращений при стоянии, так и вследствие химических (электрохимических) превращений в электролите. Под эффективностью действия добавки (A) подразуме-

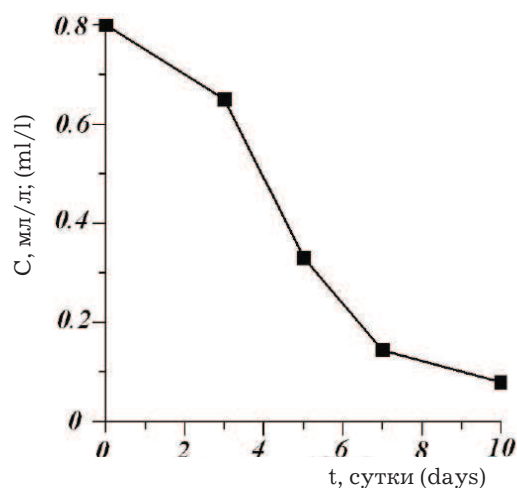


Рис.4. Зависимость концентрации выравнивающей добавки в электролите сернокислого меднения от времени стояния раствора без электролиза.

Fig.4. The dependence of leveling agent concentration in the sulfate copper bath on the ageing time (without plating)

вается степень торможения (или ускорения) катодного процесса под действием органического вещества, выраженная в процентах. Значение эффективности действия добавки вычисляется по формуле:

$$A = (1 - Q/Q_0) \cdot 100\%,$$

где Q - скорость осаждения металла¹ в электролите с добавкой, а Q_0 - в электролите, не содержащем органического вещества. Очевидно, что в электролите без добавки $A = 0$. При полном ингибировании катодного процесса, когда прекращается осаждение металла, A должно составлять 100%. Таким образом, величина A может служить количественной характеристикой свойства органического вещества тормозить электроосаждение, особенно при изменении стабильности добавки и значительном ее расходе в процессе осаждения металла [17]. Изменение эффективности действия добавки во времени можно продемонстрировать на примере добавки «М», широко применяемой в сернокислых электролитах меднения. При длительном стоянии в закрытом сосуде (1-1.5 года) эта добавка теряет свои ингибирующие свойства.

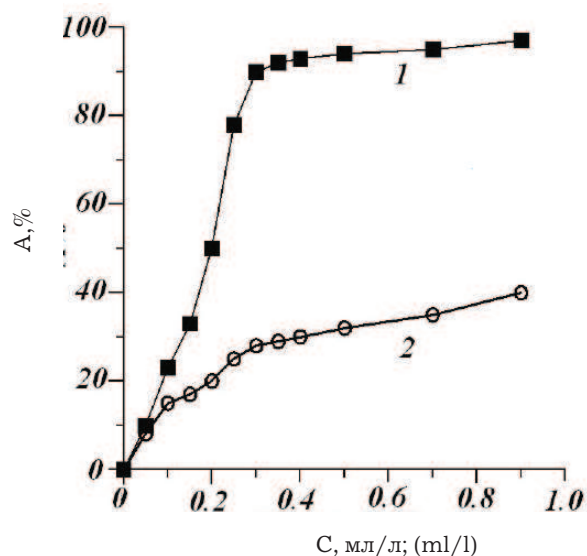


Рис.5. Зависимость эффективности добавки М от её концентрации в сернокислом электролите меднения. 1. - свежая партия добавки; 2. - та же добавка через 1.5 года хранения.

Fig.5. Efficiency of the "M"-additive on its concentration in sulfate copper plating solution. 1. - fresh additive as delivered; 2. - same additive after 1,5 year storage

¹Скорость осаждения выражается через количество электричества, затраченное на стадии анодного стравливания покрытия в цикле анализа.

Эффективность ее действия падает с 95% (рис.5, кр.1) до 35 -40% (рис.5, кр.2). При этом оказалось, что увеличение в электролите концентрации простоявшей 1.5 года добавки в 5 раз и более не усиливает ее ингибирующее действие, т.е. ее эффективность остается низкой. Причиной этого, вероятно, являются химические превращения добавки при старении в другие соединения. При этом оказалось, что, несмотря на то, что качество покрытия при субъективной визуальной оценке мало изменилось, рассеивающая способность электролита значительно ухудшилась.

В состав пакета «Кориан-3» входит также специально разработанная программа-методика для экспресс-анализа сульфатов в стандартных электролитах хромирования. Анализ вместо нескольких часов длится 5 минут и отличается высокой точностью.

Заключение

Представлены возможности аппаратно – программного комплекса «IPC-Compact - КОРИАН», которые позволяют автоматизировать анализ органических добавок в электролитах для нанесения металлических покрытий. Ошибка в анализе не превышает 5%. Прибор прост в эксплуатации, т.к. снабжен подробным описанием методик и рекомендациями для выполнения последовательных операций по запросу программы. Разработчики обучают работе на приборе, что позволяет проводить анализы пользователю, не имеющему специального электрохимического образования. Прибор серии «IPC-Compact - КОРИАН» имеет сертификат Госстандарта РФ №38559 и внесен в Госреестр №27937-09. Анализатор КОРИАН применяется на ряде предприятий в России и за рубежом. Использование анализатора позволяет не только обеспечивать получение покрытий постоянного качества с оптимальными эксплуатационными характеристиками, но и повысить экономичность процесса нанесения металлических покрытий за счет снижения расхода дорогостоящих органических веществ.

Литература

1. Hickling A. Studies in electrode polarisation. Part IV.-The automatic control of the potential of a working electrode.// Transactions of the Faraday Society.-1942 - Vol. 38.- P. 27-33.
2. Doelling R. Potentiostats, Bank Elektronik – Intelligent Controls GmbH.- 2000, -p.56
3. Колотыркин Я.М., Брыксин И.Е., Флоринанович Г.М., Чемоданов А.Н.// Проблемы физической химии.- М.: НИФХИ. –1956 - вып. 3. - С. 14-18.

4. Колотыркин Я.М., Княжева В.М. // ДАН СССР. -1957. - Т.114. - С. 1256-1261. Колотыркин Я.М., Княжева В.М., Бунэ Н.Я. Анодная пассивация металлов в водных растворах электролитов// Труды IV совещания по электрохимии.- М.: Изд.АН СССР, -1959 - С. 594 - 602.
5. Колотыркин Я.М., Агладзе Т.Р., Брыксин И.Е. и др. Разработка и создание серийного производства комплексов аппаратуры для потенциостатических коррозионных и электрохимических исследований / Материалы работы, представленной на соискание Премии Совета Министров СССР. - М. 1982 г. -110 с.
6. Егер Э. Методы измерения в электрохимии в двух томах. - М.: Наука, 1977. –Т. 1. - 588 с., - Т. 2.- 476 с.
7. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. Электрохимический импеданс.- М.: Наука - 1991.- 336 с.
8. Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа. Основы теории и применение.- М.: Мир -1985.- 496 с.
9. Блестящие электролитические покрытия. [под ред. Ю.Матулиса]. Вильнюс. Изд-во Минтис - 1969.- 613с.
10. Nohse W. The Hull Cell.-Teddington: R.Draper Ltd. 1966.- 124p.
11. Смирнов К.Н. Некоторые практические рекомендации по эксплуатации электролитов никелирования.// Гальванотехника и обработка поверхности. -2005. -Т. XIII, № 2.-С.6-9.
12. Kruglikov S. S., Kudriavtsev N. T., Vorobiova G. F., Antonov A. Ja. On the Mechanism of levelling by addition agents in electrodeposition of metals. //Electrochimica Acta. – 1965. -V.10.- P. 253-261.
13. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н., Соловьева З.А. А.С. СССР №1686927 от 22.06.1991.
14. Solodkova L.N., Kudryavtsev V.N. A Method for Determining Additive Concentration in Alkaline Noncyanide Zinc Plating Baths // Metal Finishing 1996 - V.94. N5 - S.26-31.
15. Солодкова Л.Н. Циклическая вольтамперометрия со стравливанием (CVS) – метод определения концентрации органических добавок в электролитах для электроосаждения металлов // Сб. тезисов докладов Международной конференции к 200-летию Якоби Б.С. «Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности». М. 4-8 июня.- 2001.- С.109.
16. Solodkova L., Kudryavtsev V., Hauser R. CVS- Method zur Bestimmung der

organischen Zusätze in schwefelsauren Kupferelektrolyten // Galvanotechnik. – 2001. №7. – S.1820-1824. №8. – S.2080-2087.

17. Солодкова Л.Н. Об оценке эффективности действия органических добавок в электролитах для электроосаждения металлов // Сб. тезисов докладов Ежегодной Всероссийской научно-практической конференции – Гальванотехника, обработка поверхности и экология в XXI веке. М. – Апрель 2003 – С.119-121.

Сведения об авторах

Касаткин Вадим Эдуардович, ст.н.с., к.х.н., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, 119991, Москва, Ленинский пр-т., д.31, корп.4, тел.8(495)9554682, E-mail: vadim_kasatkin@mail.ru

Kasatkin Vadim, senior scientist, PhD, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, 119991, Moscow, Leninskiy prospect, 31, build.4, tel. (495)9554682. E-mail: vadim_kasatkin@mail.ru

Солодкова Людмила Николаевна, ст.н.с., к.х.н., тел.8(495) 9554687. E-mail: lns42@bk.ru

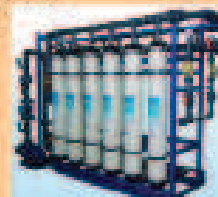
Solodkova Lyudmila, senior scientist, PhD, tel. 8(495) 9554687. E-mail: lns42@bk.ru

Кондрашов Юрий Викторович, заведующий отделом, тел.8(495)9554682. E-mail: **Kondrashov Yuri**, Head of Dept. tel. (495)9554682. E-mail: kondrashov@phych.ac.ru

ВОДОПОДГОТОВКА И ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД

Более 20 лет на рынке свыше 2000 внедренных установок

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



Проектирование Изготовление Монтаж Сервис

г. Владимир, ул. Элеваторная, 6
Тел.: (4922) 52-23-43, 52-23-53
Факс: (4922) 52-23-52, 52-23-14
E-mail: vladimir@vladbmt.ru

<http://www.vladbmt.com>

ЗАО "БМТ"



г. Владимир



ОАО «ИЖЕВСКИЙ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЙ ЗАВОД «КУПОЛ»

Россия, г. Ижевск, 426033, Песочная, 3, ОАО «ИЭМЗ «Купол», НИЦ 083

Директор НИЦ – Ковязин Юрий Владимирович

Телефоны: (3412) 90-30-68, 90-30-69, факс: (3412) 90-30-68

e-mail: techpro-ur@mail.ru

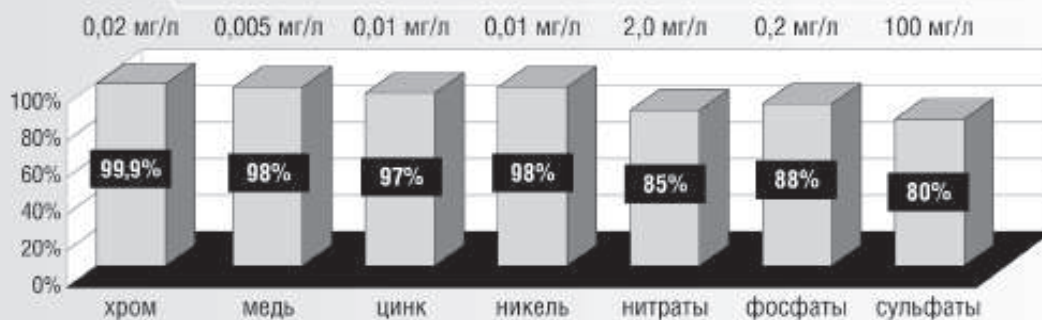


ЭФФЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Научно-инновационный центр оборонного предприятия «Купол» разрабатывает и успешно внедряет комплексную технологию биохимической очистки стоков с использованием бактерий.

Технология оптимальна для очистки стоков гальванических производств.

Уникальность технологии заключается в высокой степени очистки стоков от ионов металлов при снижении общего солесодержания (нитраты, фосфаты, сульфаты).



Эффективность очистки производственных сточных вод при использовании биохимической технологии

Предлагаемая технология является комплексной и включает анаэробную биохимическую очистку и физико-химическую очистку производственных сточных вод.

В основе биохимической очистки лежит обработка стоков культурой сульфатредуцирующих микроорганизмов. Эти анаэробные бактерии обладают способностью восстанавливать сульфаты до сероводорода с одновременным окислением органических веществ. Сероводород вступает в химические реакции с ионами тяжелых металлов, образуя нерастворимые сульфиды.

Физико-химическая очистка включает удаление образующегося осадка (отстаивание), фильтрацию и обеззараживание (озонирование, хлорирование, УФО).

Основные преимущества комплексной биохимической технологии:

- высокая степень очистки сточных вод от ионов металлов;
- низкие эксплуатационные затраты;
- простота и надежность в эксплуатации.

Подробное описание технологии и принципиальная схема биохимической очистки представлены на сайте предприятия www.kupol.ru в разделе «Услуги».

УДК 621.357
код ВАК 05.02.08

Осаждение композиционных электрохимических покрытий с заданным содержанием дисперсной фазы

Зяблицева О.В., Зяблицев В.В., Великолуг А.М.

Ключевые слова: композиционное электрохимическое покрытие; дисперсная фаза; электролит-суспензия; структура покрытия

Приводятся: аналитическое обоснование возможности осаждения композиционных электрохимических покрытий с заданным содержанием дисперсной фазы на внутренние поверхности деталей машин, технология электроосаждения композиционных Ni-AL₂O₃ покрытий на рабочие поверхности цилиндрических втулок двигателей мототехники во вращающемся электролите-суспензии, результаты экспериментов по определению влияния скорости вращательного движения электролита-суспензии на содержание дисперсной фазы в композиционном электрохимическом покрытии.

Electrodeposition of Composite Coatings with Controlled of Dispersed Phase Content

Zyablitseva O.V., Zyablitsev V.V., Velikolug A.M.

Key words: composite electrochemical coatings; the dispersion phase; the electrolyte-suspension; the structure of the coatings

The regulation of dispersed phase content in a coating is an important problem. The solution of this problem can be achieved by a adjusting electrodeposition time for methane matrix and the time taken by particles to reach the cathode. This adjusting for inner surface of a cylinder can be arranged by means of the rotation of the liquid containing particles with a particular speed (Fig.1). Theoretical equation (8) express a relationship between the volumetric concentration of the particles in the coating, K_w , the angular speed ω , particles shape ψ , the cathode surface radius R_k , and the parameters of the electrodeposition process. Major controlling factors include ω , current (i_c) and concentration of particles in the electrolyte. Coating thickness (δ) and particles diameter (d_f) are arbitrary ones and other values are constants.

Current value and corresponding deposition time are determined by required coating, thickness and conditions ensuring desirable coating quality. Special unit has been designed and made to realize the process (Fig.2). The composite coating was deposited on an inner surface of bushing from a nickel bath containing Al₂O₃ particles M15 at the speed 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 rev/s. Particles content and their distribution in the coatings was determinial using microsections of coatings (Fig.3). A discrepancy between the theoretically calculated values and the experimental ones ranged from 7 to 26% (Table 1). Results obtained suggest an obvious effect of the rotation speed on the incorporation of the particles into the coating in accordance with the theoretical relationship.

Введение

Применение композиционных электрохимических покрытий (КЭП) для повышения износостойкости трущихся поверхностей, в частности внутренних цилиндрических поверхностей, может значительно повысить срок службы деталей машин [1,2,3,4], например гильз цилиндров двигателей внутреннего сгорания (ДВС). При осаждении КЭП актуальной является задача получения заданного содержания дисперсной фазы (ДФ) в покрытии. Установлено [5], что содержание и характер распределения дисперсной фазы в покрытии зависит от большого числа факторов. Однако поддержание этих факторов в требуемых пределах в процессе осаждения связано со значительными сложностями. По другим данным [2] частицы размером менее 2 мкм осаждаются на поверхность катода диффузионно, а более 7 мкм – конвективно.

При перемешивании электролита-суспензии мешалками или другими способами с целью предотвращения седиментации создаётся перемещение частиц ДФ в неопределённых направлениях. В этих случаях перенос частиц на поверхность катода имеет случайный характер и количество включающихся в покрытие частиц не поддаётся регулированию. Для того, чтобы иметь возможность регулировать содержание частиц в покрытии, требуется создать направленное перемещение частиц. При осаждении КЭП на внутренние

цилиндрические поверхности это возможно путём придания электролиту-суспензии вращательного движения [6]. В этом случае частицы ДФ под действием центробежных сил перемещаются к катоду по траектории аналогичной спирали Архимеда. При контакте с поверхностью катода они осаживаются и врастают в кристаллизующийся осадок. Количество подведённых к поверхности катода частиц зависит от скорости вращательного движения, концентрации частиц в электролите и времени осаждения покрытия. Достигающие поверхности катода частицы попадают в приэлектродный слой электролита, имеющий ламинарный характер течения и при определённых условиях [7,8] остаются неподвижными на поверхности. Это обеспечивает возможность зарастания частиц кристаллизующимся осадком. Предположим, что все частицы ДФ, которые достигли поверхности катода, включаются в покрытие.

В настоящей работе приводятся аналитическое обоснование возможности осаждения композиционных электрохимических покрытий с заданным содержанием дисперсной фазы на внутренние поверхности деталей машин, технология электроосаждения композиционных Ni-AL₂O₃ покрытий на рабочие поверхности цилиндрических втулок двигателей мототехники во вращающемся электролите-суспензии и результаты экспериментов по определению влияния скорости вращения ЭС на содержание ДФ в КЭП.

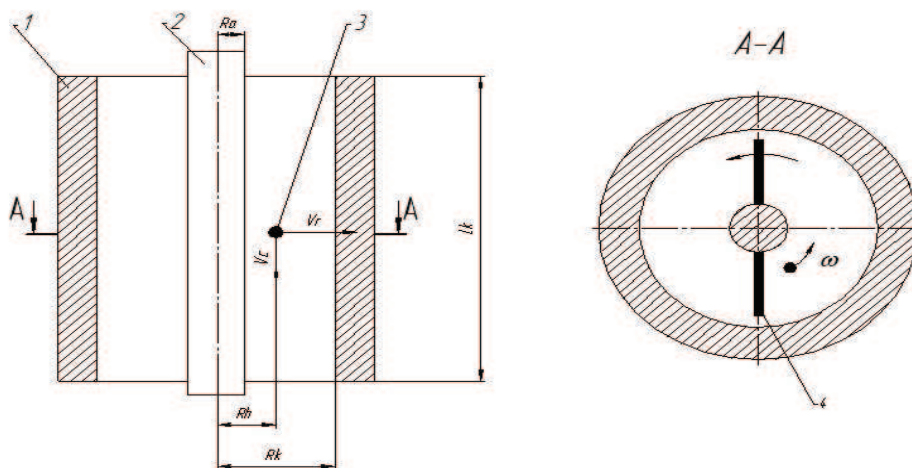


Рис. 1 Схема осаждения частиц дисперсной фазы во вращающемся электролите: 1 - катод; 2 - анод; 3 - частица; 4 - пластины вращающиеся; V_r – радиальная скорость частицы; V_c – скорость седиментации; R_a – радиус анода; L_k – длина катода; R_h – исходный радиус траектории движения частицы; R_k – радиус катодной поверхности; ω – угловая скорость вращения электролита.

Fig.1. Principles of the sedimentation of the particles from the rotating electrolyte: 1. – cathode; 2. – anode; 3. – a particle; 4. – rotating plates; V_r – radial velocity; V_c – sedimentation velocity; R_a – anode radius; L_k – cathode length; R_h – initial radius of a particle path; R_k – cathode surface radius; ω – angular speed of the electrolyte rotation

Аналитическое обоснование возможности осаждения композиционных электрохимических покрытий с заданным содержанием дисперсной фазы на внутренние поверхности деталей машин

В соответствии с представленной на рис.2 схемой, электролит с частицами имеет в процессе осаждения покрытия вращательное движение - ω . Кроме того, частицы имеют поступательное движение в радиальном направлении, определяющее скорость перемещения частиц к катоду - V_r , вызванное центробежными силами и движение в осевом направлении - V_c , вызванное седиментацией частиц.

Скорость осаждения частицы в центробежном поле - V_r не связана со скоростью седиментации и зависит от её расположения в межэлектродном пространстве. Для её определения может быть использована формула [9]:

$$V_r = dR/dt = \{[\psi d_f^2 / 18 v_e][(\rho_f - \rho_e) / \rho_e]\} \omega^2 R, \quad (1)$$

где R - радиус траектории движения частицы, м; ω - угловая скорость вращения электролита, c^{-1} ; d_f - диаметр частицы, м; ρ_f - плотность частицы, $кг/м^3$; ρ_e - плотность электролита, $кг/м^3$; v - кинематическая вязкость электролита, $м^2/с$; коэффициент формы частиц.

Коэффициент формы частиц определяется из выражения: $\psi = f_{ш} / f_{ч}$, где $f_{ш}$ - площадь поверхности сферической частицы, $м^2$; $f_{ч}$ - площадь поверхности частицы неправильной формы, $м^2$. Для частиц, форму которых трудно определить, принимаем $\psi = 0,5$ [9].

Проинтегрировав уравнение (1) от 0 до t и от R_h до R_k , получим следующее выражение для времени осаждения всех частиц содержащихся в межэлектродном промежутке $R_k - R_h$, принимая допущение, что частицы находящиеся вне этого промежутка, не достигнут поверхности катода.

$$t = \{18 v_e \rho_e / [d_f^2 \psi \omega^2 (\rho_f - \rho_e)]\} \ln(R_k / R_h) \quad (2)$$

где R_k - радиус катодной поверхности, м; R_h - исходный радиус траектории движения частицы, м.

Величина R_h определяется из условия, что количество частиц в объёме электролита $\pi(R_k^2 - R_h^2)L_k$ равно числу частиц в покрытии.

При R_h равном радиусу анодной поверхности R_a , катодной поверхности достигнут все частицы ДФ, находящиеся в межэлектродном промежутке.

За время t на поверхности катода образуется осадок основного металла, объём которого определяется согласно закону Фарадея из выражения: $W_o = VTqit / \rho_m$, где W_o - объём осадка ос-

новного металла, $м^3$; VT - катодный выход по току; q - электрохимический эквивалент основного металла, $кг/А^*с$; i - величина технологического тока, $А$; t - время, $с$; ρ_m - плотность основного металла, $кг/м^3$. (При невысоких скоростях вращения электролита можно принять допущение, что выход по току не зависит от скорости вращения и наличия в электролите частиц дисперсной фазы).

С другой стороны

$$W_o = 2\pi R_k L_k \delta, \quad (3)$$

где L_k - длина катодной поверхности, м; δ - толщина покрытия, м.

Из равенства $VTqit / \rho_m = 2\pi R_k L_k \delta$ выразим время электрохимического осаждения металла матрицы покрытия:

$$\tau = 2\pi R_k L_k \delta \rho_m / VTq_i \quad (4)$$

Приравняв правые части уравнений (2) и (4), получим выражение для определения R_h :

$$R_h = R_k / \exp[2\pi R_k L_k \delta \rho_m d_f^2 \psi \omega^2 (\rho_f - \rho_e) / 18 VTq_i v_e \rho_e] \quad (5)$$

При заданной концентрации ДФ в электролите, объём частиц, содержащихся в межэлектродном пространстве, определяется из выражения:

$$W_f = K_e \pi (R_k^2 - R_h^2) L_k, \quad (6)$$

где K_e - коэффициент объёмной концентрации частиц дисперсной фазы в электролите.

За время τ эти частицы включатся в металлический осадок.

Коэффициент объёмной концентрации частиц дисперсной фазы в покрытии определяется из выражения:

$$K_w = W_f / (W_f + W_o), \quad (7)$$

где K_w - коэффициент объёмной концентрации частиц дисперсной фазы в покрытии; W_f - объём покрытия занимаемый частицами, $м^3$; W_o - объём покрытия, занимаемый металлическим осадком, $м^3$. Подставив в уравнение (7) значения W_o и W_f из выражений (3) и (6), получим зависимость для определения коэффициента объёмной концентрации частиц в покрытии от угловой скорости вращения электролита, формы частиц, параметров катодной поверхности, технологических параметров и параметров ЭС:

$$K_w = [1 + (2\delta R_k) / K_e (R_k^2 - R_h^2)]^{-1}, \quad (8)$$

Анализ зависимости (8) показывает, что основными варьируемыми факторами, влияющими на концентрацию частиц ДФ в покрытии, являются: скорость вращения электролита, величина технологического тока, концентрация частиц ДФ в электролите. Толщина покрытия и диаметр частиц задаются, а остальные величины являются константами. Величина технологического тока и соответствующее ей время осаждения покрытия определяются требуемой толщиной и условиями получения качественного покрытия.

Принимая $R_n = R_a$, и, задавая требуемое значение K_w , получим выражение для определения величины K_e в виде: $K_e = 2R_k \delta [K_f / (R_k^2 - R_a^2)]$.

Соответствующая заданным условиям скорость вращения электролита определяется из зависимости:

$$\omega = \sqrt{\frac{[18Vt_i v_e \rho_e \ln(R_k/R_a)]}{[2\pi R_k L_k \delta \rho_m d_f^2 \psi (\rho_f - \rho_e)(1 - K_f)]}}$$

Экспериментальное исследование влияния скорости вращения электролита на содержание дисперсной фазы в композиционном электрохимическом покрытии

Методы исследования

Для выбора количества экспериментов, обеспечивающего достоверность информации, использовался метод малых выборок. В качестве результирующего значения исследуемой величины принималось её среднее арифметическое. Оценка точности полученных данных проводилась путём определения доверительных границ по t критерию Стьюдента при вероятности 95%. Данные по плотности частиц дисперсной фазы принимались из справочников, диаметр частиц принимался равным размеру фракции, например для порошка М15 $d_f = 15\text{мкм}$. Скорость вращения электролита принималась равной скорости вращения лопастей вращающего устройства. Подготовка поверхности под осаждение КЭП проводилась по стандартной технологии.

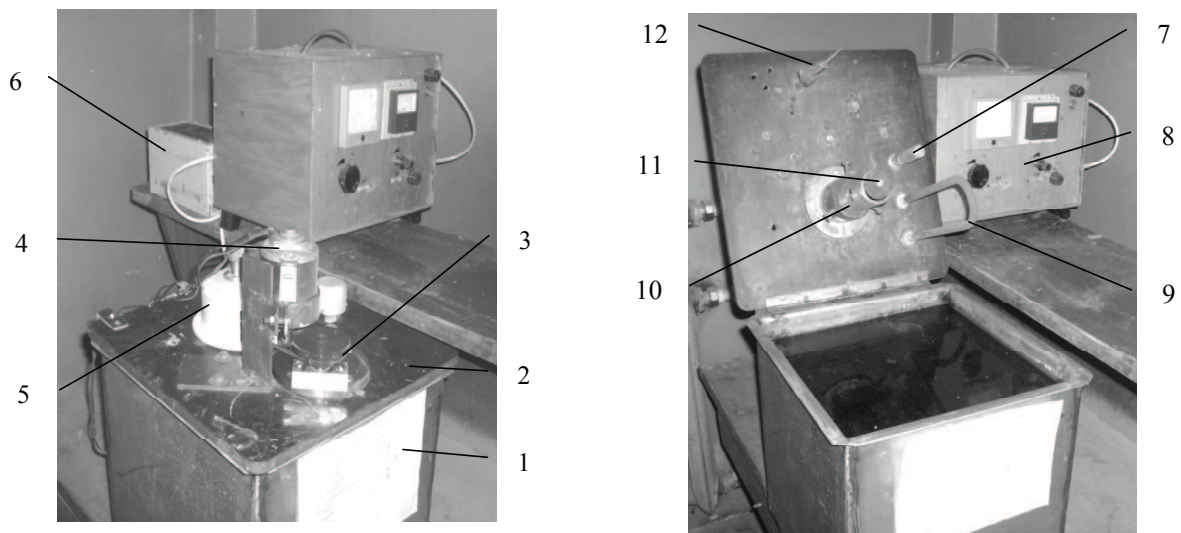


Рис.2 Установка для осаждения композиционных электрохимических покрытий во вращающемся электролите: 1 – бак с электролитом; 2 – крышка бака; 3 – привод вращающего устройства 4 – электродвигатель привода; 5 – вращающее устройство с токоподводом к аноду и катоду; 6 – управляющее устройство; 7 – температурное реле; 8 – источник тока; 9 – нагреватель электролита; 10 – гильза (катод); 11 – вращающийся анод с пластинами; 12 – мешалка.

Fig.2. Aunit for the preparation of composite coatings using rotating electrolyte: 1. – container with the electrolyte; 2. – container cover; 3. – driver for the rotating device; 4. – electric motor; 5. – rotating device with the current leads to the cathode and the anode; 6. – controlling device; 7. – temperature regulator; 8. – current source; 9. – heater; 10. – cathode; 11. – rotating anode with the plates; 12. – stirrer

Для осаждения покрытий использовались цилиндрические втулки, изготовленные из стали 45. Внутренняя поверхность втулок обрабатывалась точением и шлифованием в размер $36_{-0,02}$ с шероховатостью Ra 0,4-0,8. КЭП осаждали из ЭС следующего состава, г/л: никель сернокислый 250-300, кислота борная 25-45, натрий хлористый 10-15, 1,4 бутиндиол (100%) 0,1-0,5, вещество моющее «Прогресс 30» 0,5-1 мл/л, формалин 1,2-3, хлорамин Б 2-2, корунд М15 10.

Состав электролита-суспензии контролировался методами химического анализа. Режим осаждения: температура – 40-50°C, ток – 10А, напряжение – 6÷10В, время – 2 часа. Скорости вращения ЭС: 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 об/с. Для реализации возможности осаждения покрытий из ЭС, имеющего вращательно-поступательное движение, разработана и изготовлена специальная установка (рис.2).

Для того, чтобы получить требуемое покрытие, в бак для электролита заливается 25 литров ЭС, затем он закрывается крышкой, на которой смонтированы: вращающее устройство, привод вращающего устройства, температурное реле, нагреватель электролита и мешалка. Затем включаются мешалка для предотвращения седиментации частиц дисперсной фазы в баке и нагреватель для нагрева электролита до рабочей температуры. После нагрева электролита до заданной температуры крышка бака открывается, во вращающее устройство устанавливается цилиндрическая втулка таким образом, что внутри цилиндрической втулки располагаются никелевый анод и лопасти вращающего устройства. Затем крышка бака закрывается, цилиндрическая втулка погружается в электролит; включается двигатель привода вращающего устройства; вращающее устройство вращает лопасти и анод с заданной частотой; включается ток.

Время осаждения покрытия задаётся таймером и контролируется хронометром. Температурное реле, связанное с системой управления, поддерживает температуру электролита в пределах 0÷100°C.

Содержание и распределение дисперсной фазы в покрытии контролировалось по микрошлифам, фотографии которых показаны на рис.3. Образцы для микрошлифов вырезались из различных участков гильзы в количестве 4 шт для того, чтобы оценить равномерность распределения ДФ по поверхности гильзы. Микрошлифы готовились по методике и на оборудовании фирмы Struers [10]. Фотографирование структуры и измерение толщины покрытий проводилось при увеличении X300 с помощью микроскопа OLIMPUS - GX71 совмещённого с персональным компьютером.

Экспериментальная часть

При эксплуатации композиционных покрытий, важное значение имеют характеристики трения и износа, которые определяются свойствами поверхности трения. Эти свойства зависят от многих факторов, в том числе и от поверхностного содержания дисперсной фазы. Связь между объёмным и поверхностным содержанием дисперсной фазы в покрытии установлена [11] в виде:

$$K_w = K_f^{3/2}, \quad (9)$$

где K_f – поверхностное содержание дисперсной фазы в покрытии.

Коэффициент поверхностного содержания дисперсной фазы в покрытии достаточно точно определяется из отношения суммарной площади занимаемой частицами к площади шлифа.

$$K_f = \sum_i F_i / F_{sh}$$

где F_i – площадь, занимаемая i частицей, м²; F_{sh} – площадь шлифа, м².

Площади, занимаемые частицами ДФ, определялись с помощью компьютерного анализа бинаризованных изображений шлифов с применением метода связанных компонент.

Коэффициент объёмного содержания дисперсной фазы в покрытии определялся расчётом по формуле (9). Выбор такого способа определения K_w обусловлен тем, что он даёт представление не только о содержании частиц, но и о распределении частиц по объёму покрытия.

Анализ структуры покрытий показал, что объёмное содержание дисперсной фазы в покрытии зависят от скорости вращения электролита (табл.1).

Расчётные значения коэффициента объёмного содержания дисперсной фазы в покрытии вычислялись по формуле (8) при следующих исходных данных: k_e 0,01; v_e $1,35 \cdot 10^{-6}$ м²/с; ρ_f 3800 кг/м³; ρ_e 1150 кг/м³; ρ_m $8,96 \cdot 10^3$ кг/м³; d_f $15 \cdot 10^{-6}$ м; R_k $19 \cdot 10^{-3}$ м; δ $200 \cdot 10^{-6}$ м; L_k $95 \cdot 10^{-3}$ м; ψ 0,5; ВТ 0,71; i 10А; q $3,042 \cdot 10^{-7}$ кг/(А*с); n 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 об/с; ω 2π. Расхождение между результатами расчётов и экспериментальными результатами составляет от 7 до 26% (табл.1).

С увеличением скорости вращения расхождение между расчётными и экспериментальными результатами уменьшается, что может быть объяснено снижением влияния диффузионного переноса частиц.

Полученные результаты дают основания полагать, что теоретически полученная зависимость для определения коэффициента объёмной концентрации частиц в покрытии от угловой скорости вращения электролита, формы частиц, па-

Табл.1. Зависимость коэффициента объёмного содержания дисперсной фазы в покрытии от скорости вращения электролита.

Table 1. Effect of rotation speed on the coefficient of disposed phase content (by volume)

n, об/с; rev/s	0	0,05	0,1	0,2	0,3
k_w (расчёт)	0	0,0085	0,032	0,11	0,19
k_w (эксперимент) experimental	0	0,0063	0,038	0,126	0,204
Погрешность, % Inaccuracy, %	0	26	18	14	7

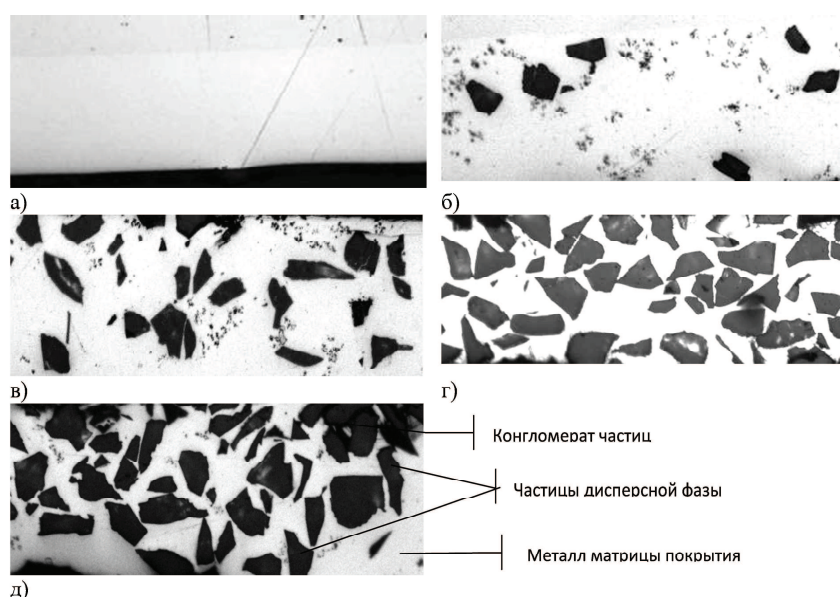


Рис.3. Структура КЭП (никель - корунд М15): а) n 0 об/с, K_f 0, K_w 0; б) n 0,05 об/с, K_f 0,038, K_w 0,0063; в) n 0,1 об/с, K_f 0,14, K_w 0,038; г) n 0,2 об/с, K_f 0,32, K_w 0,126; д) n 0,3 об/с, K_f 0,42, K_w 0,204.

Fig.3. Composite structure (Ni-SiO₂ M15); а) n 0; K_f 0, K_w 0; б) n 0,05 rev/s; K_f 0,038, K_w 0,0063; в) n 0,1 rev/s, K_f 0,14, K_w 0,038; г) n 0,2 rev/s, K_f 0,32, K_w 0,126; д) n 0,3 rev/s, K_f 0,42, K_w 0,204

раметров катодной поверхности, технологических параметров и параметров ЭС адекватно учитывает процессы, происходящие при осаждении КЭП. При $k_w > 0,2$ (рис. 3д), отмечено появление конгломератов частиц, не разделённых металлом матрицы, что подтверждает результаты, полученные при других условиях осаждения КЭП [4]. Наличие в покрытии конгломератов частиц, имеющих низкую прочность может привести к выкрашиванию частиц из покрытия. В этой связи получение КЭП с содержанием ДФ больше 20% является нецелесообразным. Отсутствие частиц ДФ в покрытии при $n = 0$ может быть объяснено невысокой концентрацией частиц в ЭС.

Выводы

Получение КЭП с заданным содержанием ДФ на внутренних поверхностях деталей машин возможно, путём придания ЭС вращательного

движения с определённой угловой скоростью. Получение КЭП с содержанием ДФ больше 20% является нецелесообразным из-за появления в покрытии конгломератов частиц имеющих низкую прочность.

Литература

1. Сайфуллин Р.С. Неорганические композиционные материалы. – М.: Химия, 1983. – 304 с.
2. Бородин И.Н. Порошковая гальванотехника. – М.: Машиностроение, 1990. – 240 с.
3. Антропов Л.И., Либединский Ю.Н. Композиционные покрытия и материалы. – Киев: Техника, 1986. – 199 с.
4. Гурьянов Г.В. Электроосаждение износостойких покрытий. – Кишинёв: Штиинца, 1985. – 237 с.

5. Борсой Ф.В. Влияние условий электролиза на равномерность распределения дисперсных частиц в композиционных электрохимических покрытиях. В кн. Восстановление деталей электролитическим железом. – Кишинёв: Штиинца, 1987 – С. 73-78.

6. Великолуг А.М., Зяблицев В.В., Зяблицева О.В. Способ осаждения композиционных электрохимических покрытий и устройство для его осуществления // Патент России № 2226574. 2004. Бюл. №17.

7. Белянин П.Н., Данилов В.М. Промышленная чистота машин. – М.: Машиностроение, 1982. – 224 с.

8. Зимон А.Д. Адгезия пыли и порошков. – М.: Химия, 1967. – 372 с.

9. Малиновская Т.А. Разделение суспензий в промышленности органического синтеза. – М.: Химия, 1971. – 318 с.

10. Metalog Guide. Методические указания и теория материалографической подготовки. / Leila Bierregaard, Kay Geels, Brigit Otessen, Michael Ruckert. Перевод: Анненский И.Э. 3-е изд. перераб. Фирма Steuers A/S (Дания). Русский перевод компании «Мелитек» М.: 2000, 113с.

11. Зяблицев В.В., Зяблицева О.В. Обоснование количества и размеров частиц дисперсной фазы в упрочняющем композиционном

электрохимическом покрытии // Вестник машиностроения. – 2004 – №7. – С. 54-56.

Сведения об авторах

Зяблицев Виталий Васильевич. Профессор, каф. "Технология машиностроения", Ковровская Государственная технологическая академия. 601914, Владимирская обл., г. Ковров, ул. Комсомольская, 24-66. Тел. (49232) 56667.

Zjablitsev Vitalij Vasiljevich, Professor Kovrov State Technological Academy. 601914, Vladimir region, Kovrov, Komsomolskaja str., 24-66. Tel.: (49232) 56667.

Зяблицева Ольга Витальевна. Старший преподаватель, кафедра "Прикладная математика и САПР", e-mail: olga_vita@mail.ru

Zjablitseva Olga Vitalievna. Senior teacher, e-mail: olga_vita@mail.ru

Великолуг Александр Михайлович. Главный металлург ОАО Завод им. В.А. Дегтярёва. 601908, Владимирская обл. Ковров-8, д.4-4.

Velikolug Alexander Michailovich. Chief Metal-maker. S.C. "V.A. Degtjarev Plant", 601908 Vladimir region, Kovrov-8, 4-4.



ООО «СОНИС»

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

**Мы помогаем
цеховым
технологам
находить
оптимальные
решения!**



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

ООО «СОНИС» поставляет
блескообразующие и другие
добавки, специальные
химические композиции,
препараты, составы для

- ОБЕЗЖИРИВАНИЯ
- ТРАВЛЕНИЯ
- ЦИНКОВАНИЯ (Zn)
- ХРОМАТИРОВАНИЯ
- МЕДНЕНИЯ (Cu)
- НИКЕЛИРОВАНИЯ (Ni)
- ХРОМИРОВАНИЯ (Cr)
- ФОСФАТИРОВАНИЯ
- ХОЛОДНОГО ЧЕРНЕНИЯ

УДК 620.19:669.296

Магнитно-абразивная обработка поверхности циркониевых сплавов, используемых в ядерных реакторах, с целью повышения их коррозионных характеристик

Некрасова Н.Е., Шлепов И.А., Климов А.А., Кругликов С.С.

Ключевые слова: коррозия; цирконий; магнитно-абразивная обработка

Проведены длительные автоклавные испытания коррозионной стойкости образцов ТВЭЛов из сплава Э-635 после магнитно-абразивной обработки, а также измерены электрофизические свойства оксидных пленок на сплавах. Приведены показатели сплошной и очаговой коррозии. Рассчитаны кинетические параметры сплошной коррозии, электрофизические характеристики оксидной пленки, общая толщина и толщина ее барьерной (защитной) части. Показано, что для полной и точной оценки коррозионной стойкости сплава Э-635 необходимо комбинирование автоклавных и электрохимических испытаний. Показана перспективность магнитно-абразивной финишной обработки поверхности циркониевых сплавов, повышающей их коррозионную стойкость.

The Treatment of Zirconium Alloys Used in Nuclear Reactors by Means of Magnetic Field Controlled Polishing Process in Order to Improve Corrosion Resistance

Nekrasova N.E., Shlepov I.A., Klimov A.A., Kruglikov S.S.

Key words: corrosion; zirconium; magnetic field controlled polishing

An alternative for the treatment of zirconium alloys in hydrofluoric acid has been proposed. It consists in a polishing made in a rotating magnetic field, so the particles of abrasive powder which consist of iron matrix and fine grains of NbC, Mo₂C or WC in suspended state, move against the surface of the alloy (Figs. 1, 2). After this treatment the specimens were stored in deaerated water (spec. resistance $\geq 1\text{Mohm/cm}$) at 350°C and 170 atm. After 100, 500, 1000 and 2000 hrs, the series of tests were made which included weighing, measurements of capacitance, electrical resistance and voltage-time mea-

surements under galvanostatic conditions which allow to determined breakdown voltage (Fig.3). The appearance of the specimens after corrosion tests for 2000 hrs varied from bright black to dull dark-grey (Table.1.) Mass increase which is a characteristic of uniform corrosion has best results for the magnetic polishing using Mo₂C particles (Fig.3, Table 2). Capacitance and breakdown voltage measurements have confirmed better characteristics of specimens treated by Mo₂C (Tables 3,4). Maximum barrier-layer thickness was also observed for the specimens after the treatment using Mo₂C (Table 5).

Введение

В связи с возрастающими требованиями к увеличению ресурса современных АЭС с реакторами на тепловых нейтронах типа ВВЭР и РБМК появляется необходимость повышения продолжительности эксплуатации тепловыделяющих сборок, в состав которых входят детали, изготавливаемые из циркония: оболочки ТВЭЛов, дистанционирующие решетки, направляющие каналы и центральные трубы. Улучшение свойств циркониевых изделий путем создания новых циркониевых сплавов, способных работать в жестких условиях активной зоны реактора, является дорогостоящим, длительным и в настоящее время практически исчерпанным.

Коррозионное поведение циркония и его сплавов сильно зависит от способа финишной обработки и состояния его поверхности. Следовательно, улучшения коррозионной стойкости циркониевых сплавов можно добиться путем модификации его поверхности.

До настоящего времени общепринятой методикой финишной обработки изделий из сплавов циркония является снятие поверхностного слоя в смесях, содержащих плавиковую кислоту. Этот процесс часто называют осветлением, травлением или химическим полированием. Существенным недостатком такой операции является неизбежное загрязнение поверхности фторидами. Это ведет к изменениям структуры в кристаллической решетке при облучении, из-за чего такие изделия не выдерживают испытаний в аварийных условиях. Для уменьшения загрязнения фтором рассматривалось много способов. Большинство из них основано на многостадийной промывке в кислых или щелочных растворах. Однако, недавние работы, в которых подчеркивается тенденция фтора замещать кислород в кристаллической решетке диоксида циркония, приводят к заключению, что не существует пороговых значений вредного влияния загрязнений фтором [1].

Среди механических способов самым распространенным является шлифовка абразивными полотнами, абразивной составляющей которых служит карбид кремния [2]. Крупным недостатком операции шлифования являются остаточные растягивающие напряжения в поверхностном слое металла. Эти напряжения обычно приводят к плохому сцеплению с поверхностью защитных оксидных пленок и повышению чувствительности к коррозионному растрескиванию. Помимо этого после проведения операции шлифования на поверхности металла всегда остаются малые количества карбида кремния, ухудшающие защитные свойства образующейся на поверхности оксидной пленки. Одной из альтернатив химическому трав-

лению является процесс магнитно-абразивной обработки (МАО) [3-7].

Методическая часть

Принципиальная схема для проведения МАО [7] представлена на рис. 1.

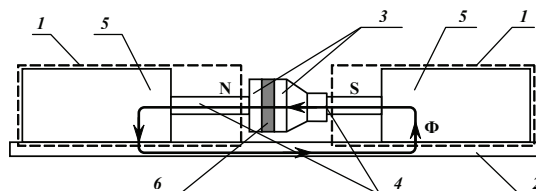


Рис. 1. Экспериментальный магнитно-абразивный стенд
1. – шпиндельные модули; 2. – плита из стали Ст.3; 3. – сменные рабочие диски; 4. – валы шпиндельных модулей; 5. – электродвигатели; 6. – «магнитная щетка», куда вводится обрабатываемая деталь.

Fig.1. Experimental device for magnetic field controlled polishing.

1.– spindle modules; 2.–steel base; 3.–replaceable discs; 4.–spindle module shafts; 5.–electric motors; 6.–«magnetic brush» and treated part inside it

Использовали трубчатые образцы ТВЭЛов из сплава циркония Э-635 диаметром 9,6 мм и длиной 30 мм. Перед МАО поверхность образцов обезжиривали. Для проведения МАО использовали установку Т09 для магнитно-абразивной обработки труб (рис. 2). Между обрабатываемой деталью и устройством на основе постоянных магнитов имеется рабочий зазор, заполняемый магнитно-абразивным порошком (МАП), в результате чего рабочий зазор становится частью магнитной цепи. Частицы магнитно-абразивного порошка, образуя «магнитную щетку», выполняют роль режущего инструмента.

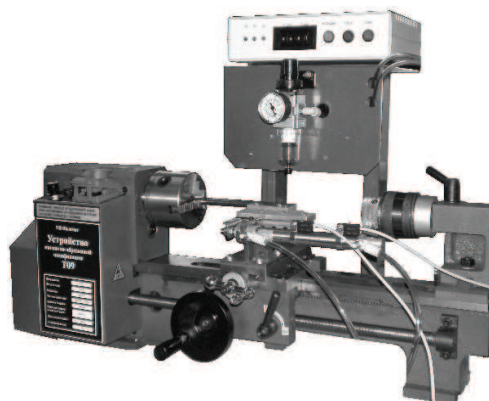


Рис.2. Общий вид установки Т09 для магнитно-абразивной обработки труб.

Fig.2. General view of T09 device for magnetic field controlled polishing for tubular specimens

Основное отличие MAO от обычного шлифования жестко закрепленным абразивным зерном заключается в возможности гибкого управления ориентацией и режущим усилием абразивных частиц в зоне обработки. Каждая частица МАП представляет собой ферромагнитную матрицу с вкрапленными в нее абразивными зёрнами. МАП располагаются вдоль направления силовых линий управляющего магнитного поля, создаваемого в зазоре между магнитными полюсами – рабочими органами соответствующего устройства. При этом цепочки частиц создают подобие щетки, жесткость которой определяется индукцией магнитного поля в зазоре. Обрабатываемое изделие вводится в рабочий зазор, и при взаимном перемещении магнитной щетки и изделия происходит абразивное резание поверхности последнего. В качестве абразивного материала возможно применение карбидов переходных металлов (TiC, NbC, Mo₂C, WC, Fe₃C) в смеси с несущим ферромагнитным материалом (α -Fe). Известно, что легирование циркония этими металлами благоприятно влияет на коррозионное поведение сплавов [1].

Частота возвратно-поступательного движения устройства и скорость вращения поддерживались постоянными и составляли, соответственно, 60-80 колебаний/мин и 1000-1200 об/мин. Время обработки каждого отдельного образца составляло 2 мин. Величина рабочего зазора составляла 4-5 мм. Для обработки поверхности образцов применяли следующие абразивные порошки: дробь чугуна колотая (ДЧК) (315-500 мкм); порошок Fe + 55% NbC (250-600 мкм); порошок Fe + 55% Mo₂C (250-600 мкм); порошок Fe + 55% WC (250-600 мкм). При использовании различных магнитно-абразивных порошков (МАП) на поверхности металла образуются слои различного химического состава, фактически представляющие собой особую форму композиционного материала [7].

В [6] было показано, что методом MAO можно провести микролегирование поверхностного слоя, т.е. модификацию поверхности металла. Внешний вид поверхности образцов после MAO в значительной степени зависит от природы порошка. Поверхность изменяется от светло-серой, блестящей для ДЧК до темно-серой для порошка с карбидом ниобия.

Коррозионные испытания проводили в автоклаве в пароводяной среде, имеющей электропроводность $\geq 1,0$ Мом/см, в отсутствие кислорода при температуре 350°C и давлении 170 атм. Воду деаэрировали путём продувки аргоном при 110°C в течение 5 минут.

Регулирование и контроль давления осуществляли с помощью показывающих стрелочных манометров (ЭЖМ-4) с классом точности 1,5%.

Автоклав нагревали печью сопротивления с контролем температуры аттестованной термопарой типа хромель-алюмель. Колебания температуры в процессе испытания не превышали ± 3 °C.

Через определенные промежутки времени (100, 500, 1000, 2000 часов) образцы извлекали из автоклавов, взвешивали и подвергали электрохимическим измерениям. Массу образцов на каждом этапе коррозионных испытаний определяли с точностью $\pm 0,05$ мг.

Электрохимические измерения проводили в электролите (0,5 М раствор Na₂SO₄) в термостатированной электрохимической ячейке без разделения анодного и катодного пространств при температуре 25°C. В качестве вспомогательного электрода использовали Pt электрод с площадью поверхности, превышавшей площадь поверхности образца в 100 раз.

Оксидные пленки, образующиеся на цирконии и его сплавах, состоят из двух слоев. Один из этих слоев - пористый (внешний слой), другой - беспористый внутренний слой, часто называемый барьерным [9]. Минимальный интервал времени, необходимый для полного заполнения пор внешнего слоя оксидной пленки электролитом, определяли периодическим измерением электрической емкости и сопротивления оксидной пленки с помощью моста переменного тока при частоте 1 кГц. Изменения электрической емкости через 24 часа практически отсутствовали, что свидетельствовало об окончании заполнения пор.

Для определения напряжения пробоя барьерного слоя оксидной пленки на электрохимическую ячейку подавали ток определенной силы от потенциостата, работающего в гальваностатическом режиме, и фиксировали динамику изменений напряжения. В каждом следующем эксперименте силу тока увеличивали на 20 мкА и так до достижения тока пробоя. При пропуске постоянного тока через систему Zr\ZrO₂\электролит вначале происходит быстрое зарядание емкости до потенциала, при котором создается определенная напряженность поля, достаточная для движения ионов. Далее значение потенциала практически не изменяется во времени, при этом ток идет на ионизацию металла, что приводит или к медленному наращиванию барьерной толщины оксидной пленки изнутри или к диэлектрическому пробое. Напряжение либо медленно возрастает, либо изменяется скачкообразно в случае пробоя (рис. 3).

Предполагается, что пробой происходит в результате разогрева, обусловленного повышенной проводимостью в дефектах кристаллической решетки барьерной части оксидной пленки. Пробой локализуется в отдельных точках и сопровождается побелением и разрыхлением пленки в этих точках.

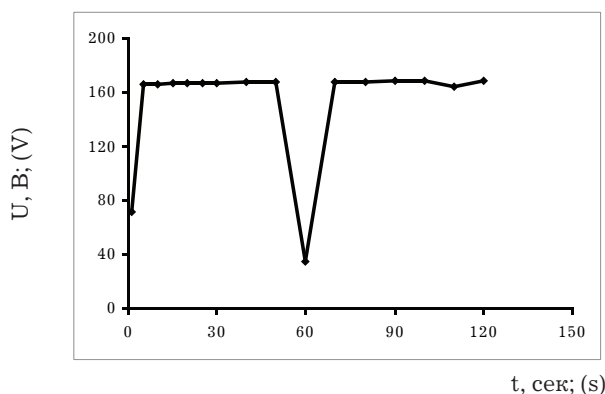


Рис. 3. Испытания образца сплава Э-635 на напряжение пробоя при плотности тока 60 мкА/см², после 2000 час испытаний в автоклаве при 350°С и 170 атм.

Fig. 3. Voltage-time galvanostatic measurement at current density 60 μA/cm² for "Э-635" – alloys after 2000 hrs in autoclave at t 350°С, p 170 atm

Экспериментальные результаты и их обсуждение

После испытаний в автоклаве образцы подвергали визуальному осмотру – они покрыты плёнками темных цветов без видимых дефектов, отличающимися (речь идет о пленках) друг от друга по цвету в зависимости от типа примененного MAO (табл. 1).

Показатели сплошной коррозии

Кинетика сплошной коррозии образцов из сплава Э-635, определяемая по привесу (Δm мг/дм²) для всех образцов подчиняется степенному закону $\Delta m = k \cdot t^n$ [1]. В логарифмических координатах экспериментальные данные хорошо описываются прямыми с наклоном $n = 0,29 - 0,40$, характерным для обычного кубического закона окисления сплавов циркония рис. 4.

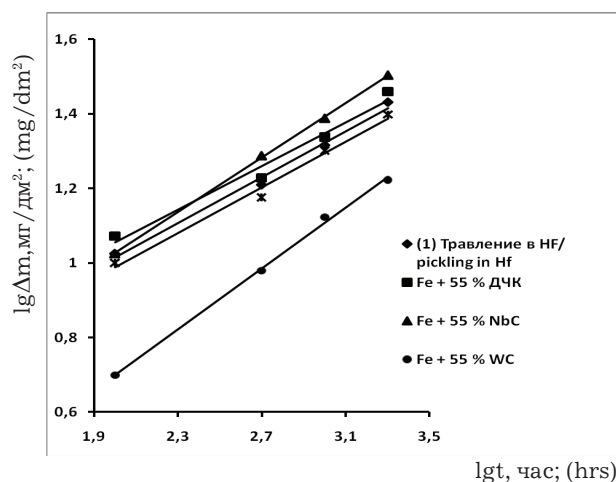


Рис. 4. Кинетика коррозии образцов сплава Э-635 после травления в HF и обработки поверхности различными абразивными порошками.

Fig. 4. Uniform corrosion rate for "Э-635" – alloys after the treatment by pickling in HF (1) and using different polishing abrasive

Табл. 1. Внешний вид образцов после травления в HF и проведения MAO.

Table. 1. Appearance of specimens after pickling in HF and magnetic field controlled polishing

Способ обработки поверхности Method of surface treatment	Внешний вид образца после 2000 час испытаний Appearance of specimens after 2000 hrs of testing
Травление в HF Pickling in HF	черный, гладкий, блестящий. black, smooth, glossy
ДЧК Cast iron shot	черный, матовый, гладкий black, mat, smooth
Fe + 55 % NbC	черный, матовый, шероховатый black, mat, rough
Fe + 55 % Mo ₂ C	темно-серый, матовый, гладкий dark gray, mat, smooth
Fe + 55 % WC	темно-серый со следами цветов побежалости dark gray with annealing color

Константа скорости сплошной коррозии k заметно зависит от природы МАП. Из табл. 2 видно, что значение k для порошка, содержащего Fe + 55 % WC, меньше, а для порошка, содержащего ДЧК, больше, чем для образцов после штатного травления. Показатели сплошной коррозии сплава Э-635 после обработки порошком, содержащим Fe + 55 % Mo₂C, практически не отличаются от показателей коррозионного поведения штатных образцов. Из графика (рис.4) видно, что наименее подверженными общей коррозии являются образцы после MAO порошком, содержащим карбид вольфрама.

Показатели очаговой коррозии

Для определения склонности к очаговой коррозии и оценки качества обработанной поверхности образцов использовали данные измерений электрофизических свойств оксидных пленок. Рассчитанные значения показателя коррозионной стойкости $1/C \cdot \Delta m$, характеризующегося отношением защитной части – $1/C$ (где C – электрическая емкость) к общей толщине оксидной пленки, выражаемой привесом Δm , сравнимы с данными для циркалоя-2 ($1/C \cdot \Delta m = 120$) [8]. Результаты расчета сведены в табл. 3. Эта величина

Табл. 2. Кинетические параметры сплошной коррозии образцов после обработки поверхности различными абразивными порошками и штатного травления.

Table. 2. Kinetic parameters of uniform corrosion after the treatment of specimens using pickling in HF and different abrasives

Способ обработки Поверхности Method of surface treatment	$k, \text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{ч}^{-n}$ $k, \text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{hr}^{-n}$	n
Травление в HF Pickling in HF	2,40	0,31
ДЧК Cast iron shot	2,76	0,29
Fe + 55 % NbC	1,90	0,37
Fe + 55 % Mo ₂ C	2,55	0,30
Fe + 55 % WC	0,79	0,40

Табл. 3. Свойства оксидных пленок, образующихся на сплаве Э-635 после коррозионных испытаний в воде при 350 °С и 170 атм.

Table. 3. Characteristics of oxide films formed on the alloy surface after the corrosion tests in water (350°C, 170 atm)

Длительность испытаний 500 час
Duration of tests 500 hrs

Способ обработки Method of surface treatment	$\Delta m, \text{mg}/\text{dm}^2$ $\Delta m, \text{mg}/\text{dm}^2$	$C, \text{мкФ}/\text{см}^2$ $C, \mu\text{F}/\text{cm}^2$	$1/C \cdot \Delta m$ $\text{см}^4/\text{мкФ} \cdot \text{мг}$ $1/C \cdot \Delta m$ $\text{cm}^4/\mu\text{F} \cdot \text{mg}$
ДЧК Cast iron shot	16,9	0,0752	78,6
Fe + 55 % NbC	19,4	0,0887	58
Fe + 55 % WC	8,9	0,069	163
Fe + 55 % Mo ₂ C	11,9	0,078	108

Длительность испытаний 2000 час
Duration of tests 2000 hrs

Травление в HF Pickling in HF	27,0	0,0668	55
ДЧК Cast iron shot	28,8	0,0626	55
Fe + 55 % NbC	31,9	0,0555	56
Fe + 55 % WC	21,0	0,0580	82
Fe + 55 % Mo ₂ C	25,0	0,049	82

характеризует усредненную величину толщины диэлектрика между толщиной барьерного слоя и общей толщиной оксидной пленки.

Проводя измерения импеданса в широком интервале частот от 10^{-3} до 10^{+5} Гц, Барберис и Фрише [9] рассчитали параметры эквивалентной схемы и показали, что оксидная пленка состоит из двух слоев с различными свойствами. Кроме того, динамика изменения емкости со временем вымачивания оксидной пленки в электролите указывает на существование в ней градиента пористости.

Исследователи коррозии сплавов циркония в водной среде сходятся в едином мнении о роли барьерного слоя оксидной пленки на цирконии в процессе коррозии. Определение барьерного слоя как прилегающей к металлу плотной беспористой части оксидной пленки предполагает, что скорость-определяющей стадией коррозии является диффузия (или миграция) ионов кислорода (или металла) по междоузлиям твердого оксида под действием градиента электрохимического потенциала [10].

Напряжение пробоя, характеризующее толщину барьерного слоя, для образцов, обработанных порошками, содержащими карбиды молибдена и вольфрама, через 2000 ч достигает

величины 167 В и 127 В, соответственно, сравнимой с величиной 155 В для предельной толщины термической оксидной пленки на цирконии, полученной при 455°C [11], а для образцов, обработанных порошками, содержащими карбид ниобия, и порошком ДЧК – 27 В и 29 В, соответственно.

Величина произведения $C \cdot V_{\text{бар}}$ характеризует напряженность электрического поля, равную $\sim 5 \cdot 10^6$ В/см [12] в растущей анодной пленке. В данном случае эта величина колеблется для образцов Э-635 после обработки порошками ДЧК и Fe + 55 % NbC около 2–3 мкФ·В/см². А в случае образцов Э-635 после обработки порошками Fe + 55 % WC и Fe + 55 % Mo₂C после 2000 часов автоклавных испытаний величина произведения $C \cdot V_{\text{бар}}$ составляет 7–8 мкФ·В/см², которая сравнима с величиной ~ 8 мкФ·В/см², полученной для анодных пленок на нелегированном цирконии. Результаты измерения напряжения пробоя и расчета показателя $C \cdot V_{\text{бар}}$ сведены в табл. 4.

Тогда по измеренному барьерному напряжению можно рассчитать толщину барьерного слоя с коэффициентом пропорциональности 2 нм/В. Результаты расчета общей толщины оксидной пленки и толщины ее беспористой (барьерной) части сведены в таблицу 5.

Табл. 4. Результаты измерений барьерного напряжения и расчета произведения $C \cdot V_{\text{бар}}$ для оксидной пленки на сплаве Э-635.

Table. 4. Results of the measurements of breakdown voltage and calculated values $C \cdot U_{\text{bar}}$ – product for the oxide films obtained on "Э-635" – alloy

*Длительность испытаний 500 час
Duration of tests 500 hrs*

Способ обработки Method of surface treatment	C, мкФ/см ² C, μF/cm ²	V _{бар} , В U _{bar} , V	C·V _{бар} . мкФ·В/см ² C · U _{bar} . μF·V/cm ²
ДЧК Cast iron shot	0,0752	27,8	2,1
Fe + 55 % NbC	0,0887	25,7	2,3
Fe + 55 % WC	0,069	68,6	4,7
Fe + 55 % Mo ₂ C	0,078	108,3	8,4

*Длительность испытаний 2000 час
Duration of tests 2000 hrs*

Травление в HF Pickling in HF	0,0668	76,1	5,1
ДЧК Cast iron shot	0,0626	29,1	1,8
Fe + 55 % NbC	0,0555	27,3	1,5
Fe + 55 % WC	0,0580	127	7,3
Fe + 55 % Mo ₂ C	0,049	168	8,2

Табл. 5. Результаты расчета общей толщины оксидной пленки (d_w) и ее барьерной части ($d_{бар}$) на сплаве Э-635.
Table. 5. Calculated values of overall oxide film thickness (d_w) and barrier layer thickness (d_{bar}) for "Э-635" – alloy

*Длительность испытаний 500 час
Duration of tests 500 hrs*

Способ Обработки Method of surface treatment	$d_{бар}$, мкм d_{bar} , μm	d_w , мкм d_w , μm
ДЧК Cast iron shot	0,0556	0,427
Fe + 55 % NbC	0,0514	0,462
Fe + 55 % WC	0,1372	0,21
Fe + 55 % Mo ₂ C	0,2166	0,284

*Длительность испытаний 2000 час
Duration of tests 2000 hrs*

Травление в HF Pickling in HF	0,1522	0,644
ДЧК Cast iron shot	0,0582	0,686
Fe + 55 % NbC	0,0546	0,761
Fe + 55 % WC	0,254	0,501
Fe + 55 % Mo ₂ C	0,336	0,596

Из табл. 5 видно, что общая толщина оксидной пленки для образцов после штатного травления и образцов после MAO порошками, содержащими ДЧК и Fe + 55 % NbC значительно больше, чем для образцов после MAO порошками Fe + 55 % WC и Fe + 55 % Mo₂C. Кроме того, значения общей толщины оксидной пленки (d_w) и ее барьерной части ($d_{бар}$) для последних двух образцов сопоставимы. Это указывает на то, что при меньшей общей толщине оксидной пленки большую ее часть для этих образцов составляет барьерный (защитный) слой. Наилучший результат дает обработка порошком, содержащим карбид молибдена. Для других приведенных выше видов обработки защитная часть пленки составляет лишь несколько процентов от ее большей общей толщины.

Выводы

Результаты проведенных автоклавных испытаний показывают, что константы скоростей сплошной коррозии для образцов, обработанных порошком, содержащим карбид молибдена, ДЧК и травленных в HF практически одинаковы. Для образцов после обработки порошком, содержащим карбид вольфрама и карбид ниобия, константы скоростей сплошной коррозии ниже. Однако электрофизические показатели очаговой коррозии и расчет общей и барьерной толщины оксидных пленок указывают на повышенную коррозионную стойкость образцов после MAO порошками, со-

держащими карбид молибдена и вольфрама. В то время как данные характеристики для образцов, обработанных карбидом ниобия и ДЧК, не указывают на повышенные антикоррозионные свойства по сравнению со штатным травлением.

Таким образом дать полную и точную оценку коррозионной стойкости таких сплавов, как Э-635, можно, лишь комбинируя электрохимические и автоклавные испытания. Наилучшие результаты были получены на образцах после MAO порошком, содержащим карбиды молибдена и вольфрама.

Литература

1. Займовский А.С., Никулина А.В., Решетников Н.Г. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. - М.: Энергоиздат, 1981. - 231 с.
2. Паньков Л.А., Костин Н.В. Обработка инструментами из шлифовальной шкурки. - Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1988. - 235 с.
3. Барон Ю. М. Технология абразивной обработки в магнитном поле. — Л.: Машиностроение, 1975. — 128 с.
4. Сакулевич Ф. Ю. Основы магнитно-абразивной обработки. — Мн: Наука и техника, 1981. — 328 с.
5. Галкин И.Н., Лапин Н.Н., Шлепов И.А., Дружинин Л.К. А.с. СССР № 249337, 1987.

6. Патент РФ № 2200771, МПК С23С 26/00. Способ модификации поверхности металлов /К.Н. Никитин, В.К. Орлов, И.А. Шлепов (РФ). – № 2001114427/02; заявл. 30.05.2001; опубл. 20.03.2003. – С. 4.

7. Никитин К.Н., Блюхер Г.М., Климов А.А., Шлепов И.А. Магнитно-абразивная обработка как способ модификации поверхности металлов. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2006. – XIV, № 4. – С.36-41.

8. Орлов В.К., Никитин К.Н., Шлепов И.А., Шестаков Е.Ф. Модификация поверхности изделий из циркония магнитно-абразивным методом // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы. – 2002. – Вып. 1 (59). – С. 67-73.

9. Barberis P., Frichet A. Characterization of Zircaloy-4 oxide layers by impedance spectroscopy // J. Nucl. Materials. –1999.– Vol. 273. – P.182-191.

10. Никитин К. Н., Шишов В. Н.. Поведение барьерного слоя коррозионных пленок на сплавах циркония. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2010. – Т.46, №2. – С.214-219.

11. Polling J.J., Charlesby A. The influence of anodic oxide films on the thermal oxidation of zirconium // Acta Met. – 1954. – Vol. 2, № 5. – P. 667-674.

12. Anada H., Herb B.J., Nomomoto K. ets, Zirconium in the Nuclear Industry, 11-th Int. Symposium, ASTM STP 1295, 1996, P. 74.

Сведения об авторах

Некрасова Наталия Евгеньевна, ассистент, кафедра физической химии, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9, м.тел.8-916-418-75-46

Natalia E. Nekrasova, lecturer assistant, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miuskaya sq. 9., e-mail: madjerre@mail.ru; mob.tel.: 8-916-418-75-46

Кругликов Сергей Сергеевич, профессор, д.х.н. кафедра ТЭП, РХТУ им. Д.И. Менделеева, м.тел.: 8-916-616-96-99.

Dr. Sergey S. Kruglikov, professor, e-mail: skruglikov@mail.ru; mob.tel.: 8-916-616-96-99.

Шлепов Игорь Алексеевич, ведущий научный сотрудник, к.т.н., ОАО «ВНИИНМ им. А.А. Бочвара», 123098, Москва, улица Рогова 5а, тел.: 8-499-190-83-92

Igor A. Shlipov, senior researcher, ОАО "VNIINM by A.A. Bochvar", Russia, 123098, Moscow, Rogove St. 5a, karo@bochvar.ru; tel.: 8-499-190-83-92

Климов Алексей Александрович, научный сотрудник, 8-916-531-78-65

Alexey A. Klimov, researcher tel.: 8-916-531-78-65



НПК «Регенератор»



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

РАЗРАБОТЧИКИ: к.т.н., с.н.с. Нечаев Б.Н., инженер Нечаев И.Б., инженер Нечаев А.Б.

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

УДК 621.357.12; 621.791.3.

Методы определения паяемости покрытий

Киреев С.Ю., Перельгин Ю.П.

Ключевые слова: паяемость, методы определения паяемости, гальванические покрытия

Приведен обзор методов определения паяемости материалов, в том числе гальванических покрытий. Выделены качественные и количественные методы. Предложена установка для получения количественной характеристики паяемости коэффициента растекания ($K_{\text{раст.}}$). Представлены экспериментальные данные о зависимости этой величины от различных факторов (вид покрытия, условия его формирования, воздействие климатических факторов, вид флюса, припоя и т.д.).

Measurement of Coatings Solderability

Kireev S. Yu., Perelygin Yu. P.

Key words: solderability, methods of testing, electroplating coatings

A number of methods to improve the quality of soldering are known, e.g. deposition of functional coatings, the use of proper of soldering process, most effective fluxes, improvement of spreading and wetting characteristics. A combination of these requirements and a refusal to use lead-containing solders has resulted in the appearance of large number of new solders. Because of this a reliable method for a comparative evaluation of solders is needed. The methods of testing described in the standard specifications allow to obtain quantitative data, however they a laboursome and need expensive equipment. The authors have proposed a new inexpensive and simple device which can be built easily and is based on the measurement of the spreading coefficient of solder and is suitable for the quantitative determinations (Fig.2). The measurements take little time and can be made by non-qualified people in any lab.

Введение

Надежность и работоспособность электронных комплексов и систем во многом зависит от качества сборки и монтажа, а особенно, от качества изготовления печатных плат и монтажа компонентов на них, т.е. от качества паяных соединений [1]. Существует несколько способов повышения качества паяных соединений, а именно [2]:

1. нанесение на паяемую поверхность функциональных покрытий, обладающих наибольшей смачиваемостью по отношению к применяемому припою;

Using this device following tests have been made: effects of the type of the coating Sn-Cв (32%Cd), In-Cd(24%Cd), Sn-Bi, Sn-Zn (51%Zn) (Table 2), type of current (d.c., rectangular pulses), environment (humidity, salt spray) (Table 2), flux type (Fig.3), tungsten content in Ni-W alloy (Fig.4) Data obtained by the authors and given in literature allow to arrive at following conclusions: the method developed and the device can be used for express-testing of solderability in order to: 1. make selection of a coating, most suitable for a given solder; 2. selection of a solder which ensures best wetting of a given surface; 3. selection of a best flux or a creation of a new one; 4. to determine the stability of the solderability of the accelerated tests in a cabinet (e.g. salt-spray); 5. to develop most suitable method and regime of soldering. The method allows to select most suitable materials for a particular equipment in a short time.

2. подбор и строгое соблюдение температурного режима пайки;

3. выбор способа пайки;

4. применение наиболее эффективных флюсующих агентов и их смесей для конкретной паяемой пары проводник-припой;

5. использование припоев с улучшенными показателями смачиваемости и времени растекания.

В связи с Директивой Европейского Союза по экологической безопасности RoHS, которая с середины 2006 г ограничивает содержание свин-

ца (не более 0,01%) в каждом гомогенном материале нового электронного оборудования [3], важной проблемой современной электронной промышленности является замена припоев, содержащих свинец. Данное обстоятельство привело к резкому увеличению числа предложенных сплавов в качестве бессвинцовых низкотемпературных припоев и покрытий под пайку для изделий приборостроения. Наличие большого количества материалов для создания паяных соединений, обладающих разнообразными физико-механическими и электрическими свойствами, затрудняет их выбор при проектировании без проведения сравнительной оценки.

Таким образом, современное приборостроительное производство сталкивается с проблемой разработки скринингового (screening – просеивание) метода количественной оценки паяемости, целью которого является отсеивание материалов, не удовлетворяющих технологическим требованиям и выбор небольшого их числа, для которых возможно применение количественных методик, регламентированных ГОСТом.

Методы исследования паяемости

Способность материалов образовывать паяные соединения с требуемой прочностью, электропроводностью, герметичностью характеризуется паяемостью. При оценке паяемости выделяют две наиболее важные характеристики [4]:

- смачивание, которое определяется как разница между результирующей силой (сумма силы тяжести, Архимедовой силы и силы смачивания), действующей на образец в начале процесса погружения, и ее величиной по окончании процесса. Данная величина, хотя и косвенно, позволяет количественно охарактеризовать способность выбранного комплекса материалов подложка-флюс-припой подвергаться пайке;

- время смачивания – является одной из важнейших в практическом отношении характеристик, особенно при использовании автоматизированных методов пайки.

На сегодняшний день предложено несколько методик оценки паяемости покрытий. Такие оценки проводят с целью проверки способности выводов или электроконтактных поверхностей изделий хорошо смачиваться припоем. В [5] рекомендуется осуществлять контроль паяемости по ГОСТ 20.57.406-81 «Изделия электронной техники, квантовой электроники и электротехнические. Методы испытания» [6] по следующим методикам:

- метод 402-1 – испытание с применением паяльной ванны;

- метод 402-2 – испытание с применением паяльника;

- метод 402-3 – испытание с применением капельной установки;

- метод 402-4 – испытание на «десмачивание»¹;

- метод 402-5 – испытание методом баланса смачивания.

Из перечисленных методов наиболее простыми в осуществлении являются метод с применением паяльной ванны, метод с применением паяльника и испытание на десмачивание, однако, они не дают количественной оценки паяемости покрытий, т.к. соответствие ГОСТу определяется визуально, что не всегда может быть объективно. Кроме того, испытания с применением паяльника используются крайне редко, как правило, в тех случаях, когда нецелесообразно или невозможно применить другие методы.

Метод с применением капельной установки более сложен в техническом исполнении, но дает количественную оценку паяемости исследуемых деталей. Этой характеристикой является время смачивания, за которое припой полностью покрывает вывод, обтекая его.

Количественной характеристикой паяемости согласно ГОСТ 23904-79 [4] может служить смачиваемость материалов припоями, которая оценивается по:

- краевому углу и площади растекания;

- скорости и времени растекания припоя.

Данные характеристики можно исследовать различными методами, а именно: погружением в припой с последующей металлографической оценкой качества лужения, определением высоты капиллярного подъема припоя, а также коэффициента растекания припоя путем регистрации результирующей силы, действующей на образец, при погружении его в расплавленный припой [4].

Сущность испытания методом баланса смачивания [4, 7] заключается в погружении изделия в ванну с расплавленным припоем и регистрацией результирующей силы, действующей на изделие, как функции времени. Полученную кривую сравнивают с кривой, зарегистрированной при испытании идеально смоченного изделия того же типа и размеров. Данный метод, хотя и дает объективную оценку паяемости, довольно сложен в техническом исполнении, несмотря на имеющиеся приборы [8-10], поэтому его применение весьма ограничено.

¹Десмачивание – это увеличение краевого угла смачивания или уменьшение площади растекания припоя при пайке или лужении по сравнению с их первоначально достигнутыми значениями, что является следствием химического взаимодействия расплавленного припоя с паяемым материалом и изменением во времени их поверхностного натяжения.

Указанные трудности технического исполнения и большие затраты времени на выполнение данной методики послужили стимулом для разработки более простых и быстрых методик количественного контроля паяемости, которые приведены в [8-13].

Так, например, согласно [4] паяемость контролируют по краевому углу смачивания и площади растекания припоя. Величину краевого угла определяют с помощью инструментального микроскопа или транспортира по увеличенной проекции изображения на экране. Данная методика требует для своего осуществления использования специальной аппаратуры (фото- и киноаппаратуры со скоростью съемки 16-1500 кадров в минуту, инструментальный микроскоп, фотоувеличитель и др.). Это обстоятельство затрудняет использование данного метода, хотя значение краевого угла смачивания связано с высотой капли припоя (уравнение (1)), что можно измерить без использования данной аппаратуры:

$$\cos\Theta = 1 - (3\pi H^3 / 3V + \pi H^3) \quad (1),$$

где Θ - краевой угол смачивания, V - объем припоя, H - высота капли припоя.

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что максимальная высота расплавленного припоя может быть количественным критерием паяемости, а именно, чем меньше высота, тем меньше значение краевого угла и, следовательно, лучше паяемость (рис. 1).

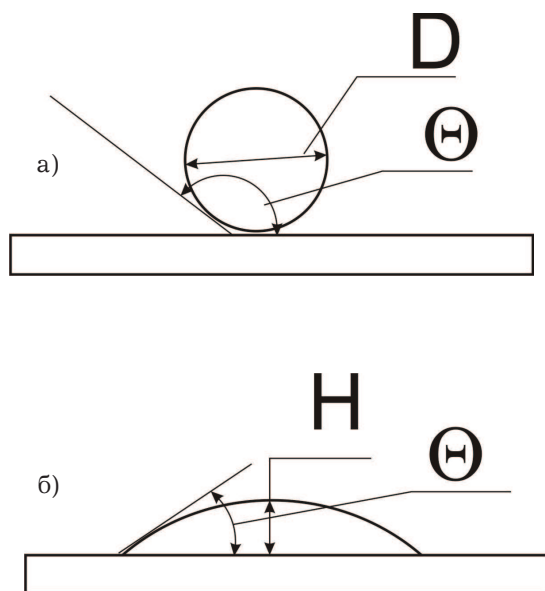


Рис. 1. Краевой угол смачивания при идеальном несмачивании (а) и при смачивании (б) припоем поверхности

Fig.1. Wetting angle in the case of ideal non-wetting (a) and in the case of wetting by the solder (б)

В качестве количественной оценки способности материалов паяться был предложен [14, 15] коэффициент растекания припоя:

$$K_{\text{раст}} = [(D - H)/D] \cdot 100\% \quad (2),$$

где D - диаметр гипотетической капли припоя, H - высота капли припоя.

Диаметр гипотетической сферической капли рассчитывался по формуле:

$$D = \sqrt[3]{1,9 / \rho} \quad (3),$$

где m - масса припоя, ρ - плотность припоя.

Для оценки паяемости по величине коэффициента растекания использовалась шкала (см. таблицу 1):

Табл.1. Критерии паяемости.
Table 1. Solderability criteria

$K_{\text{раст}}, \%$ Spreading coeff.	Θ	Паяемость Solderbility
До 60	$>50^\circ$	Плохая; bad
60-70	$50-34^\circ$	Недостаточная; unsufficient
70-80	$34-12^\circ$	Удовлетворительная; fair
80-90	$12-3^\circ$	Хорошая; good
90 и более	3°	Очень хорошая; very good

Данный способ предполагает, что при отсутствии смачивания капля припоя на поверхности образца имеет форму идеального шара, что не наблюдается в действительности. Однако этим обстоятельством можно пренебречь при условии малого объема припоя и незначительного гравитационного воздействия.

Для реализации данного метода контроля паяемости нами был изготовлен прибор (рис. 2), на котором и выполнялись дальнейшие исследования.

Прибор представляет собой дюралюминиевую плиту (1) толщиной 60 мм, в основание которой вмонтирован электрический нагревательный элемент мощностью 600 Вт, подключаемый к сети через реле с помощью выводов (6). На штативе (2) закреплен электроконтактный термометр (3) типа ТПК, ртутный шарик которого погружается в расплавленный припой, находящийся в отверстии (5). Управление нагреванием осуществляется в автоматическом режиме с помощью реле, к которому через шнур (7) подключается термометр.

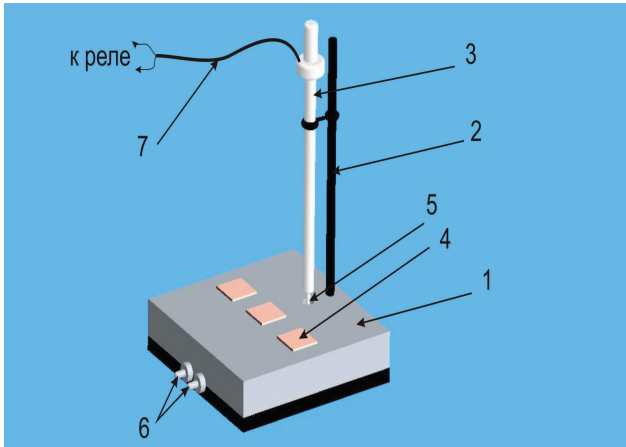


Рис. 2. Прибор для определения паяемости по высоте капли припоя: 1 – плата-основание с нагревательным элементом, 2 – штатив, 3 – электроконтактный термометр типа ПТК, 4 – исследуемый образец, 5 – отверстие с расплавленным припоем, 6 – выводы для подключения к сети, 7 – соединяющий с реле шнур.

Fig.2. Device for the solderability measurements by the height of a solder drop.

1. – a basement with heating element; 2. – holder, stand; 3. – contact thermometer ПТК; 4. – specimen; 5. – hole with molten solder; 6. – leads for power switch; 7. – cable connecting to relay

Исследование проводилось следующим образом:

1. Определялась толщина образцов после проведения предварительной обработки (например: обезжиривания, травления, полирования, нанесения гальванического покрытия). Измерения проводили микрометром с точностью до 0,001 мм.

2. Образец помещался на плиту-основание прибора и выдерживался до постоянной температуры. Время выдержки зависело от толщины образца и не должно было быть слишком большим, чтобы избежать окисления поверхности.

3. На поверхность образца наносился определенный флюс и помещалось дозированное количество припоя массой 0,5 г.

4. После растекания припоя образец охлаждался до комнатной температуры, удалялись излишки флюса спирто-бензиновой смесью (1:1) [13], затем измерялась высота пятна микрометром.

5. Рассчитывалось значение коэффициента растекания припоя по формуле (2).

Результаты исследования

В ходе исследований были определены зависимости коэффициента растекания припоя от различных типов свежесоаженных покрытий, от вида флюса, а также воздействия климатических факторов.

Исследования проводились с применением флюса ФКСп (40% канифоли, 60% этилового спир-

та) [13] и припоя ПОС-61, кроме ниже оговоренных случаев.

Так, измерение коэффициента растекания припоя для гальванических покрытий сплавами олова с кадмием, висмутом и цинком, а также сплава индий-кадмий (табл. 2), полученных с использованием импульсного тока прямоугольной формы, позволяет утверждать, что они могут быть использованы в качестве покрытий под пайку. Однако, результаты, полученные на постоянном токе имеют меньшие значения коэффициента растекания (до 60 %), что соответствует оценке «плохая паяемость». Это доказывает, что импульсный ток способствует формированию покрытий с улучшенными морфологическими особенностями.

Зависимость паяемости покрытий вышеуказанными сплавами от воздействия климатических факторов (влажность, солевой туман) незначительна, что свидетельствует о сохранении паяемости во времени. Как видно из таблицы, легирование олова висмутом в наибольшей степени способствует сохранению паяемости покрытий в течение длительного периода времени даже после климатических испытаний, что не характерно для покрытий чистым оловом.

Величина коэффициента растекания припоя зависит и от вида флюса. Так для покрытия никелем, полученного на постоянном токе из кислого лактатного электролита, при использовании флюса ФКСп коэффициент растекания равен 24-27%, что соответствует плохой паяемости. При использовании кислотного флюса, содержащего 15% молочной кислоты в воде [13], коэффициент растекания равен 69%, что соответствует недостаточной паяемости, а при применении флюса Ф38Н [13] коэффициент растекания припоя удается повысить до 75-76% (рис. 3). Паяемость при этом соответствует оценке «удовлетворительная».

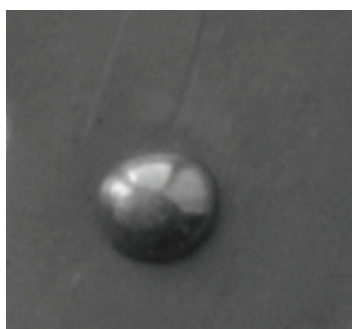
В работе [16] исследована зависимость коэффициента растекания припоя от состава сплава Ni-W. При использовании флюса ФКСп и припоя ПОС-61 паяемость покрытий с различным содержанием вольфрама соответствует оценке «плохая». Замена флюса ФКСп на флюс КГПМ [13] показало, что покрытия сплавом никель-вольфрам с содержанием вольфрама в сплаве 5% и 10%, имеют коэффициент растекания 85 – 87%, что соответствует оценке «хорошая». Покрытие, содержащее 20% вольфрама, имеет $K_{\text{раст}} = 92\%$ (рис. 4).

В [17] приводится зависимость коэффициента растекания различных припоев (ПОСК 50-18, Сплав Розе, Сплав Вуда, ПСОКЦВи) по меди в зависимости от температуры пайки. Для всех перечисленных припоев наблюдается общая тенденция к улучшению растекания припоя по поверхности образца при увеличении температуры пайки.

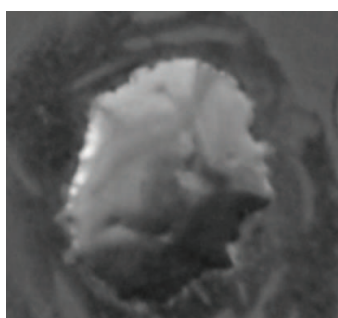
Табл.2. Результаты исследования паяемости по коэффициенту растекания припоя, полученные для гальванических покрытий с использованием импульсного тока прямоугольной формы.

Table 2. Results of solderability tests by measuring spreading coefficient, obtained for coatings deposited using rectangular pulse current

Сплавы Alloys	Паяемость покрытий; Coatings solderability			
	До климатических испытаний; Before climatic tests		После климатических испытаний After climatic tests	
	Краст, %	Оценка evaluation	Краст, %	Оценка evaluation
Sn-Cd (32% Cd)	85-90	Очень хорошая Very good	75-76	Удовлетворительная Fair
In-Cd (24% Cd)	83-88	Очень хорошая Very good	80-85	Очень хорошая Very good
Sn-Bi	90-92	Отличная Excellent	90-91	Очень хорошая Very good
Sn-Zn (51% Sn)	98-99,5	Отличная Excellent	90-92	Отличная Excellent



а)



б)

Рис. 3. Результаты исследования паяемости никелевого покрытия при использовании спирто-канифольного (а) и кислотного Ф38Н (б) флюсов.

Fig.3. Results of solderability tests for nickel coating using alcohol (a) and Ф38Н acid flux (б)

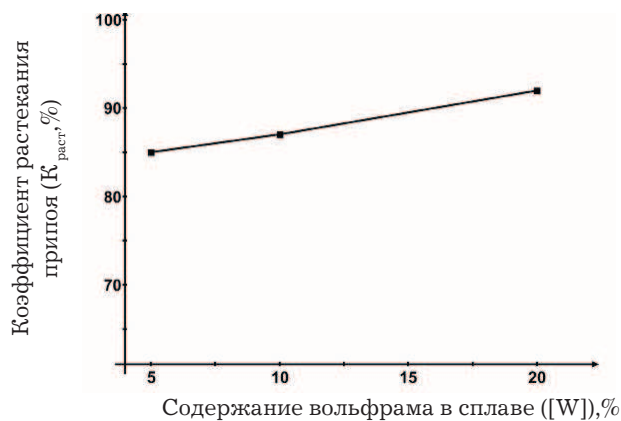


Рис. 4. Зависимость величины коэффициента растекания припоя от содержания вольфрама (% , вес) в сплаве с никелем.

Fig. 4. Effect of tungsten content (wt. %) in W-Ni alloy on the spreading coefficient

Выводы

Данная методика в комплексе с предлагаемой установкой может быть использована для экспресс-определения паяемости материалов и покрытий, поскольку позволяет осуществить:

1. выбор покрытия, максимально подходящего для пайки данным припоем;
2. выбор припоя, максимально смачивающего данную поверхность;

3.выбор наиболее эффективного флюсующего агента или разработка их композиций;

4.в сочетании с методами ускоренных климатических испытаний (например, выдержка в камере влаги или соляного тумана) быстро и достоверно исследовать стабильность паяемости во времени;

5.выбор наиболее эффективных режимов пайки.

Использование приведенной методики позволяет быстро без существенных затрат средств и времени выбрать из большого числа материалов те, которые наиболее подходят для проектируемого оборудования.

Литература

1.Медведев А.М. Технология производства печатных плат. – М.: Техносфера, – 2005. – 360с.

2.Груев И.Д. Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры: Справочник/ И.Д. Груев, Н.И. Матвеев, Н.Г. Сергеева. – М.: Радио и связь, – 1988. –304 с.

3.Зенин В., Бойко В., Кастрблев А., Ткаченко А., Хишко О. Разработка и исследование бессвинцовых припоев для пайки кристаллов силовых полупроводниковых приборов// Технологии в электронной промышленности. – 2008. – №8 – С. 52-56.

4.ГОСТ 23904-79 Пайка. Метод определения смачивания материалов припоями.- М.: Изд-во стандартов, – 1982 – 11 с.

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

6.ГОСТ 20.57.406-81 «Изделия электронной техники, квантовой электроники и электротехнические. Методы испытания» – М.: Изд-во стандартов, – 1991 – 216 с.

7.ГОСТ 28235-89 Основные методы испытаний на воздействие внешних факторов. Часть 2. Испытания. Испытания Та: Пайка. Испытание на паяемость методом баланса смачивания.- М.: Изд-во стандартов, – 1989-12 с.

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

9.Ланин В.Л. Оценка паяемости электронных компонентов и деталей в электронике//Компоненты и технологии. – 2008, – №2 – С.150-154.

10.Рогачев А./Паяемость печатных плат и компонентов – критерий надежности функционирования электрических схем. Тех-

нологии в электронной промышленности. – 2008 – №8 – С.32-34.

11.Иванов-Есипович Н.К. Физико-химические основы производства радиоэлектронной аппаратуры. – М.: Высшая школа, – 1979 – 205 с.

12.Ковенский И.М., Поветкин В.В. Металловедение покрытий. – М.: «СП Интернет Инжиниринг», – 1999 – 296 с.

13.Справочник по пайке /Под ред. С.Н. Лоцманова, И.Е. Петрунина, И.Е. Фролова. – М.: Машиностроение, – 1975– 407 с.

14.Манко Г. Пайка и припой/ Перевод с нем. М.: Машиностроение, – 1968 –322 с.

15.Кушнер Л.К. Исследование паяемости гальванических покрытий на основе палладия/ Л.К. Кушнер, А.П. Достанко, В.Л. Ланин, Л.Я. Мартыненко//Современные методы защиты от коррозии. Изд-во Саратовского ун-та. – 1979. – С. 49-51.

16.Капралова И. Г., Перельгин Ю. П. Исследование физико-механических свойств сплава никель-вольфрам, полученного электроосаждением из ацетатно-хлоридного электролита. ВИНТИ, 2004. – Деп. № 1095 В2004. – 9 с.

17. Икрамов С.Л. Водорастворимые флюсы для низкотемпературной пайки металлов / С.Л. Икрамов, Ю.Д. Клейман, В.Р. Мустафин, Ф.А. Магруппов // Сварка и пайка в приборостроении: Тезисы докладов к зональному семинару (22-23 марта 1990 г.). – Пенза. – 1990 –С. 46-47.

Сведения об авторах:

Киреев С.Ю. – к.т.н., доцент, кафедра «Химия», Пензенский государственный университет, 40, ул. Красная, Пенза, 440026, Россия. тел. (841-2)-36-82-70. (E-mail: Sergej58_79@mail.ru).

Kireev S.Yu. –PhD, ass. prof. Chemistry department of Penza State University, 40 Krasnaya street, Penza, 440026, Russia. Phone: (841-2) 368270, fax: (841-2) 565122, e-mail: Sergej58_79@mail.ru.

Перельгин Ю.П.- д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Химия», тел.(841-2)-36-82-70. E-mail: pyp@pnzgu.ru.

Perelygin Yu.P. – Doctor of Technical Sciences, Head of Chemistry department. Phone: (841-2) 368270, fax: (841-2) 565122, e-mail: pyp@pnzgu.ru

УДК 621.357:628.3

Извлечение ионов меди из аммиакатных и тартратных растворов методом электрофлотации

Воробьева О.И., Колесников В.А., Вараксин С.О.

Ключевые слова: электрофлотация; стоки с примесями аммиакатных, тартратных, аммиакатно-тартратных комплексов меди; реагент тримеркапто-*s*-триазин натрия; степень извлечения

Изучена возможность использования реагента-осадителя тримеркапто-*s*-триазин натрия (ТМТ-15) фирмы «Дегусса» для извлечения ионов меди из аммиакатных, тартратных и аммиакатно-тартратных растворов в электрофлотационном процессе. Степень электрофлотационной очистки модельных растворов с исходной концентрацией ионов меди ≈ 100 мг/л после обработки реагентом ТМТ-15 составила 53-77%. Введение коагулянта хлорида железа (III) и неионогенного флокулянта позволяет повысить степень извлечения меди до 93-96%. Доочистка на катионообменных смолах снижает остаточную концентрацию металла до 0,04-0,18 мг/л.

Recovery of Copper-ions from Ammonia and Tartrate Solutions by Means of Electroflotation

Vorobyeva O.I., Kolesnikov V.A., Varaksin S.O.

Key words: electroflotation; waste water containing tartrate, ammonia-tartrate complexes; sodium mercapto-*s*-triazine; degree of recovery

Waste water from PCB's manufacture contain, as a rule, heavy metal ions in the form of stable complexes. Therefore conventional reagent treatment based on the formation recovery of these methods in the form of hydroxides or sparingly soluble salts seems to be unacceptable. The problem solved in this work is a recovery of copper ion from ammonia, tartrate and ammonia-tartrate solutions by the electroflotation in the presence of sodium trimercaptotriazin (TMT-15). In the solutions studied with initial copper concentration 100-120 mg/l metal-to-ligand ratio was equal to 1:10. Copper forms with TMT-15 sparingly soluble compound $Cu_3(C_3N_3S_3)_2$, over wide pH range (TMT-15 was added in a slight excess, molar ratio Cu: TMT-15 being close to 3:2,1). Dispersed phase consists of small brown flakes easily settling

on the bottom of a beaker. Electroflotation method allows to recover 53 and 77% of copper from ammonia and tartrate solutions respectively. Effects of various parameters, such as additions of a coagulants and flokulants of different nature, pH, and operating conditions on the process efficiency has been studied. Additional treatment by ferric chloride (20 mg/l) and non-ionic type flocculant was shown to increase copper recovery degree up to 93-97% (Tables 1,3). Recovery process is a fast one. Optimum conditions include: volumetric current density 0,2-0,4 A/l, flotation time 10-20 min (Fig.1). Residual copper concentration ranges between 5 and 12 mg/l, i.e. corresponds to the recovery 99,8-99,9% of the initial concentration (Table 5).

Введение

Стоки гальванических линий по производству печатных плат содержат ионы тяжёлых металлов в форме достаточно устойчивых комплек-

сов меди и никеля, например аммиакатных или тартратных. Использовать реагентную обработку для извлечения этих металлов в форме гидроксидов или малорастворимых солей не представ-

ляется возможным. Наиболее перспективным в этом плане является метод регенерации отработанных растворов за счёт экстракции металлов из травильных растворов [1,2]. Использование этого метода позволяет исключить залповые сбросы сточных вод на очистные сооружения, сократить расход химикатов и воды, вернуть металлы в технологический цикл.

Достаточно эффективным методом, позволяющим извлекать ионы тяжёлых металлов как из «простых», так и из «комплексных» электролитов до уровня ПДК, является очистка сточных вод на катионообменных смолах. Однако, на практике смолы при очистке высококонцентрированных стоков быстро выходят из строя и требуют регенерации или полной замены. Подбор ионообменных смол для соответствующих систем Me – лиганд требует дополнительных исследований. Ввиду высокой стоимости и необходимости частой регенерации катионообменных смол этот метод целесообразнее использовать на последнем этапе в качестве доочистки.

Электрофлотационная технология получила широкое применение для очистки сточных вод гальванических производств, как от примесей ионов тяжелых металлов, так и от органических загрязнителей [3]. Она имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами: это высокая скорость процесса, возможность автоматизации и создания локальных систем, возможность очистки высококонцентрированных и многокомпонентных стоков, а также возможность сочетать флотацию с реагентной обработкой.

В настоящей работе поставлена задача по исследованию возможности очистки стоков, образующихся при изготовлении печатных плат, электрофлотационным методом в сочетании с реагентом ТМТ-15, разработанным фирмой «Дегусса» для осаждения ионов тяжелых металлов из комплексных электролитов. А также изучить процесс извлечения ионов меди на катионообменных смолах на заключительном этапе глубокой очистки водных стоков до уровня ПДК.

Методика эксперимента

Объектами исследования служили растворы, содержащие аммиакатные, тартратные и аммиакатно-тартратные комплексы меди, моделирующие сточные воды гальванических линий производства печатных плат. Для электропроводности и создания постоянной ионной силы в растворы добавляли сульфат натрия в количестве 1 г/л. Очистку проводили в электрофлотаторе периодического действия объёмом 0,5 л. Электрофлотационная установка и методика анализа на содержание ионов металлов в растворе представ-

лена в работе [4]. Степень извлечения примесей рассчитывали по формуле:

$$\alpha = (C_{\text{до фл.}} - C_{\text{после фл.}}) / C_{\text{до фл.}} \cdot 100\%,$$

где $C_{\text{до фл.}}$ и $C_{\text{после фл.}}$ – концентрация примесей до и после флотации.

Для реагентной обработки модельных растворов перед электрофлотацией использовали «осадитель» тяжёлых металлов тримеркапто-*s*-триазин натрия – $Na_3C_3N_3S_3$ (ТМТ-15) фирмы «Дегусса». ТМТ-15 образует с металлами (Me^{2+}) малорастворимые соединения даже в присутствии лигандов состава: $Me_3(C_3N_3S_3)_2$. Тримеркапто-*s*-триазин натрия представляет собой жидкость светло-жёлтого цвета, хорошо растворимую в воде. Исходный 15%-ный раствор разбавляли в 10 раз и дозировали в мл/л. Согласно рекомендациям производителя в сочетании с ТМТ в качестве коагулянта использовали хлорид железа (III).

Доочистку растворов после электрофлотации проводили на катионообменных смолах: Dowex 21 RXLT; Dowex G-26(H); Dowex M4195.

Результаты и обсуждение

Для химического меднения достаточно часто используют электролит на основе тартратных комплексов, в состав которого наряду с медью входят ионы никеля. Для травления печатных плат наиболее распространён медно-аммиачный раствор. Как показывает практика, в промывных водах таких производств может содержаться до 100 мг/л и более ионов меди в виде тартратных и аммиакатных комплексов. Поэтому модельные растворы содержали 100 – 120 мг/л ионов меди.

Для приготовления аммиакатных комплексов меди в раствор вводили избыток раствора аммиака (молярное соотношение $Cu^{2+}:NH_3$ составляло 1:10) и хлорид аммония для создания буферной ёмкости раствора с pH 8÷9,5. При взаимодействии с реагентом ТМТ (реагент брали в небольшом избытке – 15,5 мл/л, молярное соотношение $Cu^{2+}:ТМТ \approx 3:2,1$) медь образует малорастворимое соединение в широком интервале pH. Эта дисперсная фаза представляет собой мелкие хлопья бурого цвета, которые легко оседают на дно стакана. Без добавок коагулянта и флокулянта мелкодисперсная фаза малорастворимого соединения $Cu_3(C_3N_3S_3)_2$ плохо взаимодействует с пузырьками газа и не полностью извлекается при электрофлотации. Раствор после очистки имел желтую окраску, что, вероятно, обусловлено избыточным содержанием реагента.

После снижения объёма реагента ТМТ до 7,5 мл/л и введения 2 мл/л флокулянта неионогенного типа М-351 фирмы «Ciba», образовались

более крупные хлопья дисперсной фазы, которые быстро извлекались пузырьками газа (Табл.1). Однако степень извлечения практически не изменилась, а раствор после очистки имел бледно-голубую окраску, что обусловлено наличием аммиакатных комплексов меди в модельном растворе. Видимо, этого количества реагента недостаточно для более полного осаждения $Cu_3(C_3N_3S_3)_2$.

При увеличении концентрации ТМТ до 15,5 мл/л в присутствии флокулянта М-351 удается повысить степень извлечения ионов меди до 91%.

Использование 20 мг/л хлорида железа (III) в качестве коагулянта позволяет повысить степень извлечения до 96% и практически убрать цветность раствора. Растворы после очистки имели бледно-жёлтый оттенок. Степень извлечения ионов железа составляла 88,5%. Дополнительная обработка коагулянтом (хлоридом железа (III)) позволяет не только связать избыток реагента-осадителя ТМТ-15, но и повысить степень извлечения ионов меди за счет образования устойчивого флококомплекса.

Зависимость эффективности процесса электрофлотационной очистки от кислотности среды в присутствии коагулянта и флокулянта была изучена в интервале рН 8,0 - 9,5 (табл. 2).

Как видно из таблицы, в указанном интервале рН степень извлечения меди практически не меняется и составляет 95-97%. Таким образом наиболее оптимальными для извлечения ионов меди из аммиакатных электролитов являются следующие условия: реагентная обработка раствором ТМТ-15 (15,5 мл/л), рН от 8 до 9,5, коагулянт на основе хлорида железа (III) (20 мг/л Fe^{3+}), неионогенный флокулянт М-351 (2 мг/л).

В указанных условиях были проведены эксперименты по очистке растворов, содержащих избыток ионов меди (более 200 мг/л), методом электрофлотации с последующей очисткой на катионообменных смолах. После электрофлотации степень извлечения по ионам меди составляет 78 %, по ионам железа – 92%. Доочистка на катионообменных смолах показала, что наилучший результат наблюдался на смоле «Dowex 21 RXLT».

Табл. 1. Эффективность электрофлотационного извлечения меди из аммиачных растворов в присутствии ТМТ-15, флокулянта и коагулянта (Fe^{3+}).

Table 1. Efficiency of copper recovery from ammonia solutions by the electroflotation in the presence of TMT-15, flocculant and Fe^{3+} as a coagulant

Конц-ия коагулянта, Fe^{3+} , мг/л (mg/l)	Реагентная обработка Reagent treatment	Cu^{2+} , мг/л до фл. (mg/l, before flotation)	Cu^{2+} , мг/л после фл. (mg/l, after flotation)	$\alpha (Cu^{2+})$, %	Fe^{3+} , мг/л после фл. (mg/l, after flotation)	$\alpha (Fe^{3+})$, %
-	ТМТ 15,5 мл/л (ml/l)	106,35	50,13	52,9	-	-
-	Неионоген. флокулянт. (flocculating agent) М-351 2 мг/л(mg/l) ТМТ 7,0 мл/л (ml/l)	107,81	48,20	55,3	-	-
-	Неионоген. флокулянт(flocculating agent) М-351 2 мг/л(mg/l) ТМТ 15,5 мл/л (ml/l)	106,35	9,21	91,3	-	-
2	Неионоген. флокулянт (flocculating agent) М-351 2 мг/л(mg/l) ТМТ 15,5 мл/л (ml/l)	104,9	7,52	92,8	1,8	10,6
5		111,8	3,86	96,5	1,06	78,9
20		112,1	4,25	96,2	2,3	88,5
50		113,4	5,61	95,0	4,6	90,8

Мод. р-р 0,5 л; рН 9,5; iv 0,4 А/л; τ флотации 20 мин.
Lab. solution 0,5 l; рН 9,5; iv 0,4 А/l; τ flotation 20 min.

Табл. 2. Эффективность электрофлотационного процесса извлечения ионов меди из аммиачных растворов в зависимости от pH среды.

Table 2. Removing efficiency of the Cu²⁺ by the electroflotation at different pH of ammoniac solutions

pH	Конц-ия Cu ²⁺ до флотации, мг/л Cu ²⁺ concentration before flotation, mg/l	Конц-ия Cu ²⁺ после флотации, мг/л Cu ²⁺ concentration after flotation, mg/l	Степень извлечения Removing efficiency α, %
8,0	113,4	3,4	97,0
8,5	117,3	2,67	97,7
9,0	108,7	5,6	95,0
9,5	112,1	4,2	96,2

Мод. р-р 0,5 л; ТМТ 15,5 мл/л; Fe³⁺ 20 мг/л; флокулянт М-351 2 мг/л; i_v 0,4 А/л; τ флотации 20 мин.
Lab. solution 0,5 l; TMT 15,5 ml/l; Fe³⁺ 20 mg/l; flocculant M-351 2 mg/l i_v 0,4 A/l; τ flotation 20 min.

Табл. 3. Степень извлечения меди из тарtratных растворов в электрофлотационном процессе в присутствии ТМТ-15, флокулянтов и коагулянтов.

Table 3. Degree of copper recovery from tartrate solutions by electroflotation in the presence of TMT-15, flocculants and coagulants

pH	Конц-ия коагулянта, Fe ³⁺ , мг/л Coagulant concentration, mg/l	Флокулянт (Flocculating agent)	Cu ²⁺ , мг/л до флот. Cu ²⁺ concentration before flotation, mg/l	Cu ²⁺ , мг/л после флот. Cu ²⁺ concentration after flotation, mg/l	α (Cu ²⁺), Removing efficiency α, %
5,5	-	-	107,3	24,3	77
5,5	5	-	112,4	14,2	87
5,5	5	Анионный «Суперфлок А-100»	108,9	13,8	87
8,0			112,6	64,6	43
5,5	5	Неионогенный «Суперфлок N-300»	113,6	14,9	87
	20		114,0	3,2	97
9,5	-	Неионогенный флокулянт М-351	112,6	20,3	82
	2		116,4	5,4	95,4
	5		115,1	6,5	94,3
	20		122,7	8,0	93,5
	20	Катионный флокулянт 8105	108,9	59,2	45,6

Мод. р-ра 0,5 л; ТМТ 15,5 мл/л; флокулянт 2 мг/л; i_v 0,4 А/л; τ флотации 20 мин.
Lab. solution 0,5 l; TMT 15,5 ml/l; flocculant 2 mg/l; i_v 0,4 A/l; τ flotation 20 min

Степень извлечения металлов достигала 99,9%. Остаточная концентрация по ионам меди – 0,065 мг/л и 0,17 мг/л по ионам железа.

При отработке оптимальных условий для извлечения ионов меди из тартратных электролитов также было изучено влияние концентрации коагулянта на основе хлорида железа (III), природы флокулянта и кислотности среды на эффективность электрофлотационного процесса. Результаты сведены в табл. 3. Соотношение металл – лиганд во всех опытах равнялось 1:10.

Как видно из приведенных результатов, степень извлечения ионов меди из тартратных растворов при электрофлотации в присутствии ТМТ без дополнительной обработки коагулянтам (FeCl_3) и флокулянтам при pH 5,5 составляет 77%. Предварительная обработка коагулянтам (5 мг/л Fe^{3+}) позволяет повысить её до 87%. Введение анионного флокулянта при pH 5,5 практически не влияет на степень извлечения меди, а при pH 8,0 приводит к понижению эффективности процесса. Использование неионогенного флокулянта «Суперфлок N-300» в сочетании с коагулянтам (20 мг/л Fe^{3+}) позволяет извлекать до 97% примесей ионов меди.

В щелочной области (pH 9,5) в присутствии неионогенного флокулянта М-351 степень извлечения ионов меди составляет 82%. Обработка коагулянтам дает степень электрофлотационной очистки 93–95%, причем эффективность процесса практически не зависит от концентрации ионов Fe^{3+} . Варьирование pH в интервале 5,0÷9,5 в этих условиях незначительно влияет на степень извлечения (табл. 4).

Исследование процесса извлечения меди из аммиакатно-тартратных растворов показало, что при обработке реагентом ТМТ щелочных растворов осадок малорастворимого соединения $\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{S}_3)_2$ не образуется. При снижении pH до 4–6 устойчивость смешанных комплексов меди понижается и в растворе образуется осадок. Последовательная обработка модельного раствора коагулянтам (FeCl_3) и флокулянтам неионогенного типа М-351 позволяет извлекать до 93–95% меди в процессе электрофлотационной очистки.

Для отработки оптимального режима флотации изучена эффективность извлечения меди при электрофлотации из тартратно-аммиакатного раствора при pH 6 в зависимости от объёмной плотности тока и продолжительности процесса. Как видно из рисунка 1, дисперсная фаза извлекается достаточно быстро и через 5 минут флотации зависимость степени извлечения от времени достигает максимума. Повышение плотности тока от 0,2 до 0,4 А/л приводит к повышению степени извлечения до 95%. Дальнейшее увеличение плотности тока до 0,6–0,8 А/л несколько снижает степень очистки за счёт влияния турбулентных потоков газовых пузырьков, которые частично разбивают пенный слой. Таким образом, оптимальными условиями флотации являются: объёмная плотность тока 0,2–0,4 А/л, время флотации 10–20 минут.

Как видно из проведенных исследований, использование реагента ТМТ-15 для образования дисперсной фазы малорастворимого соединения и обработка коагулянтам и флокулянтам перед

Табл. 4. Эффективность электрофлотационного процесса извлечения ионов меди из тартратных растворов в зависимости от кислотности среды.

Table 4. Removing efficiency of the Cu^{2+} by the electroflotation at different pH of tartrat solutions

рН	Конц-ия Cu^{2+} до флотации, мг/л Cu^{2+} concentration before flotation, mg/l	Конц-ия Cu^{2+} после флотации, мг/л Cu^{2+} concentration after flotation, mg/l	Степень извлечения α , % Removing efficiency α , %
5,0	113,1	12,4	89,0
6,0	110,0	11,0	90,0
7,0	106,9	9,5	91,1
8,0	112,4	9	92
9,5	122,7	8,8	93

Мод. р-р 0,5 л; ТМТ 15,5 мл/л; Fe^{3+} 20 мг/л; флокулянт М-351 2 мг/л; iv 0,4 А/л; τ флотации 20 мин.
Lab. solution 0,5 l; TMT 15,5 ml/l; Fe^{3+} 20 mg/l; flocculant M-351 2 mg/l; iv 0,4; A/l; τ flotation 20 min

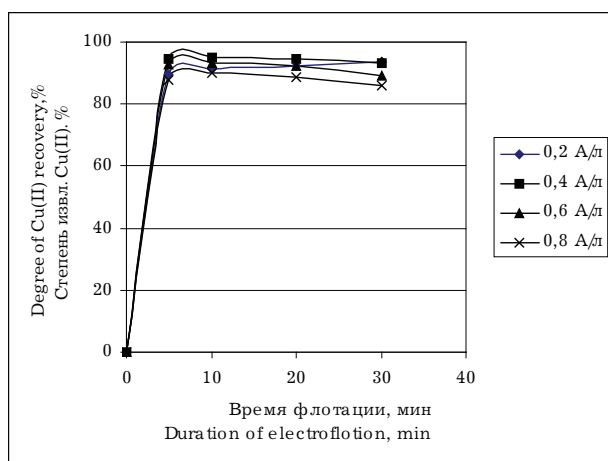


Рис. 1. Степень извлечения меди в зависимости от объёмной плотности тока и времени электрофлотации.
Fig. 1. Removing efficiency of Cu^{2+} at different current density vs. electroflotation time

концентрацией ионов меди 5-10 мг/л из сернокислых растворов в отсутствие лигандов, позволяет снизить её до 0,001-0,01 мг/л. Очевидно, необходимо снизить дозу реагента ТМТ, для чего требуются дополнительные сведения о растворимости образующегося соединения и исследования влияния концентраций реагентов на эффективность процесса.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность использования реагента тримеркапто-*s*-триазина натрия для извлечения ионов меди из аммиакатных, тартратных и аммиакатно-тартратных растворов в электрофлотационном процессе. Использование коагулянта на основе хлорида железа (III) и неионогенного флокулянта позволяет повысить степень извлечения меди в электрофлотационном процессе до 93-96%. Доочистка на катионообменных смолах снижает остаточную концентрацию металла до 0,04-0,18 мг/л.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

Табл. 5. Степень извлечения ионов меди из аммиакатно-тартратных растворах после очистки на катионообменных смолах

Table 5. Removing efficiency of Cu^{2+} on the cation-exchange pitch from ammoniac-tartrat solutions

Марка смолы	Исходная конц-ия Cu^{2+} , мг/л Initial Cu^{2+} Concentration, mg/l	Конц-ия Cu^{2+} после электрофлотации, мг/л, Cu^{2+} concentration after flotation, mg/l	Конц-ия Cu^{2+} после доочистки Cu^{2+} , мг/л concentration after aftertreatment, mg/l	Степень извлечения α , % Removing efficiency α , %
Dowex 21 RXLT	108,6	7,3	0,15	99,8
Dowex G-26(H)			0,18	99,8
Dowex M4195			0,04	99,9

электрофлотацией позволяют извлекать примеси ионов меди из аммиакатных, тартратных и аммиакатно-тартратных растворов, в которых формируются достаточно устойчивые комплексы. Остаточная концентрация меди после электрофлотационной очистки модельных растворов с исходной концентрацией ≈ 100 мг/л колеблется в пределах 5-12 мг/л. Дополнительная очистка на катионообменных смолах марки «Dowex» позволяет снизить остаточную концентрацию меди в растворе до 0,04-0,18 мг/л, что составляет 99,8-99,9% от начальной концентрации. Эти результаты приведены в табл. 5.

Следует отметить, что наличие реагента ТМТ несколько снижает степень извлечения меди из тартратных и аммиачных растворов при очистке на катионообменных смолах и не позволяет достичь значений ПДК по ионам меди. Тогда, как аналогичная очистка растворов с начальной

Литература

- Губин А.Ф. Совершенствование процесса регенерации растворов травления печатных плат / А.Ф. Губин, В.Ю. Гусев, В.И. Ильин // «Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России». -2008.-№2.-С. 84-86.
- Губин А.Ф. Разработка процесса регенерации и утилизации отработанных растворов химического никелирования. / А.Ф. Губин, В.Ю. Гусев, В.А. Колесников, В.И. Ильин // «Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России».-2010.-№2.-С. 74-77.
- Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий / В.А. Колесников, В.И. Ильин, Ю.И. Капустин и др.: Под ред. В.А. Колесникова – М.: Химия, 2007.-304с.
- Исследование процесса электрофлотационного извлечения железа (III) и эмульги-

рованного масла в присутствии анионных ПАВ из водных растворов / О.И. Воробьева, А.В. Колесников, Ю.И. Капустин // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2009. – Т. 17. – № 4. – С.42–47.

Сведения об авторах

Воробьева Ольга Ивановна, к.х.н., доцент, ведущий научный сотрудник. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. 125047, г. Москва, Миусская пл., 9, РХТУ им. Д.И. Менделеева, тел.: 7(499) 978-61-70.

Vorobyeva Olga Ivanovna, PhD, senior scientist. D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia. 125047, Moscow, Miusskaya Sq., 9. Tel: 7(499) 978-61-70.

Колесников Владимир Александрович, доктор технических наук, профессор, ректор РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Kolesnikov Vladimir Aleksandrovich, Doctor of Technical Science, professor, rector of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia. Tel.: 7(499) 978-87-33.

Вараксин Станислав Олегович, кандидат технических наук, директор «Технопарка» РХТУ им. Д.И. Менделеева. Тел.: 7(499) 978-49-59.

Varaksin Stanislav Olegovich, PhD, senior scientist of «Technopark» of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia. Tel.: 7(499) 978-49-59.

КНИГИ Books

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

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

Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. Под ред. В.Н. Кудрявцева. Изд. 2-е, переработанное и дополненное. – М.: «Глобус», 2002. – 352 с. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». **Электронная версия.** Цена - 110 рублей.

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

Виноградов С.С. Промывные операции в гальваническом производстве

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

Распространяется среди подписчиков журнала.

Окулов В.В. ЦИНКОВАНИЕ. Техника и технология

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

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

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

Памяти профессора Фёдора Ивановича КУКОЗА



На 87 году жизни скончался Кукоз Федор Иванович профессор Южно-Российского государственного технического университета (НПИ), доктор технических наук, Заслуженный деятель науки и техники Российской Федерации, Почетный гражданин города Новочеркаска, Действительный член (академик) Международной академии наук Высшей школы, Почетный работник высшего профессионального образования России, участник Великой отечественной войны, кавалер орденов «Отечественной войны II-ой степени», «Красной Звезды», «Трудового Красного Знамени», «Почета».

Федор Иванович родился в 1924 г. в украинском селе Стыла Донецкой области. После окончания школы в 1941 г. он поступил в Ростовский педагогический институт. Со студенческой скамьи в 1942 г. Федор Иванович добровольцем ушел на фронт. Старший сержант пехотного полка, разведчик, он был трижды ранен и за боевые заслуги в Великой Отечественной войне награжден четырьмя орденами и медалью.

После войны в 1945 г. Федор Иванович продолжил учебу и в 1949 г. с отличием окончил физико-математический факультет Ростовского государственного университета. В этом же году началась его педагогическая и научная деятельность в Новочеркасском политехническом институте (НПИ). Работая ассистентом, доцентом, а за-

тем профессором и в течение 20 лет заведующим кафедрой технологии электрохимических производств, деканом химико-технологического факультета и более 15 лет проректором по научной работе Новочеркасского политехнического института, Кукоз Федор Иванович внес огромный вклад в развитие теории и практики электрохимических производств. Он был пионером в исследовании влияния ультразвуковых и магнитных полей на кинетику электрохимических процессов, стал автором новых методов определения потенциала нулевого заряда электродов.

Федор Иванович был в числе первых исследователей электрохимических систем на основе апротонных электролитов, ионных расплавов и твердых электролитов. Созданная им Новочеркасская школа по химическим источникам тока пользуется международным авторитетом. По данному научному направлению Ф.И. Кукозом подготовлены 5 докторов наук, 41 кандидат наук, опубликованы в соавторстве 5 монографий, более 210 научных статей и получено 98 авторских свидетельств и патентов. Полученные научные результаты послужили основой для организации в 1988 г. акционерного общества "Элиак" по промышленному производству литиевых элементов, а в 1993 г. – научно-конструкторско-технологического бюро "Химические источники тока" (НКТБ "ХИТ").

Ф.И. Кукоз внес большой вклад в создание и дальнейшее развитие функциональной гальванотехники и электрохимической обработки металлов. По данному направлению им подготовлены 8 докторов, 46 кандидатов наук, опубликовано более 360 научных статей и получены 114 авторских свидетельств и патентов, что послужило основанием для создания в 1989 г. при Новочеркасском политехническом институте совместно с НПО "Маяк" (г. Киев) Минрадиопрома СССР Отраслевой научно-исследовательской лаборатории "Поликом", а в 1996 году – научно-исследовательского института "Прикладная электрохимия" при ЮРГТУ(НПИ). Федор Иванович создал и руководил новым междисциплинарным научным и межотраслевым технологическим направлением в электрохимии – трибоэлектрохимией.

Ф.И. Кукоз обладал огромной эрудицией, умением генерировать все новые и новые идеи и желанием проникнуть в самую суть явлений и процессов.

Большое внимание Ф.И. Кукоз уделял научно-методической работе. Им опубликовано свыше 100 учебников и учебных пособий. Многие

годы он входил в состав научно-методического Совета Минвуза СССР по химическому образованию, рецензировал учебные программы, учебники и учебные пособия по дисциплинам специальности "Технология электрохимических производств", изданные издательствами "Высшая школа", "Химия" и рекомендованные учебными программами в качестве основной учебной литературы. Он являлся председателем отделения РХО им. Д.И. Менделеева (по Ростовской обл.), председателем областного совета научно-исследовательской работы студентов, заместителем председателя областного штаба по комплексной программе "Экономия топливно-энергетических ресурсов", редактором многотиражной газеты "Кадры индустрии", членом редколлегии журнала "Известия Северо-Кавказского научного центра высшей школы" и т.д.

Опытный педагог, умелый руководитель Федор Иванович органично сочетал деловые и человеческие качества. Благодаря внимательному отношению к людям, желанию понять их и помочь, поверить в свои силы и добиться результата, он завоевал любовь и уважение учеников и коллег по работе, удивляя окружающих остротой ума, бодростью духа и неугасающим чувством юмора.

Как много нашего забрали Вы,
Как много Вашего осталось с нами

To the memory

of professor Fedor Kukoz

Professor Fedor Kukoz passed away at the age of 86. F.Kukoz was a student, when Second World War started he joined the Red Army as a volunteer and ended his service there till the victory. In 1945-1949 he continued his study Rostov University and after the graduation joined the Novocherkassk Polytechnic Institute, where he continued his work for 20 years starting as an assistant professor, then as a lecturer and finally as a head of Department and vice-rector.

His contribution to the development of electrochemical science and technology included fundamental study of the effects of magnetic and ultrasonic fields on the kinetics of electrochemical process, theoretical and practical aspects of molten systems, batteries solid electrolytes, functional electroplating etc.

He is an author of over 500 papers, 200 patents and 100 textbooks.

His colleagues and pupils will remember him as a charming personality, great scientist and excellent teacher



ООО «СОНИС»

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

Бесцианистое щелочное меднение нового поколения

Процесс «ЭПИ-Бесцианмедь»!

➤ Все необходимые для электроосаждения меди вещества содержатся в трёх фирменных добавках

➤ Медь поступает в высокостабильный электролит за счет растворения анодов и может осаждаться на сталь, алюминиевые сплавы, нержавеющую сталь, ЦАМы и пр., на подвесках и в барабанах

➤ Процесс используют для нанесения: а) тонких (~ 5 мкм) подслоев; б) толстых (~ 50 мкм) покрытий для защиты при местной термообработке; в) медных слоёв под пайку



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Руководитель предприятия
Главный технолог

Пальцев Владимир Алексеевич
Мазур Валентина Алексеевна

Проблемы с качеством покрытий?

Проблемы с обработкой стоков?

Проблемы с очисткой?

Покупайте
оборудование

SERFILCO!

Вертикальные насосы

Погружные системы фильтрации

Компактные системы фильтрации

Угольные и ионнообменные системы очистки

Насосы с магнитной муфтой

Насосы с прямым приводом

Многокартриджные системы фильтрации

Системы фильтрации

Самовсасывающие насосы

Портативные системы фильтрации

Дозирующие насосы

Гравитационные системы фильтрации

Насосы для бочек

Закажите полный каталог оборудования SERFILCO



POPOV Consulting

Официальный дилер компании SERFILCO International Ltd., Англия

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

E-Mail: popov@popovconsulting.com

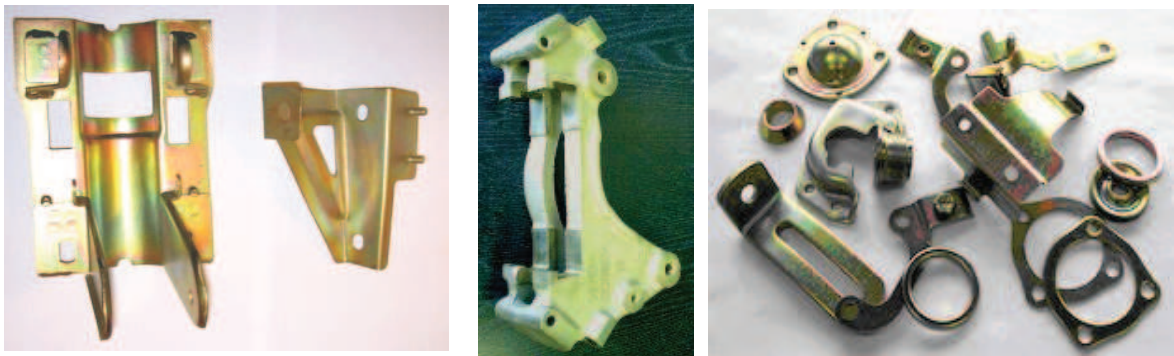
www.serfilcoequipment.popovconsulting.com

ООО «АРБАТ»

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

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ, БЛЕСКООБРАЗУЮЩИЕ ДОБАВКИ, ХИМИЧЕСКАЯ ПРОДУКЦИЯ ДЛЯ ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ

Примеры гальванических покрытий для автомобилестроения:



Цинкование в щелочном и слабокислом электролитах



Хромирование без Cr(VI)

Механическое цинкование

Наша химическая продукция:

НТЦ-Р - блескообразующая добавка для щелочного цинкования,

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

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

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

Смесь БФЦ-А для хромирования алюминия;

Фосфатирующие концентраты

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

Другие химические продукты для машиностроения - более 30 видов

Свыше 40 предприятий применяют продукцию фирмы «АРБАТ»

Подробнее на: www.galvanicrus.ru

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

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

Главному инженеру предприятия

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

ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ И ГАЛЬВАНО - ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Курсы проводятся высококвалифицированными специалистами по двум направлениям.

Основное содержание программ:

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

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

Современные технологии и оборудование отечественных и зарубежных производителей.

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

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

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

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

Курсы повышения квалификации специалистов в области аналитического контроля.

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

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

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

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

Выбор метода анализа для решения конкретных задач.

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

Слушателям выдаются государственные свидетельства о повышении квалификации

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

Сроки проведения и условия участия в 2-м полугодии 2011 года

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

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 19(КГ-19)	10 октября - 14 октября	12800-00
Группа № 20 (КГ-20)	21 ноября - 25 ноября	12800-00

Курсы повышения квалификации специалистов в области аналитического контроля

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа АКГ№ 08 (АКГ-08)	7 ноября - 11 ноября	12500-00

В стоимость обучения входят информационные материалы и научно-техническая литература.
Стоимость обучения НДС не облагается. Оплата перечислением.

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

Участникам курсов бронируются места:

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

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

Платежные реквизиты МОО МХО им. Д. И. Менделеева:

ИНН 7710056339, р/сч. 4070381030000000060 ОАО Банк ВТБ, г. Москва

Кор/сч. 30101810700000000187, БИК 044525187, КПП 770201001

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

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

Телефоны для подачи заявок и справок:

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

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

e-mail: mxo@asvt.ru

<http://www.mmxo.ru> (499) 978-59-90 – РХТУ им. Д.И. Менделеева

e-mail: gtech@mufr.ru; www.galvanicrus.ru; www.mufr.ru

Календарь выставок, конференций и семинаров, проводимых в России во II полугодии 2011 года Exhibitions, Conferences, Seminars



E-mail: coating@primexpo.ru

Web: expocoating.ru

Тел.: +7(812)380-60-17/00

Факс.: +7(812)380-60-01

1. "Покрытия и обработка поверхности"
6-8 сентября 2011 г.

г. Самара СГУ им. Королёва

2. Международная выставка и конференция
"Покрытия и обработка поверхности"

25-26 октября 2011 г.

г. Санкт-Петербург, Holiday Inn Московские ворота

3. 12-е Научно-техническое совещание "Современное оборудование и технологии гальванопокрытий, очистка сточных вод" 5-6 октября 2011 г., ОАО "Тамбовгальванотехника" г. Тамбов, тел. 8(4752)53-25-03; 53-70-03; факс: 8(4752)55-04-14; e-mail: market@tagat.ru.

4. 10-е Международное научно-практическое совещание (юбилейное) "Оборудование цехов гальванического производства, очистка сточных вод, технологические процессы нанесения покрытий" 16-17 ноября 2011 г., ООО "Гранит" 392036, г. Тамбов, ул. Лаврова, 5, к., тел./факс: 8(4752)72-97-52, E-mail: granit@tamb.ru.

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЛИНИИ и УСТАНОВКИ ОЧИСТКИ СТОКОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ- проектирование, изготовление и монтаж "под ключ"

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

Гальванические линии:

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

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

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

Установки для очистки стоков гальванических производств:

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

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

ASMEGA S.p.A
Падова - Италия
<http://www.asmega@asmega.com>

Официальный Представитель Asmega в РФ
КОВИНТРЕЙД МОСКВА
тел.(495)363-43-80, факс (495)363-43-81
e-mail: info@kovintrade.ru <http://www.kovintrade.ru>





Отчёт

о 8-й Международной
выставке и конференции

«ПОКРЫТИЯ И ОБРАБОТКА
ПОВЕРХНОСТИ»

www.expocoating.ru

С 22 по 24 марта 2011 года на площадке СК «Олимпийский» с успехом был реализован единственный отраслевой проект России в сфере покрытий и обработки поверхности – ExpoCoating.

Официальная поддержка:

- Департамент науки и промышленной политики Правительства Москвы,
- Российский Союз химиков и Российское Химическое общество им. Д.И. Менделеева.

Выставка и конференция «Покрытия и обработка поверхности» признана «проектом, приоритетным на уровне московских городских программ и направленным на решение важнейших социальных проблем и вопросов развития территорий города». Выставка включена в план выставочно-ярмарочных мероприятий на 2011 год, проводимых под патронатом Правительства Москвы.

В церемонии официального открытия приняли участие:

- Саркисов Павел Джигбраелович, президент Российского Химического общества им. Д.И. Менделеева, академик РАН
- Колесников Владимир Александрович, ректор Российского Химического общества им. Д.И. Менделеева,
- Кудрявцев Владимир Николаевич, заведующий кафедрой технологии электрохимических производств РХТУ им. Менделеева
- Кузелев Николай Ревокатович, вице-президент ядерного общества России
- Любина Ирина Анатольевна, генеральный директор ООО «Примэкспо»
- Чаплыгина Евгения Юрьевна, руководитель проекта ExpoCoating

Экспозиция выставки - это самые современные тенденции, последние достижения, новейшие разработки, оборудование и технологии, в полной мере отражающие прогресс сегодняшнего дня в области обработки, покрытий и антикоррозийной защиты поверхностей.

Разделы выставки:

- процессы и покрытия
- химикаты и материалы для: очистки, предварительной, промежуточной и окончательной обработки; нанесения покрытий; решения экологических проблем
- оборудование для: подготовки поверхности; нанесения покрытий; регенерации растворов и электролитов, очистки сточных вод; обработки и утилизации твердых отходов
- вспомогательное оборудование и комплектующие
- контрольно-измерительная аппаратура
- полимеры
- аноды для гальванических производств
- лакокрасочные материалы для защитных покрытий
- покрытия в электронике и для печатных плат

Итоги выставки 2011:

- 5288 посетителей-специалистов из 17 стран мира, 56 субъектов РФ
- 82 компаний-участниц из России, Украины, Германии, Китая, Нидерландов, Польши, Чехии, Италии, Израиля и Финляндии

Итоги конференции 2011:

В 8-ой Международной Научно-практической Конференции «ПОКРЫТИЯ И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ 2011. Последние достижения в технологиях, экологии и оборудовании» приняло участие более 120 человек. Участники конференции представляли 63 организации из городов России, Украины, Белоруссии, Литвы, Латвии: Москва, Санкт-Петербург, Екатеринбург, Челябинск, Иркутск, Нижний Новгород, Омск, Новосибирск, Саранск, Воронеж, Иваново, Калуга, Самара, Киров, Ульяновск, Тула, Смоленск, Владимир, Тольятти, Пермь, Ижевск, Днепропетровск, Брест, Вильнюс, Рига и др. За три дня на конференции с научно-техническими докладами, освещающими последние

достижения и инновационные разработки в технологиях, экологии и оборудовании, выступили 22 докладчика из Москвы, Санкт-Петербурга, Владимира, Калуги, Кирова, Рязани, Новочеркасска, Балашихи (Моск.обл.), Дзержинска, а также представители трех компаний Германии.

Уже стали традицией, курсы повышения квалификации, вновь прошедшие в рамках конференции. В 2011 году повысить свои профессиональные знания смогли 20 слушателей курсов повышения квалификации по гальванотехнике и 6 слушателей курсов по лакокрасочным покрытиям.

Участники о выставке:

Генеральный директор ООО «Рёслер Руссланд» Суханов Андрей Сергеевич, отмечает, что выставка ExpoCoating имеет хорошую посещаемость. Цели, поставленные перед выставкой достигнуты, поэтому компания «Рёслер Руссланд» планирует принять участие в выставке ExpoCoating 2012.

Управляющий директор компании Stratum Oy, Пекка Лаукканен очень высоко оценивает уровень организации выставки, а также отмечает, что выставка ExpoCoating – отличная возможность взаимодействия с российскими партнерами. Солуков Павел Анатольевич, директор отдела продаж, среди конкурентных преимуществ выставки отмечает узкую специализацию выставку и хорошую посещаемость, и профессионализм посетителей.

Константин Энкель, представитель компании Ellego Powertec Oy, считает, что им удалось достичь поставленных перед выставкой целей: заявить о себе, установить новые деловые контакты, получить информацию о рынке, изучить деловую активность конкурентов. Посетители выставки ExpoCoating, по словам Мика Маенраа, менеджера по закупкам, проявили большой интерес к продукции компании Ellego Powertec Oy, поэтому компания осталась довольна как количеством, так и компетентностью посетителей.

Ведущий инженер-технолог ОАО «Тесар-Экогаль» о положительных аспектах выставки: «Расширение рынка, доступность информации и наглядность представленных материалов, продукции» Компания «Тесар-Экогаль» однозначно планирует принять участие в выставке в следующем году.

Старший инженер ЗАО Предприятия Остек Будкина Лариса Михайловна утверждает, что выставка помогает найти новых партнеров и новых клиентов, а также способствует продвижению продукции.

Научно-производственное предприятие «СЭМ.М»

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

в рамках решения этой задачи
НПП «СЭМ.М» осуществляет:

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

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

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

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

Мы поможем сделать Вашу гальванику лучше!

Контактная информация:

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

enthone

Процессы пассивации цинка **Perma Pass** на основе Cr (III):

- возможность работы при температурах до +5°C
- возможность длинных периодов погружения (для медленных линий)
- возможность получения покрытий, сравнимых по коррозионной стойкости с пассивациями на основе Cr (VI)

Процессы слабокислого цинкования **Enthobrite**:

- экономичный расход добавок (носитель не расходуется при нормальном уносе)
- возможность снижения расхода цинка на 20%
- высокая точка помутнения – выше 80°C
- повышенная кроющая и рассеивающая способность

Процессы твёрдого хромирования **Ankor**:

- отсутствие фторидов
- выход по току на 60% выше, чем у традиционных аналогов
- возможность получения блестящих покрытий на всём диапазоне рабочих плотностей тока
- трещиноватость – до 400 трещин/см²

Процессы никелирования **Elpelyt**:

- возможность отдельного управления рассеивающей и выравнивающей способностью
- отсутствие загрязнения продуктами разложения блескообразователей

Добавки для травильных растворов **Actane**:

- возможность обезжиривания в ваннах травления
- ускорение снятия окислов и ржавчины
- предотвращение перетравливания поверхности
- продление срока службы травильных растворов

Процессы удаления покрытий **ENSTRIP**:

- минимальное подтравливание подложек
- высокая скорость снятия

Адрес Российского представительства
107258, г. Москва, ул. 1-я Бухвостова, д. 12/11, корп. 53
тел./факс: (495) 225-35-49, 661-49-35
<http://www.galvanit.ru>; e-mail: marketing@galvanit.ru



Промышленные выпрямители
для гальваники фирмы
Kraftelektronik (Швеция)

Насосы, фильтровальные
установки и системы
маслоулавливания фирмы
Siebec (Франция)



- Термоизоляционные поплавки из PP и PVDF для укрытия зеркал ванн никелирования, хромирования, обезжиривания, травления, горячих промывок
- Гальванотехнические ленты для изоляции подвесок и участков деталей
- Ячейки Хулла из оргстекла и фторопласта
- Фильтровальные картриджи (PP, полиэстер, уголь)
- Терморегуляторы Trafag (Швеция)

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

производство выпрямителей

ПУЛЬСАР

Надежное оборудование для
современных технологий

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

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

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

Эргономичность – интуитивно понятная система управления и индикации режимов работы;

Экологичность – герметичная, полностью экранированная конструкция;

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

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



Ведущие производители гальванических линий
выбрали выпрямители "Пульсар"

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

Телефон: (4852) 741-121, 741-567

e-mail: commerce@navicom.yar.ru

www.navicom.yar.ru



Адреса организаций и фирм, поместивших рекламу

ООО "АРБАТ" (стр. 69)

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

ЗАО "БМТ" (стр. 34)

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

ООО "ГАЛЬВАНИТ" (стр. 76)

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

ГальваноТехник Лейпциг ГмбХ (стр. 6)

Представительство в Москве: Г. Москва, ул. Каспийская,
д.2, к.1, стр.3;
тел: +7(495)955-94-71, Моб. +7(916)990-06-49
E-mail: TsaryukVR@mtf.ru; www.galvanotechnikleipzig.de

ООО "ГАЛЬВАНОХРОМ" (стр. 26)

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

ООО "ГРАНИТ-М" (стр. 19)

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

КАЛОРПЛАСТ. CALORPLAST (стр.5)

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

КОВИНТРЕЙД МОСКВА. Kovintrade d.d.

Официальное представительство **Asmeга** в РФ (стр.72)
тел (495)363-43-80, факс (495)363-43-81
E-mail: info@kovintrade.ru; www.kovintrade.ru

ОАО "ИЖЕВСКИЙ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЙ ЗАВОД "КУПОЛ" (стр. 35)

426033 г. Ижевск, ул. Песочная, д.3
тел (3412)90-30-68, 90-30-69; факс (3412)90-30-68
E-mail: techpro-ur@mail.ru; www.kupol.ru

НАВИКОМ (ПУЛЬСАР)(стр. 78)

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

РОПОВ Consulting (стр. 68)

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

"Предприятие "РАДАН" ООО (стр. 67)

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

НПК "РЕГЕНЕРАТОР" (стр. 51)

Москва, ул. Мартеновская 7-51;
тел/факс (495) 777-59-92, p05-70-51, 706-44-28.

Компания "СОНИС" (стр. 42, 66)

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

НПП СЭМ.М (стр. 75)

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

ОАО "ТАГАТ" ТАМБОВГАЛЬВАНОТЕХНИКА (стр.10)

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

"УМИКОР ГАЛЬВАНОТЕХНИК" (стр. 4)

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

ООО "ХИМСИНТЕЗ" (стр. 7)

606037, г. Дзержинск
Нижегородской обл., а/я 175,
тел/факс: (8313) 25-23-46, +7(951)902-91-65;
e-mail: chimsn@kis.ru

ЗАО "ХИМСНАБ" (стр.9)

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

ЗАО "ЭКОМЕТ" (стр. 8)

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

Информация для авторов журнала "Гальванотехника и обработка поверхности"
размещена на сайте

www.galvanotekhnika.info

Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности»

К сведению подписчиков!

**Подписка на журнал производится через местные почтовые отделения
и в редакции журнала.**

Журнал включен в Объединенный каталог «Пресса России» 2011/2; каталог стран СНГ 2011/1; Каталог Украины 2011/2; адресный каталог «Библиотечный каталог» 2011/2, Интернет каталог 2011/2 Агентство АРЗИ. **Индекс 87867.**

В редакции можно приобрести

Журнал "Гальванотехника и обработка поверхности" и книги	Цена, руб
2011 год (4 номера)	640
2010 год (4 номера)	620
2009 год (4 номера)	616
2008 год (4 номера)	616
2007 год (4 номера)	572
2006 год (4 номера)	528
2005 год (4 номера)	484
2004 год (4 номера)	484
Цинкование. Техника и технология. Окулов В.В.	170
Фосфатирование. Григорян Н.С., Акимова Е.Ф., Ваграмян Т.А.	130
Экологически безопасное гальваническое производство. (Изд. 2-е, дополн. и перераб.). Виноградов С.С.	100
Электролитическое хромирование. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н.	130

Все цены включают стоимость пересылки; НДС не облагается.

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

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

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

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

Интернет-сайт журнала: www.galvanotehnika.info

Интернет-сайт Российского общества гальванотехников: www.galvanicrus.ru

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

Банк плательщика

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

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

Заказ № . Тираж 700 экз.

Отпечатано в типографии "Тисо Принт"
г. Москва, ул. Складочная, д.3, стр.6