

## 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  
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

**prof. 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;

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, Miuskaya 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](http://www.galvanicrus.ru)**

**Интернет-сайт журнала [www.galvanotehnika.info](http://www.galvanotehnika.info)**

# ГАЛЬВАНОТЕХНИКА и ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

№ 4

2011 год

том XIX

## Содержание

<i>Ответы на вопросы читателей</i>	Об областях применения цинковых покрытий	11
	О составах фосфатирования под окраску	11
	О составах раствора холодного оксидирования	12
	О коррозионной стойкости Zn-покрытий с пассивацией	13
	О "самозалечиваемости" пассивной Cr(VI) пленки	13
	О цинк-ламельных покрытиях	14
<i>Осаждение металлов и сплавов</i>	Электроосаждение сплава олово-индий Рыбин А.А., Медведев Г.И., Макрушин Н.А.	15
	Особенности электроосаждения кобальта в микро- и наноразмерные поры в трековых мембранах Коротков В.В., Кудрявцев В.Н., Загорский Д.Л., Бедин С.А.	23
	Наномодифицированные хромовые гальванические покрытия Литовка Ю.В., Дьяков И.А., Кузнецова О.А., Ткачев А.Г., Попов Д.Ю., Столяров Р.А.	29
<i>Электроэрозион- ная обработка</i>	Электроэрозионный способ обработки аморфных сплавов при изгото- влении сердечников феррозондов Власкин К.И., Прищепов С.К.	36
<i>Химические покрытия</i>	Коррозионные свойства и защитная способность химико-каталитичес- ких Ni-P покрытий Дровосеков А.Б., Иванов М.В., Полякова О.А., Цупак Т.Е.	41
<i>Методы исследования</i>	Современные методы и области применения элементного анализа (2000-2011 г.г.) Обзор Кузнецов В.В., Хорошилов А.В.	47
<i>Персоналии</i>	Василию Васильевичу Окулову 70 лет	57
	Григорию Борисовичу Барку 60 лет	59
<i>Информация</i>	Курсы повышения квалификации	62
	Выставки, конференции, семинары	65
	Книги	65
	Адреса организаций и фирм, поместивших рекламу	

Интернет-сайт Российского общества гальванотехников  
[www.galvanicrus.ru](http://www.galvanicrus.ru)

# ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT

№ 4

2011

V. XIX

## Contents

<i>Answers for reader questions</i>	<b>Applications of zinc coatings</b>	<b>11</b>
	<b>Composition of phosphating baths for subsequent painting</b>	<b>11</b>
	<b>Composition of cold oxidation baths</b>	<b>12</b>
	<b>Corrosion resistance of passivated zinc coatings</b>	<b>13</b>
	<b>On "selfcuring" of chromate (VI) films</b>	<b>13</b>
	<b>On Zn-lamellar coatings</b>	<b>14</b>
<i>Electroplating of metals and alloys</i>	<b>Electrodeposition of Sn-In Alloy</b> <i>Rybin A.A., Medvedev G.I., Makrushin N.A.</i>	<b>15</b>
	<b>Electrodeposition of Cobalt in Micro- and Nano-Sized Pores of Polymer Ion-track Membranes</b> <i>Korotkov V.V., Kudryavtsev V.N., Zagorskii D.L., Bedin S.A.</i>	<b>23</b>
	<b>Nano-modified Chromium Coatings</b> <i>Litovka Yu.V., Djakov I.A., Kuznetsova O.A., Tkachev A.G., Popov D.Yu., Stolyarov R.A.</i>	<b>29</b>
<i>Electroerosion Method</i>	<b>Electroerosion Method for the Treatment of Amorphous Alloys in the Production of Fluxgate</b> <i>Vlaskin K.I., Prischepov S.K.</i>	<b>36</b>
<i>Electroless coatings</i>	<b>Corrosion Properties and Protective Power of Ni-P Coatings</b> <i>Drovosekov A.V., Ivanov M.V., Polyakova O.A., Tsupak T.E.</i>	<b>41</b>
<i>Methods of research</i>	<b>Up-to-Date Methods and Applications of Elemental Analysis.</b> <i>Servey Kuznetsov V.V., Khoroshilov A.V.</i>	<b>47</b>
<i>Personality</i>	<b>Vasiliy Okulov 70 th Anniversary</b>	<b>57</b>
	<b>Gregorii Bark 60th Anniversary</b>	<b>59</b>
<i>Information</i>	<b>Congressess, Conferences, Meetings</b>	<b>65</b>

Internet-site Russian Society of Platers  
[www.galvanicrus.ru](http://www.galvanicrus.ru)

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](http://www.umicore-galvano.com) или на сайте дилера [www.chemp.ru](http://www.chemp.ru)

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

All Plastic CALORPLAST Heat Exchangers  
Все пластмассовые теплообменники фирмы КАЛОРПЛАСТ



Shell and Tube Heat Exchanger  
Жидкостно-жидкостный теплообменник

Immersion Heat Exchanger  
Погружной теплообменник

Heat Exchangers for the Galvanic Industry made of PVDF, PP and PE  
for Heating and Cooling of all Plating Tank Fluids  
Теплообменники для гальванического производства - изготовленные из PVDF, PP или PE,  
для подогрева и охлаждения любой жидкости в гальванических ваннах.



**CALORPLAST WÄRMETECHNIK GMBH**

D-47704 Krefeld · Postfach 100411 · D-47803 Krefeld · Siempelkampstr. 94

Phone 00 49 (21 51) 87 77-0 · Fax 00 49 (21 51) 87 77-33

E-Mail: [info@calorplast.de](mailto:info@calorplast.de) · Internet: [www.calorplast.de](http://www.calorplast.de)

Marketing organisation world-wide in A, AUS, CH, E, F, GB, I, JP, NL, ROK and USA.

Please call us for further information

Международная сеть дистрибуторов и дилеров в Австралии, Австрии, Великобритании, Испании,  
Италии, Нидерландах, Республике Корея, США, Франции, Швейцарии и Японии.  
Позвоните нам для получения дополнительной информации.

# 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@mtef.ru  
[www.galvanotechnikleipzig.de](http://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



ХИМСИНТЕЗ

Пассивирующие концентраты (CrVI-free)

Финишная обработка покрытий

Ирида-ХромТри(А,В,АФ,ВФ,К)

Ирида-СилХром

Силатек-08(top-coat)

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



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



## Научно-производственное предприятие

# «ЭКОМЕТ»

Компания «ЭКОМЕТ» производит и поставляет эффективные блескообразующие до-бавки и специальные композиции для гальванических производств и химической обработ-ки металлов, а также предлагает к внедрению современные технологии, которые использую-ются многими предприятиями России и стран СНГ. Компания «ЭКОМЕТ» является эксклюзив-ным представителем в России фирмы **COVENTYA**, которая предлагает составы для гальва-нических процессов, используемые ведущими мировыми производителями.

*Предлагаем технологии и химические компоненты к ним:*

- **обезжиривание, травление, совместное обезжиривание-травление**, для всех ме-таллов, в том числе эффективные «холодные» растворы;
- **цинкование**: щелочное, слабокислое, сплавы цинка;
- **пассивация цинка**: радужная, желтая, черная, оливковая, бесцветная (голубая), **пас-сивация на соединениях хрома (III)**; пассивация без соединений хрома; составы для усиле-ния 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, хи-миче-ская 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 модуль-ного типа фирмы **KRAFTELEKTRONIK** (Швеция);
- **теплообменники** (погружные и выносные) фирмы **CALORPLAST** (Германия) для на-грева 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 руч-ным управлнием** собственного изготовления.

*Оказываем предприятиям помощь в подборе и заказе нового оборудования для современных технологических процессов. Выполняем работы по созданию новых и мо-дернизации 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)

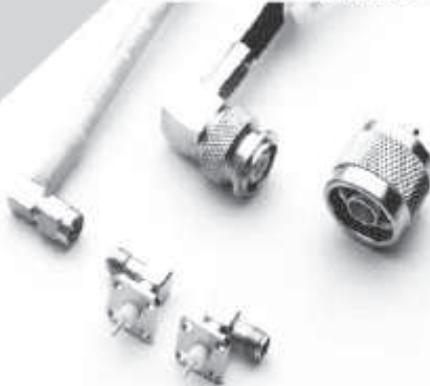
Мобильные телефоны: (495) 790-82-63 (группа технологов), 8-903-758-28-90 (офис)

Http:// [www.ecomet.ru](http://www.ecomet.ru), E-Mail: [info@ecomet.ru](mailto: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 бондированию.
- **AURUNA-FORM®** - процесс гальванопластики при изготовлении ювелирных изделий
- **PLATINODE®** - специальные фигурные аноды, стойкие в коррозионных средах для электросождения 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 компанией, в том числе:



- Нагреватели для ванн RÖTKAPPE 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.
- Тefлоновые 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 CALOY для прямого нагрева жидкостей, расплавленных масс, паров и газа.
- Поплавковые датчики уровня жидкости, электроконтактные зонды уровня, датчики температуры и соответствующая электроника для регулирования и контроля температуры и уровня раствора.



ОФИЦИАЛЬНЫЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ ФИРМ UMICORE и MAZURCZAK В РОССИИ:

ЗАО "ХИМСНАБ"

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

E-MAIL: INFO@CHEMPRU, WWW.CHEMPRU



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

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

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

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

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

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

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

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

**1. Линии автооператорные автоматические и механизированные.**

**2. Линии кареточные овальные подвесочные, конвейерного типа.**

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

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

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

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

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

**7. Средства малой механизации:**

- ванны колокольные ВК-5, 10, 20, 40М. Объем колокола – 5, 10, 20, 40 литров; - установка барабанная УПН-3 для покрытия мелких деталей насыпью. Загрузка в барабан: по массе – 40 кг; по поверхности – 6 м<sup>2</sup>; - колокол наливной КН-6, 12 объем колокола – 6, 12 дм<sup>3</sup>;

**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 дм<sup>3</sup>. 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

### Об областях применения цинковых покрытий

#### Applications of zinc coatings

**ВОПРОС:** Я работаю конструктором-стажером на предприятии Таврида Электрик, г. Севастополь в отделе стендового оборудования. Мы занимаемся автоматизацией производства. До сих пор я применял в разрабатываемых изделиях по проектам только покрытие Ц.хр. Но, всвязи с самостоятельным обучением и стремлением повысить свою квалификацию, разрабатывать более ответственные детали и узлы, повысить свою должность и т.д., решил прочитать книгу "Гальванические покрытия в машиностроении" под ред. Шлугера. Так как эта книга достаточно старая, то с целью ее современной корректировки я также решил прочитать вашу рецензию на книгу Д.Ю. Гамбурга "Гальванические покрытия. Справочник". Электрохимию в книге я почти не читаю, вряд ли я что-то в ней понимаю, меня в основном интересует применение покрытий для деталей, механические и др. свойства, ну и немного экологичность, экономичность. В вашей рецензии я прочитал, что "Для развальцовки цинковые покрытия малопригодны", тогда как в книге Шлугера на с.162 написано, что цинковые покрытия хорошо выдерживают изгибы и развальцовку. В вашей рецензии вы критикуете утверждение Гамбурга для цинковых покрытий «Требуется дополнительной обработки после нанесения покрытия (снятие наводороживания, хроматная обработка и др.)». Книгу Гамбурга я не читал по вашей отрицательной рецензии, но может быть, Гамбург прав, в том утверждении, что если цинковое покрытие требует хромирования, то это недостаток? Хромовые покрытия, ведь, насколько я понял, не нуждаются в цинковании, для них это "излишок". А если цинковые покрытия нуждаются в хромировании, то для них это недостаток. Читая вашу рецензию вижу: Гамбург утверждает, что цинк «Нестоек при высокой влажности атмосферы... и особенно при прямом контакте с водой...». Книга Шлугера на с.161 также утверждает, что скорость коррозии цинка в чистой влажной атмосфере тропиков составляет 5 мкм в год. Это же, вроде, много. Может Гамбург также как и Шлугер имеют в виду нехромированное цинковое покрытие? Поясните, пожалуйста, свои позиции, или я что-то не так понял...

**ОТВЕТ:** Здравствуйте,

1. И Гамбург Ю.Д. и Шлугер М. А. и правы, и не правы. Они не правы, написав о возможности развальцовывания изделий с цинковыми покры-

тиями без дальнейших разъяснений. Дело в том, цинк, полученный из разных электролитов, имеет очень разные свойства, в том числе разные пластичность и хрупкость. Во многих случаях (примеры таких случаев хорошо известны специалистам) цинковые покрытия обладают такой низкой пластичностью, что изгибать детали с таким покрытием нельзя - они растрескаются. Это всё д.б. написано в справочнике, а иначе получается, что людей вводят в заблуждение.

2. Хромирование - это процесс нанесения хромовых покрытий чаще всего на стальные детали. Хроматирование - это нанесение на цинковые покрытия дополнительной коррозионно-стойкой хроматной плёнки, которая значительно улучшает коррозионные свойства цинковых покрытий.

Цинковые покрытия без хроматной пассивации практически не применяются (по крайней мере я таких случаев не знаю). Поэтому писать о хроматной обработке как о недостатке - как это сделано в книге Ю.Д.Гамбурга - безграмотность.

3. Все крыши домов в России покрыты цинком, все водостоки на домах оцинкованы, всё машиностроение, в том числе и сельскохозяйственное - это оцинкованные детали, около 60% всей покрываемой поверхности приходится на долю цинка. Надеюсь ситуация с областями применения цинковых покрытий Вам ясна. Что касается утверждения Михала Александровича Шлугера, то обратите внимание, на то, что он говорит о влажной атмосфере ТРОПИКОВ, где влага, как правило, содержит ионы хлора (морская атмосфера). В такой атмосфере стойкость цинка действительно невысока.

Справочник М.А.Шлугера не устарел и им вполне можно пользоваться, в отличие от бесполезного и вредного справочника Гамбурга. Приезжайте к нам на курсы повышения квалификации. Из Севастополя у нас технологи были.

*д.х.н. В.Н.Кудрявцев*

### О составах фосфатирования под окраску

#### Composition of phosphating baths for subsequent painting

**ВОПРОС:** Добрый день! Подскажите какие современные составы фосфатирования под окраску можно использовать при покрытии каркаса кабины трактора из стали 3. Необходим наиболее простой метод - меньше операций, меньше шламообразования и корректировки. Предполагается струйный метод обезжиривания и фосфатирова-

ния. Возможно будут поверхности с ржавчиной или даже с окалиной.

*Инженер-технолог Жукова А.Я.,  
ЗАО "АгроТехМаш"*

**ОТВЕТ:** Здравствуйте. Для нанесения фосфатных покрытий под окраску струйным методом в настоящее время промышленность выпускает три вида базовых фосфатирующих концентрата: КФ-1, КФ-12, и КФ-15. Кроме того, некоторые фирмы выпускают аналоги вышеперечисленных концентратов под другими торговыми марками.

Концентрат КФ-1 является наиболее дешёвым и простым по составу, он позволяет получать достаточно качественные покрытия, но по своей коррозионной стойкости уступающие покрытиям, полученным в растворах на основе концентратов КФ-12 и КФ-15.

В том случае, если фосфатное покрытие наносится на неоцинкованную сталь и по фосфатному слою не предполагается нанесение катодорезного грунта, то можно остановить свой выбор на препарате КФ-1.

Если с целью повышения коррозионной стойкости лакокрасочного покрытия предполагается нанесение катодорезного грунта, то следует отдать предпочтение препарату КФ-12.

В случае фосфатирования оцинкованной стали с последующим катодорезом целесообразно применять трёхкатионные растворы на основе КФ-15.

По сложности исполнения фосфатирование в каждом из растворов примерно одинаково.

Сокращение числа операций путём совмещения обезжиривания и фосфатирования возможно только в том случае, если на поверхности деталей имеются только незначительные жировые загрязнения, например, захват руками после дробеструйной обработки. В вашем же случае, в процессе штамповки кузовных элементов обычно применяется довольно большое количество индустриального масла, что делает невозможным сокращение числа операций за счёт совмещения обезжиривания и фосфатирования.

Шламообразование в низкотемпературных слабокислых растворах обычно довольно высокое, но при струйной обработке оно не вызывает проблем с качеством, т.к. с целью предупреждения забивания форсунок шламом фильтрация раствора, подаваемого на форсунки и, соответственно на детали, обязательна. С целью снижения шламообразования корректировку растворов (особенно по кислотности) необходимо проводить достаточно часто.

Наличие ржавчины и, тем более окалины, перед струйным фосфатированием крайне нежелательно. Заготовки с очагами коррозионного раз-

рушения необходимо отбраковывать ещё перед операцией штамповки и формования изделий.

Конечно, удаление ржавчины и окалины можно проводить в растворах травления, но необходимо помнить, что кислотное травление существенно ухудшает качество фосфатных плёнок, так как делает их более пористыми, зернистыми и крупнокристаллическими. Ухудшение качества связано с выявлением зёрен металла в процессе кислотного травления. Вследствие проявления структуры металла зародыши кристаллов фосфатной плёнки образуются преимущественно на энергетически более выгодных участках - по границам зёрен. В результате покрытие становится крупнокристаллическим и пористым.

В том случае, если от кислотного травления отказаться невозможно, после операции травления требуется дополнительная операция пассивации протравленной поверхности путём обработки в растворах нитрита натрия или соды. В результате пассивации более активных участков поверхность металла становится энергетически более однородной, что способствует получению однородных мелкокристаллических фосфатных покрытий.

*к.т.н. В.И. Мамаев*

### **О составах раствора**

#### **холодного оксидирования**

#### **Composition of cold oxidation baths**

**ВОПРОС:** Здравствуйте! Не могу найти состав холодного оксидирования стали! Во всей литературе приводится горячие в щелочном растворе или Безщелочное!?

Так же хотелось бы узнать! можно ли в одной гальванической технологии, сначала фосфатировать сталь для улучшения коррозионной стойкости, а потом прооксидировать для придания глубоко черного цвета! и если возможно, какие операции между ними необходимо осуществить!

**ОТВЕТ:** На практике для оксидирования стальной, как правило, применяют только горячие составы на основе высококонцентрированных растворов гидроксида натрия с добавками окислителей. Дело в том, что формирование плотных оксидных плёнок  $Fe_3O_4$  проходит с достаточно высокой скоростью только при температурах не ниже 100 °С.

В чистом виде оксидные плёнки формируются при температуре 130 – 140 °С. Процесс проводится при лёгком кипении раствора. Температура кипения определяется концентрацией гидроксида натрия, которая обычно бывает в пределах от 600 до 800 г/л.

Оксиднофосфатные плёнки можно получить в слабокислых растворах на основе фосфорной кислоты с добавками нитратов щёлочноземельных металлов. Температура таких растворов от 95 до 100 °С.

Оксиднофосфатные покрытия обладают существенно более высокими антикоррозионными свойствами и при замене нитрита натрия на нитрат натрия можно получать покрытия глубоко чёрного цвета.

Существует способ анодного электрохимического оксидирования стали. Процесс проводится при ещё более низких температурах, но на практике этот способ применяется очень редко, так как он более сложен в техническом исполнении, кроме того, его затруднительно использовать для деталей сложной конфигурации из-за низкой рассеивающей способности.

*к.т.н. В.И. Мамаев*

**О коррозионной стойкости Zn-покрытий с пассивацией**  
**Corrosion resistance of passivated zinc coatings**

**ВОПРОС:** Добрый день. Выбрана толщина покрытия Ц. хр. для конкретных условий эксплуатации. При проведении климатических испытаний изделия (тепло, холод, влажное тепло без конденсации влаги) должно ли покрытие выдерживать испытания без признаков коррозии покрытия (побеления)? Конкретно, покрытие Ц9.хр. после проведения испытаний по режиму: 93 % отн. влаж., 40 град. С, продолжительность 96 часов, имеет 50 % площади оцинкованной поверхности с побелением (солеобразными продуктами коррозии цинка). Пассивная пленка на основе шестивалентного хрома. Что является причиной этому? И что нужно предпринять для повышения корр. стойкости покрытия, если это необходимо? Посоветуйте, пожалуйста.

*С уважением, Бердникова Н.А.,  
ЗАО «Связь инжиниринг»*

**ОТВЕТ:** Здравствуйте. 25-30 лет назад мы решали задачу исключения высоко токсичных цианидных электролитов из технологии цинкования на Волжском Автозаводе (г. Тольятти). Задача была решена к 1985 году, в том числе благодаря всесторонним испытаниям на коррозионную стойкость цинковых покрытий, получаемых из цианидных, щелочных бесцианидных (цинкатных) и слабокислых электролитов.

Испытания проводили в атмосфере нейтрального солевого тумана, в атмосфере SO<sub>2</sub> и в «чистой» влажной атмосфере, аналогичной той, что указана в Вашем вопросе. Кроме того, проводили натурные

испытания этих покрытий в условиях влажного тропического климата в Республике Куба.

Было убедительно показано, что на покрытиях из щелочного бесцианидного электролита с добавкой НБЦ (аналог НТЦ-Р) с хроматированием формируются пленки, в 1,5-2 раза превосходящие по коррозионной стойкости аналогичные покрытия из других электролитов. Часть этих исследований опубликована в журнале «Гальванотехника и обработка поверхности» том II №4 1993, М.

Наихудшие результаты были получены на покрытиях из цианидного электролита с добавкой БЦУ. При этом характер деградации хроматной пленки аналогичен описанному Вами: наблюдается обесцвечивание пленки с образованием белых продуктов коррозии цинка. Однако время испытаний во влажной камере составляло сотни часов без изменения внешнего вида покрытия. В солевом тумане хроматная пленка «сдавалась» примерно через 100-300 часов.

К сожалению, Вы не указали тип электролита цинкования, применяемые добавки и состав раствора хроматирования. Сейчас стало «модным» увлечение ярко-блестящими покрытиями, для получения которых применяют всевозможные усилители блеска. Излишняя органика в покрытии затрудняет промывку после цинкования и затрудняет хроматирование. Очень важны также режимы промывки до и после хроматирования. Например, нельзя применять горячие промывки. Очень вероятно также весьма банальная причина – малая толщина покрытия, 3-4 мкм и меньше. Все сказанное оказывает влияние на коррозионное поведение покрытия.

На вопрос о допустимом времени испытания во влажной атмосфере до «побеления» покрытия я не могу дать ответ, так как он находится в компетенции конструктора-разработчика изделия, а мы, технологи, должны найти условия для удовлетворения требований КД.

Вообще-то для цинка с хроматом применяют более информативный метод – испытание в соляном тумане.

*к.т.н. В.В. Окулов*

**О "самозалечиваемости" пассивной Cr(VI) пленки**

**On "selfcuring" of chromate films**

**ВОПРОС:** Уважаемый Владимир Николаевич! Прошу сообщить обоснованность вывода о "самозалечиваемости" пассивной пленки, полученной из растворов, содержащих Cr<sup>6+</sup> и ее отсутствие на пассивной пленке, полученной в растворе Cr<sup>3+</sup>.

*Гендлер Б.И., ООО "Гранит-М"*

**ОТВЕТ:** Защитные свойства хроматных пленок, получаемых в растворах шестивалентного хрома, обусловлены, главным образом, двумя факторами: толщиной пленки, создающей барьерный эффект для коррозионной среды, и присутствием в поверхностном слое пленки водорастворимых соединений Cr(VI), обладающих ингибирующими свойствами защиты от коррозии.

Наличие в поверхностных слоях хроматных пленок некоторых количеств гидратированных соединений Cr(VI) придает ей свойства самовосстанавливаться при повреждениях («эффект самозалечивания»). Выделяясь в пленку влаги, практически всегда имеющейся на поверхности покрытия в условиях атмосферной коррозии, водорастворимые соединения Cr(VI) взаимодействуют с обнаженным цинком в местах микроповреждений хроматной пленки и восстанавливают ее. Индикатором коррозионной стойкости хроматной пленки служит время до появления видимых белых продуктов коррозии цинка.

Таким образом, присутствие водорастворимых соединений Cr(VI) в пассивной пленке благотворно влияет на коррозионную стойкость покрытия и решает проблему раннего появления «белой» коррозии цинкового покрытия на острых кромках деталей и в других местах ее повреждения. При этом возникает другая проблема - хроматное покрытие становится неприемлемым по экологическим соображениям из-за упомянутой выше способности хроматных пленок выделять во влажную среду ионы  $Cr^{6+}$ , обладающие канцерогенными свойствами. Это обстоятельство привело к полному запрету применения хроматных (CrVI) пленок в мировой автомобильной промышленности с июля 2008 года (Директива ЕС №2002/525).

Эффект самозалечивания хроматных пленок исчезает после их нагрева свыше  $100^{\circ}C$ , так как необратимо разрушаются гидратированные (водорастворимые) соединения Cr(VI) и коррозионная стойкость, а следовательно, и защитная способность подвергнутых нагреву хроматных пленок резко падает. Это свойство пленок наряду с экологическими проблемами существенно ограничивает применение хроматных (CrVI) покрытий.

Альтернативой хроматированию в растворах CrVI могут быть растворы хромитирования на основе солей CrIII.

Принципиальное отличие хромитных пленок (CrIII) от хроматных (CrVI) заключается в отсутствии в составе хромитных пленок ионов  $Cr^{6+}$  и, как следствие, неспособности защитного механизма пленки реагировать на повреждение целостности пассивной пленки. Отсутствие «самозалечивания» у хромитных (CrIII) пленок практически

проявляется в быстром появлении «белой» коррозии цинка прежде всего на кромках деталей, где в первую очередь происходит повреждение пленки. В то же время коррозионная стойкость хромитных пленок последних поколений обладает высокой коррозионной стойкостью, не снижающейся после нагрева до  $150^{\circ}C$ .

*к.т.н. В.В. Окулов*

### **О цинк-ламелльных покрытиях On Zn-lamellar coatings**

**ВОПРОС:** Как правильно записать в технической (конструкторской) документации нанесение цинк-ламелльного покрытия.

**ОТВЕТ:** В КД АВТОВАЗа Цинк-ламелльное покрытие обозначают следующим образом:

Цлам. XXX. X. X.

где: XXX - коррозионная стойкость в солевом тумане, часов; X - специальные функции, например, "износостойкое", X - цвет покрытия, например, "синий".

Примеры записи:

Цлам. 120. износостойкое. черный.

Цлам. 240. серебристый.

К.т.н. В.В. Окулов

*к.т.н. В.В. Окулов*

**ВОПРОС:** Подскажите пожалуйста можно ли покрывать Хим. Окс. хром.фас.фтор (Хим. Окс. эмт ) детали, работающие под нагрузкой, из алюминевых сплавов (АлГ 3, АлЦ), имеющие сварные швы?

**ОТВЕТ:** Химическое оксидирование алюминевых сплавов, в том числе со сварными швами, возможно. Однако, следует учитывать, что ввиду малой толщины полученные покрытия не обеспечивают надежной защиты от коррозии, поэтому их можно применять только как декоративные для легких условий эксплуатации.

*к.х.н. Скопинцев В.Д.*

УДК 621.357.7

## Электроосаждение сплава олово-индий

Рыбин А.А., Медведев Г.И., Макрушин Н.А.

Ключевые слова: сплав олово-индий; электроосаждение; состав сплава; плотность тока; выход по току; степень блеска; поляризация.

Исследован процесс электроосаждения сплава Sn-In из сульфатного электролита в присутствии синтанола, формалина и бутиндиола-1,4. Установлено, что качественные блестящие покрытия сплава получаются в электролите при совместном присутствии исследуемых органических веществ. Получены катодные поляризационные кривые выделения олова, индия и сплава олово-индий. Показано, что использованные органические добавки приводят к ингибированию процесса электроосаждения. Рассчитаны парциальные плотности тока выделения индия и олова в сплав. Разработаны сульфатные электролиты для электроосаждения сплава олово-индий регулируемого состава.

## Electrodeposition of Sn-In Alloy

Rybin A.A., Medvedev G.I., Makrushin N.A.

Key words: tin-indium alloy; electrodeposition; alloy content; current density; current efficiency; degree of brightness; polarization.

Electrodeposition process of tin-indium alloy from sulfate solution in the presence of syntanol, formalin and kumarin was investigated. It was shown that bright deposits of Sn-In alloy are obtained in the simultaneous presence of organic additives in the solution. Deposits with different contents of indium in the alloy are obtained from solutions with different concentration of tin and indium (Fig.1). It is established that C.E. decreases with increasing of C.D. The most significant reduction of C.E. is observed in the solution containing higher concentration of indium salt (Fig.2). The content of indium in the alloy passes through a maximum with increasing of  $H_2SO_4$

concentration in the solution (Fig.3). C.E. of Sn-In alloy decreases with increasing of  $H_2SO_4$  concentration in the solution (Fig.4). Cathodic polarization of tin, indium and Sn-In alloy was investigated (Fig.5). It was shown that the degree of alloy brightness ( $\Theta$ ) passes through a maximum, and the degree of surface **coverage** decreases with growth of C.D (Fig.8).  $\Theta$  value changes from 43 to 19 % in the range of  $i_k$  where bright deposits is obtained ( $1-7 A/dm^2$ ). Sulphate solutions for the electrodeposition of Sn-In alloy of various structures (Table 2.) and method for the analysis of Sn-In alloy have been developed.

### Введение

Электролитический сплав Sn-In благодаря своим высоким физико-механическим и химическим свойствам находит применение в качестве легкоплавких припоев, антифрикционных и износостойких покрытий, скользящих контактов с низким значением переходного сопротивления. Он также применяется при выполнении монтажа соединений методом пайки в процессах сборки интегральных схем и микроблоков [1-3]. Сплавы с различным содержанием индия обладают высокой

коррозионной стойкостью в растворах хлорида и гидроксида натрия, а также в минеральных маслах.

Для электроосаждения сплава Sn-In разработан ряд электролитов: сульфатные, борфтористоводородные, щелочные, цитратные и тартратные [4-13]. Наиболее простыми по составу являются сульфатные электролиты. В литературе сравнительно мало данных по электроосаждению сплава из этих растворов, которое протекает в узком диапазоне плотностей тока [12,13]

Методика экспериментов

Исследован процесс электроосаждения сплава Sn-In из сульфатного электролита следующего состава, г/л: SnSO<sub>4</sub> 5-30; In<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 5-90; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20-200; синтанол ДС-10 0,5-2,0; формалин (37% раствор) 1-10 мл/л; кумарин 0,5-3,0 г/л, t 18-50°C. Выбор органических веществ обусловлен тем, что синтанол ДС-10, формалин и кумарин, как показано в [14], способствуют образованию блестящих покрытий олова и его сплавов. Исследования проводили как с перемешиванием с помощью лепестковой мешалки так и без него. Содержание индия в сплаве определяли методом комплексонометрического титрования в присутствии индикатора ксиленового оранжевого при pH 5 и температуре раствора 80°C [15]. Олово связывали в комплекс винной кислотой. Содержание олова в сплаве определяли по разности. Погрешность анализа 3%. Выход по току сплава определяли гравиметрическим методом на основе данных химического анализа.

Катодные поляризационные кривые снимали в трехэлектродной ячейке при помощи потенциостата П-5827 в потенциодинамическом режиме (5мВ/сек). В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод сравнения. Значения потенциалов приведены относительно стандартного водородного электрода. Перенапряжение выделения водорода на Sn и In исследовали в электролите, содержащем 100 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и исследуемые добавки.

Осадки сплава толщиной 6-30 мкм осаждали на стальные и медные образцы. В качестве анодов использовали олово, индий или сплав олово-индий. Величину блеска измеряли на фотоэлектрическом блескометре ФБ-2. Степень заполнения поверхности органическими добавками  $\Theta$  оценивали с использованием данных поляризационных измерений по формуле [16]:

$$\Theta = 1 - \exp(\Delta E/b),$$

где  $\Delta E$  – сдвиг потенциала при катодной поляризации от 0,28 В до 0,52 В;

b – константа, входящая в уравнение Тафеля, которую определяли по поляризационным кривым в координатах  $\Delta E - \lg i_k$ .

Результаты и их обсуждение

Результаты исследований показали, что блестящие покрытия получают при  $i_k$  1-7 А/дм<sup>2</sup> только при совместном присутствии в электролите синтанола 1-2 г/л, формалина (37%-й раствор) 6-8 мл/л и кумарина 1-2 г/л. Отклонение от этих пределов концентраций приводило к получению светло-серых и матовых покрытий. Следует отме-

тить, что блестящие покрытия получаются только в электролите с перемешиванием. Без перемешивания получают матовые покрытия.

Химический анализ получаемых блестящих покрытий показал, что в процессе электроосаждения образуется сплав олово-индий. Состав сплава сильно зависит от соотношения концентраций Sn (II) и In(III) в электролите. Так, в электролите, содержащем SnSO<sub>4</sub> 30 г/л; In<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 5-30 г/л и органические добавки, получается сплав с содержанием индия от 1,5 до 13 масс.% при  $i_k$  1-7 А/дм<sup>2</sup>. Повышение концентрации соли индия при постоянном содержании соли олова в электролите приводит к увеличению содержания индия в сплаве (рис.1, кривые 1-4).

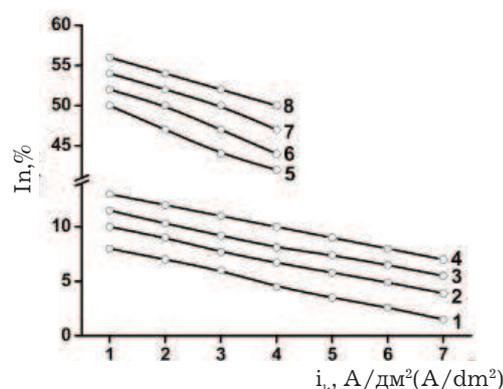
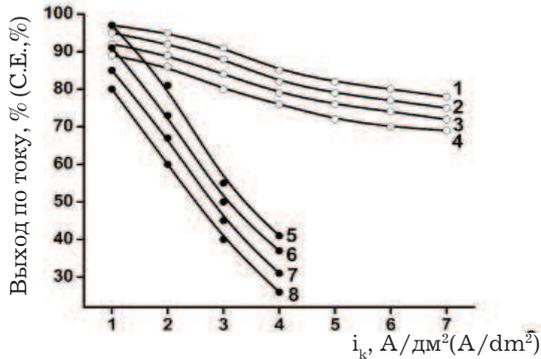


Рис. 1. Содержание индия в сплаве Sn-In в зависимости от плотности тока. Электролит (г/л): SnSO<sub>4</sub> 5-30; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100; Синтанол – ДС-10 – 2; формалин (37% раствор) 6 мл/л; кумарин 2; механическое перемешивание. 1, 2, 3, 4. – SnSO<sub>4</sub> 30 г/л + 5, 10, 15, 20 г/л In<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, соответственно. 5, 6, 7, 8. – SnSO<sub>4</sub> 5 г/л + 30, 60, 75, 90 г/л In<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, соответственно.

Fig.1. Indium content in the alloy Sn-In vs C.D. Solution (g/l): SnSO<sub>4</sub> 5-30; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100; sintanol DS-10 – 2; formalin (37% solution) 6 ml/l; kumarin 2; mechanical agitation. 1, 2, 3, 4. – SnSO<sub>4</sub> 30 g/l + 5, 10, 15, 20 g/l In<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, respectively. 5, 6, 7, 8. – SnSO<sub>4</sub> 5 g/l + 30, 60, 75, 90 g/l In<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, respectively

В электролите состава SnSO<sub>4</sub> 5 г/л; In<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 30-90 г/л в присутствии органических веществ получается сплав с содержанием индия от 42 до 56% в зависимости от плотности тока. Однако в этом случае уменьшается рабочий интервал плотностей тока до 1-4 А/дм<sup>2</sup> (рис.1, кр. 5-8). С ростом плотности тока выход по току сплава уменьшается (рис. 2, кр. 1-8). В электролите, содержащем большее содержание соли индия по сравнению с солью олова, выход по току сплава более резко уменьшается (с 97 до 26%) с ростом плотности тока (рис. 2, кр. 5-8), что связа-

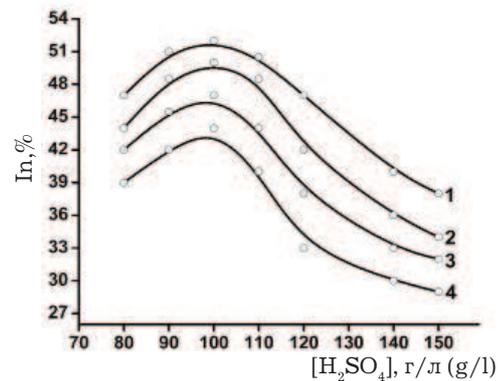
но с увеличением количества выделяющегося водорода. Значительное снижение выхода по току в электролите с более высокой концентрацией соли индия связано с тем, что в этом случае образуется сплав, содержащий более высокий процент индия, перенапряжение выделения водорода на котором значительно меньше, чем на олове.



**Рис.2.** Выход по току сплава Sn-In в зависимости от плотности тока. Состав электролита приведен в подписи к рис. 1.

**Fig.2.** Current efficiency of Sn-In alloy vs C.D. Solution composition and electrolysis conditions are the same as in Fig. 1

Качественные блестящие покрытия сплавом получаются при концентрации в электролите  $H_2SO_4$  80–150 г/л. С ростом концентрации  $H_2SO_4$  в этом интервале содержание индия в сплаве проходит через максимум при концентрации  $H_2SO_4$  100 г/л. Такое влияние  $H_2SO_4$  можно объяснить тем, что при увеличении концентрации кислоты может происходить изменение ионного состава электролита. Помимо гидратированных ионов  $[Sn(H_2O)_6]^{2+}$  [14],  $[In(H_2O)_6]^{3+}$  [15] в электролите образуются сульфатные комплексы  $Sn[Sn(SO_4)_2]$  [17],  $In[(SO_4)_2]$ ,  $In[(SO_4)_3]^{3-}$  [18] различной прочности. По-видимому, наиболее устойчивым комплексом в электролите является нейтральный сульфатный комплекс олова  $Sn[Sn(SO_4)_2]$ , благодаря низкой активности которого потенциал восстановления сдвигается в сторону более электроотрицательных значений. При этом возрастают кинетические затруднения разряда олова и сплав обогащается индием. По всей вероятности, нейтральный сульфатный комплекс устойчив при концентрации  $H_2SO_4$  до 100 г · л<sup>-1</sup>. При дальнейшем увеличении концентрации кислоты (>100 г · л<sup>-1</sup>) происходит разрушение этого комплекса [19], что приводит к увеличению содержания олова и уменьшению содержания индия в сплаве. Наиболее высокое содержание индия в сплаве (52 мас.%) наблюдается при 1 А/дм<sup>2</sup> (Рис.3).

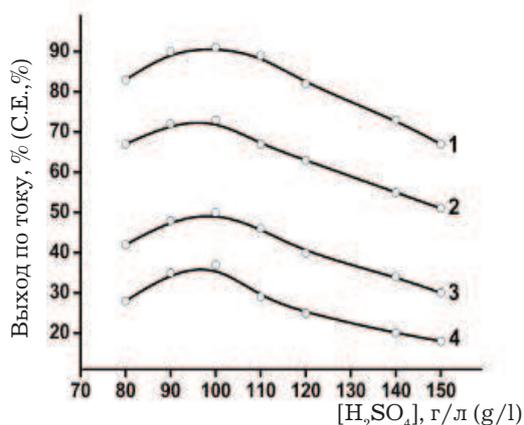


**Рис.3.** Зависимость содержания In в сплаве Sn-In от концентрации  $H_2SO_4$  в электролите. Состав электролита (г/л):  $SnSO_4$  5;  $In_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$  60; Синтанол ДС-10 – 2; формалин (37%раствор) 6 мл/л; кумарин – 2, механическое перемешивание. 1,2,3,4. – катодная плотность тока (А/дм<sup>2</sup>) – 1,2,3,4, соответственно.

**Fig.3.** Indium content in the alloy vs.  $H_2SO_4$  concentration in the solution. Solution composition (g/l):  $SnSO_4$  5;  $In_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$  60; sintanol DS-10 – 2; formalin (37% solution) 6 ml/l; kumarin 2, mechanical agitation. 1,2,3,4. – C.D.(A/dm<sup>2</sup>) – 1,2,3,4, respectively

Выход по току сплава с ростом плотности тока уменьшается, с ростом концентрации  $H_2SO_4$  в электролите проходит через максимум. Наиболее сильное снижение ВТк наблюдается при концентрации  $H_2SO_4$  110–150 г/л (рис.4). Повышение температуры электролита с 18 до 30 °С способствует увеличению степени блеска. Увеличение температуры >35 °С приводит к ухудшению качества получаемых покрытий, а электролит вследствие окисления олова II до олова IV и последующего гидролиза с образованием метаоловянной кислоты становится мутным. Оптимальная температура для получения блестящих покрытий сплавом составляет 18–25 °С. С увеличением температуры в этом интервале содержание индия в сплаве увеличивается на 5–7% и повышается выход по току на 3–4%.

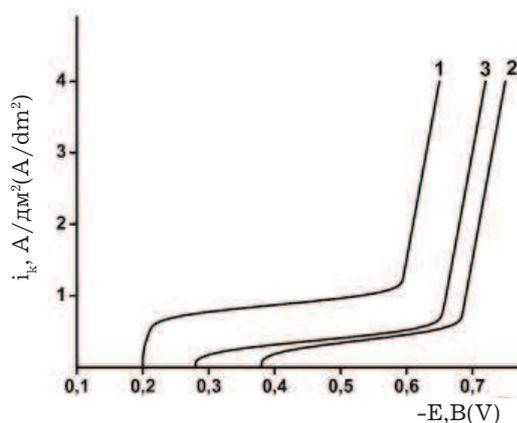
На катодных поляризационных кривых выделения олова, индия, а также сплава олово-индий наблюдаются площадки предельного тока (рис.5), что связано с адсорбцией органических веществ и образованием адсорбционного слоя (эффект Лошкарёва) [20]. При более высоких катодных потенциалах происходит десорбция органических веществ с поверхности электрода, нарушается сплошность адсорбционного слоя, что приводит к ускорению процесса электроосаждения [21]. Рассчитаны парциальные плотности тока выделения Sn и In в сплав. Расчет проводили с учетом данных анализа состава сплава, ВТ и электрохимических эквивалентов Sn, In и сплава Sn-In [22]. Данные расчетов для электролитов разного состава приведены в табл.1.



**Рис. 4.** Зависимость выхода по току сплава Sn-In от концентрации  $H_2SO_4$ . Состав электролита (г/л):  $SnSO_4$  5;  $In_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$  60; Синтанол ДС-10 – 2; формалин 6 мл/л; кумарин 2, механическое перемешивание. 1,2,3,4 – катодная плотность тока ( $A/dm^2$ ) – 1,2,3,4, соответственно.

**Fig. 4.** Current efficiency of Sn-In alloy vs.  $H_2SO_4$  concentration.

Solution composition and electrolysis conditions are the same as in Fig. 3.



**Рис. 5.** Катодные поляризационные кривые олова (1), индия (2) и сплава олово-индий (3). Состав электролита (г/л):  $H_2SO_4$  100; Синтанол ДС-10 – 2; формалин (37% раствор) 6 мл/л; кумарин 2; механическое перемешивание.

1. – электролит + 5 г/л  $SnSO_4$ ,
2. – электролит + 60 г/л  $In_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$ .
3. – электролит + 5 г/л  $SnSO_4$  + 60 г/л  $In_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$

**Fig. 5.** Cathodic polarization curves for Sn (1), In (2) and Sn-In alloy (3). Solution composition (g/l):  $H_2SO_4$  100; sintanol DS-10 – 2; formalin (37% solution) 6ml/l; kumarin 2; mechanical agitation.

1. – solution + 5g/l  $SnSO_4$ ;
2. – solution + 60g/l  $In_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$ ;
3. – solution + 5 g/l  $SnSO_4$  + 60 g/l  $In_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$

**Таблица 1.** Парциальные плотности тока олова и индия при выделении их в сплав Sn-In.

Состав электролита, г/л:  $H_2SO_4$  90; синтанол ДС-10 2; формалин (37%-й раствор) 6 мл/л; кумарин 2.

**Table 1.** Partial C.D. of Sn and In at electrodeposition of Sn-In alloy. Solution composition (g/l):  $H_2SO_4$  100; sintanol DS-10 – 2; formalin (37% solution) 6ml/l; kumarin 2; mechanical agitation

Катодная плотность тока, $A/dm^2$ C.D., $A/dm^2$	Электролит №1 Solution №1 $SnSO_4$ 30 г/л (g/l), $In_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$ 20г/л(g/l)		Электролит №2 Solution №2 $SnSO_4$ 5 г/л (g/l) $In_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$ 60 г/л(g/l)	
	Парциальные плотности тока, $A/dm^2$ Partial C.D., $A/dm^2$			
	$i_{Sn}$	$i_{In}$	$i_{Sn}$	$i_{In}$
1	0,72	0,17	0,4	0,52
2	1,42	0,3	0,7	0,83
3	2,01	0,39	0,85	1,02
4	2,59	0,45	0,84	1
5	3,12	0,48	–	–
6	3,7	0,5	–	–
7	4,33	0,51	–	–

Как видно из таблицы, в электролите №1, содержащем более высокую концентрацию соли олова по сравнению с концентрацией соли индия парциальные плотности тока олова значительно выше, чем индия, что приводит к получению более богатых по олову сплавов (рис. 1, кр. 1–4). С другой стороны, поскольку в электролите №2 концентрация соли индия выше концентрации соли олова  $i_{In} > i_{Sn}$  во всем исследуемом интервале плотностей тока, то в нём осаждаются более богатые по индию сплавы (рис. 1, кр. 5–8).

Анализ катодных поляризационных кривых, полученных в электролитах №1 и №2, с учетом парциальных плотностей тока для олова и индия показывает, что олово и индий выделяются в сплав со сверхполяризацией. Сверхполяризация, очевидно, обусловлена присутствием в электролите органических веществ, адсорбция которых на поверхности электрода приводит к замедлению процесса электроосаждения металлов.

Как известно [23], зависимость между составом сплава типа механической смеси и концентрацией компонентов металлов в электролите определяется уравнением:

$$\lg([m_1]/[m_2]) = A + (z_2/z_1)B \cdot \lg([m_1^{z_1^+}]/[m_2^{z_2^+}]),$$

где  $[m_1]$ ,  $[m_2]$  – массовые проценты компонентов в сплаве;

$[m_1^{z_1^+}]$ ,  $[m_2^{z_2^+}]$  – концентрации ионов компонентов сплава в электролите;  $z_1$ ,  $z_2$  – заряды катионов; А и В – константы.

Согласно этому уравнению, при постоянной плотности тока между логарифмом отношения содержания металлов в сплаве и логарифмом отношения их катионов в электролите должна существовать линейная зависимость. При электроосаждении интерметаллида или твердого раствора зависимость имеет иной характер.

На рис. 6 и 7 представлена зависимость  $\lg[Sn]/[In] - \lg[Sn^{2+}]/[In^{3+}]$  для сплавов Sn-In. Из рис. 6 видно, что для сплавов, содержащих от 13 до 1,5 масс.% In, полученных в электролитах, содержащих 30 г/л  $SnSO_4$  и 5, 10, 15, 20 г/л  $In_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$ , при  $i_c$  1–5 А/дм<sup>2</sup> наблюдается линейная зависимость (рис. 6, кр. 1–5). В то же время для сплавов, содержащих от 56 до 42 мас. % In в растворе, содержащем 5 г/л  $SnSO_4$  и 30, 60, 75, 90 г/л  $In_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$ , при  $i_c$  1–4 А/дм<sup>2</sup> зависимость не линейна (рис. 7, кр. 1–4). На основании этих данных можно заключить, что в первом случае образуется сплав типа механической смеси, а во втором – сплав типа твердого раствора, что согласуется с диаграммой состояния Sn-In [24].

В ряде работ [16, 25] отмечается определенная связь между степенью блеска осадков и степенью заполнения поверхности органическими до-

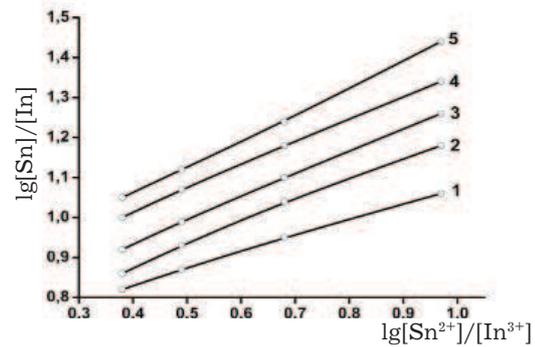


Рис. 6. Зависимость  $\lg[Sn]/[In] - \lg[Sn^{2+}]/[In^{3+}]$  для сплавов Sn-In.

Состав электролита (г/л):  $SnSO_4$  30;  $H_2SO_4$  100; Синтанол ДС-10 – 2; формалин (37% р-р) 6 мл/л; кумарин 2; 1, 2, 3, 4, 5 – плотность тока (А/дм<sup>2</sup>); 5, 10, 15, 20 – при этих значениях концентраций  $In_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$  нанесены точки на кривых, начиная с большей.

Fig. 6. Dependence  $\lg[Sn]/[In] - \lg[Sn^{2+}]/[In^{3+}]$  for the Sn-In alloys. Solution composition (g/l):  $SnSO_4$  30;  $H_2SO_4$  100; sintanol DS-10 – 2; formalin (37% solution) 6ml/l; kumarin 2; 1, 2, 3, 4, 5. – C.D. (A/dm<sup>2</sup>), respectively;  $In_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$  5, 10, 15, 20

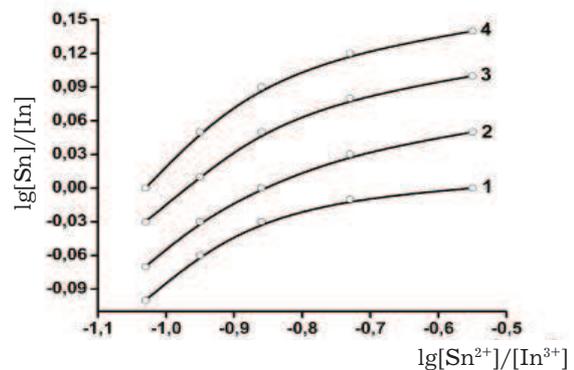


Рис. 7. Зависимость  $\lg[Sn]/[In] - \lg[Sn^{2+}]/[In^{3+}]$  для сплавов Sn-In.

Состав электролита (г/л):  $SnSO_4$  5;  $H_2SO_4$  100; Синтанол ДС-10 – 2; формалин (37% р-р) 6 мл/л; кумарин 2; 30, 45, 60, 75, 90 – при этих значениях концентраций  $In_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$  нанесены точки на кривых, начиная с меньшей. 1, 2, 3, 4. – плотности тока (А/дм<sup>2</sup>)–1, 2, 3, 4, соответственно.

Fig. 7. Dependence  $\lg[Sn]/[In] - \lg[Sn^{2+}]/[In^{3+}]$  for the Sn-In alloys.

Solution composition (g/l):  $SnSO_4$  5;  $H_2SO_4$  100; sintanol DS-10 – 2; formalin (37% solution) 6 ml/l; kumarin 2;  $In_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$  30, 45, 60, 75, 90; mechanical agitation. 1, 2, 3, 4. – C.D. (A/dm<sup>2</sup>) – 1, 2, 3, 4, respectively

бавками. С учетом этого исследована зависимость степени блеска покрытий (Б) и степени заполнения поверхности органическими веществами (Θ) от плотности тока. Как видно из рис. 8, степень блеска покрытий проходит через максимум (кр.1), а степень заполнения уменьшается (кр.2) с ростом плотности тока. Величина Θ в области  $i_k$  получения блестящих покрытий ( $i_k$  1–7 А/дм<sup>2</sup>) изменяется от 43 до 19%. Таким образом, полученные результаты показывают, что в сульфатном электролите для электроосаждения сплава Sn-In блестящие покрытия получаются при степени заполнения поверхности от 43 до 19%.

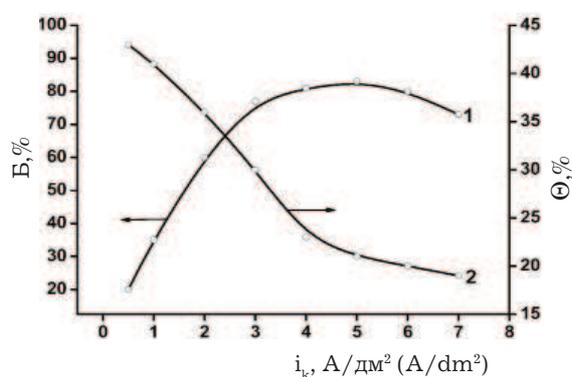


Рис. 8. Зависимость степени блеска (Б) покрытий сплавом Sn-In (1) и степени заполнения поверхности Θ (2) от катодной плотности тока.

Fig. 8. The degree of coatings brightness Б (1) and the degree of surface filling Θ (2) vs. cathodic C.D.

Тот факт, что для получения блестящих покрытий необходима определенная комбинация органических веществ и перемешивание электролита, очевидно свидетельствует о том, что при формировании таких покрытий адсорбция органических веществ на поверхности катода и степень заполнения поверхности органическим веществом является необходимым, но не единственным условием. В этом случае, вероятно, существуют и другие факторы, наличие которых приводит к появлению блеска покрытий. Возможно, что при этом важное значение имеют сложные физико-химические процессы, протекающие в прикатодном слое [16], а также диффузионно-гидродинамический режим подвода (или отвода) ионов, который изменяет структуру и свойства адсорбционного слоя на поверхности катода [26]. Необходимо также принять во внимание возможность электрохимического превращения молекул органических веществ. В таком случае блескообразующим действием могут обладать не сами добавки, а продукты их превращения на электроде [16].

Проведенные исследования позволили разработать два сульфатных электролита для электроосаждения сплава Sn-In с различным содержанием индия в сплаве (табл.2).

Электролит №1 можно применять для получения антифрикционных коррозионностойких и износостойких покрытий, электролит №2 – для получения легкоплавких припоев, а также для монтажа соединений методом пайки в процессах сборки интегральных схем и микроблоков.

Таблица 2. Основные технологические характеристики сульфатных электролитов с органическими добавками для электроосаждения сплава Sn-In

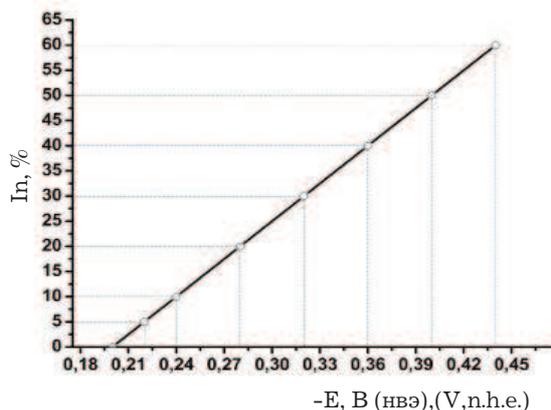
Table 2. Compositions of sulfate solutions with organic additives and conditions of electrodeposition of Sn-In alloy

Характеристика Specification	Электролиты Solutions	
	№1	№2
SnSO <sub>4</sub> , г/л (g/l)	25–30	5–10
In <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O, г/л (g/l)	5–30	30–90
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г/л (g/l)	90–100	
Синтанол ДС-10, additive, г/л (g/l)	1–2	
Формалин (37%-й раствор), мл/л Formalin (37% solution), (ml/l)	5–7	
Кумарин, г/л Kumarin, (g/l)	1–2	
t, °C	18–25	
$i_k$ , А/дм <sup>2</sup> , A/dm <sup>2</sup>	1–7	1–4
In, мас. %, mas. %	13–1,5	42–56
ВТ, % С E, %	97–69	97–26

Процесс электроосаждения сплава Sn-In следует проводить при перемешивании электролитов механическим путем. Блестящие покрытия сплавом имеют мелкокристаллическую структуру и прочное сцепление с основным металлом. В качестве анодов можно использовать олово, индий, сплав олово-индий. Для уменьшения попадания анодного шлама в электролит аноды надо помещать в чехлы из полипропиленовой ткани.

Корректирование содержания в электролите  $\text{SnSO}_4$ ,  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , формалина и бутиндиола проводят по данным химического анализа [27]. Корректирование электролита по синтанолу необходимо проводить после пропускания  $100 \text{ A} \cdot \text{ч/л}$  количества электричества, добавляя в раствор при необходимости по  $0,5 \text{ г/л}$  синтанол.

Для анализа сплава Sn-In разработан экспресс-метод, суть которого состоит в том, что для сплавов, содержащих 5, 10, 20, 30, 40, 50 масс.% индия, измеряются электродные потенциалы в исследуемом электролите. На основании полученных данных строится калибровочная кривая зависимости содержания индия в сплаве от катодного потенциала электрода (рис. 9). Для определения содержания индия в сплаве необходимо измерить катодный потенциал сплава и по его значению с использованием калибровочной кривой определить содержание индия в сплаве. Расхождение результатов измерений отдельных серий не превышает 3%. Экспресс-метод значительно сокращает время на анализ состава сплава по сравнению с комплексонометрическим методом.



**Рис. 9.** Калибровочная кривая для определения содержания индия In (масс. %) в сплаве Sn-In в зависимости от катодного потенциала электрода,  $E_k$  (В, н.в.э.).

**Fig. 9.** Calibration curve for the determination of indium content (w. %) in the alloy Sn-In vs. cathodic potential,  $E_k$  (V, s.h.e.).

### Выводы

· Показано, что качественные блестящие покрытия сплавом Sn-In осаждаются в электролите, содержащем  $\text{SnSO}_4$ ,  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а также органические добавки – синтанол, формалин, кумарин.

· Содержание индия в сплаве возрастает с повышением концентрации  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в электролите. Увеличение концентрации  $\text{SnSO}_4$  приводит к уменьшению содержания индия в сплаве. С ростом плотности тока содержание индия уменьшается. Выход по току сплава с ростом плотности тока и увеличением концентрации соли индия в электролите уменьшается.

· Получены катодные поляризационные кривые выделения олова, индия и сплава олово-индий. Показано, что органические добавки приводят к ингибированию процесса электроосаждения. Рассчитаны парциальные плотности тока выделения олова и индия в сплав.

· Проведенные исследования позволили разработать сульфатные электролиты для электроосаждения сплава олово-индий регулируемого состава.

### Литература

1. Яценко С.П. Индий. Свойства и применение. – М.: Наука, 1987. – 256 с.
2. Справочник по пайке / Под ред. С.Н. Лоцманова, И.Е. Петрухина, И.Е. Фролова. – М.: Машиностроение, 1975. – 407 с.
3. Материалы для полупроводниковых приборов / под ред. М. Терпстра. – М.: Металлургия, 1991. – 128 с.
4. Могилев В.М., Фаличева А.И. Электроосаждение сплава индий-олово // Защита металлов. – 1974. – Т. 24, №2. – С. 192–194.
5. Фаличева А.И., Шаталова В.И., Спиридонов Б.А., Сенцова А.П. Электроосаждение сплава олово-индий // Сб. трудов кафедр физической и общей химии Воронежского политехнического института. Физическая химия неорганических пленок и покрытий. – Воронеж, – 1973. – С. 85 – 87.
6. Indira K.S., Udupa H.V. Quaternary ammonium compounds as addition agents. Part I. Alloy deposition // Metallfinishing. – 1973. – V.71, №6. – P.52–57.
7. Кривцов А.К., Хмаев В.А., Грязнов Г.И., Савельева Л.А. Электролит для покрытий из сплава олово – индий // А.с. СССР №865997, 1981. Бюл. № 35.
8. Rehim S.S., Awad A., El – Sayed A. Electroplating of indium and indium – tin alloys from alkaline baths // Hung. J. Ind. Chem. – 1988. – V.16, №4. – P. 419 – 426.

9. Голубчик Е.М. Нанесение сплава индий – олово на магний, алюминий и их сплавы // Защита металлов. – 1984. – Т.10, №2. – С. 286 – 289.
10. Педан К.С., Решетникова Н.Ф. Электроосаждение сплава олово – индий // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1994. – Т.III, № 5-6. – С. 55–57.
11. Раджюненс Б.С., Юктонис С.Э., Скоминас В.Ю. Влияние некоторых органических добавок на электроосаждение сплава олово – индий // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1996. – Т.IV, №2. – С. 5–9.
12. Зорькина О.В., Перельгин Ю.П. Электроосаждение сплава олово – индий из сульфатного электролита // Материалы Всероссийской конференции «Прогрессивная технология и вопросы экологии в гальванотехнике и производстве печатных плат». – Пенза, ДНТП, 2000. – С. 48–49.
13. Зорькина О.В. Электроосаждение индия и сплава индий-олово из кислых цитратных и сульфатных растворов.: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Пенза, 2008. – 16 с.
14. Медведев Г.И. Электрохимическое получение блестящих осадков цинка, олова и его сплавов из сульфатных электролитов с органическими добавками.: дис. ... докт. хим. наук. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. – С. 99–124.
15. Бусева И.А. Аналитическая химия индия. – М.: АН СССР, 1958. – 243 с.
16. Блестящие электролитические покрытия / Под ред. Ю.Ю. Матулиса. – Вильнюс.: Минтис, 1969. – 613 с.
17. Дяткина С. А., Дамаскин Б. Б., Кольцова Т. Н. Электрокапиллярные явления на ртутном каплюющем электроде в водных растворах  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SnSO}_4$  // Электрохимия. – 1985. – Т.21, №3. – С. 319–323.
18. Казанбаев Л.А. и др. Индий. Технология получения / Л.А. Казанбаев, П.А. Козлов, В.Л. Кубасов, В.Ф. Травкин. М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2004. – 168 с.
19. Disher A. Some Properties of Tin-II Sulfate Solutions and Their Role in Electrodeposition of Tin. II. Solutions with Tin-II Sulfate and Sulfuric Acid Present // J. Electrochem. Soc. – 1953. – V. 100. – P. 480–486.
20. Лошкарев М.А. Основные вопросы современной теоретической электрохимии. – М.: Наука, 1965. – 380 с.
21. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Адсорбция органических соединений на электродах. – М.: Наука, 1968. – 334 с.
22. Кудрявцев Н.Т. Основные закономерности электролитических процессов получения металлов и сплавов. – М.: Изд-во МХТИ. – 1973. – 124 с.
23. Бибииков Н.Н., Федотьев Н.П., Вячеславов П.М. Электролитические сплавы. – М.: Машгиз. – 1962. – 311 с.
24. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3 Т. Т. 3. Книга 1 / Под. Ред. И.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. – 872 с.
25. Медведев Г.И., Соловьев Г.С., Корбанюк М.С. О связи блеска со степенью заполнения поверхности в сернокислых электролитах оловянирования // Журнал прикладной химии. – 1982. – Т.52, № 3. – С. 691–693.
26. Горбунова К.М., Ивановская Т.В., Шишаков Н.А. Структура и механизм образования блестящих электролитических осадков // Журнал физической химии. – 1951. – Т. 25, №8. – С. 981–985.
27. Котик Ф.И. Ускоренный контроль электролитов, растворов и расплавов. Справочник. – М.: Машиностроение. – 1978. – 191 с.

#### **Сведения об авторах**

**Рыбин Андрей Александрович**, аспирант, кафедра ТЭХП, Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева. Новомосковск, Тульская обл., ул. Дружбы, д.8. тел. 8(905)623-6086; E-mail andrewrybin2@gmail.com

**Rybin A. A.**, post graduate student, Electrochemical Ing. Dept., Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Novomoskovsk institute. Novomoskovsk, Tula region, Druzhby str., 8. Tel 8(48762)6-55-66; e-mail andrewrybin2@gmail.com

**Медведев Георгий Иосифович**, д.х.н., проф, тел. 8(48762)5-48-75

**Medvedev G.I.**, Dr. of science, Professor. Tel. 8(48762)5-48-75

**Макрушин Николай Анатольевич**, к.х.н., доцент, кафедра ОиНХ.

**Makrushin N. A.**, ass. prof., PhD, Dept. of Unorganic Chemistry

УДК 544.6, 66.087.7

## Особенности электроосаждения кобальта в микро- и наноразмерные поры в трековых мембранах

Коротков В.В., Кудрявцев В.Н., Загорский Д.Л., Бедин С.А.

Ключевые слова: нанопроволоки, трековые мембраны, ядерные фильтры, электроосаждение кобальта.

Исследован процесс получения столбиков (проволочек) кобальта длиной 10 мкм и диаметром от 100 до 500 нанометров путём электрохимического заполнения поровых каналов трековых мембран. Приведены зависимости процесса электроосаждения кобальта в поры от геометрических (диаметр пор) и электрохимических (хроноамперограммы при постоянных потенциалах) параметров.

## Electrodeposition of Cobalt in Micro- and Nano-Sized Pores of Polymer Ion-track Membranes

Korotkov V.V., Kudryavtsev V.N., Zagorskii D.L., Bedin S.A.

Key words: template synthesis, nanowire, cobalt electrodeposition, track membranes.

The process of cobalt micro- and nanowires synthesis by cobalt electrodeposition into the pores of track membranes has been investigated. Cobalt nanowires of length up to 10  $\mu\text{m}$  and diameter from 100 to 500 nm are obtained. The dependences of the process on geometric (pores diameter) and electrochemical (chronoamperograms at constant potentials) parameters are obtained and discussed.

### Введение

Разработка технологий получения наноматериалов является важным направлением развития науки и техники последнего десятилетия. Одним из способов получения таких материалов является метод, состоящий в заполнении пор специально изготовленной матрицы каким-либо металлом. В качестве материала матрицы используют полимерные трековые мембраны (ПТМ)\* (ядерные фильтры), площади поверхности микро(нано)пор в которых близки по размерам (разброс по размерам не более 5–10%). Поры создаются при ионном облучении мембраны и последующей химической обработкой (как правило, травление в щелочи). Параметры пор в «материнской» матрице (диа-

метр, форму, количество на единицу поверхности) на этапе облучения можно регулировать.

Затем на одну из сторон пористой мембраны методом напыления наносят электропроводный слой меди, который в дальнейшем в порах служит катодом. При погружении такой мембраны в электролит с анодом и пропускании тока в порах происходит электроосаждение металла. В процессе последующего травливания мембраны на поверхности медной подложки (катада) выявляется «лес» (массив, ансамбль) микро(нано)проволочек (острий) из осаждённого металла. Исторически ПТМ были первыми матрицами, использованными для такого синтеза. Идея такого использования была предложена уже в работах [1,2], а дальнейшая детальная разработка метода дана в обзорах [3,4,5]. Уже в начале 90-х годов в GSI (Дармштадт, ФРГ) была проделана серия работ по заполнению пор трековых мембран: в [6]

\*В качестве матриц используются и другие материалы: пористые оксиды (чаще всего анодированный алюминий), кремниевые пористые матрицы.

было предложено заполнять поры металлом для получения столбиков для исследования в электронном микроскопе (получены как цилиндрические, так и конические проволоочки). В [7] описана конструкция электролитической ячейки и способ получения медных цилиндрических столбиков диаметром 2–3 мкм. Наибольшее число результатов получено по выращиванию нанопроволок (НП) меди: из множества работ отметим статьи [8,9,10].

Одним из факторов, привлекающих внимание к НП, является возможность их получения из магнитных материалов – никеля, кобальта, железа (их сплавов или из их чередующихся слоев). Основными особенностями «леса» из таких нанопроволок является малый размер единичных проволоочек, откуда следует возможность получения материала для повышения плотности магнитной записи. Малая величина размеров приводит к появлению квантовых эффектов, магнитной анизотропии (вдоль и поперек проволоки) и к наличию гигантского магнетосопротивления.

В [11] изучен рост кобальтовых НП диаметром 30 нм в порах поликарбонатных ПТМ. Показано, что приложение магнитного поля (50 эрстед) вдоль оси растущих проволок приводит к ускорению их роста, влияя при этом и на их кристаллическую структуру. Обсуждается совместное воздействие электрического и магнитного полей на рост осадка кобальта в порах. В [12] были приготовлены образцы НП путем гальванического осаждения кобальта в поры ПТМ. При сравнении матрицы при наложенном магнитном поле были получены ориентированные (вертикально или горизонтально) массивы НП. Исследован эффект Керра и петля гистерезиса для магнитных полей вдоль и перпендикулярно НП и показана высокая степень анизотропии этих эффектов. Предложены модельные расчеты для намагниченности в НП.

Получение ПТМ (для целей получения нанопроволочек) описано в ряде как отечественных, так и зарубежных работ. Однако используемые методы могут сильно различаться, что нередко приводит к разным, а иногда и к противоречивым результатам. Так, в большинстве западных работ для получения матрицы используется поликарбонат, в то время как в России традиционно применяется полиэтилентерефталат (ПЭТФ). При химической обработке также используются разные химикаты. Например, отечественные авторы при травлении (в частности на конус) используют этиловый спирт вместо применяемого практически всеми метилового спирта.

В подавляющем большинстве опубликованных работ очень мало внимания уделяется особенностям электрохимического процесса осаждения металла в поры. Закономерности процесса галь-

ванического осаждения в наноразмерные поры (которое имеет свои специфические особенности) изучены явно недостаточно. Во многих опубликованных работах не обоснован выбор режима электроосаждения. Так, часто вместо потенциостатического режима используют режим электроосаждения при постоянном напряжении. Часто не указывается площадь поверхности образца и его пористость. Многие эксперименты проводятся без электрода сравнения: не в трехэлектродной ячейке, а в упрощенной двухэлектродной и т. п. Все это приводит к невозможности сравнения результатов, полученных разными авторами, и диктует необходимость проведения более корректных экспериментов. Поэтому интересной задачей является определение влияния условий электроосаждения на процесс получения металлических нанопроволок, что позволило бы управлять их структурой и свойствами.

В настоящей работе были сделаны попытки решить некоторые из этих задач. Кобальт был выбран потому, что число работ с ним относительно невелико, в то время как НП из кобальта могут иметь множество потенциальных применений, обусловленных магнитными свойствами этого металла [5].

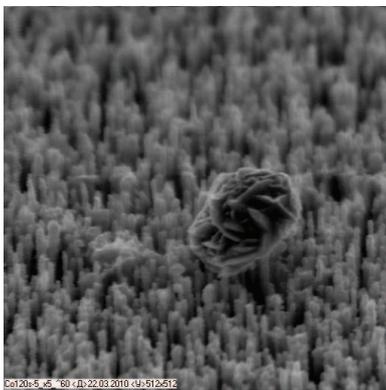
#### **Методы исследования**

В качестве матриц для электроосаждения кобальта использовали трековые мембраны из ПЭТФ с прямыми цилиндрическими порами диаметрами 100, 200, 300 и 500 нм. Мембраны были получены из ОИЯИ (Дубна). На одну из сторон мембраны методом напыления в вакууме наносили тонкий слой меди, которая в процессе электроосаждения в порах мембраны являлась катодной поверхностью. Общая площадь катодной поверхности была равна суммарной площади поверхности дна пор, в которых осаждался металл, и оставалась постоянной до момента окончания заполнения пор и начала роста осадка за их пределами. Электроосаждение вели в потенциостатическом режиме с записью хроноамперограмм с использованием потенциостата с компьютерным управлением IPC-Pro. Площадь поверхности мембраны составляла 1 см<sup>2</sup>. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод. Величины всех приведенных в работе потенциалов приведены относительно с.в.э. После окончания электроосаждения матрица подвергалась растворению и на поверхности подложки оставался «лес» металлических микро(нано)проволок или так называемых «острий». Толщина мембраны и, следовательно, максимальная высота НП составляла 10 мкм. Электролит для электроосаждения содержал: кобальт сернокислый семиводный 320 г/л, кислоту борную 40 г/л, pH ~3,5; температура электролита 40 – 45 °С.

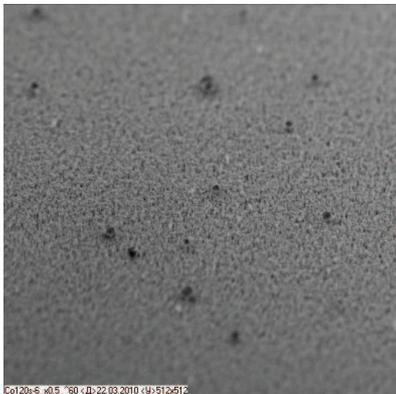
**Особенности роста осадка в порах**

Исследование электроосаждения кобальта показало, что при одинаковых условиях заполнение пор разных диаметров происходит обычно примерно с одинаковой скоростью. Тем не менее, иногда наблюдаются отклонения от равномерности и можно выделить следующие три эффекта, из которых первый проявляется на микроуровне, а два других – на макроуровне.

1) Имеются отдельные случаи, когда один из огромного числа наноканалов заполняется быстрее других. Над ним образуется единичная металлическая шляпка. Это явление можно наблюдать на микрофотографиях ансамбля полученных наностолбиков (рис. 1).



а)



б)

**Рис. 1.** Микрофотографии массива кобальтовых проволочек диаметром 200 нм, условия роста потенциостатические

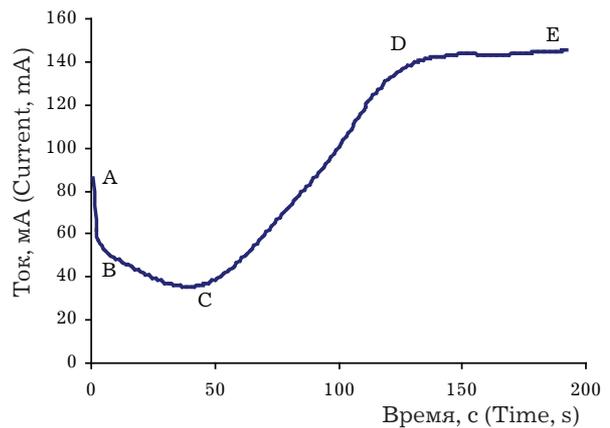
(E = -580 мВ). Сторона кадра 30,5 мкм (а), 325 мкм (б).

**Fig. 1.** Microphotos of replicas with diameter of 200 nanometers, obtained under potentiostatic conditions (E = -580 mV). Frame side 30.5 microns (a), 325 microns (b)

2) На одних участках образца рост происходит интенсивно, на других – медленнее. Области более или менее интенсивного роста имеют размеры от сотен микрон, их можно наблюдать визуально без использования специальных приборов. Эта неравномерность отчётливо наблюдается на образцах, полученных при потенциалах менее отрицательных, чем -500 мВ; при более отрицательных потенциалах данный эффект почти не проявляется. Какие из областей будут иметь ускоренный, а какие – замедленный рост, определяется, по-видимому, случайными факторами, такими как, например, флуктуации распределения плотности пор на единицу поверхности образца.

3) Скорость заполнения кобальтом пор, расположенных по краям образца, была выше, чем в центре образца. Такой эффект известен для данного типа электролитов и вызван их низкой рассеивающей способностью и неравномерным распределением тока по поверхности покрываемых изделий. При электроосаждении металлов группы железа плотность тока, а, следовательно, и скорость осаждения металла на периферии всегда выше, чем на участках поверхности, удалённых от краёв покрываемых образцов.

Для характеристики процессов, протекающих при электроосаждении металла в поре, на рис.2 приведен пример типичной хроноамперограммы, полученной при потенциале - 680 мВ. Такого типа кривые характеризуют скорость роста микростолбиков и её изменение во времени. Они схожи по форме, различные участки кривой можно отнести к определённым этапам роста металлического осадка в порах.



**Рис. 2.** Хроноамперограмма осаждения кобальта при постоянном потенциале.

E = -680 мВ (с.в.э.) в порах диаметром 100 нм

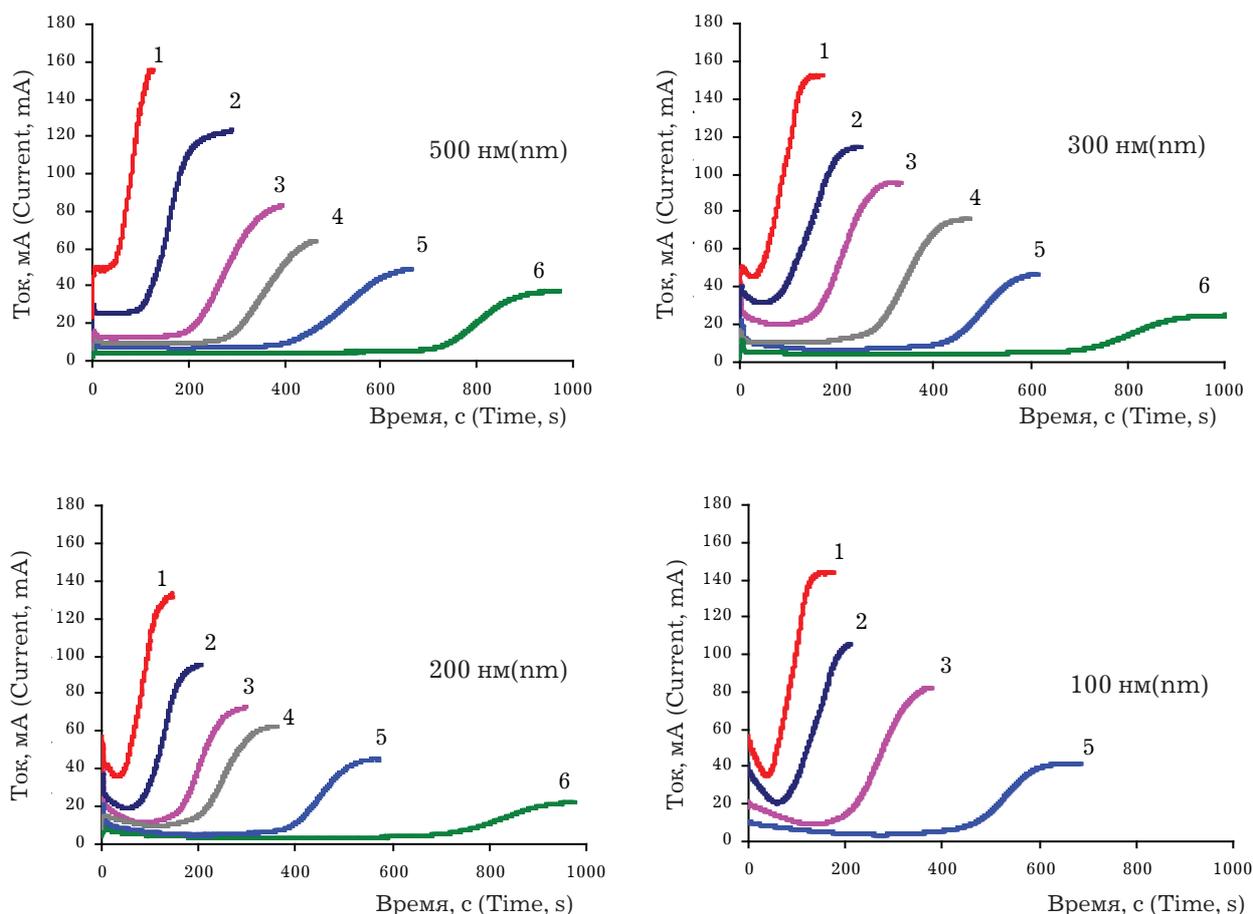
**Fig. 2.** Chronoamperogram of cobalt electrodeposition at E=-680 mV, pores diameter 100 nm

В первые секунды после подачи соответствующего потенциала на образец обычно наблюдается скачок тока, характеризующий начало электроосаждения кобальта. В начальный момент концентрация разряжающихся ионов кобальта в приэлектродном слое такая же, как в глубине электролита, и способна обеспечивать высокие скорости разряда металла. Затем ток резко падает (участок АВ, рис.2). Это явление связано с быстрым уменьшением концентрации разряжающихся ионов в приэлектродном слое. Дальнейшее более медленное падение тока на участке ВС также связано с диффузионными ограничениями. Замедление падения скорости возможно связано со встречным движением потока разряжающихся ионов металла и растущего металлического осадка. По достижении растущей кобальтовой нанопроволкой устья поры (точка С) дальнейший рост продолжается в виде шляпки над порой, заполненной металлом. Подъем тока, наблюдаемый на участке CD хроноамперограммы, обусловлен

ростом «шляпок» над порами и, соответственно, увеличением площади поверхности катода. Площадь катодной поверхности, бывшая до этого момента постоянной, начинает увеличиваться, что и приводит к увеличению тока. По мере роста шляпок они перекрываются с образованием сплошной металлической поверхности. Подъем тока продолжается до тех пор, пока шляпки не перекроют всю поверхность полностью. После того, как площадь поверхности осадка перестает увеличиваться, перестает расти и ток (выход кривых на горизонтальный участок DE).

**Вид хроноамперограмм, полученных при различных условиях опыта**

Сравнение хроноамперограмм, полученных при электроосаждении кобальта в поры различных диаметров при различных потенциалах, позволяет выявить зависимости изменения тока как от потенциала, так и от диаметра пор.



**Рис. 3.** Хроноамперограммы осаждения кобальта в порах различного диаметра  
1. -680 мВ, 2: -630 мВ, 3: -580 мВ, 4: -555 мВ, 5: -530 мВ, 6: -505 мВ.

**Fig. 3.** Chronoamperograms at different potentials and various diameters of pores  
1: -680 mV, 2: -630 mV, 3: -580 mV, 4: -555 mV, 5: -530 mV, 6: -505 mV

При осаждении в порах наблюдаются те же закономерности, что и при обычном кобальтировании сплошной поверхности. Более отрицательным потенциалам соответствуют более высокие катодные токи и, соответственно, меньшее время, которое необходимо для полного зарастания поры металлом (рис. 3). Эта закономерность не нарушается во всём исследованном диапазоне как потенциалов, так и диаметров пор. Так, при потенциале  $-505$  мВ (кр.6 на рис.3) на заполнение пор кобальтом требуется более 10 минут, а при  $-680$  мВ (кр.1) – менее минуты. Время зарастания слабо зависит от диаметра пор в исследованном диапазоне диаметров.

В процессе электроосаждения при постоянном потенциале скорость заполнения пор металлом (участок ВС на рис.2) может оставаться либо постоянной, либо изменяться со временем, причём характер изменения зависит от потенциала и от диаметра пор. В процессе металлизации пор диаметром 500 нм скорость роста при потенциалах  $-555$ ,  $-530$ ,  $-505$  мВ остаётся примерно постоянной. При более отрицательных потенциалах ( $-580$ ,  $-630$ ,  $-680$  мВ) скорость осаждения со временем незначительно увеличивается. Так, при  $-630$  мВ (кривая 2 на рис.3) ток через 12 секунд после начала электроосаждения достигает минимума в  $25,0$  мА, затем равномерно возрастает на  $1$  мА в минуту, и на  $72$ й секунде достигает  $26,0$  мА (время зарастания поры здесь около 100 с). Постоянство тока во времени (на этапе роста внутри пор) может свидетельствовать о том, что доставка ионов металла из глубины электролита уравнивает расход ионов на катоде.

При заполнении пор меньших диаметров (от 100 до 300 нм) зависимость тока от времени имеет участок линейного снижения, особенно ярко выраженный для пор меньшего диаметра. Например, в процессе заполнения кобальтом пор диаметром 100 мкм при постоянном потенциале  $-630$  мВ ток осаждения за одну минуту снижается с  $38-40$  до  $20-21$  мА, т.е. почти в 2 раза. Этот эффект особенно заметен в порах малых диаметров. Последнее позволяет предположить, что в порах меньшего диаметра (менее 100 нм) спад тока на этапе осаждения металла внутри пор будет ещё более значительный. По-видимому, как уже указывалось выше, затруднения, возникающие в ходе процесса заполнения наноразмерных и микроразмерных пор, связаны с особенностями диффузии в узких каналах.

Невозможно не обратить внимание на аномально высокие плотности тока, реализующиеся при осаждении металла в порах. Скорости роста столбиков в порах в потенциостатическом режиме значительно превышают скорости роста покрытия на открытой поверхности при тех же условиях. На этапе роста столбиков кобальта внутри пор при по-

тенциале  $-680$  мВ ток на единицу поверхности образца ( $1$  см<sup>2</sup>) достигает  $50$  мА. Пористость мембраны по оценке производителя составляет около 5%, то есть суммарная площадь поперечных сечений пор  $0,05$  см<sup>2</sup>. Зная её, можно рассчитать плотность тока в порах  $50/0,05 = 1000$  мА/см<sup>2</sup>, или  $100$  А/дм<sup>2</sup>. Это значение приблизительное, поскольку пористость известна с невысокой точностью. Однако, пористость трековой мембраны не может превышать 10%, в противном случае она теряет механическую прочность. Даже если допустить, что пористость в 2 раза выше расчётной и составляет 10%, плотность тока в порах будет составлять  $50$  А/дм<sup>2</sup>. Таким образом, обнаруженный эффект невозможно списать на погрешность пористости мембраны. Столь необычайно высокие плотности тока обнаруживаются только на этапе осаждения металла внутри пор; после выхода столбиков и формирования сплошной поверхности величина плотности тока устанавливается на уровне  $15$  А/дм<sup>2</sup>.

#### **Выводы**

Рассмотрен процесс электрохимической металлизации кобальтом микро- и наноразмерных каналов трековых мембран. Исследованы зависимости этого процесса от диаметра пор и электрохимических условий.

1) Зависимость процесса электроосаждения кобальта в порах от электрохимических условий является обычной для осаждения кобальта. Более высоким перенапряжениям соответствуют более высокие плотности тока.

2) Обнаружено линейное снижение плотности тока в процессе электроосаждения внутри пор. Этот эффект наиболее заметен в порах малого диаметра и при более отрицательных потенциалах. Явление может быть связано с особенностями переноса ионов в малых порах.

3) Время, требуемое на заполнение пор при одинаковом потенциале, практически не зависит от их диаметра.

4) Вид хроноамперограмм позволяет отнести отдельные их участки к определённым этапам процесса, что даёт возможность управления – например, предсказать время получения нанопроволок нужной длины.

#### **Список литературы**

1. Fischer B.E., Spohr R. Production and use of nuclear tracks: imprinting structure on solids // Rev. Mod. Phys. – 1983. – V. 55. – P. 907–948.
2. Flerov G.N. Synthesis of superelements and application of nuclear physics methods in relative fields // Vestnik AN SSSR. – 1984. – V.4. – P. 35–49.

3. Martin C.R. Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach // *Science*. – 1994. – V.266. – P.1961–1966.
4. Mchedhshvili B.V., Beryozkin V.V., Oleinikov V.A., Vilensky A.I., Vasilyev A.B. Structure, physical and chemical properties and applications of nuclear filters as new class of membranes // *J. Memb. Sci.* – 1993. – V.79. – P. 285–304
5. Chakarvarti S.K., Vetter J. Template synthesis // *Nucl. Instrum. Meth.* – 1991. – V. B 62. – P. 109–114.
6. Vetter J., Chakarvarti S.K., Spohr R., Trautmann C. Methods for Imaging the Cross Section of Etched Tracks // *GSI Scientific Reports*. – 1990. – P. 112.
7. Chakarvarti S.K., Vetter J. Using Nuclear track Filters for Growing Metal Needles and Metal Semiconductor Heterostructures on Surfaces // *GSI Scientific Reports*. – 1990. – P. 261.
8. Dobrev D., Vetter J., Angert N., Neumann R. Electrochemical growth of copper single crystals in pores of polymer ion-track membranes // *Appl. Phys.* – 1999. – V. A 69. – P. 233–237.
9. Molares M.E.T. Fabrication and characterisation of copper nanowires electrochemically deposited in etched ion-track membranes: Dissertation. – GSI/Heidelberg, 2001.
10. Molares M.E.T., Bushmann V., Dobrev D., Neumann R., Scholz R., Schuchert I.U., Vetter J. Single-Crystalline Copper Nanowires Produced by Electrochemical Deposition in Polymeric Ion Track Membranes // *Advanced Materials*. – 2001. – V.13, N 1. – P. 62–65.
11. Sa'nchez-Barriga J., Lucas M., Rivero G., Marin P., Hernando A. Magneto-electrolysis of Co nanowire arrays grown in a track-etched polycarbonate membrane // *J. Magn. and Magn. Materials*. – 2007. – V. 312. – P. 99–106.
12. Sharma S., Barmana A., Sharma M., Shelford M., Kruglyak V.V., Hicken R.J. Structural and magnetic properties of electrodeposited Cobalt nanowire arrays // *Solid State Commun.* – 2009. – V. 149. – P. 1650–1653.

*Сведения об авторах*

**Коротков Виктор Владимирович**, аспирант, РХТУ им. Д.И. Менделеева; Институт кристаллографии РАН 125047, Москва, Миусская пл., д.9; e-mail: vk-1@yandex.ru

**Korotkov V.V.**, Postgraduate, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia; Shubnikov Crystallography Institute of the Russian Academy of Sciences; 125047, Moscow, Miusskaya sq., 9; e-mail: vk-1@yandex.ru

**Кудрявцев Владимир Николаевич**, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой ТЭП; РХТУ им. Д.И. Менделеева; 125047, Москва, Миусская пл., д.9; e-mail: gtech@muctr.ru; ; тел. (499)978-59-90

**Kudryavtsev V.N.**, Doctor of Chemical Science, Head of Dept., professor; Mendeleev University of Chemical Technology of Russia; 125047, Moscow, Miusskaya sq., 9; e-mail: gtech@muctr.ru ; tel. (499)978-59-90

**Загорский Дмитрий Львович**, кандидат физико-математических наук; Институт кристаллографии РАН; 119333 Россия, Москва, Ленинский пр., 59; e-mail: dzagorskiy@gmail.com; тел. 8-(495)-135-99-71

**Zagorskiy D.L.**, PhD; Shubnikov Crystallography Institute of the Russian Academy of Sciences; 59, Leninsky prospect, Moscow, 117333; e-mail: dzagorskiy@gmail.com; tel. +7-(495)-135-99-71

**Бедин Сергей Александрович**, аспирант, Институт кристаллографии РАН; Московский педагогический государственный университет; 119333 Россия, Москва, Ленинский пр., 59; e-mail: bserg5@gmail.com

**Bedin S.A.**, Postgraduate, Shubnikov Crystallography Institute of the Russian Academy of Sciences; Moscow State Pedagogical University; 59, Leninsky prospect, Moscow, 117333; e-mail: bserg5@gmail.com

УДК 669.718.7

## Наномодифицированные хромовые гальванические покрытия

Литовка Ю. В., Дьяков И. А., Кузнецова О. А.,  
Ткачёв А. Г., Попов Д.Ю., Столяров Р.А.

Ключевые слова: гальванотехника; наноуглерод; наномодифицированные покрытия.

Рассмотрена технология получения модифицированных наноуглеродным материалом «Таунит» хромовых гальванических покрытий. Экспериментально установлено увеличение микротвёрдости и снижение неравномерности наномодифицированных хромовых покрытий. Указанные эффекты проявляются при малых концентрациях наноматериала «Таунит» (0,06 – 0,1 г/л) в электролите.

## Nano-modified Chromium Coatings

Litovka Yu.V., Djakov I.A., Kuznetsova O.A.,  
Tkachev A.G., Popov D.Yu., Stolyarov R.A.

Key words: electroplating; nano-carbon; nano-modified coatings.

The aim of this work was to obtain chrome coating modified by nanocarbon tubes. The process includes following stages: disintegration of nanotubes, using a mill, addition of the material to the plating bath which later was subjected to ultra-sonic treatment; chrome plating. An improvement in the coating distribution and increased hardness were found. These effects were observed already at low additive concentration (0,06 – 0,1 g/l).

### Введение

Положительные результаты модифицирования электролита никелирования Уотса были получены авторами [1-4] при использовании фуллереноподобных углеродных нанотрубок (УНТ). Никелевое покрытие, полученное из электролита, содержащего нанотрубки, имеет более высокую микротвёрдость, меньшую пористость и большую равномерность. УНТ представляют собой длинные полые волокна, состоящие из графеновых слоёв фуллереноподобной конструкции. Количество графеновых слоёв не более 30, диаметр от 10 до 60 нанометров [5]. При этом количество структурированного углерода не менее 95%.

Дальнейшим развитием направления получения наномодифицированных гальванических покрытий явилась работа по изучению процесса хромирования. Следует отметить, что модифицирование электролитов хромирования различными наноматериалами изучалось рядом исследователей. В работах [6,7] исследовались хромовые

покрытия, полученные из электролитов с ультрадисперсными алмазами; в работе [8] – диоксидом церия; в работе [9] – диоксидом титана. При этом у хромовых покрытий увеличивалась микротвёрдость, износостойкость, коррозионная стойкость.

Целью данной работы являлось получение модифицированных углеродными нанотрубками хромовых гальванических покрытий и изучение их свойств.

### Методика исследований

Исследования проводили на лабораторной установке, представляющей набор титановых ванн с объёмом электролита 1 дм<sup>3</sup> каждая, помещённых в водяную баню с автоматическим поддержанием заданной температуры процесса. Ванны снабжены барботёрами. Питание ванны осуществлялось от промышленного выпрямительного агрегата Flex Kraft. В качестве катода применяли квадратные пластины, изготовленные из стали СтЗ площадью 0,1 дм<sup>2</sup>. В качестве анода исполь-

зовали свинцовую пластину состава 90% свинца и 10% олова. Соотношение площадей анод – катод 1:1. Расстояние между анодом и катодом 70 мм. Покрывалась только сторона катода, обращённая к аноду; обратная сторона изолировалась. Хром осаждали из стандартного сульфатного электролита состава:  $\text{CrO}_3$  250 г/л;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,5 г/л, 50°C в течение 60 мин. В электролит добавляли порошок очищенных от никелевого катализатора УНТ при концентрации от 5 до 120 мг/л.

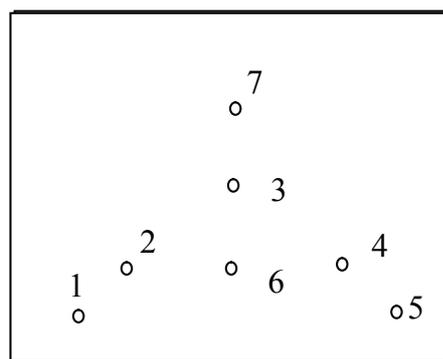
Каждый раз после добавления УНТ электролит обрабатывали на ультразвуковой установке ИЛ 100-6/4 при частоте 22 кГц для уменьшения размеров агломератов из нанотрубок и более равномерного распределения УНТ в электролите. В процессе нанесения покрытия ультразвуковая обработка не проводилась, поскольку было выявлено, что при концентрациях УНТ до 150 мг/л после обработки ультразвуком электролит стабилизируется и УНТ опять в агломераты не соединяются.

Токовый режим, используемый при эксперименте, показан на рис.1.

Исследовали свойства покрытий и сравнивали их со свойствами покрытий, полученных в стандартном электролите хромирования без добавок УНТ. Электролит без добавок нанокремнезёма также обрабатывали на ультразвуковой установке.

Толщину покрытия измеряли на каждом образце по ГОСТ 9.302-88 прибором неразрушающего контроля «Константа К5» в 7 точках (рис.2). Толщина покрытия в центре детали (точка 3) составляла 21–23 мкм; в углах (точки 1, 5) – 36–42 мкм; в точках 2,4,6,7 – 26–30 мкм.

Микротвёрдость  $H_n$  полученного покрытия измеряли по ГОСТ 9450-76 с помощью прибора

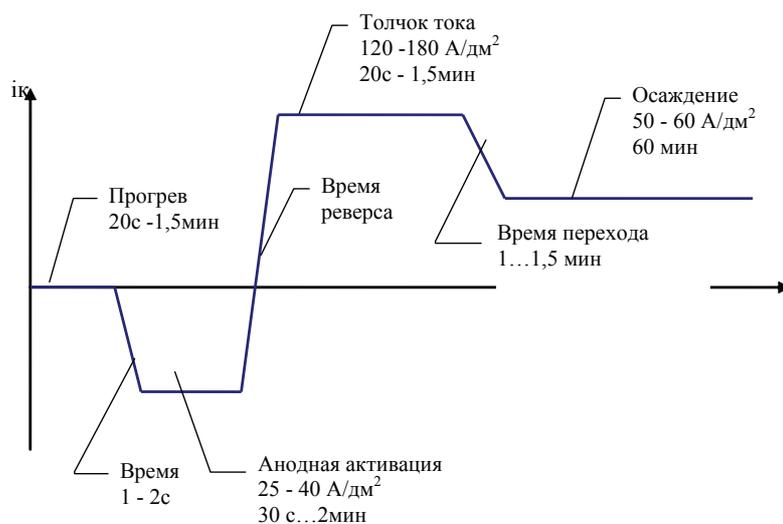


**Рис.2.** Точки измерения толщины и микротвёрдости покрытия.

**Fig.2.** Points on the surface where hardness and coating thickness were rested

ПМТ-3М1 с фотоэлектрическим окулярным микрометром ФОМ-2-12,5 с автоматической обработкой результатов измерений. На каждом образце микротвёрдость измеряли в тех же 7 точках, в которых измеряли толщину покрытия, после чего результат усредняли. При использовании груза 150 г (рекомендованная нагрузка для измерения микротвёрдости хромовых покрытий) глубина вдавливания  $h$  призмы прибора составляла 2,2 – 3,1 мкм. Для исключения влияния твёрдости подложки на результат измерения толщина покрытия должна быть не менее  $7 \cdot h$ . Требуемая толщина обеспечивалась даже в центре детали, где она минимальна.

Для проверки результатов измерение микротвёрдости образцов дублировали в независимой лаборатории Инновационного центра «Нанотехнологии и наноматериалы», г.Тамбов, на мотори-



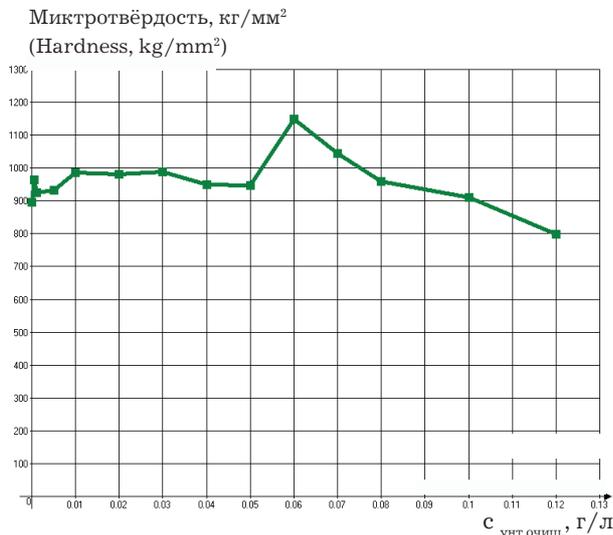
**Рис. 1.** Токовый режим эксперимента.

**Fig. 1.** Operating current in the course of the experiment

зованном микротвердомере DM 8V AUTO и на  
наноиндентометре G 200.

### Экспериментальные результаты

Результаты определения твёрдости пред-  
ставлены на рис.3.



**Рис.3.** Зависимость микротвёрдости хромового покрытия  
от концентрации УНТ.

**Fig.3.** Dependence of chrome coating hardness on UNT  
concentration

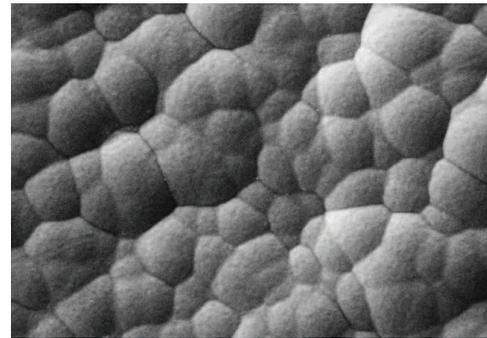
Как видно из графика, наибольшая микрот-  
вёрдость наномодифицированного хромового пок-  
рытия наблюдается при концентрации УНТ 0,06  
г/л и превосходит микротвёрдость традиционного  
покрытия на 28%.

Для выявления причины увеличения мик-  
ротвёрдости её изучали с использованием атом-  
но-силового микроскопа NT MDT Integra Spectra.  
На рис.4а показана морфология поверхности пок-  
рытия, полученного из стандартного электролита  
хромирования, на рис. 4б – из электролита, содер-  
жащего 40 мг/л УНТ при увеличении в 1500х. На  
фотографиях видно, что размер сфероидов наномодифицированного хромового покрытия меньше,  
чем размер сфероидов обычного хромового пок-  
рытия. Это и обеспечивает увеличение микрот-  
вёрдости покрытия.

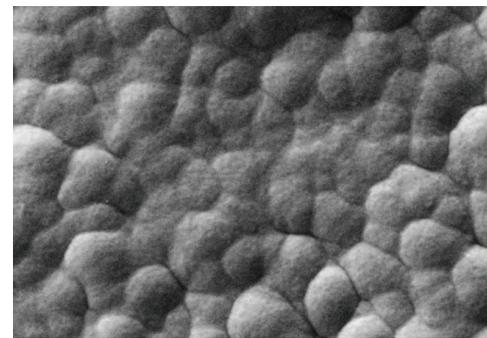
Неравномерность нанесённого покрытия  
оценивали следующим образом. На каждом об-  
разце толщину покрытия измеряли в узлах сетки  
с шагом 2 мм (рис.5).

Толщину покрытия измеряли по ГОСТ  
9.302-88 прибором неразрушающего контроля  
«Константа К5». Неравномерность R покрытия  
рассчитывали по формуле:

$$R = [1/(n+m)] \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m [(\delta_{ij} - \delta_{\min}) / \delta_{\min}]$$



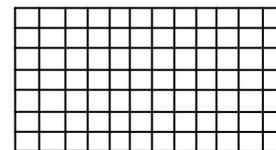
а)



б)

**Рис.4.** Изображения морфологии поверхности хромовых  
покрытий, полученных в стандартном электролите  
хромирования (а) и в электролите с УНТ (0,04 г/л) (б).

**Fig.4.** Morphology of chrome coatings surface (a) for a  
conventional bath and (б) bath containing UNT (0,04 g/l)



**Рис.5.** Точки измерения толщины покрытия на образцах.  
**Fig.5.** Points on the surface where thickness was measured

где  $\delta_{ij}$  – усреднённая скользящим средним  
толщина покрытия в узле i-й строки j-того столб-  
ца;  $\delta_{\min}$  – минимальная толщина покрытия; n – ко-  
личество строк; m – количество столбцов.

Пример распределения покрытия по повер-  
хности образцов показан на рис. 6.

Как видно из рис.6, при использовании  
наномодифицированного электролита, покрытие  
получается более равномерным. Вычисленные ре-  
зультаты средней по эксперименту неравномер-  
ности представлены на рис. 7.

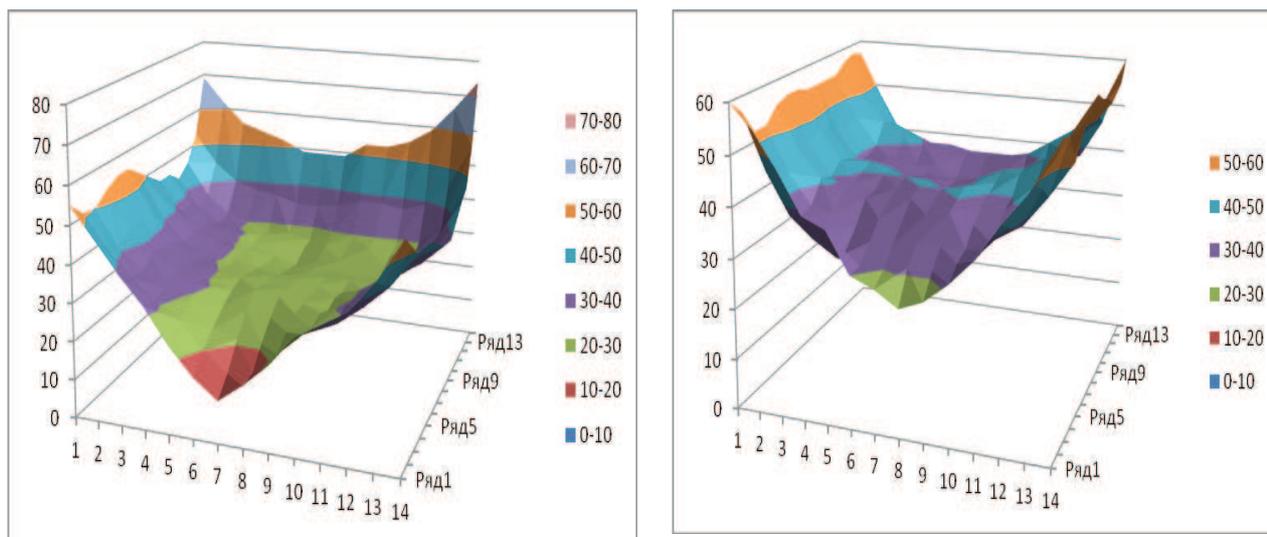


Рис. 6. Распределение покрытий по поверхности образцов, полученных в стандартном электролите хромирования (а) и в электролите с УНТ (0,07 г/л) (б).

Fig.6. Distribution of coatings over the surface for specimens deposited from a conventional bath (a) and from the bath containing UNT (0,07 g/l)

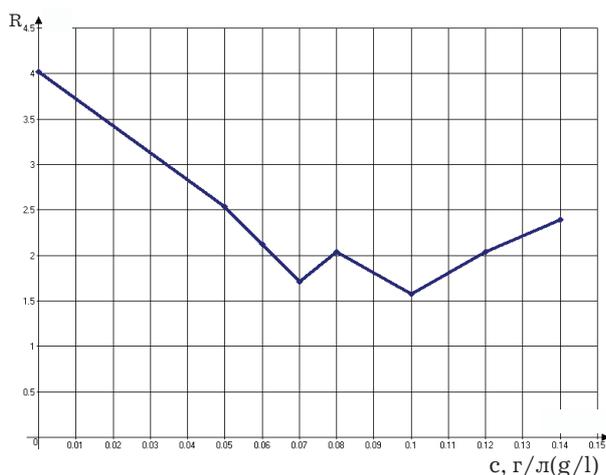


Рис.7. Зависимость неравномерности хромового покрытия от концентрации УНТ.

Fig.7. Dependence of the nonuniformity of chrome coating on UNT concentration

Как видно из графика рис.7, наименьшая неравномерность наномодифицированного хромового покрытия наблюдается при концентрации СУНТ  $0,07 \div 0,1$  г/л. Уменьшение неравномерности по сравнению с традиционным покрытием составило 2,5 раза.

Разработанная в лабораторных условиях технология нанесения наномодифицированного хромового покрытия включает следующие этапы: измельчение УНТ на мельнице; добавление УНТ в электролит; обработка электролита в ультразвуковой установке для уменьшения размеров

агломератов и равномерного распределения нанотрубок в объёме электролита (операция диспергирования); нанесение покрытия. При переносе данной технологии в промышленные условия необходимо дополнительно оснащать гальваническую линию достаточно дорогой ультразвуковой установкой. Чтобы снизить затраты на внедрение была разработана технология, в которой операция диспергирования в стандартном электролите хромирования осуществляется с использованием шипучих растворимых таблеток без применения ультразвука. Таблетки с УНТ растворялись в электролите перед началом его эксплуатации. В состав таблеток входят вещества, при реакции между которыми в водной среде выделяется большое количество углекислого газа. Газовыделение обеспечивает распределение наноуглерода в электролите. Продукты реакции в виде нерастворимой соли выпадают в осадок и не загрязняют электролит. Последнее обстоятельство было проверено путём растворения в стандартном электролите хромирования таблеток без наноуглерода. Свойства покрытия при этом не изменились.

Разработанная технология успешно внедрена на ОАО «ТПЗ Инструмент», г.Тула. Промышленная эксплуатация технологии получения наномодифицированного хромового покрытия в течение года показала повышение износостойкости и снижение неравномерности покрытия. Последнее обстоятельство позволило исключить дополнительную операцию второго покрытия хромом из технологического цикла.

**Результаты и выводы**

1. Добавление в стандартный электролит хромирования УНТ приводит к увеличению микротвёрдости хромового гальванического покрытия на 28 %.

2. Наличие в электролите нанокремнистого материала приводит к снижению неравномерности хромового покрытия в 2,5 раза.

3. Указанные эффекты улучшения свойств покрытий проявляются при малых концентрациях УНТ (0,06 – 0,1 г/л) в электролите.

**Литература**

1. Литовка Ю.В. Получение наномодифицированных композиционных никелевых гальванических покрытий / Литовка Ю.В., Ткачев А.Г., Кузнецова О.А., Дьяков И.А. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2010. – Том XVIII, № 1. – С.17–21.

2. Головин Ю.И. Модифицирование никелевых покрытий углеродными нанотрубками разными методиками / Головин Ю.И., Литовка Ю.В., Ткачев А.Г., Васюков В.М., Столяров Р.А., Шуклинов А.В., Поляков Л.Е., Исаева Е.Ю. // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2010. – Т. 15. – Вып.1. – С. 218–220.

3. Головин Ю.И. Никелевые покрытия, модифицированные многостенными углеродными нанотрубками / Головин Ю.И., Литовка Ю.В., Ткачев А.Г., Васюков В.М., Столяров Р.А., Шуклинов А.В., Поляков Л.Е. // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2010. – Т. 15. – Вып.3. – С. 1034 – 1035.

4. Литовка Ю.В. Никелевое гальванохимическое покрытие, модифицированное углеродными нанотрубками / Литовка Ю.В., Головин Ю.И., Шуклинов А.В., Васюков В.М., Столяров Р.А., Поляков Л.Е., Дьяков И.А., Ткачев А.Г. // Деформация и разрушение материалов. – 2011. – № 1. – С. 31–34.

5. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. – М.: Машиностроение, 2008. – 320 с.

6. Буркат Г.К., Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы в гальванотехнике // Физика твёрдого тела. – 2004. – Том 46. – Вып.4. – С. 685 – 692.

7. Mandich N.V., Dennis J.K. Codeposition of nanodiamonds with chromium // Metal Finishing. – 2001. – V.99. – №6. – P.117–119.

8. Narayanan R., Seshadri S.K. Chromium-Ceria electrodeposition using nitrate additives // Metal Finishing. 2001. – V.99. №2. – P.84–89.

9. Водопьянова С.В. Нанесение хромового покрытия из электролитов-суспензий при импульсном токе / Водопьянова С.В., Зенцова Е.П., Сайфуллин Р.С. // Электрохимия. – 1998. – Т.34. №3. – С.310–312.

**Сведения об авторах**

**Литовка Юрий Владимирович** – д.т.н., профессор, кафедра САПР, Тамбовский государственный технический университет, 392000 г.Тамбов, ул.Советская,106; тел.р.: (4752)-63-26-01; моб.тел.: (905)-121-61-15; E-mail: polychem@list.ru

**Litovka Yu.,** Dr.Sci., Professor, Dept. of SAPR, Tambov State Technical University; 392000, Tambov, Sovetskaya St., 106; tel.: 4752)-63-26-01.

**Ткачев Алексей Григорьевич** – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой, кафедра «Техника и технологии производства нанопроductов»; тел.раб.: (4752)-63-92-93.

**Tkachev Alexey G.,** Dr.Sci., Professor, Head, Dept. of the Technology of Nano-products Production, tel.: (4752)-63-92-93.

**Кузнецова Ольга Александровна** – оператор ЭВМ; тел.раб.: (4752)-63-26-01.

**Kuznetsova O.A.,** Computer operator, tel.: (4752)-63-26-01.

**Дьяков Игорь Алексеевич** – к.т.н., доцент; кафедра САПР тел.раб.: (4752)-63-26-01.

**Dyakov Igor A.,** PhD, Associated Prof., Dept. of SAPR., tel.: (4752)-63-26-01.

**Попов Дмитрий Юрьевич** – аспирант; тел.раб.: (4752)632601; E-mail: popovd1986@rambler.ru.

**Popov D.Yu.** Post-grad. Student; E-mail: popovd1986@rambler.ru

**Столяров Роман Александрович** – аспирант; Тамбовский государственный университет им.Г.Р.Державина; 392000, г. Тамбов, ул. Интернациональная д.33. тел.раб.: (4752)-532680.

**Stolyarov R.A.,** Post-grad. Student, Tambov State University of G.R.Derzhavin, Tambov, International Str., 33; tel.: (4752)-532680.



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

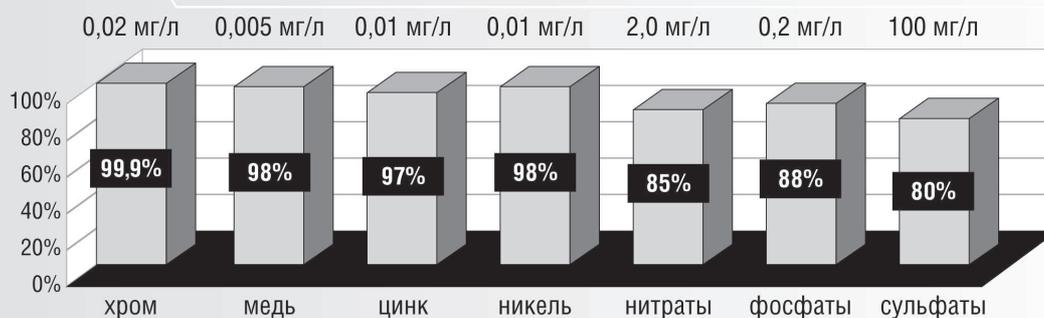


## ЭФФЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

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](http://www.kupol.ru) в разделе «Услуги».



# ГРАНИТ-М

СОВРЕМЕННОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ  
ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

Наш адрес:  
392462, Тамбовская обл., г. Уварово,  
ул. Большая Садовая, 29  
Тел./факс: (47558) 4-67-17, 4-68-66

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



## 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](mailto: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 620.193.1:681.586.782

## **Электроэрозионный способ обработки аморфных сплавов при изготовлении сердечников феррозондов**

**Власкин К. И., Прищепов С. К.**

Ключевые слова: электроэрозионная обработка; феррозондовый датчик; тонкопленочный аморфный сплав.

Рассмотрены особенности технологий изготовления магниточувствительных сердечников феррозондовых датчиков из тонкопленочных аморфных сплавов. Представлен способ изготовления таких сердечников с применением электроэрозионной установки. Приведены данные экспериментальных исследований по изготовлению магниточувствительных сердечников, показаны возможности и перспективы представленной технологии.

## **Electroerosion Method for the Treatment of Amorphous Alloys in the Production of Fluxgate**

**Vlaskin K.I., Prischepov S.K.**

Key words: spark erosion machining; fluxgate sensor; thin-film amorphous alloys.

The data of experimental studies for the preparation of flat magnetic film by electroerosion cutting method are given (Fig.1). The billet of flat magnetic films (3), which is an electrode, is placed in a liquid dielectric (4). There is high voltage power supply  $e$  between the billet and cutting tool (5). Linear movement  $l$  of the cutting tool (5) brings it nearer to the electrode 3 and there is a breakdown of the dielectric (4) at a given distance between them. An electric discharge appears when channel separates from the core (6) of the flat magnetic films billet (3). During the processing evaporation takes place as the workpiece material 3 is moving against the cutting tool (5). Figure 2 shows a photo of spark erosion cutting process: the length of billets from three different bands of amorphous flat magnetic films was 10÷60 mm. Billets were placed in an electrically conductive stopper (5) with the lad screws (6). The stopper of the magnetic films billet was firmly attached to the flat basis of the machine, and therefore was remained stationary in the manufacturing process of the core. The level of the dielectric cooling liquid was adjusted by the operator to dive flat magnetic films

into the depth of liquid by about 50 mm. In accordance with the scheme in Fig.1 cutting tool module in Fig.2 1 is connected to high voltage power supply which contains an electrically conductive cutting string (4), and performs a linear movement  $l$  along the stopper (6). The distance from the edge of the flat magnetic films to the spark discharge channel (2) is equal to the width of the core and is specified on a computer of the control panel of the machine with an accuracy of  $\pm 5$  microns. Figure 3 shows a photograph of the flat magnetic films core in order to assess the degree of roughness of its edges obtained by the spark cutting tool. Good features are provided by the technology the absence of mechanical stress in the flat magnetic films in the manufacturing process of the core, the minimization of temperature effects on the flat magnetic films billet, that is, its treatment is operated at ambient temperature virtually in the bulk of a liquid dielectric. In this regard, this technology is considered primarily in terms of maintaining core production properties identical to original flat magnetic films certificate.

### **Введение**

Датчики феррозондового типа относятся в настоящее время к наиболее совершенным средствам измерений и контроля магнитных величин. Основу феррозондовых датчиков составляют сердечники из магнитомягких материалов, помещаемые внутрь обмоток: сигнальной и возбуждения. В настоящее время традиционно применяемые в качестве материалов сердечников пермаллои вытесняются аморфными сплавами [1], обеспечивающими лучшие метрологические и эксплуатационные характеристики феррозондов (ФЗ). Аморфные сплавы производятся в виде лент толщиной 20÷30 мкм и шириной 5÷60 мм. Ширина изготавливаемых магниточувствительных сердечников 0,3÷2,5 мм является расчетной величиной, так как определяет параметры возбуждения и чувствительность ФЗ. Соотношение ширины и толщины сердечника представляет его как тонкопленочную структуру, поэтому ФЗ с такими сердечниками относятся к магнитометрическим датчикам с плоскими магнитными пленками (ПМП) [2].

При изготовлении ФЗ с ПМП, в частности дифференциального типа, существует проблема точности обеспечения заданной ширины сердечника и её равномерности на длине до 60 мм. Решение проблемы осложняется тем, что сплавы ПМП характеризуются высокой степенью прочности и твердости порядка 10 ГПа. Известны следующие 4 способа изготовления сердечников из аморфных ПМП: штамповка; механическая резка; травление; лазерная резка.

Первые три способа оказывают непосредственное влияние на ферромагнитные свойства ПМП. Кроме того, данные методы дают большую шероховатость кромки сердечника по его длине: 17÷40 мкм. Это приводит к ухудшению метрологических характеристик ФЗ, а также к разбросу параметров сердечников, что затрудняет их идентификацию в пределах выпускаемой партии.

Лазерная резка обеспечивает наименьшую шероховатость кромки сердечника, порядка 15 мкм. Однако вследствие температурного воздействия на ПМП в процессе резки для изготовленных сердечников требуется дополнительная технологическая операция – отжиг при температуре 450°C [3].

Известен метод электроэрозионной обработки материалов, основу которого составляет искровой разряд, направленное воздействие которого на обрабатываемый образец сосредоточено в объемах, соизмеримых с его микроструктурой [4]. Электроэрозионная обработка основана на выбивании частиц материала заготовки с её поверхности энергией направленного искрового разряда. Режимы обработки задаются уровнем электри-

ческого напряжения и расстоянием между электродами, а также свойствами жидкого диэлектрика, в который данные электроды погружены. При сближении электродов, одним из которых является обрабатываемая заготовка, происходит пробой диэлектрика – возникает искровой разряд, канал которого является направляющим и сосредотачивающим электроэнергию источника питания. Длительность процесса выбивания частиц заготовки с её поверхности не превышает 0,01с, поэтому выделяющееся тепло не успевает проникнуть вглубь материала. Кроме того, нагреванию заготовки выше температуры окружающей среды препятствует достаточно большой объем жидкого диэлектрика. Таким образом, метод электроэрозионной обработки обеспечивает высокое качество обрабатываемых поверхностей твердых материалов и сложных изделий при незначительных затратах расходуемой электроэнергии [4].

Задача экспериментальных исследований, проведенных в настоящей работе, заключалась в изготовлении магниточувствительных ПМП-сердечников для феррозондовых датчиков методом электроэрозионной резки с сохранением сертифицированных магнитных свойств аморфных сплавов ПМП.

### **Методы исследования и экспериментальные результаты**

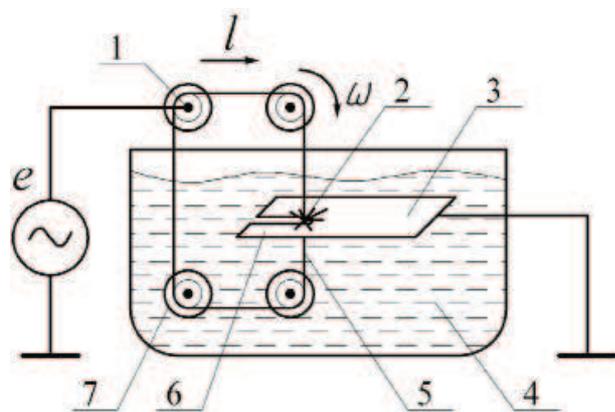
Основу процесса экспериментальных исследований по изготовлению сердечников ФЗ составляет резка ПМП электроэрозионным методом согласно рис.1. Заготовка ПМП (3), являющаяся электродом, помещается в жидкий диэлектрик (4). Между заготовкой и режущим инструментом (5) подается напряжение  $e$  высоковольтного источника питания. Линейное перемещение  $l$  режущего инструмента (5) приближает его к электроду (3) и на заданном расстоянии между ними происходит пробой диэлектрика (4) – возникает электрический разряд, канал которого отделяет сердечник (6) от заготовки ПМП (3). В процессе обработки происходит испарение как материала заготовки (3), так и режущего инструмента (5). Поэтому, для обеспечения равномерного по длине уменьшения диаметра режущей проволоки производится её перематка на роликах (7) с постоянной угловой скоростью  $\omega$ . Напряжение источника питания  $e$  для искрового пробоя в межэлектродном объеме подключается к электропроводящей режущей струне (5) посредством электрического контакта (1) через ось ролика (7).

В экспериментальных исследованиях по изготовлению ПМП-сердечников использовался электроэрозионный проволочно-вырезной станок А207.86-М2 фирмы «ИНТЕЛПРОМ». На

рис.2 представлена фотография процесса электроэрозионной резки: длина заготовок (3) из лент различных ПМП аморфных сплавов составляла  $10 \div 60$  мм. Заготовки устанавливались в электропроводящем держателе (5) при помощи стягивающих винтов (6). Держатель с заготовкой ПМП жестко прикреплялся к основанию станка, то есть оставался неподвижным в процессе изготовления сердечника. При этом уровень диэлектрической охлаждающей жидкости доводился оператором до погружения в неё ПМП на глубину порядка 50 мм. В соответствии со схемой рис.1, модуль режущего инструмента (1) на рис. 2, подключенный к высоковольтному источнику питания, содержит электропроводящую режущую струну (4) и совершает линейное перемещение  $l$  вдоль держателя (6). Расстояние от кромки ПМП до канала искрового разряда (2) является шириной изготавливаемого сердечника и задается на компьютерном пульте управления станка с точностью  $\pm 5$  мкм.

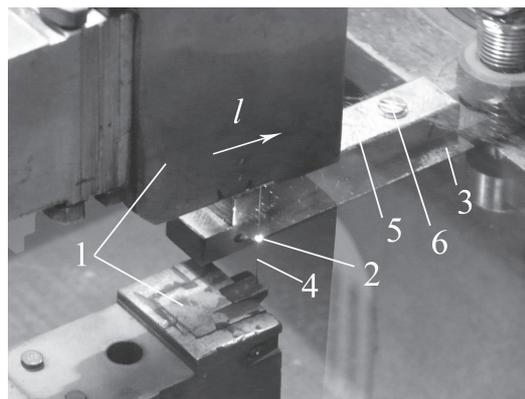
На рис.3 представлена фотография части ПМП-сердечника, позволяющая оценить степень шероховатости его кромки, оставленной искровым режущим инструментом.

Используемый электроэрозионный станок оснащается режущими проволоками различных диаметров  $\varnothing 0.025 \div 0.3$  мм с заданными электроме-



**Рис.1.** Схема технологической электроэрозионной установки: 1. – ось электрического контакта; 2. – искровой разряд; 3. – заготовка ПМП; 4. – охлаждающая диэлектрическая жидкость; 5. – электропроводящая режущая струна; 6. – сердечник; 7. – ролики натяжения струны;  $e$  – высоковольтный источник питания;  $l$  – линейное перемещение режущего инструмента;  $\omega$  – направление вращения роликов.

**Fig.1.** Technological scheme of spark erosion installation: 1. – electrical contact axis; 2. – the spark discharge; 3. – flat magnetic films billet; 4. – cooling dielectric fluid; 5. – electrically conductive cutting string; 6. – core; 7. – string tension rollers;  $e$  – high-voltage power supply;  $l$  – linear movement of the cutting tool;  $\omega$  – direction of the rollers rotation.

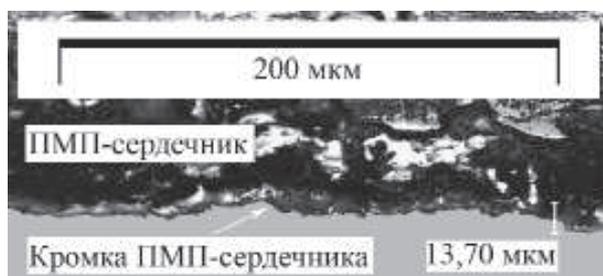


**Рис.2.** Фотография процесса электроэрозионной резки: 1. – модуль режущего инструмента; 2. – искровой разряд; 3. – заготовка ПМП; 4. – режущая струна; 5. – держатель заготовки ПМП; 6. – стягивающий винт;  $l$  – линейное перемещение режущего инструмента.  
**Fig. 2.** Photo spark erosion cutting process: 1. – cutting module; 2. – the spark discharge; 3. – flat magnetic films billet; 4. – cutting string; 5. – flat magnetic films billet stopper; 6. – lag screw;  $l$  – linear movement of the cutting tool

ханическими свойствами (материалы: молибден; латунь и др.). В настоящей работе применялась лишь латунная струна  $\varnothing 0.25$  мм. Можно прогнозировать уменьшение шероховатости кромки сердечника по мере сокращения диаметра используемых режущих струн вплоть до  $\varnothing 0.025$  мм, и мощности искрового разряда – достаточных для разрушения ПМП малой толщины.

Координаты траектории перемещений режущего инструмента в горизонтальной плоскости задаются на компьютерном пульте управления станка с точностью  $\pm 5$  мкм, что позволяет воспроизводить магниточувствительные элементы различных размеров и конфигураций: линейных, лекальных, кольцевых, эллипсообразных.

Положительными сторонами представленной технологии являются: отсутствие механического воздействия на ПМП в процессе изготовления



**Рис.3.** Фотография ПМП-сердечника, полученного методом электроэрозионной резки.  
**Fig. 3.** Photo flat magnetic films core, produced by spark erosion

сердечника и минимизация температурного воздействия на ПМП-заготовку, так как её обработка ведётся практически при температуре окружающей среды – в объеме жидкого диэлектрика. В связи с этим данную технологию можно рассматривать, прежде всего, с точки зрения сохранения в изготовленном сердечнике свойств, идентичных сертификату исходной ПМП. Идентификация свойств сердечников производилась в образцовом феррозонде методом сравнения с экзemplярами, полученными альтернативными способами из общих ПМП-заготовок. Исследования показали, что представленный процесс электроэрозионной обработки не влияет на свойства магниточувствительных сердечников, которые определяют основные характеристики ФЗ (чувствительность; параметры возбуждения; диаграмма направленности).

#### **Выводы**

1. Требуемые технические характеристики феррозондов обеспечиваются применением магниточувствительных сердечников из аморфных сплавов при их изготовлении способом, сохраняющим сертифицированные магнитные свойства исходного материала.

2. При искровом способе резки плоских магнитных пленок практически устранены факторы, влияющие на магнитные, механические и другие свойства изготавливаемых сердечников.

3. Электроэрозионный способ позволяет воспроизводить из различных сплавов магнито-чувствительные сердечники различных размеров и конфигураций с улучшенными метрологическими характеристиками в виде тонких пленок.

#### **Список литературы**

1. Аморфные металлические сплавы / Под ред. Ф.Е. Люборского. М.: Металлургия, 1987. – 582 с.
2. Прищепов С.К., Власкин К.И., Жолобов Ю.С., Исаев В.Ф. // Электроника, автоматика и измерительная техника: межвузовский сборник научных трудов с международным участием. Уфа: УГАТУ. - 2011. - С. 189 – 193.
3. Заруцкий А.А., Обидин А.З., Малинский Т.А. // Компоненты и технологии. 2009. - №4. - С. 168 – 171.
4. Немилев Е.Ф. Электроэрозионная обработка материалов. Л.: Машиностроение, 1983. – 160 с.

#### **Сведения об авторах**

**Власкин Константин Игоревич** - м.н.с., кафедра ИИТ; Уфимский государственный авиационный технический университет; Россия, 450000, Уфа, ул.К. Маркса, 12; e-mail: ugatu\_iit@mail.ru

**Vlaskin K.I.**, jun.scientist. Dept.IMT, State Aeronautical University, Ufa, Russia; 450000 < K.Marksa Str., 12; e-mail: ugatu\_iit@mail.ru

**Прищепов Сергей Константинович** – доцент, e-mail: prischep@ufanet.ru

**Prischepov S.K.** ass.Prof., e-mail: prischep@ufanet.ru



## ЗАО «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 681.44.38

## Коррозионные свойства и защитная способность химико-каталитических Ni-P покрытий

Дровосеков А.Б., Иванов М.В., Полякова О.А., Цупак Т.Е.

Ключевые слова: химико-каталитические Ni-P покрытия, коррозионные свойства, защитная способность.

Исследованы коррозионные свойства и защитная способность химико-каталитических Ni-P покрытий с различным содержанием фосфора, осажденных из глицинового раствора. Показано, что лучшие коррозионные свойства имеют покрытия, содержащие 9,1 и 10,4 масс.% фосфора. Покрытия с 7,0 масс.% фосфора, полученные при pH 6,0, обладают наилучшими коррозионными свойствами.

## Corrosion Properties and Protective Power of Ni-P Coatings

Drovosekov A.B., Ivanov M.V., Polyakova O.A., Tsupak T.E.

Key words: electroless, Ni-P coatings, corrosion properties, protective power.

Ni-P coatings with P content 2.2 to 7% are not readily passivated in the course of the anodic dissolution in sulfuric acid solutions. Anode c.d. at the potentials of complete passivation ( $i_{\text{min}}$ ) reaches 0,92-1,37 A/dm<sup>2</sup>, i.e. is by orders of magnitude higher than that for pure Ni ( $2,5 \cdot 10^{-4}$  A/dm<sup>2</sup>). With higher phosphorus content (9,1-10,3%) anode activity decreases considerably – passivation begins at currents 100 times lower (0,012 A/dm<sup>2</sup>) and is complete at 0,011 a/dm<sup>2</sup>. All Ni-P coatings studied have wider range of potentials than Ni (<100 mV) because of a

shift in the overpassivation potential forwards more negative values. The study of anodic activity and Ni-P coatings porosity, related contact currents and corrosion potentials lead to a conclusion on poor corrosion resistance and protective power of Ni-P (7%) coatings. Both decreasing and increasing P content in Ni-P lead to lower coatings porosity especially at higher thickness (24  $\mu\text{m}$ ). Best corrosion properties have coatings with P content 9,1-10,3% which have both lower anodic activity and minimum porosity.

### Введение

Процесс химико-каталитического (химического) осаждения никеля получил широкое распространение в современной промышленности вследствие широкого спектра ценных характеристик получаемых покрытий, среди которых большое значение имеют коррозионные и защитные свойства, во многом зависящие от содержания в них фосфора. При малом или большом количестве фосфора в сплаве структура покрытий является соответственно кристаллической или аморфной.

В настоящей работе изучались коррозионные свойства и защитная способность Ni-P покрытий в зависимости от содержания в них фосфора:

анодная активность в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, пористость, потенциал коррозии в растворе NaCl и величина контактных токов.

### Методика исследований

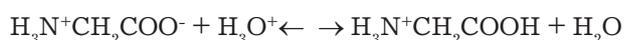
Для исследований использовали следующий основной состав раствора (г/л): NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 28, глицин (CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>COOH) 30, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 20, температура 90 °С, отношение покрываемой поверхности к объему раствора (плотность загрузки) – 1 дм<sup>2</sup>/л. pH растворов изменяли от 4,0 до 8,0 с интервалом 0,5 с помощью NaOH. Особенностью данного раствора является возможность широкого варьирования содержания фосфора в осадке за счет изменения pH раствора.

Скорость осаждения покрытия исследовали гравиметрическим методом. Для коррозионных испытаний применяли образцы из низкоуглеродистой стали размером 25x20x0,1 мм. Пористость определяли методом Уокера, контактные токи по методике, описанной в [1]. Стационарные потенциалы коррозии образцов с нанесенным никель-фосфорным покрытием определяли в 0,5 М растворе NaCl при pH 3,0 (HCl). Потенциалы измеряли 1 раз в сутки в течение 4 суток с использованием хлоридсеребряного электрода сравнения и высокоомного вольтметра «Экотест-120». Для анализа покрытий на содержание в них фосфора использовали образцы из медной фольги, количество фосфора определяли колориметрически (фотоколориметр «Экотест 2020»).

При проведении поляризационных исследований сплав Ni-P наносили на образцы из никелевой фольги размером 25x10x0,1 мм. Катодные поляризационные кривые выделения водорода и анодные поляризационные кривые растворения покрытий Ni-P в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> получали с помощью потенциостата IPC-Pro L, совмещенного с компьютером для регистрации данных в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с. Снятие катодных поляризационных кривых начинали со стационарного потенциала. Начальной точкой отсчета потенциала при снятии анодных кривых являлся потенциал от -100 до -150 мВ (с.в.э.).

### Результаты исследований

Исследовали скорость осаждения и состав Ni-P покрытий при изменении pH раствора от 4,0 до 8,0 (рис. 1). Из приведенных данных видно, что зависимость скорости химико-каталитического осаждения Ni-P сплава от pH раствора (кр. 1) имеет экстремальный характер. При малых значениях pH скорость осаждения покрытия очень низка. По мере увеличения pH раствора скорость осаждения растет, достигая максимума при pH 6,0, а затем падает. Эта экстремальная зависимость связана, по-видимому, с особыми буферными свойствами лиганда - глицина, проявляющимися при pH 6,0. При данном pH α-аминоуксусная кислота превращается в биполярный ион H<sub>3</sub>N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> за счет переноса протона к атому азота. В кислом растворе (pH < 7) такой ион становится основанием, акцептором протонов:



В щелочной среде (pH > 7) биполярный ион оказывается кислотой, выделяя протон:

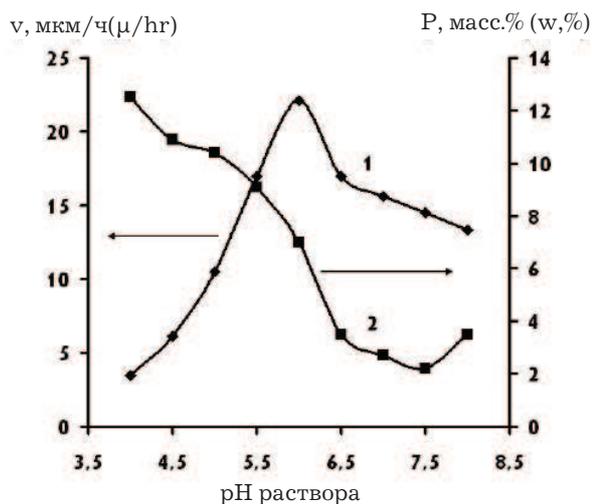
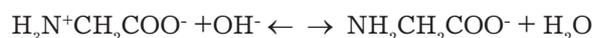


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения Ni-P покрытий и содержания в них фосфора от pH раствора.

1. - скорость осаждения; 2. - содержание фосфора.

Fig. 1. Ni-P deposition rate (1) and P content (2) as function of solution pH

Внешний вид покрытий также зависит от pH раствора. Из растворов при pH 4,0-5,5 осаждаются полублестящие покрытия, тогда как Ni-P сплавы, полученные при pH 6,0-7,5, являются матовыми. При pH 8,0 качество покрытий резко ухудшается - на них появляются серые полосы, вероятно, вследствие включения в осадки гидроксидов никеля. Почти на всех покрытиях во всем диапазоне значений pH растворов встречается редкий питтинг, количество которого минимально при осаждении сплава из кислых растворов.

Содержание фосфора в Ni-P покрытиях существенно зависит от pH раствора (рис. 1, кр. 2). Так, при увеличении pH от 4,0 до 7,5 количество фосфора в сплаве непрерывно снижается с 12,5 до 2,2 масс.%. Наиболее резкое снижение содержания фосфора в осадке (в два раза) наблюдается при увеличении pH раствора с 6,0 до 6,5.

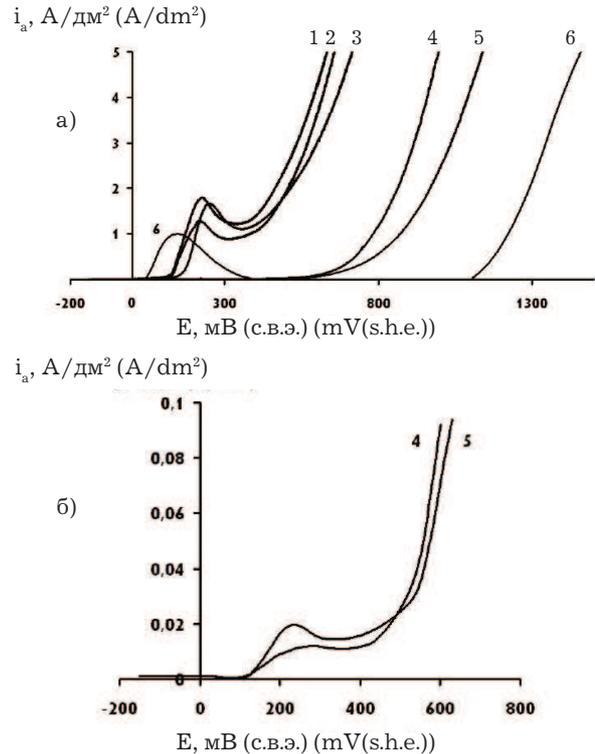
Исходя из общих представлений о механизме химико-каталитического осаждения никеля [2], снижение содержания фосфора в Ni-P сплаве при увеличении pH раствора можно объяснить увеличением концентрации в растворе гидроксид-ионов, которые способствуют преимущественному восстановлению никеля из раствора. Это в свою очередь приводит к уменьшению доли фосфора в сплаве. Небольшое увеличение содержания фосфора в сплаве при повышении pH раствора с 7,5 до 8,0, возможно, связано с возникновением в растворе более прочных комплексов никеля с глицином, снижающих скорость восстановления никеля. Скорость осаждения Ni-P сплава при pH раствора менее 5,0 незначительна, что затрудняет получение покрытий большой толщины, а качес-

тво покрытий, осажденных при pH 8,0, является неудовлетворительным.

Исследовали коррозионные свойства Ni-P покрытий, полученных при следующих значениях pH раствора (содержание фосфора в сплаве, масс.%): 5,0 (10,4), 5,5(9,1), 6,0(7,0), 6,5(3,5) и 7,5(2,2). Покрытия, полученные при pH раствора 7,0, в дальнейшем не исследовали ввиду небольшой разницы в содержании фосфора с покрытиями, осажденными при pH 7,5.

Об анодной активности химико-каталитических Ni-P покрытий делали вывод по анодным поляризационным потенциодинамическим кривым растворения Ni-P сплавов в 0,5M растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, представленным на рис. 2. Из этих кривых определяли значения потенциалов и плотностей тока начала пассивации (E<sub>нп</sub> и i<sub>нп</sub>) и полной пассивации (E<sub>пп</sub> и i<sub>пп</sub>), а также значения потенциала перепассивации (E<sub>переп</sub>) и области пассивного состояния (ΔE<sub>пасс</sub>), которые представлены в табл.1. Полученные результаты сравнивали с литературными данными [3] по анодному растворению никеля в 0,5M растворе серной кислоты, также приведенными на рис.2 и в табл. 1.

На основании анализа полученных анодных кривых можно сделать вывод, что Ni-P покрытия с низким и средним содержанием фосфора (2,2 – 7,0 мас.%) мало склонны к пассивации при анодном растворении в серной кислоте. Анодная плотность тока таких покрытий при потенциалах полной пассивации достигает 0,92-1,37 А/дм<sup>2</sup>, т.е. почти на 4 порядка превышает соответствующую характеристику для металлического никеля (i<sub>нп</sub> 2,5·10<sup>-4</sup> А/дм<sup>2</sup>). Все исследованные Ni-P покрытия имеют очень узкую область потенциалов пассивного состояния - менее 100 мВ (рис.2а и 2б), в то время как для металлического никеля она состав-



**Рис.2а и б.** Анодные поляризационные кривые растворения Ni-P покрытий и Ni в 0,5M растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Содержание фосфора (масс.%): 1. - 2,2; 2. - 3,5; 3. - 7,0; 4. - 9,1; 5. - 10,4; 6. - Ni.

**Fig.2a.** Anodic polarization curves in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for Ni-P coatings (w.%): 1. - 2,2 P; 2. - 3,5 P; 3. - 7 P; 4. - 0,1 P; 5. - 10,4 P; 6. - pure Ni.

**Fig.2б.** See Fig.2a – curves 4 and 5

**Табл.1.** Характерные точки анодных поляризационных кривых химико-каталитических покрытий сплавом Ni-P и металлического никеля в растворе 1 н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**Table 1.** Characteristic Points at anodic polarization curves for Ni-P coatings and pure Ni in 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

мас.% P W, % P	E <sub>нп</sub> , мВ (с.в.э.) mV (s.h.e.)	i <sub>нп</sub> , А/дм <sup>2</sup> A/dm <sup>2</sup>	E <sub>пп</sub> , мВ (с.в.э.) mV (s.h.e.)	i <sub>пп</sub> , А/дм <sup>2</sup> A/dm <sup>2</sup>	E <sub>переп</sub> , мВ (с.в.э.) mV (s.v.e.)	ΔE <sub>пассост.</sub> , мВ mV
2,2	230	1,78	306	1,37	400	94
3,5	226	1,26	288	0,92	352	64
7	253	1,62	327	1,21	390	63
9,1	282	0,012	368	0,011	453	85
10,4	220	0,019	300	0,015	380	80
Ni металл Ni metall	150	1,00	400	0,00025	1100	700

ляет 700 мВ. Такое сужение области пассивного состояния Ni-P покрытий происходит за счет сильного сдвига потенциалов перепассивации в сторону менее положительных начений. Так, если у никеля потенциал перепассивации достигает значения 1100 мВ, то у Ni-P покрытий он составляет всего примерно 350-450 мВ. О большей анодной активности Ni-P покрытий в растворе серной кислоты по сравнению с металлическим никелем свидетельствуют также значения потенциалов начала пассивации, которые у сплавов на 70-132 мВ более положительны, чем у никеля.

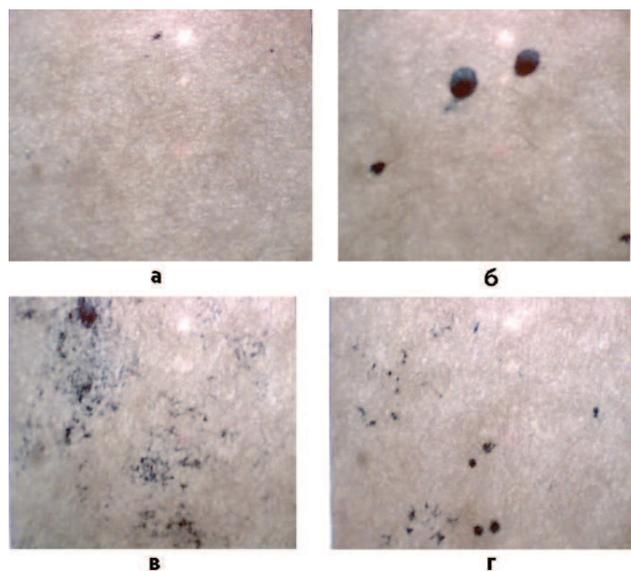
Увеличение содержания фосфора в Ni-P покрытиях до 9,1 и 10,4 масс.% улучшает, как это видно из рис. 2, их коррозионную стойкость по сравнению с покрытиями с более низким содержанием фосфора. Это выражается в существенном уменьшении плотностей тока начала пассивации и полной пассивации для высоколегированных покрытий по сравнению с низколегированными сплавами (табл.1).

Как предполагают авторы работы [4], улучшение коррозионной стойкости Ni-P покрытий с увеличением содержания в них фосфора обусловлено, главным образом, «химическими эффектами, связанными с присутствием фосфора». По-видимому, происходит изменение фазового состава сплава.

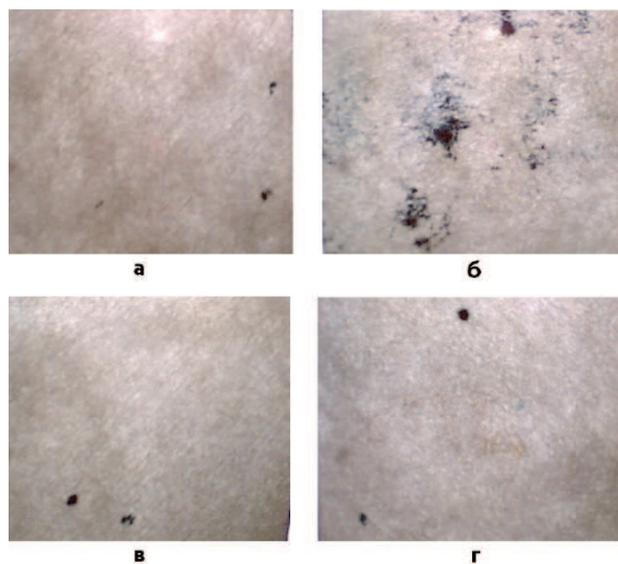
Пористость Ni-P покрытий исследовали при толщинах 12 и 24 мкм. Соответствующие фотографии поверхности покрытий представлены на рис. 3 и 4. Из полученных данных можно сделать вывод, что пористость покрытий зависит от содержания в них фосфора. Наибольшей пористостью (множество мелких пор) обладают покрытия с содержанием фосфора 7 масс.%, полученные при рН 6,0 (рис.3в и 4б). При более низком или более высоком содержании фосфора пористость покрытий существенно уменьшается. Наименьшее количество пор отмечено у покрытий с максимальным содержанием фосфора (10,4 масс.%), полученных при рН 5,0 (рис.3а) и 4а). В этих покрытиях даже при их толщине 12 мкм поры почти отсутствуют. Снижение количества фосфора до 9,1 масс.% (рН раствора 5,5) приводит к увеличению размера и количества пор (рис.3б и 4а). При увеличении толщины покрытий с 12 до 24 мкм размер пор заметно уменьшается.

При увеличении толщины покрытий (3,5 масс.% Р) существенно (на порядок и более) уменьшается их пористость (рис.3г и 4в). Покрытия толщиной 24 мкм с содержанием фосфора 3,5 и 2,2 масс.% (рис.4в и 4г) по количеству пор сопоставимы со сплавами с 5,5 масс.% Р (рис.4а).

Пористость Ni-P покрытий коррелирует со скоростью их осаждения. Наибольшая по-



**Рис.3.** Фотографии пор химико-каталитических покрытий Ni-P толщиной 12 мкм и содержанием фосфора (масс.%): а – 10,3; б – 9,1; в – 7; г – 3,5. Увеличение  $\times 10$ .  
**Fig.3.** Photos ( $\times 10$ ) of pores in Ni-P coatings 12  $\mu\text{m}$  thick at P contents (w.%): а - 10,3%; б - 9,1%; в - 7%; г - 3,5%.



**Рис.4.** Фотографии пор химико-каталитических покрытий Ni-P толщиной 24 мкм и содержанием фосфора (масс.%): а – 9,1; б – 7; в – 3,5; г – 2,2. Увеличение  $\times 10$ .  
**Fig.4.** Photos ( $\times 10$ ) of pores in Ni-P coatings at P contents (w.%): а - 9,1 %; б - 7%; в - 3,5%; г - 2,2%

ристорость наблюдается у покрытий, осаждаемых с максимальной скоростью. По-видимому, высокая скорость химико-каталитического осаждения способствует формированию более пористых покрытий за счет блокирования поверхности растущего осадка пузырьками водорода, количество которого увеличивается практически симбатно со скоростью восстановления Ni-P сплава.

Таким образом, из данных по исследованию пористости Ni-P покрытий следует, что она не является простой функцией содержания фосфора в сплаве, а зависит еще и от скорости осаждения.

Результаты определения контактных токов, выполненных в соответствии с [1], представлены на рис.5 в виде кривых зависимости контактного тока коррозии от толщины покрытий. Анализ приведенных кривых подтверждает, что покрытие с содержанием фосфора 7,0 масс.% P (кр.2) имеет наибольшую пористость. На это указывает сравнительно небольшое (относительно покрытий, содержащих 3,5 и 9,1 масс.% P (кр. 3), изменение контактного тока при увеличении толщины покрытий. Хотя у покрытий с 9,1масс.% P при толщинах от 3 до 12 мкм несколько большие значения контактных токов, но при большей толщине этих покрытий происходит резкое снижение контактного тока почти до нуля. Наименьшей пористостью при толщине 3-18 мкм обладают покрытия с 3,5 масс.% P (кр.1). При данных толщинах эти покрытия характеризуются наименьшими значениями контактного тока. Однако при максимальной толщине 24 мкм покрытия с 3,5 масс.% P имеют более высокий контактный ток по сравнению с покрытиями с 9,1 масс.% P.

Для изучения коррозионного поведения системы "сталь - покрытие Ni-P" в растворе NaCl в течение длительного времени (четыре суток) были измерены потенциалы коррозии данных систем, содержащих покрытия с разным содержанием фосфора: 3,5, 7,0 и 9,1 мас.%. Результа-

ты представлены на рис.6 в виде зависимости потенциалов коррозии от времени испытаний. В течение первых суток наблюдалось заметное смещение потенциала всех образцов в сторону отрицательных значений, свидетельствующее о достаточно активно идущем процессе коррозии. После первых суток вплоть до окончания испытаний потенциал коррозии Ni-P покрытий с 3,5 и 9,1 масс.% P изменялся мало, что свидетельствовало о пассивации образцов с данными покрытиями. В то же время потенциал образцов с 7,0 масс.% P продолжал смещаться в сторону более электроотрицательных значений и к концу третьих суток испытаний практически сравнялся с потенциалом покрытий с 3,5 масс.% P. Такое поведение образцов с 7,0 масс.% P скорее всего говорит об их большей пористости, вследствие которой их пассивация замедлена по сравнению с образцами с 3,5 и 9,1 масс.% P. Существует корреляция между содержанием фосфора в покрытиях и значением потенциала коррозии: чем больше содержание фосфора, тем менее отрицателен потенциал (рис.6).

Установлено снижение перенапряжения водорода на покрытиях при увеличении содержания в них фосфора. Об этом можно судить по снижению перенапряжения катодного восстановления водорода на образцах Ni-P покрытий в растворе серной кислоты при увеличении в них фосфора (рис.7).

Таким образом, на основании результатов вышеприведенных исследований можно сделать вывод о заметном влиянии содержания фосфора на коррозионные свойства покрытий сплавом Ni-P.

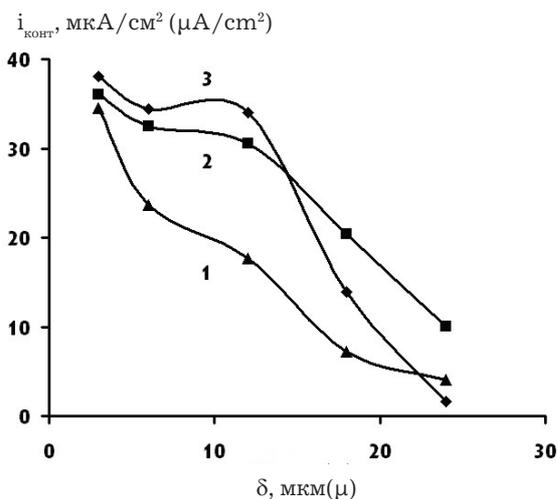


Рис.5. Зависимость контактного тока стальных образцов с покрытием в 0,5 М растворе NaCl от толщины покрытия. Содержание фосфора в покрытиях (масс.%): 1. - 3,5; 2. - 7,0; 3. - 9,1.

Fig.5. Contact current in steel-Ni-P couples as a function of coatings thickness; P content (w.%): 1. - 3,5%; 2. - 7%; 3. - 9,1%

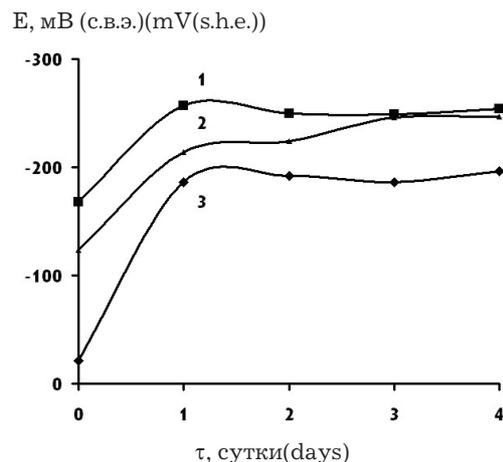
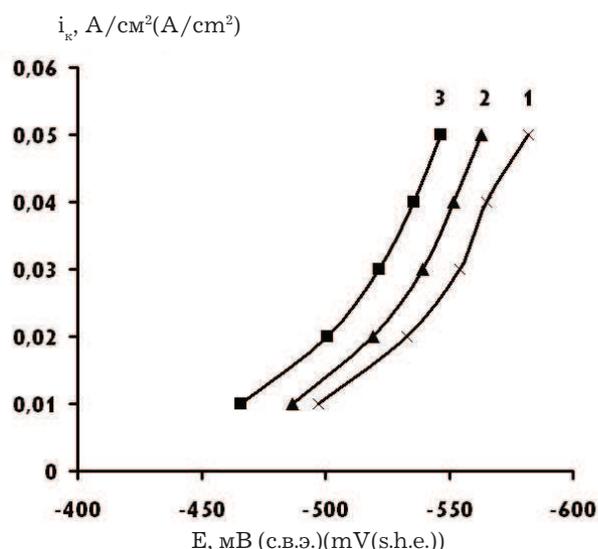


Рис.6. Зависимость стационарного потенциала стальных образцов с покрытием в 0,5 М растворе NaCl.

Содержание фосфора (масс.%): 1 - 3,5; 2 - 7,0; 3 - 9,1.  
Fig.6. Steady-state potentials of steel specimens with Ni-P coating in 0,5 M NaCl; P content (w.%): 1. - 3,5%; 2. - 7%; 3. - 9,1%



**Рис.7.** Катодные поляризационные кривые выделения водорода в 0,5М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на Ni-P покрытиях. Содержание фосфора (масс.%): 1. - 2,2; 2. - 3,5; 3. - 7,0.  
**Fig.7.** Cathodic polarization curves for hydrogen evolution in 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on Ni-P coatings; P content (w.%): 1. - 2,2; 2. - 3,5; 3. - 7,0

Наилучшие результаты получены для покрытий с высоким содержанием фосфора (9,1 и 10,3 масс.%), наихудшие – для покрытий с 7,0 масс.% P, осажденных при рН электролита 6,0.

Поэтому, несмотря на то, что в промышленности для осаждения химико-каталитических Ni-P покрытий с высокой скоростью процесса часто используют глициновые растворы именно со значением рН 6,0, следует признать, что данное значение рН не является оптимальным с точки зрения получения покрытий с наилучшими коррозионными и защитными свойствами.

#### Список литературы

1. Розенфельд И.Л., Фролова Л.В. Электрoхимический метод определения защитных свойств гальванических покрытий. В кн. Новые методы исследования коррозии металлов.-М.: Наука,-1973.-С.103-108.
2. Горбунова К.М., Никифорова А.А. К вопросу о механизме реакции восстановления фосфора при образовании никель-фосфорных покрытий//Защита металлов.-1969.-Т.5, вып.2.-С.195-200.
3. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Пассивность и защита металлов от коррозии.-М.: Наука,-1965.-208 с.
4. Guojin L., Giovanni Z. Corrosion resistance of ternary Ni-P Based alloys in sulfuric acid solutions.//Electrochimica Acta.2002.-V.47.-P.2969-2979.

#### Сведения об авторах

**Дровосек Андрей Борисович**, с.н.с., к.х.н., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. 119991, Москва, Ленинский пр-т, д.31. E-mial: drovosekov\_andr@mail.ru,

**Drovosekov A.V.** PhD, sen. scientist, Inst. of Physical Chemistry and Electrochemistry Academy of Science of Russia. 119991, Moscow, Leninsky str. 31. E-mial: drovosekov\_andr@mail.ru.

**Иванов Михаил Валерьевич**, ведущий н. с., к.х.н.

**Ivanov M.V.** PhD. sen. Scientist

**Полякова Ольга Александровна**, магистрант, РХТУ им. Д. И. Менделеева. 123480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20. E-mail: olga-polyakova88@yandex.ru,

**Polyakova O.A.** Post grad. student. Mendeleyev Un. of Chemical Technology. 123480, Moscow, Hero Panfilovtsev str. 20, E-mail: olga-polyakova88@yandex.ru

**Цупак Татьяна Евгеньевна**, д.х.н., профессор. РХТУ им. Д.И. Менделеева. E-mail: tsupak@mail.ru.

**Tsupak T. E.** doctor of Sc.. Prof. E-mail: tsupak@mail.ru.

УДК 543.632.4:543.4

**Современные методы и области применения  
элементного анализа (2000 - 2011 г.г.)  
ОБЗОР**

**Кузнецов В.В., Хорошилов А.В.**

**Ключевые слова:** : аналитическая химия, элементный анализ, атомно-эмиссионный анализ, атомно-абсорбционная спектрометрия, рентгено-флуоресцентный анализ, масс-спектрометрия.

В обзоре систематизирована информация о новейших спектральных методах элементного анализа, включающих атомноэмиссионный анализ с индуктивно связанной аргоновой плазмой и активно исследуемый метод лазерной искровой эмиссионной спектрометрии, атомно-абсорбционный с электротермической атомизацией, рентгено-флуоресцентный метод в различном исполнении и с различными возможностями неразрушающего контроля, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, применяемая для определения следов элементов и изотопного анализа. Рассмотрено применение новейшей техники для решения различных актуальных практических задач определение элементов в разнообразных объектах окружающей среды: в технологических, медико-биологических, геологических, и др. Обсуждаются метрологические параметры определений, их сочетание с приемами аналитического концентрирования, с системами автоматизированного химического анализа.

**Up-to-Date Methods and Applications of Elemental  
Analysis (2000-2011)  
Survey**

**Kuznetsov V.V., Khoroshilov A.V.**

**Key words:** analytical chemistry, elemental analysis, atom-emission analysis, X-ray fluorescent method, atomic absorption spectrometry, mass-spectrometry.

Information on new spectral methods of elemental analysis is summarized. They include atomic emission analysis with inductively coupled argon plasma, laser induced breakdown spectroscopy, atomic absorption method with electrothermic atomization, X-ray fluorescence analysis in various modifications, and with different approaches to non-destructive control, mass-spectrometry with inductively coupled plasma, used for the determination of traces of elements and isotopic analysis. A number of new developments was considered for the solution of different problems – determination of elements in various objects, e.g. in the environment, biological systems, geology, etc. The problems of accuracy, resolving power, sensitivity and other aspects of metrology are discussed. Attention is payed to selectivity, to the accumulation of species to be determined and to combinations of modern techniques with conventional analytical methods an to the elimination of spectral and nonspectral interfering factors. A number of examples, where new methods are used are considered from the point of view of their advantages and disadvantages under particular circumstances.

В современной гальванотехнике аналитические методы применяются чрезвычайно широко. Прежде всего, это касается анализа электролитов. Практически все промышленные растворы имеют те или иные вредные примеси, содержание которых необходимо периодически или непрерывно контролировать. То же самое относится и к промышленным стокам от гальванических производств: экологические требования становятся из года в год все более жесткими. Во многих случаях необходим анализ покрытий на содержание различных химических элементов, так как от их присутствия могут зависеть функциональные свойства осадков. Так, известно, что удельное электрическое сопротивление меди или серебра резко возрастает в присутствии микроколичеств серы, фосфора и других примесей. Посторонние примеси даже в небольших количествах могут вызвать хрупкость металлов и сплавов, привести к увеличению пористости осадков, к изменениям их магнитных характеристик, коррозионной стойкости и т.д. Все это делает необходимым использование самых разнообразных аналитических методов как на промышленном уровне, так и в научно-исследовательских разработках.

Специалисты в области прикладной электрохимии обычно хорошо знакомы с классическими методами аналитической химии, со спектрофотометрией, а также с электроаналитическими методами, такими как циклическая и инверсионная вольтамперометрия, полярография и потенциометрия. Однако в последнее время часто приходится прибегать к новым физическим и физико-химическим методам анализа, которые становятся все более доступными в силу обновления парка приборов. Так, в ряде научно-исследовательских работ в области электроосаждения металлов, опубликованных за последние 10 лет, элементный состав поверхности покрытий и состав растворов успешно определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализа и атомно-абсорбционной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, атомно-эмиссионной спектроскопии. Использовалась также масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и некоторые другие методы. Применение подобных методов постоянно расширяется.

Все это делает настоятельно необходимым более близкое ознакомление специалистов в области электрохимии и электрохимической технологии с современными приборами и методами элементного анализа, чему и посвящен настоящий обзор.

Элементный анализ используют в целях обнаружения и количественного определения содержания химических элементов в различных веществах, материалах и в самых разнообраз-

ных объектах. В современном элементном анализе это, как правило, различные спектрометрические (спектроскопические) методы. При исследовании элементного состава проб разнообразных объектов используют методы атомной спектроскопии. В аналитической спектроскопии работают в различных областях спектра электромагнитного излучения –  $\gamma$ -излучение, рентгеновское излучение, вакуумная ультрафиолетовая (УФ) область, УФ-, видимая, инфракрасная и микроволновая области, вплоть до излучения радиоволнового диапазона. В этих методах используют различные области спектра электромагнитного излучения, очень сильно различающиеся по энергии квантов: от  $10^8$  до  $10^{-6}$  эВ, отвечающие диапазону частот от  $10^{20}$  до  $10^6$  Гц. Столь широкому диапазону энергий, естественно, отвечают различные механизмы взаимодействия излучения с веществом, различные спектры и различные аналитические возможности соответствующих методов. Важнейшими параметрами здесь являются предел обнаружения, избирательность анализа, особенности применения метода к анализу различных объектов технологии, окружающей среды, медицины и биологии т.д. В настоящее время исследователя и технолога интересует не только содержание элемента в пробе, но и его конкретные вещественные формы, его распределение по поверхности объекта или толщине слоя и др. Методические основы методов изложены в соответствующих монографиях и справочниках, из которых можно отметить известные и новые источники [1-11].

Анализ периодической литературы за 2000 – 2011 г.г. свидетельствует о том, что наибольшее число работ посвящено масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и рентгеновскому флуоресцентно атомно-эмиссионному анализу в оптической области спектра с использованием в качестве источника возбуждения аргоновой индуктивно связанной плазмы. По-видимому, серьезным дополнением станет интенсивно развивающаяся лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия. В рутинном анализе широко используют атомную абсорбцию с электротермической атомизацией пробы. Немного работ опубликовано по атомной флуоресценции и ядерно-физическим методам анализа. Большое внимание уделяется анализу объектов окружающей среды, биологических и новых технологических объектов, совершенствованию аппаратных решений, новым теоретико-прикладным разработкам, проблеме интерференций, совершенствованию аналитических приемов и способов обработки данных, например их визуализации.

### **1. Атомно-эмиссионная спектроскопия**

Наиболее широко в целях анализа из этой группы методов используют атомно-эмиссионную

спектроскопию с индуктивно связанной аргоновой плазмой (АЭС-ИСП), анализ с использованием спектроскопии тлеющего разряда или микроволновой плазмы. Особое внимание уделяется развитию интересных возможностей метода лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (ЛИЭС). Расширение возможностей методов достигается усовершенствованием способов введения пробы в плазменный разряд, использованием техники предварительного аналитического концентрирования и приемов математической статистики и хемометрики для обработки данных.

В работе [12] изложена методика традиционного определения 28 элементов методом АЭС-ИСП. Вскрытие проб осуществлялось окислительной ( $\text{HNO}_3$ ) микроволновой подготовкой, особое внимание уделено контролю правильности получаемых результатов. Аналогичный прием был использован для определения металлов в плодах аниса [13]. Столь же традиционна методика определения металлов в пробах растворов поливинилацетата, осуществленное с использованием способа внутреннего стандарта [14]. Описано сочетание АЭС-ИСП с последовательным проточно-инжекционным методом с *on-line* концентрированием на ионообменнике с целью определения металлов – Al, Co, Cu, Mn, Mo, Ni в морских водах, когда необходима высокая производительность [15]. Оригинальный способ концентрирования Al, Co, Cu, Fe с использованием биосорбента на кремнеземной основе был использован для последующего определения этих металлов после их элюирования соляной кислотой и определения проточно-инжекционным методом с АЭС-ИСП окончанием [16]. В обзоре [17] обсуждено применение *on-line* микроволновой пробоподготовки для определения в биологических объектах эссенциальных элементов различными способами атомной спектроскопии – АЭС-ИСП, электротермической атомной абсорбцией и масс-спектрометрией изотопного разбавления. Показано, что при выборе метода нужно учитывать коэффициент концентрирования, предел обнаружения и квалитетические характеристики результатов, получаемых с помощью сравниваемых методов. Классический прием с предварительным аналитическим концентрированием на хитозане, с иммобилизованной 2-амино-5-гидроксibenзойной кислотой был использован для определения Ag, Be, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, U, V и РЗЭ автоматизированным проточным методом с АЭС-ИСП окончанием [18]. Достигнутые пределы обнаружения составляли от 0.006 (Ag, Cu) до ~ 0.01 (РЗЭ) нг/мл.

Оригинальное применение АЭС-ИСП описано в работе [19]. Здесь для контроля синтеза монокристаллических материалов на основе выполненного авторами математического аппарата,

учитывающего длину волны регистрируемого пика, его чувствительность, физическую ширину и функцию формы линии осуществлено определение допирующих добавок в титанилфосфате калия и в гадолинийвольфрамите калия. Показано, что основную роль играют ионные радиусы атомов допантов.

Продолжаются исследования в совершенствовании процедуры ввода проб в плазму. Попытка связать особенности ввода пробы в микроволновую плазму, использовавшуюся в качестве источника возбуждения спектров, в сочетании с принципами локального термодинамического равновесия обсуждены в работе [20]. Установлено, что в аксиальной части плазменного разряда достигается высокая плотность электронов до  $\sim 10^{15}$  см<sup>-3</sup>, величина которой зависит от природы элемента, что приводит к росту температуры плазмы и отклонению ее состояния от равновесного. С другой стороны, судя по данным авторов работы [21], при лазерной абляции оксидов титана KrF эксимерным лазером в лазерно-искровой спектроскопии имело место состояние равновесия. Так, более устойчивую работу спектрометра обеспечивала система, включающая на линии ввода пробы ультразвуковой распылитель и испаритель [22]. Показано, что использование этого приема ведет к понижению предела обнаружения металлов, улучшению устойчивости системы в целом и к возможности определения ртути, обычно теряемой в процессе пробоподготовки. Улучшение точности достигнуто за счет использования линий эмиссии аргона в процедуре внешней стандартизации. Способ электротермического испарения оказался хорошо пригодным для определения субнаограммовых количеств Al, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Na, Ni, Zn, Dy, Eu, Gd, Sm в соединениях урана и тория, поскольку он обходится без предварительного отделения матриц [23]. В работе [24] описан способ ввода в плазму проб, содержащих Cr, Ga, In, V, посредством испарения с вольфрамовой нити. Это позволяло достигать абсолютных пределов обнаружения (мкг/мл) 0.2, 2, 0.5 и 10 нг, соответственно. Специально для анализа геологических образцов проработан давно известный способ ввода порошкообразных проб в плазму высокоскоростным потоком аргона, что позволило избежать проблем, вызываемых кислотным разложением проб [25].

Интенсивно развивается метод лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (ЛИЭС), о чем свидетельствует количество оригинальных публикаций и изданные в 2000-е годы монографии [5, 26, 27]. Энтузиазм исследователей в этой области подчеркивает, в частности, название одного из последних обзоров «The development of fieldable laser-induced breakdown spectroscopy. No limits on

the horizon», посвященный успехам в конструировании портативных и переносных, но эффективных, устройств ЛИЭС [28]. Преимущества метода состоят в возбуждении спектра под воздействием мощного лазера, чему предшествует и процесс пробоотбора посредством лазерной абляции, в усреднении отбираемой пробы за счет воздействия многократных импульсов лазера, в простоте оптической схемы, реализуемой с помощью волоконной оптики, что в итоге приводит к низким пределам обнаружения и экспрессности анализа. В обзоре [28] обсуждается методология использования ЛИЭС в лаборатории для анализа твердых образцов, когда необходимо учитывать матричные эффекты, фракционирование при испарении «очага» пробы, локальное термодинамическое равновесие, помехи за счет ионизации газов воздуха.

Анализ подробной сводки по пределам обнаружения в монографии [5 (в газах и жидкостях с. 310-315; в твердых образцах с. 316-329)] свидетельствует об изменении этих величин в достаточно широких пределах – от долей до сотен мкг/мл – в зависимости от параметров возбуждения спектра, мощности лазера, характеристик лазерного импульса и др., что и является предметом многочисленных исследований этого метода. Унифицированные пределы обнаружения, найденные с использованием чистых стандартных растворов, которые наносили на фильтровальную бумагу в виде пятен диаметром ~ 1 см, составляли, например, от 8 мкг/см<sup>2</sup> (Al 308,2 нм) до 43 (Ni 361,9 нм) и очень сильно зависели от линии сравнения [5, условия см. с.331-333]. Таким образом, подбирая необходимую чувствительность спектральных линий, можно определять этим методом и основные компоненты пробы и примеси без ухудшения качества получаемых результатов [29-31].

Теория и практическое приложение спектроскопии тлеющего разряда как источника возбуждения в АЭС, в частности при исследовании поверхностей и многослойных материалов, рассмотрено в обзоре [32]. В работе [33] обсуждается ввод жидких проб в тлеющий разряд с целью выполнения вещественного анализа. Перспективность применения тлеющего разряда в АЭС-ИСП и МС-ИСП (масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой) в связи с его особенностями рассматривается в обзоре [34]. Существенно меньшее внимание уделяется аналитическим разработкам в методе атомной флуоресценции. В основном, они направлены на определение элементов, проблемных в аналитическом смысле для АЭС-ИСП, например мышьяка и сурьмы с использованием их предварительного электрохимического восстановления до гидридов [35]. Это позволяло определять эти элементы с пределами обнаружения 0.37 и 0.32 мкг/л, соответственно. Концепция

«идеального» атомизатора для атомной флуоресценции и атомной абсорбции обсуждается в обзоре [36]. Атомная флуоресценция оказалась весьма эффективной при определении ультрамалых количеств алюминия в морской воде с рекордным пределом обнаружения 5 нг/л. Флуоресценция возбуждалась импульсами твердотельного лазера с алюмоиттриевым гранатом как активной средой [37].

Достаточное внимание уделяется проблеме качества результатов элементного анализа методом АЭС. Так, в работе [38] всесторонне обсуждена проблема градуировки в АЭС-ИСП: адекватность коэффициента корреляции  $r^2$  и предсказание его доверительного интервала, статистические веса и компромисс между линейной и квадратичной регрессией. Выводы автора подкреплены практическими примерами АЭС-ИСП с вводом пробы стандартным распылением и лазерной абляцией. Сравнение метода наименьших квадратов в обычном и взвешенном вариантах при определении некоторых металлов в биологических объектах с контролем прослеживаемости результатов описано в работе [39]. Достижимые пределы обнаружения составляли доли мкг/л, пробоподготовка осуществлялось в микроволновом варианте.

Ввиду перспективности метод ЛИЭС подвергался тщательным метрологическим исследованиям. Например, в работе [40] выполнен анализ связи прецизионности и правильности результатов определений и различных способов нормализации сигнала. Рассмотрено использование метода внутренних стандартов, единичных или множественных линий сравнения и многофакторной корректировки измеряемого сигнала [41]. На примере определения Al, Fe, Mg, Ca, Ti, Si в 19 стандартных образцах состава с помощью ЛИЭС было показано, что градуировочная зависимость лучше всего описывалась полиномами 2-го порядка с использованием приема многовариантной калибровки. Авторы полагают, что согласованность результатов ЛИЭС и рентгенофлуоресцентного метода подтверждает правильность их выводов [41]. Сопоставление многофакторного анализа и методов остаточных наименьших квадратов и главных компонент при построении градуировочных зависимостей в ЛИЭС описано в работе [42] применительно к анализу горных пород. Показано, что применение этих хемометрических приемов позволяет учесть химические особенности всех исследованных образцов. Потенциал ЛИЭС, связанный с возможностью обработки ее данных с помощью метода искусственных нейронных сетей признан высоким при идентификации различных материалов, сплавов алюминия и металлов [43]. Теоретическое обоснование некалибровочных вариантов ЛИЭС, основанных на измерении интен-

сивности линий и параметров плазмы в сочетании с данными распределения Больцмана и предположениями о стехиометрической абляции пробы, полной атомизации, достижении состояния равновесия, гомогенности плазмы и др. позволило получить более корректные результаты анализа [44].

## 2. Атомно-абсорбционная спектроскопия

Доступность метода стимулирует его широкое распространение в анализе различных объектов, чаще всего это различные воды и другие объекты окружающей среды, биологические объекты и др. Электротермическая атомизация позволяет достигать более низких пределов обнаружения. Ее пламенный вариант позволяет хорошо сочетать атомно-абсорбционную спектрометрию (ААС) с предварительным *on-line* концентрированием в автоматизированных проточных методах анализа.

Критический обзор выполнения элементного анализа с помощью ААС применительно к биологическим объектам изложен в работе [45]; подчеркивается необходимость сертификации методик, стандартных образцов состава биологических проб и использование специальной техники для определения некоторых элементов, например, легко испаряющейся ртути. Возможности усовершенствования ввода пробы в пламенном варианте ААС с использованием обогреваемого пламенем металлического трубчатого атомизатора, последние достижения и перспективы использования этих устройств рассмотрены в обзоре [46]. Использование контролируемого компьютером концентрационного профиля сигнала, получаемого с использованием системы импульсной инъекции пробы в газовое пламя, позволило добиться лучшей прецизионности – до  $\pm 1\%$  при определении Са в широком диапазоне его концентраций 1–200 мкг/мл [47]. Перспективным для элементного анализа электротермической ААС признано использование источника непрерывного излучения высокого разрешения [48]. Непосредственный ввод твердых проб в пламя отличается сложной спецификой. Ввиду особенностей линий высокого разрешения многоэлементная ААС может быть реализована далеко не всегда. Обсуждается также возможность использования ее для определения неметаллов.

В обзоре [49] рассмотрены пути непрерывной (как пишут авторы) модификации ААС с электротермической атомизацией проб: оценены производительность способа ввода проб, уменьшение расхода реагентов, устранение влияния мешающих элементов, сравнение различных способов концентрирования и др. Особое внимание уделено изучению атомизаторов с модифициру-

емой поверхностью – карбидов, нелетучих благородных металлов, редких металлов на карбидной подложке и др. Применение электротермической атомизации связано с использованием графитовых кювет, в которые и вводят жидкие пробы. Часть пробы адсорбируется графитом, что при длительной эксплуатации одной и той же кюветы вызывает так называемый «эффект памяти» и ведет к большим погрешностям в результатах определений. Ситуация подробно исследована в работе [50]. Так, для скорости нагрева  $\sim 10\text{ K ms}^{-1}$  была оценена диффузия атомного пара Ag, Au, Bi, Cd, Ga, In, Mn, Pb, Sb, Sn, Ti, Zn в материал стандартной графитовой кюветы. Данные по коэффициентам диффузии хорошо совпали с найденными по теории Чапмена–Энскога [51]. Это подтвердило важный для практики вывод о слабом взаимодействии атомного пара с материалом кюветы. Конфигурация различных схем сочетания ААС с электротермической атомизацией с *on-line* концентрированием подробно обсуждена в обзоре [51]. Использование каждого из них, например, соосаждения, сорбции, хроматографического разделения, электротермического разделения, микроанализа, химической генерации атомного пара и др. привносит свои специфические особенности в конструирование соответствующих схем. Однако получаемые при этом преимущества, например автоматизация определений и улучшение производительности метода, оправдывают издержки ввиду возможностей осуществления многоэлементного и вещественного анализа проб [51].

ААС широко применяют для определения токсичных элементов в различных объектах, особенно в биологических. Приоритетом здесь, судя по обзору [52], являются высокотоксичные элементы As, Cd, Cu, Hg, Pb. Снижение пределов обнаружения до долей мкг/л и прогресс в этой области обеспечивают использование эффективных модификаторов и ловушек для стабилизации и концентрирования, контроль температуры атомизации, новые конструкции атомизаторов, новые приемы подавления влияния фонового излучения и спектральных помех, интегрирования сигналов. Все это позволяет эффективно использовать ААС с электротермической атомизацией для определения элементов в сложных матрицах, для подавления шумов, для сочетания метода с системами проточного анализа [52], для определения и других элементов – В, Са, Cu, Fe, К, Mg, Мо, Р, S, Zn [53].

В работе [54] описано определение следов примесных элементов в образцах доломита. Негативное влияние матрицы устраняли ее отделением флотацией с  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и с гексаметилендитиокарбамином Fe(III). Для подавления

влияния кальция и магния флотацию проводили в присутствии ПВА. Это позволило достигнуть следующих пределов обнаружения (мкг/г): 0.02 (Ag), pp0.014 (Cd), 0.014 (Cr), 0.11 (Tl). При определении Co использовали более простое on-line концентрирование, пропуская раствор пробы через колонку, заполненную активированным углем. ААС-окончание позволило достигнуть предела обнаружения в 5 нг/л [55].

Концентрирование следовых количеств Cu, Fe, Pb, Ni, Cd, Bi на колонке, заполненной ионообменником амберлит XAD-4, модифицированном диэтилдитиокарбаминатом, позволило определять далее в ацетоновом элюате металлы в сточных водах в интервале концентраций 4–23 мкг/л с прецизионностью не хуже 9 % [56]. Сочетание on-line концентрирования с ААС окончанием оказывалось достаточно простым и эффективным приемом улучшения чувствительности и избирательности определений. Примером этого может быть концентрирование следов Cu(II) и Mn(II) соосаждением их комплексов с 8-оксихинолином с избытком реагента с последующим отделением осадков концентратов с помощью специально разработанной кюветы, что позволило определять до 12 и 14 нг/кг элемента, соответственно, в варианте электротермической ААС [57]. Концентрирование Cu(II) и Zn(II) экстракцией их комплексов с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом позволило достигнуть предела обнаружения (мкг/л) 0,1 (Cu) и 0,15 (Zn) (пламенная атомизация [58]). Сочетание 50–100-кратного концентрирования с электротермической атомизацией позволило автоматизировать определение следов Co, Cu, Ni, Pb, Cd в морской воде [59].

Сочетание ААС с электротермической атомизацией с жидкостной хроматографией на протеиновых катионообменниках, использованной в целях разделения катионных форм алюминия (*off-line*), позволило уточнить распределение элемента между этими формами в морской воде. Достигнутый предел обнаружения алюминия составил 3 нг/см<sup>3</sup> [60]. Современная ААС, конечно, более мощный метод элементного анализа по сравнению со стандартной спектрофотометрией. Именно ААС оказалась существенно более удобной, чем спектрофотометрия, для ее сочетания с системами автоматизированного проточно-инжекционного метода с on-line сорбционным концентрированием. Этот прием позволил определять Cr(VI), Co(II), Ni(II), Cu(II) с пределами обнаружения (мкг/л) 0.26 (Cu) – 0.4 (Cr) с прецизионностью ~ 2% [61]. Оригинальный способ избирательного предварительного концентрирования серебра на вольфрамовой нити с целью его определения в объектах окружающей среды описан в работе [62]. За адсорбцией серебра следовало его

ААС электротермическое с вольфрамовой трубкой определение с пределом обнаружения 5 нг/л [62] в отсутствие помех матричных элементов, что позволило определять ультрамалые количества элемента в природных водах.

К интересным усовершенствованиям ААС можно отнести описанный в работе [63] способ ввода пробы непосредственно в графитовую кювету с помощью кварцевого капилляра. Эта несложная техника обеспечивала отсутствие внесения загрязнений в пробу и низкие пределы обнаружения, например для Cd 0.4 пг/г, позволившие определять следовые количества металлов в пг-области с прецизионностью в условиях воспроизводимости  $s_r \sim 20 - 5\%$  отн. Более оригинальное и эффективное устройство ввода проб в спектрометр ААС при определении ртути в моче, когда обработанную пробу вводили в электротермический атомизатор с помощью ультразвукового пучка двойной фокусировки, описано в работе [64]. Обработка пробы включала окисление органической матрицы  $KMnO_4$ , концентрирование ртути(II) экстракцией раствором дитизона в циклогексане и ее реэкстракцию соляной кислотой – все под воздействием ультразвукового пучка. Предел обнаружения составил 0.27 мкг/л, прецизионность ~ 4 %, мера правильности – 86 – 98 % [64]. Использование приемов изотопного разбавления для выполнения определений методом ААС с электротермическим графитовым атомизатором и диодного лазера как источника излучения – в рамках представления нового способа – рассмотрено в обзоре [65]. Использование нанотрубок серебра как модификатора поверхности графитовой кюветы при определении As и Sb электротермической ААС описано в работе [66].

### **3. Рентгено-флуоресцентный анализ**

В методах рентгеновской спектрометрии регистрируют сигналы, отвечающие электронным переходам между внутренними энергетическими уровнями атомов. Энергия квантов здесь существенно больше, а длина волны меньше и составляет 0,001 – 10 нм. В рентгеновской спектрометрии регистрация аналитических сигналов оказывается возможной вследствие осуществления электронных переходов во внутренних электронных оболочках атомов элементов с изменением главного квантового числа. Как известно, этим переходам соответствует энергия квантов рентгеновского излучения 4 – 11 эВ.

Рентгеновский эмиссионный и флуоресцентный анализ (РФА) позволяют идентифицировать и количественно определять элементы с порядковым номером больше 13, возможен локальный анализ с разрешением до 10 мкм, что удобно при

анализе тонких пленок, отдельных частиц, полупроводниковых материалов и др. объектов новой техники. Исследование дифракции рентгеновских лучей применяют для определения кристаллической структуры. Флуоресцентный метод используют для количественного анализа.

В рентгеновском флуоресцентном методе флуоресцентное рентгеновское излучение инициируют, вызывая первичное. При этом осуществляются электронные переходы во внутренних электронных оболочках с изменением главного квантового числа. Положение счетчика квантов можно изменять и таким образом регистрировать отдельные спектральные линии, отвечающие идентифицируемым элементам. Количество зарегистрированных импульсов пропорционально количеству атомов определяемого элемента, что и является основой количественного анализа [3, 67]. В современном РФА [4, 6, 7] широко используют системы полного внешнего отражения (РФА-ПВО), особенно для определения элементного состава и концентраций на поверхности образца, разрабатываются новые системы для визуализации элементного состава исследуемого образца – микрорентгеновская флуоресценция (МРФА). РФА относится к неразрушающим методам анализа, поэтому его активно применяют для контроля состояния объектов культурного наследия. При выполнении пробоподготовки в рутинной аналитике химическими способами метод нередко сочетают с приемами предварительного концентрирования, что позволяет понизить предел обнаружения. Широкому распространению РФА способствует также его функциональность в методах неразрушающего контроля, анализа и исследования.

Обзор современного оборудования для выполнения многоэлементного анализа РФА в варианте полного внешнего отражения представлен в [68]. Приводятся данные об источниках возбуждения, используемой оптике, коллимации и монохроматизации первичного излучения, детекторы флуоресцентного излучения и программное обеспечение. Сравнение данных по калибровке спектрометров в 20 различных лабораториях стран ЕЭС методом нагрузки распределённой вычислительной системы перебором и упорядочением её элементов по круговому циклу (robin-round) с использованием хемометрического метода анализа вариант показало необходимость использования соответствующих корректировок в межлабораторных экспериментах [69].

Выполняются работы по уточнению подхода к оценке предела обнаружения. В работе [70] выполнено сравнение пределов обнаружения с использованием техники стандартного РФА и полного рентгеновского отражения, показавшие

соответствие теории и практики при учете различных источников фона и геометрии оптической системы спектрометра. Математическая модель, позволяющая учитывать корректировку фона методом разбавление – добавка (dilution – addition) в многоэлементном анализе, позволяющая на практике обходиться без соответствия состава стандарта и исследуемого объекта, описана в работе [71]. Использование статистической концепции сокращенной (усеченной) выборки для нового оригинального подхода к оценке предела обнаружения ввиду отсутствия экспериментальных данных для очень низких концентраций в методе РФА-ПВО рассмотрено в работе [72]. Установлено, что моделирование методом Монте–Карло позволяет найти решение проблемы, что важно как для оценок предела обнаружения, так и для практического анализа загрязнений металлами в кремниевых пластинах для изготовления микросхем [72]. Новый подход к процедуре градуировки в МРФА на основе учета спектрального состава первичного излучения, в частности, в случае использования капиллярной оптики рассмотрен в работе [73]. Здесь в процедуре калибровки использовали данные о флуоресценции элементов в тонкой стандартной пленке и учитывают спектр первичного излучения и особенности его прохождения через используемую оптическую систему.

Использование РФА-ПВО позволило определить следовые количества 15 растворенных и связанных с суспендированными частицами в пробе металлов в речной воде с пределом обнаружения 0.05 – 0.5 мкг/мл из 100 мл пробы [74]. При выполнении стандартных задач определения малых количеств элементов в различных водах в РФА используют стандартные, но все же адаптированные к специфике метода, приемы аналитического концентрирования: жидкостную экстракцию [75], сорбцию пирродилиндитиокарбаминатов As, Bi, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Se, V и Zn на целлюлозных фильтрах [76], сорбционное концентрирование Fe и Cu при их определении в керосине [77], твердофазную C–18 экстракцию при определении Fe, Cu, Pb, Zn, Cr в машинном масле после подсушивания пятна на соответствующих дисках с пределом обнаружения 1–4 мкг/г с использованием энергодисперсионного РФА [78]. Метод стандартных добавок был использован для определения As, Sr, In, Sn, Sb, I, Cs в колеманите – минерале класса боратов с использованием энергодисперсионного спектрометра с радиоактивным источником 100 мСi 241Am с энергией 59.5 кэВ [79]. Использование рассеянного излучения для корректировки влияния кислотной матрицы было использовано для определения Zn, Y, Eu в люминофорах после

соответствующего вскрытия проб, погрешности определения составили не более 1 % [80].

Интересное расширение возможностей РФА-ПВО на определение легких элементов с малым порядковым номером на примере F описано в работе [81]: исследование проводили с рентгеновской трубкой с Cr-анодом, со спектрометром с многослойным монохроматором, в вакуумной камере с использованием кремниевого детектора; абсолютный предел обнаружения 10 нг. Будучи неразрушающим методом анализа, РФА нашел применение при анализе археологических объектов и предметов культурного наследия [82–84], что интересно с методологической точки зрения ввиду возможности анализа тонких слоев и пленок.

Особенности методик количественных определений с использованием МРФА рассмотрены в работе [85], когда ввиду специфики метода проблема выполнения измерений без использования стандартов становится особенно важной. Показано, что использование метода фундаментальных параметров позволяет использовать и источники первичного излучения с непараллельными пучками. Возможности РФА-ПВО и родственных приемов, например спектрометрии с малыми углами скольжения, используемых для анализа поверхностей и микрочастиц, подробно рассмотрены в обзоре [86]. Многие объекты анализа, например полупроводники, ячейки электрооптических устройств и солнечных батарей, картины, рукописи, отдельные частицы и т.д. с точки зрения РФА можно отнести к материалам менее, чем предельно допустимой толщины, что требует особых подходов к их исследованию, которые обобщенно рассматриваются в обзоре [87]. Здесь необходимо учитывать способ корректировки влияния матрицы, уменьшения числа стандартов, например методом фундаментальных параметров, моделированием их с помощью алгоритмов Монте-Карло, учитывать сложную зависимость флуоресценции от состава матрицы и толщины исследуемого слоя и др. рассматриваемые в обзоре моменты.

Успехи и перспективы развития РФА-ПВО в отношении анализа поверхностей и тонких пленок рассмотрены в работе [88], в которой подчеркивается, что этот метод становится предпочтительным в контроле чистоты поверхностей, например, кремниевых пластин. Неразрушающий характер метода позволяет исследовать тонкие слои, нанесенные на основу и характеризовать их концентрационный профиль с нанометровым разрешением. Одна из тенденций развития метода состоит в комбинации полного внешнего отражения с другими способами возбуждения первичного излучения. В работе [89] приведены результаты исследования распределения имплантированного

алюминия по толщине – профиль – в кремниевых пластинах, выполненное с использованием линии Al- $K_{\alpha}$  с нанометровой точностью. Установлено хорошее соответствие результатов эксперимента с оценками, предсказываемыми теоретически. Эффективность «доставки» рентгеновского излучения в детектор с помощью микрокапилляров позволяет создавать новые оптические элементы кондиционирования излучения, поскольку такие системы позволяют исследовать радиальное распределение элемента по поверхности – указанные моменты обсуждаются в работе [90] на основе данных по когерентному рассеянию рентгеновского излучения в организованных и стохастически ориентированных углеродных нанотрубках.

Преимущества спектрометров с дисперсией по длинам волн перед энергодисперсионными подтверждены в работе [92] на конкретном примере использования синхротронного излучения для контроля загрязнений на поверхности кремниевой платины. Установлено, что мощное синхротонное излучение увеличивает не только флуоресценцию примесей, но и интенсивность  $K_{\alpha}$  линии кремния, использование спектрометра с дисперсией по волнам дает меньший фон, что позволяет применять большие скорости счета импульсов. Перспективы использования синхротронного излучения для определения легких элементов, например Al на фоне кремния с энергией меньшей кванта поглощения Si-K, что ведет к снижению предела обнаружения металла, и другие особенности этой системы рассмотрены в работе [92]. В то же время многослойный профиль может быть исследован с помощью энергодисперсионного спектрометра, что в работе [93] подтверждено серией измерений образца Mo/ $V_4C_5$ .

Оригинальный способ определения Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ag, Cd, Pb, As, U РФА-ПВО в морской воде после их концентрирования электроосаждением предложен в работе [94]. Это концентрирование с определением элементов, в сущности, в тонких слоях обеспечивало достижение предела обнаружения 5–20 нг/л. Здесь можно отметить лишь электрохимические неточности, допущенные авторами – не все из указанных элементов электроосаждаются именно в виде металлов. В работе [95] прослеживается развитие РФА-ПВО за 20 лет и рассматривается актуальность метода для наноанализа, развивающегося в трех направлениях: анализ малых проб с нанограммовыми количествами определяемого элемента, определение следов элементов на уровне концентраций нг/л и анализ поверхностей и пленок нанометровой толщины. Комбинацию сканирующего электронного микроскопа со спектрометром РФА использовали для обнаружения и детектирования следов элементов в частицах аэрозоля [96], характеристики

монодисперсных наночастиц диаметром 25, 46, 73, 100, 115, 250 нм определяли с использованием режима стоячих волн синхротронного излучения, результаты сопоставляли с данными математического моделирования [97]. В работе [98] описано использование комплекса методов – энергодисперсионного РФА, электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния для установления элементного и молекулярного состава частиц циркония и рутила.

Обзору техники, используемой для визуализации данных РФА, посвящена работа [99]; в обзоре [100] особое внимание уделяется применению для этих целей РФА с возбуждением синхротронным излучением и масс-спектрометрии вторичных ионов. В дополнение к ранее упомянутому подходу к использованию метода фундаментальных параметров [73], в диссертации [101] для этой цели предложено использовать параметры рассеянного излучения, теория и методы рентгеновского элементного и фазового анализа неорганических веществ с учетом матричных эффектов исследованы в диссертации [102]. Общий обзор новинок в атомной спектроскопии, в основном, в РФА применительно к различным объектам и к материалам новой техники приведен в работе [103]. Аналитический модуль для выполнения анализа микроколичеств растворов методом РФА-ПВО описан в работе [104]. Обзор программного обеспечения для РФА, разработанного Европейской группой синхротронного излучения, дан в работе [105]. В работе [106] описано новое устройство капиллярной оптики для фокусирования особо узких пучков рентгеновского излучения, способного обеспечивать субмикронный размер пятна и, следовательно, высокое разрешение при сканировании.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы», ГК № 16.552.11.7046 и Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 11-03-00340.

*Продолжение следует.....*

*To be continued.....*

**Сведения об авторах**

**Кузнецов Владимир Витальевич** – д.х.н.; профессор; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева; заведующий кафедрой аналитической химии, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9, тел. (499) 9789196, e-mail: kuzn@muctr.ru.

**Kouznetsov V.V.** – Sc.D., professor, Head of Dept. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, 9, Miusskaya Sq., tel. +7(499) 9789196, e-mail: kuzn@muctr.ru.

**Хорошилов Алексей Владимирович** – к.х.н., начальник НИЧ (Тушинский комплекс) РХТУ им. Д.И. Менделеева, тел. (495) 4951534, e-mail: avkhor@inbox.ru.

**Khoroshilov A.V.** – Ph.D., Head of Research Dept (Tushino campus), Mendeleev University., tel. +7(495)4951534, e-mail: avkhor@inbox.ru

**«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

Персоналии

**Василию Васильевичу Окулову 70 лет**



Известному специалисту в области химических и электрохимических покрытий в автомобилестроении, в области коррозии и защиты металлов и автомобильной техники, кандидату технических наук, академическому советнику Российской Академии инженерных наук, члену редколлегии журнала "Гальванотехника и обработка поверхности", члену Американского общества гальванотехников Окулову Василию Васильевичу исполнилось 70 лет.

Свою трудовую деятельность В.В. Окулов начал в 19 лет после окончания Горьковского автомеханического техникума в должности мастера гальванического цеха на предприятии среднего машиностроения г. Ангарска – поднимал обороноспособность страны. С 1968 года в его трудовую книжку вписан г. Тольятти и Волжский автомобильный завод, где В.В. Окулов получил высшее образование и отработал 35 лет начальником техбюро, начальником лаборатории, начальником отдела. Наиболее значимым для В.В. Окулова был период руководства крупнейшим на ВАЗе отделом – отделом химии Управления лабораторно-исследовательских работ (УЛИР), когда он сложился как универсальный специалист, способный объединить и применить базу данных из разных областей знаний – от резиновых смесей и полимеров до технологических средств обработки металлов – в главном деле своей жизни, антикоррозионной защите автомобиля и его компонентов. В это же время, после напряженного трудового дня, проводил глубокие лабораторные исследования, что позволило ему защитить в 1985 году кандидатскую диссертацию по теме "Получение из нецианистых электролитов цинковых покрытий с высокой коррозионной стойкостью" (под руководством проф. М.А. Шлугера).

Активно участвовал в разработке и внедрении прогрессивных технологических процессов и технологий на Волжском автозаводе и заводах-смежниках, что способствовало отказу от импорта технологий и специальных материалов для гальванотехники. Особо следует отметить внедрение таких процессов, как щелочное нецианистое и слабобокислое цинкование, механическое цинкование высокопрочных деталей, конверсионные покрытия цинка и кадмия, блестящее меднение и ряд других, выполненных совместно с Институтом Химии АН Литвы, АН Народной Республики Болгария, ДХТИ (Украина). Об уровне внедренных разработок свидетельствует тот факт, что свыше 35 лет они успешно применяются в отечественном автомобилестроении и в других отраслях промышленности. За комплекс внедренных работ в области гальванотехники в 1984 году он стал Лауреатом премии Совета Министров СССР. Имеет более 15 изобретений, публикации в научных журналах.

Три года (1987-1990) В.В.Окулов под эгидой ГКНТ СССР работал заместителем руководителя Международного Коллектива Ученых в Республике Куба по проблеме "Коррозия и Тропикализация". Эта работа принесла неоценимые результаты в области понимания процессов коррозии автомобиля, но, к сожалению, не была продолжена.

Вернувшись в Тольятти, он возглавил отдел исследования процессов антикоррозионной защиты автомобилей Научно-технического центра ОАО "АВТОВАЗ". Теперь на ВАЗе есть и применяется метод ускоренных коррозионных испытаний автомобилей.

В 2003 году В.В. Окулов прекратил работу на ВАЗе, но не для ВАЗа! Только за последние несколько лет им внедрены новые блескообразующие и пассивирующие добавки, в том числе пассивирующая добавка на основе 3-х валентного хрома для процесса цинкования. Одна из последних разработок В.В. Окулова для ВАЗа – новый материал для финишной обработки деталей «СИЛЕР СЦ», существенно повышающий коррозионную стойкость покрытий цинком и цинковыми сплавами с пассивацией. Получив, наконец, больше свободного времени для творчества, своим многолетним опытом В.В. Окулов поделился с нами в книге «Цинкование. Техника и технология» под редакцией проф. Кудрявцева В.Н. издательства «Глобус» в 2008 году. Теперь мы ждем продолжения.

Круг профессиональных интересов В.В. Окулова очень широк: гальванические, конверсионные и лакокрасочные покрытия, ингибиро-

ванные составы и упаковочные материалы для временной защиты от коррозии, экологические аспекты гальванических производств. В.В. Окулов активно участвует в работе редколлегии журнала «Гальванотехника и обработка поверхности», в организации и проведении конференций и научно-практических семинаров по гальванотехнике и обработке поверхности, постоянно поддерживает научно-технические контакты со специалистами ведущих отечественных институтов, предприятий и зарубежных организаций. На сайте Российского общества гальванотехников galvanicus.ru, где можно получить ответ на любой вопрос по гальванотехнике, Василий Васильевич постоянно консультирует технологов-гальваников по самым разным практическим вопросам. Высокий профессиональный и научный потенциал, деловые и личностные качества юбиляра снискали ему глубокое уважение коллег-производственников и научных работников.

Все мы от души поздравляем Василия Васильевича Окулова со славной датой и желаем ему здоровья и дальнейших творческих успехов.

Редколлегия журнала «Гальванотехника и обработка поверхности», друзья и коллеги с Волжского автомобильного завода

## Vasiliy Okulov 70th Anniversary

Vasiliy Okulov graduated from Gorki Technical college in 1960 and since 1968 joined AVTOVAZ where he got his higher education and was working for several decades as a head of the laboratory and a head of a department. In 1985 he got his Cand.Sci degree. V. Okulov took active role in the development of number of new plating processes. In 1987-1990 he worked as a deputy head of an international team of scientists in Cuba studying corrosion of cars in tropics. Later he created a new anti-corrosion material for zinc-coated parts. V. Okulov have published a monography on zinc plating edited by prof. Vladimir Kudryavtsev. He is an active member of the editorial board of this journal (Russian journal "Electroplating and Surface Treatment"), takes part in the organizing of exhibitions, seminars and congresses.

*His colleagues and friends wish him good health and further success in his creative work*



## 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](mailto: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, нержавель, 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



никель

кислая медь

щелочная медь

Сталь

← ЭПИ-Хром

← ЭПИ-Никель

← ЭПИ-Кисломедь

← ЭПИ-Бесцианмедь

$Cu^{2+} \rightarrow Cu^0!$

58

Персоналии

## Барку Григорию Борисовичу — 60 35 лет делу гальваники!



2 декабря 2011г. исполнилось 60 лет директору Тамбовского представительства ООО «Гранит-М» Барку Григорию Борисовичу. Личность в кругах, как производящих гальваническое оборудование, так и его покупающих известная и не требующая представления.

После окончания Тамбовского института химического машиностроения и службы в армии Григорий Борисович начал трудовую деятельность на Тамбовском механическом заводе – сегодня мы знаем это предприятие как ОАО «ТАГАТ» им С.И. Лившица. В период 1975-2001г.г. он прошел путь от инженера-конструктора – инженера-метролога – зам. начальника ОТК до начальника отдела маркетинга. Будучи молодым и перспективным специалистом, он глубоко и творчески вникал в суть производственных вопросов, пытаясь изучать их изнутри.

Порог XX и XXI столетия ознаменовался, как сложный экономический период для всей страны и многих предприятий в частности. Не обошла эта участь и ОАО «ТАГАТ», стены которого пришлось покинуть. К счастью кардинально менять профессию не пришлось – в 2001г. Барк Г.Б. приступил к обязанностям директора Тамбовского представительства ООО «Гранит-М». Данный переход был не случаен – Уваровский завод являлся на тот момент одним из немногих, изготавливающих гальванооборудование с широким применением современных полимерных материалов.

На протяжении многих лет ОАО «ТАГАТ» и ООО «Гранит-М» связывают партнерские отношения.

Учитывая большие организаторские способности Барка Г.Б. в сочетании с его колоссальным научно-практическим потенциалом и опытом в гальваноотрасли, учредителями и руководством ООО «Гранит-М» было принято решение – организовать под его руководством для удобства общения с клиентами и потенциальными заказчиками представительство в г. Тамбове. Результаты не заставили себя долго ждать – в короткие сроки Григорий Борисович смог сплотить вокруг себя небольшой, но высококвалифицированный коллектив, который и по сей день успешно трудится на благо завода.

Без лишней скромности и справедливости ради можно с уверенностью сказать, что твердые позиции ООО «Гранит-М» на рынке производителей гальванического оборудования во многом заслуга Барка Григория Борисовича.

Подводя итог вышеизложенному, хотелось бы в день 60-летия пожелать юбиляру крепкого здоровья, успехов и долгих лет плодотворной работы.

*С наилучшими пожеланиями, коллектив  
ООО «Гранит-М»*

### **Grigorii Bark 60th Anniversary**

G.Bark graduated from Tambov Institute of Chemical Machine Building and has been working for 25 years at “TAGAT Co.” Last 10 years he is vice director of “Granit-M” Co., which produce modern plating equipment.

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**

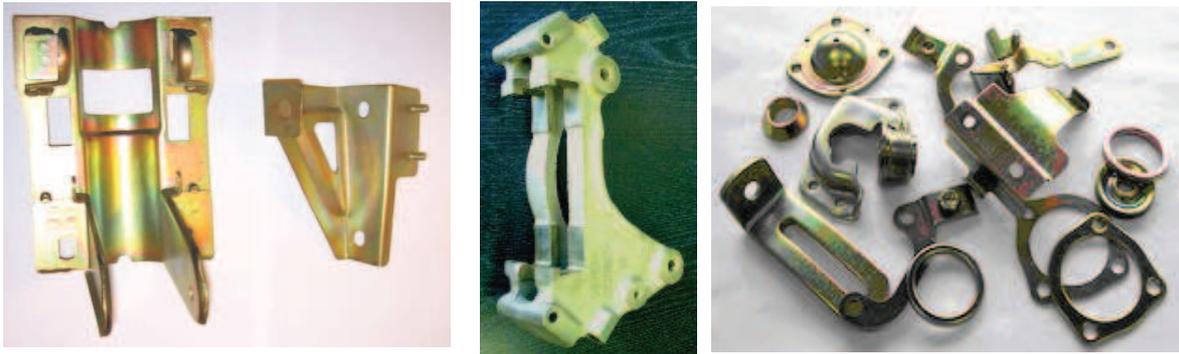
Официальный дилер компании SERFILCO International Ltd., Англия  
Тел./факс: (495)968-10-49, (499)259-24-55,  
E-Mail: [popov@popovconsulting.com](mailto:popov@popovconsulting.com)  
[www.serfilcoequipment.popovconsulting.com](http://www.serfilcoequipment.popovconsulting.com)

## ООО «АРБАТ»

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

### ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ, БЛЕСКООБРАЗУЮЩИЕ ДОБАВКИ, ХИМИЧЕСКАЯ ПРОДУКЦИЯ ДЛЯ ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ

Примеры гальванических покрытий для автомобилестроения:



Цинкование в щелочном и слабокислом электролитах



Хромирование без Cr(VI)

Механическое цинкование

Наша химическая продукция:

**НТЦ-Р** - блескообразующая добавка для щелочного цинкования,

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

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

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

**Смесь БФЦ-А** для хроматирования алюминия;

**Фосфатирующие концентраты**

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

Другие химические продукты для машиностроения - более 30 видов

**Свыше 40 предприятий применяют продукцию фирмы «АРБАТ»**

Подробнее на: [www.galvanicrus.ru](http://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, драгоценных металлов и их сплавов, многослойные и композиционные покрытия, а также нанесения оксидных, хроматных и фосфатных покрытий на металлы и сплавы.

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

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

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

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

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

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

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

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

Выбор метода анализа для решения конкретных задач.

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

**Слушателям выдаются государственные свидетельства о повышении квалификации**

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

Сроки проведения и условия участия в 1-м полугодии 2012 года

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

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 19(КГ-21)*	27 февраля - 7 марта	19800-00
Группа № 20 (КГ-22)	02 апреля - 06 апреля	12800-00
Группа № 21 (КГ-23)**		12800-00

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

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа АКГ№ 08 (АКГ-09)	09 апреля - 13 апреля	12500-00

\* -посещение Выставки «Покрyтия и обработка поверхности-2012» и участие в 9-ой международной научно-практической конференции «Покрyтия и обработка поверхности».

\*\* - Посещение 10-ой Международной специализированной выставки «Антикор и Гальвано-сервис - 2012».

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](mailto:mxo@asvt.ru)

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

**e-mail:** [gtech@muctr.ru](mailto:gtech@muctr.ru); [www.galvanicrus.ru](http://www.galvanicrus.ru); [www.muctr.ru](http://www.muctr.ru)

## **КОРИАН – 3**

### **АНАЛИЗАТОР ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК В ЭЛЕКТРОЛИТАХ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ**

#### **АНАЛИЗАТОР «КОРИАН-3» ПРЕДНАЗНАЧЕН ДЛЯ:**

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

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

#### **В КОМПЛЕКТ АНАЛИЗАТОРА ВХОДЯТ:**

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

#### **НАЗНАЧЕНИЕ ПРИБОРА «КОРИАН-3»:**

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

#### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНАЛИЗАТОРА ПОЗВОЛИТ:**

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

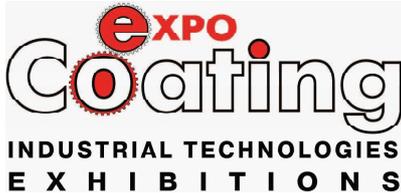
**Измерение концентрации конкретных органических добавок осуществляется по специальным программам, разработанным в ИФХ РАН. Программы прилагаются к анализатору и в случае изменения природы электролита или типа органической добавки могут быть откорректированы.**

**В настоящее время разработаны программы анализа добавок в следующих электролитах: в электролите серноокислого меднения; в слабоокислом и щелочном нецианистом электролите цинкования.**

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

125047, Москва, Миусская пл., д.9, РХТУ им.Д.И.Менделеева, кафедра ТЭП,  
тел.:(8499) 978 – 59 – 90, факс:8(495)609-29-64;E-mail:Ins42@bk.ru  
E-mail: gtech@muctr.ru

## Календарь выставок, конференций и семинаров 2012 года Exhibitions, Conferences, Seminars



E-mail: [coating@primexpo.ru](mailto:coating@primexpo.ru)  
Web: [expocoating.ru](http://expocoating.ru)  
Тел.: +7(812)380-60-17/00  
Факс.: +7(812)380-60-01

**1. 9-я международная выставка и конференция "Покрытия и обработка поверхности" 28 февраля - 1 марта 2012 г., Москва, СК "Олимпийский";**

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

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

*По вопросам посещения конференции, проживания и оплаты оргвзноса: МХО им. Д.И. Менделеева Богачев Николай Николаевич; E-mail: [mxo@asvt.ru](mailto:mxo@asvt.ru); [www.mmho.by.ru](http://www.mmho.by.ru).*

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

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

**2. 13-е Научно-техническое совещание "Современное оборудование и технологии гальванопокрытий, очистка сточных вод" октябрь 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](mailto:market@tagat.ru).**

**3. 11-е Международное научно-практическое совещание (юбилейное) "Оборудование цехов гальванического производства, очистка сточных вод, технологические процессы нанесения покрытий" ноябрь 2011 г., ООО "Гранит" 392036, г. Тамбов, ул. Лаврова, 5, к., тел./факс: 8(4752)72-97-52, E-mail: [granit@tamb.ru](mailto:granit@tamb.ru).**

### 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 - 100 рублей.

**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». Электронная версия. Цена - 100 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.

**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.

**О Международной научно-практической конференции «Покрытия и Обработка Поверхности. Последние достижения в технологиях, экологии и оборудовании». Санкт-Петербург, 25 – 26 октября 2011 г.**

25-26 октября 2011 года в Санкт-Петербурге прошла Международная научно-практическая конференция «Покрытия и Обработка Поверхности. Последние достижения в технологиях, экологии и оборудовании». Организаторами конференции выступили ООО «ПРИМЭКСПО», Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева, Российское общество гальванотехников и специалистов в области обработки поверхности и. Конференция, в рамках которой ежегодно проходят заседания, семинары и круглые столы, отличается атмосферой конструктивного диалога специалистов в области гальванотехники и обработки поверхности. Вели конференцию заведующий кафедрой технологии электрохимических процессов РХТУ им. Д.И.Менделеева Кудрявцев Владимир Николаевич и доцент кафедры технологии электрохимических производств СПб ГТИ Буркат Галина Константиновна.

На конференции было сделано более 20 докладов как научных специалистов, так и представителей организаций, осуществляющих практическое внедрение новейших разработок в производство – компаний, создающих современные добавки, технологии, приборы и методы контроля; предприятий, занимающихся реконструкцией гальванических цехов; разработчиков современного экологически рационального оборудования, специалистов промышленных предприятий, желающих поделиться опытом в сфере обработки поверхности, и практическом применении инновационного оборудования и технологий в промышленности. Докладчикам была предоставлена возможность подробно ознакомить слушателей с новыми разработками своих компаний, направленными на повышение конкурентоспособности, улучшение качества и потребительских свойств выпускаемой продукции, их практическом применении в производстве с учётом современных экологических требований.

На конференции с докладами выступили представители РХТУ им. Менделеева (Москва), СПб ГТИ- технический университет (С-Петербург), ООО «СИНЕРКОН» (Москва), «КААС» (С-Петербург), ИФХЭ РАН ( Москва), Предприятие «РАДАН» (С-Петербург), Рёхлинг Инжиниринг Пластикс (С-Петербург), ООО «Химсинтез» (Дзержинск, Нижегородская обл.), «КАПСТРОЙПРОЕКТ» (Москва), «Центр Технологий XXI Века» (С-Петербург), ООО «Константа» (С-Петербург), «КД Системы и Оборудование» (С-Петербург), НТК «Процесс» (С-Петербург), «Индустриальные покрытия» (С-Петербург), «Тамбовгальванотехника» (Тамбов), ООО "ГальваноХром" (Санкт-Петербург) и др.

Среди прочих, на конференции были обсуждены следующие вопросы:

- современное состояние и перспективы развития отрасли нанесения покрытий и обработки поверхности в России и за рубежом;
- разработки в области инновационных технологий, металлических, химических и лакокрасочных покрытий;
- технологии получения нанокпозиционных твёрдых и износостойких хромовых, никелевых и золотых покрытий;
- применение ультрадисперсных алмазов в гальванотехнике;
- методы получения из «трёхвалентных» растворов толстослойных и коррозионно-стойких хромитных плёнок и методы устранения их дефектов;
- сравнительные характеристики «трёхвалентных» и «шестивалентных» процессов пассивирования;
- новые конструктивные решения при реконструкции цехов покрытий и в создании основного и вспомогательного гальванического оборудования;
- пути снижения затрат на природоохранные мероприятия в гальваническом и лакокрасочном производстве;
- проектирование и организация современного комплекса: гальваническое производство – очистные сооружения с учетом требований ресурсосбережения и экологической безопасности при регенерации растворов и электролитов, очистки сточных вод, обработки и утилизации твердых отходов;
- новейшие оборудование и технологии покрытий в электронике и для печатных плат
- современные прецизионные приборы и методы всестороннего исследования металлических и лакокрасочных покрытий и состава применяемых электролитов и композиций.

В конференции в качестве слушателей приняли участие более 50 специалистов машиностроительных, металлургических, судостроительных, приборостроительных заводов, НИИ, а также пред-

приятый транспорта, энергетики и других отраслей промышленности Санкт-Петербурга и городов Северо-Запада РФ.

Конференция прошла в деловой, творческой атмосфере. Практически после каждого доклада задавались вопросы, на которые докладчики давали обоснованные и развернутые ответы. В некоторых случаях вопросы и ответы переходили в дискуссии, в которых участвовали как докладчики, так и слушатели.

### **International Conference "Plating and Surface Treatment", S.-Petersburg, October, 25-26, 2011, "PrimExpo" Co.**

"PrimExpo Co." jointly with Russian Chemical Society and Mendeleev University of Chemical Technology organized the Conference which was attended by over 50 specialists. More than 20 papers were devoted to recent developments in the technology, specialized equipment and new processes, including environment protection, solutions recycling, the use of nano-particles for the deposition of composite coatings, etc. Papers at the conference were presented by the representatives of leading manufacturers of equipment, educational and research institutions.

## **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](mailto:vladimir@vladbmt.ru)

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

**ЗАО "БМТ"**

г. Владимир



## **ООО «Гранит-М»: итоги X Юбилейного Международного научно-практического совещания по развитию гальванических производств**

16 – 17 ноября 2011 года на базе предприятия ООО «Гранит-М» прошло Десятое Юбилейное Международное Научно-Практическое Совещание на тему «Оборудование цехов гальванопокрытий производства ООО «Гранит-М», технологические процессы, очистка стоков». Основной целью совещания является дальнейшее продвижение выпускаемой ООО «Гранит-М» продукции на рынке гальванического оборудования России и за ее пределами.

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

В работе совещания участвовало более 120 специалистов, представлявших промышленные предприятия и организации России, Беларуси, Украины. Среди них ОАО «Ижевский мотозавод» (Ижевск), ФГУП «Ростовский завод «Прибор» (Ростов-на-Дону), ОАО «СКБ «Турбина» (Челябинск), ОАО «Курганмашзавод» (Курган), ОАО «558 АРЗ» (Минск), ФГУП «Омское ПО «Иртыш» (Омск), ОАО «Ульяновский механический завод» (Ульяновск), ОАО «Беларусское оптико-механическое объединение» им. С.И. Вавилова (Минск), ОАО «Вакууммаш» (Казань), ОАО «Щегловский вал» (Тула) и др.

Гости Тамбовской земли были размещены в отеле «АмаксПарк» в пригородном лесу Тамбова, где в уютном конференц-зале прошел первый день совещания. Его можно назвать научно-практическим. В соответствии с программой совещания его участники рассмотрели и обсудили четыре основных раздела: современное гальваническое производство и тенденции его развития, технологические процессы нанесения покрытий, оборудование для гальванических цехов, очистка сточных вод.

Первый доклад – «Состояние и перспективы развития гальванотехники в России и за рубежом» сделал зав.кафедрой технологии электрохимических процессов РХТУ им. Менделеева, профессор, доктор химических наук, заслуженный деятель науки Российской Федерации Кудрявцев В.Н. (Москва). Затем в рамках первого раздела были заслушаны представители проектных организаций. Руководитель компании «Технопарк» при РХТУ им. Д.И. Менделеева Харламов В.И. рассказал об основных трудностях, с которыми сталкиваются при проектировании современной гальваники, и способах их преодоления. Поделились своим мнением по этому поводу генеральные директора ООО «Предприятие «РАДАН» Пальцев В.А (С.-Петербург) и ООО «Капстройпроект» Зеленин А.А. (Москва).

Во втором разделе совещания – «Технологические процессы» - прозвучали доклады руководителей организаций разработчиков технологических процессов нанесения покрытий и поставщиков новейших химических продуктов для гальванических производств. Среди них Хомченко И.Г., ген. директор ООО НПП «Экомет» (Москва), исполнительный директор ООО «Сонис» Складенко А.В. (Москва); ведущий специалист ООО «Гальванические технологии» Ананченко В.В. (Н.Новгород); главный технолог ООО «СурТеК» Серов А.Н. (Москва).

В рамках раздела «Оборудование» основной доклад сделал коммерческий директор ООО «Гранит-М» Солопов Д.Д., рассказавший о выпускаемой предприятием продукции, которая выгодно отличается от аналогов конкурирующих организаций тем, что при ее производстве широко используются современные полимерные материалы – полипропилен, полиэтилен, поливинилхлорид и фторопласт. Затем были заслушаны доклады представителей предприятий и организаций, которые являются поставщиками комплектующих для гальванооборудования, выпускаемого ООО «Гранит-М». Генеральный директор ЗАО «Фирма «Мико» Милованов И.В. (Тамбов) говорил об автоматических системах управления и контроля за поддержанием соответствующих параметров, поставляемых для гальванических линий и комплексов очистки стоков. Источники тока собственного производства для гальванических линий представили зам. ген. директора ООО «НАВИКОМ» С.В. Баранов (Ярославль) и дилер шведской фирмы «Kraft Powercon Sweden AB» ООО «Гальванические технологии» (Н.-Новгород); центрифуги для сушки деталей и обезвоживания осадка для очистных сооружений представил «Пензенский завод коммунального машиностроения»; опытом применения вакуумных выпаривателей поделился директор ООО «Шелл Евразия» Тулепбаев В.Б. (Москва) и многие другие.

Четвертый раздел совещания был посвящен проблемам экологической безопасности гальванических производств. Вопросы очистки стоков были рассмотрены в докладах менеджера ЗАО «Баромембранные технологии» Краснова А.Н. (Владимир) и ген. директора ООО НТК «Процесс» Харламовой Н.А. (С.-Петербург).

В ходе совещания было задано много вопросов, на которые были получены квалифицированные ответы, возникали довольно острые дискуссии, споры, что еще раз подтвердило заинтересованность его участников в желании получить новые профессиональные знания и, как говорится, дойти до истины при обсуждении той или иной проблемы.

Второй день – 17 ноября - гости провели на Уваровской земле. В первой половине дня организаторы совещания приготовили сюрприз для его участников – посещение музея-усадьбы великого русского композитора Рахманинова С.В. в с. Ивановка, где была организована двухчасовая экскурсия. Вторую половину дня гости провели на территории ООО «Гранит-М» в г. Уварово. Здесь они познакомились с технологическим оборудованием и организацией производства современного гальванического оборудования.

В производственных цехах предприятия участникам совещания были продемонстрированы двухрядная линия ванн ручного обслуживания для обработки алюминия (предприятие-заказчик из Ульяновска); автоматизированная автооператорная линия анодирования деталей на подвесках и автоматизированная автооператорная двухрядная барабанно-подвесочная многопроцессорная линия покрытия деталей в комплекте с линией ванн ручного обслуживания (предприятие-заказчик из Москвы). Гости увидели процесс изготовления разнообразного гальванического оборудования для промышленных предприятий Волгограда, Казани, Кирова, Перми и других городов России.

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

Коммерческий директор ООО «Гранит-М» Солопов Д.Д.

“GRANIT-M Co.”: X International Conference on electroplating  
(equipment, processes, waste treatment).

More than 120 specialists from Russia, Ukraine, Belarus took part in the conference on November 16-17, 2011. They visited also manufacturing facilities of “Granit-M” in Uvarovo (Tambov Region).  
Solopov D.D., director Granit Co.



## О научно-технической конференции в Тамбове



5-6 октября 2011 года ОАО "Тамбовгальванотехника" (ТАГАТ) имени С.И.Лившица, совместно с НПП "Экомет" (г. Москва) при участии кафедры "Технологии электрохимических производств" Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева (г. Москва) провели 12-ю научно-техническую конференцию "Современное оборудование для гальванических покрытий, комплексы очистки стоков, вентиляционные системы. Технологические процессы. Проектирование цехов."

В конференции приняли участие ведущие специалисты в области разработки гальванотехники, технологии электрохимических производств и систем очистки гальваностоков.

В ходе дискуссии были рассмотрены следующие вопросы:

Состояние и перспективы развития гальванопроизводства;

Экологические аспекты гальванопроизводства;

Современные процессы гальванической и химической обработки металлов;

Проектирование и модернизация гальванического производства;

Современное гальваническое оборудование и перспективы его развития;

Использование nano-технологий в гальваническом производстве;

Применение различных материалов, контроллеров, нагревательных элементов, вентиляционных систем и выпрямителей в гальванотехнике.

В работе конференции приняли участие около 150 представителей отечественных и зарубежных производств, НИИ, фирм, производителей гальванотехники.

Участники конференции были ознакомлены с технологическими новинками и различными образцами современного гальванического оборудования.

Среди выставленных образцов продукции особое место занимала Установка хромирования длинномерных штоков (до 12 метров) в горизонтальном положении, в протоке электролита с опцией неполного погружения. Основная ванна хромирования изготовлена из титана ВТ 1-00.

Было также заявлено об использовании наномодифицированных добавок «Таунит» производства ООО «НаноТехЦентр» по технологии ООО «Наногальваника», позволяющих значительно улучшить качественные показатели гальванического покрытия.

В выступлении технического директора ОАО «Тамбовгальванотехника» им. С.И. Лившица Пономарева И.Н. заявлено о постановке на производство оборудования для микродугового оксидирования Al и Ti (МДО), как отдельных установок, так и механизированных и автоматических линий МДО.

Среди многочисленных экспонатов (две линии в сборе, работающие на холостом ходу в автоматическом режиме и т.д.) были представлены образцы общецеховых вентсистем, выполненных, как из ст. 12X18H10T, так и из полипропилена, полиэтилена и фторопласта. Было заявлено, что ОАО «Тамбовгальванотехника» им. С.И. Лившица помимо системы вентиляции в пределах линии освоил выпуск общеобменной вентиляции с возможностью монтажа у заказчика.

По итогам конференции было подписано договоров на общую сумму 81 млн. руб.

Продукция, выпускаемая под маркой «ТАГАТ» имеет Разрешение на применение Ростехнадзора на объектах ОХНВП.

С фотоматериалами и программой конференции можно ознакомиться на сайте организации: [www.tagat.ru](http://www.tagat.ru).

## Report on the 12th Conference in Tambov, October 5-6, 2011 “Modern equipment for electroplating, ventilation system and waste treatment. Processes. Plant building”

Following topics have been discussed at the conference:

- modern state and further development of plating industry;
- environmental aspects;
- modern processes and equipment the use of nano-technology;
- auxiliary equipment.

Over 150 attendants took part in the conference. Several new products were exposed, among them a plant for chrome-plating of plant parts, new ventilation systems, etc. Total sum signed contracts was equal to 81 million rubles.

**Новые решения для Вашего производства**

**ГАЛЬВАНОХРОМ**  
GALVANOCHROME  
Санкт-Петербург

- 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](http://www.galvanochrom.ru)  
по электронной почте: [manager@galvanochrom.ru](mailto:manager@galvanochrom.ru)  
по телефону: +7 (812) 336-93-82

**Нестандартные задачи и их решение - это наш профиль!**



9-я Международная научно-практическая  
конференция и выставка

## ПОКРЫТИЯ И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

28 Февраля –1 Марта 2012

СК «ОЛИМПИЙСКИЙ», Москва, Россия

### Приглашение

Российское и Московское Химические Общества им. Д.И.Менделеева, Российское общество гальванотехников, РХТУ им. Д.И. Менделеева, английская выставочная компания ITE Plc (ООО «Примэкспо»), журнал «Гальванотехника и обработка поверхности» приглашают принять участие в **9-ой Международной Научно-практической Конференции «ПОКРЫТИЯ И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ 2012**. Последние достижения в технологиях, экологии и оборудовании». Конференция состоится одновременно со специализированной выставкой «Покрытия и обработка поверхности», проводимой **ООО «Примэкспо»** в спортивном комплексе «Олимпийский» (Москва, Олимпийский проспект 16, метро «Проспект Мира»).

Конференция, в рамках которой ежегодно проходят заседания, семинары и круглые столы, отличается атмосферой конструктивного диалога специалистов в области обработки поверхности и гальванотехники. В качестве докладчиков на конференции выступят ведущие российские и зарубежные специалисты, представители компаний, создающих современные добавки, технологии, приборы и методы контроля, занимающихся реконструкцией гальванических цехов, проектированием и созданием современного экологически рационального оборудования. Участников конференции ознакомят с самыми последними научно-техническими достижениями в области гальванотехники, обработки поверхности, оборудования, технологий, их практическом применении в промышленности, решении экологических проблем, в управлении производством.

Участники конференции смогут задать любые вопросы и получить на них ответы специалистов.

**Участие одновременно в самой представительной конференции года и в единственной в России специализированной выставке по покрытиям, обработке поверхности и защите от коррозии – такая возможность представляется только один раз в году.**

**Организационный взнос** участника составляет **3950** рублей плюс 18%НДС. Оплата производится перечислением на расчетный счет МХО им. Д.И.Менделеева (см. ниже). Организационный взнос включает: участие в Конференции; сборник тезисов докладов, журнал Гальванотехника и обработка поверхности № 1 за 2012г.

**Заезд участников** 27-28 февраля 2012 г. **Регистрация** в СК Олимпийский 28 февраля с 10 до 14 часов.

Конференция	Посещение выставки
28 февраля - 14.00 - 18.00	10.00 - 14.00
29 февраля - 10.00 - 14.00	14.00 - 18.00
1 марта - 10.00 - 14.00	14.00 - 16.00

#### **Правила оформления тезисов**

1. Тезисы докладов (принимаются без ограничения) объемом не более 2-х страниц в 2-х экземплярах. Материал предоставляется в двух видах:

- обязательно в электронном: на диске или по электронной почте в адрес gtech@muctr.ru в текстовом редакторе Word 97/2000 for Windows, расширение \*.doc и \*.rtf, шрифт Times New Roman, 14 кегль, через 1 интервал;

· печатном (формат бумаги А4-210x297, поля со всех сторон 30 мм, абзац – 1,25 см или 5 интервалов, через 1 интервал).

Электронный и машинописный варианты должны быть идентичными.

2. Диск из одной организации может содержать тезисы нескольких докладов.

3. Название доклада, фамилии авторов, наименование организации, полный почтовый адрес, телефон, факс, e-mail **печатаются подряд** (без переносов и выделений) **прописными буквами**. Вышеназванные позиции отделяются от основного текста пустой строкой.

4. Второй экземпляр тезисов подписывается авторами. Тезисы в электронном виде **должны поступить** в Оргкомитет **не позднее 8 февраля 2012 года**. Направление от организации и акт экспертизы – **до 13 февраля 2012 г.** Оплата публикации тезисов (**300 руб.**) **до 13 февраля 2012 г.**

**Тезисы, оформленные с нарушением вышеприведенных Правил,  
не будут приняты для публикации в сборнике.**

**По вопросам выступления с докладом** (до 15 февраля 2012 г.), публикации тезисов и проведения конференции **обращаться по адресу:** 125047 Москва, Миусская пл., 9. РХТУ им. Д.И. Менделеева, тел. 8(499) 978-59-90; Факс 8(495) 609-29-64; e-mail: gtech@mustr.ru. Председатель Оргкомитета Конференции – проф. Кудрявцев В.Н. Председатель Конференции - Президент РХО им. Менделеева академик РАН Саркисов П.Д.

**Список докладов, включённых в программу Конференции, будет размещен на интернет-сайте Российского общества гальванотехников galvanicus.ru.**

**Доклад и тезисы не должны являться рекламой  
производимой продукции! \***

*\* Стоимость публикации в тезисах одной страницы рекламы 600 рублей*

**По вопросам участия в конференции, проживания, оплаты публикации тезисов, рекламы и оргвзноса обращаться в** МХО им. Д.И. Менделеева. Богачев Николай Николаевич, Тел./факс 8(495) 625-86-00, 742-04-22; Ябурова Галина Алексеевна - 8(495) 302-80-00. e-mail: **mxo@asvt.ru**.

**Размещение участников.** Участникам Конференции 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 2000-4000 руб. в сутки.

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

**Платежные реквизиты:**

МОО МХО им. Д.И. Менделеева; ИНН 7710056339, КПП 770201001  
р/сч 40703810300000000060,  
ОАО Банк ВТБ, г. Москва,  
кор/сч 30101810700000000187, БИК 044525187

**Информацию о Выставке** можно получить в **ООО «Примэкспо»:** [www.expcocoating.ru](http://www.expcocoating.ru)

т. 8(812) 380-60-00; ф. 8(812) 380-60-01; E-mail: [coating@primexpo.ru](mailto:coating@primexpo.ru)

РХТУ им. Д.И.Менделеева и МХО им. Д.И.Менделеева с 27 февраля по 7 марта 2012 г. проводят **Курсы повышения квалификации** специалистов в области *Гальванотехники и гальванохимической обработки поверхности металлов*. Для участников курсов предусмотрено бесплатное участие в конференции и посещение выставки. О программе курсов см. интернет-сайт **Российского общества гальванотехников Galvanicus.ru.**

MPL - Buffoli Impianti (Италия) проектирует и производит «под ключ» линии для нанесения гальванических покрытий на металл и пластик в соответствии с нормами охраны окружающей среды. Каждая линия проектируется под определенные требования Заказчика с учетом особенностей производства.



Обработка алюминия и легких сплавов: анодирование, твердые анодирование, полирование, химическое окрашивание и электроокрашивание профилей и арматуры для судостроительной, строительной и машиностроительной промышленности.

Аэрокосмическая промышленность: химическое преобразующее покрытие, анодирование легких сплавов, химическое травление алюминиевых и титановых конструкций самолетов.

Военная промышленность: различные виды финишных покрытий, в том числе чернение, фосфатирование, анодирование и покрытие с нанесением твердого хрома.

Телекоммуникационная, электротехническая и электронная промышленность: линии для нанесения покрытий на соединители, печатные платы, выключатели низкого и высокого напряжения.

Самолетостроительная промышленность: линии для нанесения никель-хромового покрытия (на подложки из латуни, ABS и ЦАМ) гарантируют максимальную производительность с минимальной площадью, необходимой для размещения линии.

Автомобильная промышленность: линии проектируются и разрабатываются в соответствии с техническими условиями автомобильной отрасли.

**buffoli**  
GROUP

MPL - Buffoli Impianti входит в  
группу компаний Buffoli group

Официальный представитель  
MPL - Buffoli Impianti в РФ



Москва, ул. Мясницкая, 15, офис 4  
тел. (495) 363-43-80, факс (495) 363-43-81  
e-mail: info@kovintrade.ru http://www.kovintrade.ru

## РХТУ им. Д.И. Менделеева

### ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ УЧАСТОК (ЦЕХ) БЕЗ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ

Для доведения содержания тяжелых металлов, хроматов и цианидов в сточных водах до ПДК необходимо решить две задачи:

- 1) Свести к минимуму суммарное количество каждого из этих компонентов в стоках.
- 2) Обеспечить необходимую степень разбавления при взаимном смешении разнородных сточных вод участка (цеха) и последующего соединения их с хозяйственными стоками.

Чем эффективнее удастся снизить занос этих ионов в ванны проточной промывки, тем успешнее решается первая задача. Вторую задачу решают применением локальных систем очистки индивидуальной для каждой точки, т.е. после каждой операции обработки деталей в растворах, содержащих ионы загрязнители.

Установка погружных электрохимических модулей (ПЭМ) в ваннах улавливания после всех операций нанесения гальванических и химических покрытий, пассивирования и снятия покрытий обеспечит выполнение обеих задач:

- примерно 10074кратное снижение выноса в каждой точке технологической цепочки;
- дополнительное многократное разбавление за счет объединения разно родных стоков.

Если по какому-то конкретному виду ионов значение ПДК в конечном стоке, тем не менее, превышено, то надо всего лишь установить дополнительную ванну улавливания и ПЭМ на конкретную операцию.

В условиях массового или крупносерийного производства необходимость очистных сооружений не устраняется, однако при наличии ПЭМ в ваннах улавливания многократно снижается нагрузка на очистные сооружения, (то есть их масштаб). Пропорционально уменьшается водопотребление, объем образующихся сточных вод и расход химикатов на их обезвреживание.

За дополнительной информацией и вопросам поставки обращаться к профессору Кругликову С. С. по адресу 125047, Москва, Миусская площадь, 9, РХТУ им. Д.И. Менделеева. Тел. (8 499) 978-56-51, моб. 8-916-616-96-99, факс (8 495) **600-29-64**. Email: [gtech@muctr.ru](mailto:gtech@muctr.ru)

## Научно-производственное предприятие «СЭМ.М»

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

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

- Разработку и внедрение в промышленности электрохимических технологий, отвечающих современным техническим и экологическим требованиям
- Производство блескообразующих добавок и композиций **ЦКН** для гальванических процессов:
  - обезжиривание химическое и электрохимическое
  - травление
  - цинкование
  - хроматирование радужное, бесцветное, с голубым оттенком
  - хроматирование 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](mailto: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/см<sup>2</sup>

## 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 окалины 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](mailto:marketing@galvanit.ru)



Промышленные выпрямители  
для гальваники фирмы  
Krafterlektronik (Швеция)

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



- Термоизоляционные поплавки из PP и PVDF для укрытия зеркал ванн никелирования, хромирования, обезжиривания, травления, горячик 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](mailto: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](mailto:commerce@navicom.yar.ru)

[www.navicom.yar.ru](http://www.navicom.yar.ru)



## Адреса организаций и фирм, поместивших рекламу

### ООО "АРБАТ" (стр. 61)

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. 67)

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

### ООО "ГАЛЬВАНИТ" ("Enthone") (стр. 76,77)

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@mtef.ru; www.galvanotechnikleipzig.de

### ООО "ГАЛЬВАНОХРОМ" (стр. 71)

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. 35)

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  
Факс 0049 (2151)8777-33

### Kovintrade SLOVENIA

Официальный представитель **MPL - Buffoli Impianti** в РФ  
(стр.74) Москва, ул. Мясницкая, 15, офис 4  
тел (495)363-43-80, факс (495)363-43-81  
E-mail: info@kovintrade.ru; www.kovintrade.ru

### ОАО "ИЖЕВСКИЙ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЙ ЗАВОД "КУПОЛ" (стр. 34)

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

### РОРОВ Consulting (стр. 60)

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. 56)

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

### ЗАО "РЕГЕНЕРАТОР" (стр. 40)

Москва, ул. Мартеновская 7-51;  
тел/факс (495) 777-59-92, р05-70-51, 706-44-28.

### РХТУ им. Д.И. Менделеева (стр.64,74)

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

### Компания "СОНИС" (стр. 35, 58)

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](http://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» 2012/2; каталог стран СНГ 2012/1; Каталог Украины 2012/2; адресный каталог «Библиотечный каталог» 2012/2, Интернет каталог 2012/2 Агентство АРЗИ. **Индекс 87867.**

**В редакции можно приобрести**

Журнал "Гальванотехника и обработка поверхности" и книги	Цена, руб
2012 год (4 номера)	680
2011 год (4 номера)	680
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
<b>Цинкование. Техника и технология. Окулов В.В.</b>	170
<b>Фосфатирование. Григорян Н.С., Акимова Е.Ф., Ваграмян Т.А.</b>	130
<b>Электролитическое хромирование. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н.</b>	130
<b>Экологически безопасное гальваническое производство. (Изд. 2-е, дополн. и перераб.) Электронная версия. Виноградов С.С.</b>	100
<b>Промывные операции в гальваническом производстве. Электронная версия. Виноградов С.С.</b>	100
<b>Организация гальванического производства. Электронная версия. Виноградов С.С.</b>	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](mailto:gtech@muctr.ru)

**Интернет-сайт журнала:** [www.galvanotekhnika.info](http://www.galvanotekhnika.info)

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

Банк плательщика

Сбербанк России, г. Москва, Марьино-рощинское ОСБ 7981 <b>Банк получателя</b>	БИК Сч.№	044525225 3010181040000000225
ИНН 7707284783 КПП 770701001 ООО "Гальванотех" <b>Получатель</b>	Р/с	40702810838320101984

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

Заказ № 8807. Тираж 700 экз.

Отпечатано в типографии "Тисо Принт"  
г. Москва, ул. Складочная, д.3, стр.6  
Тел/факс: (495)504-13-56, Сайт: [www.tiso.ru](http://www.tiso.ru)