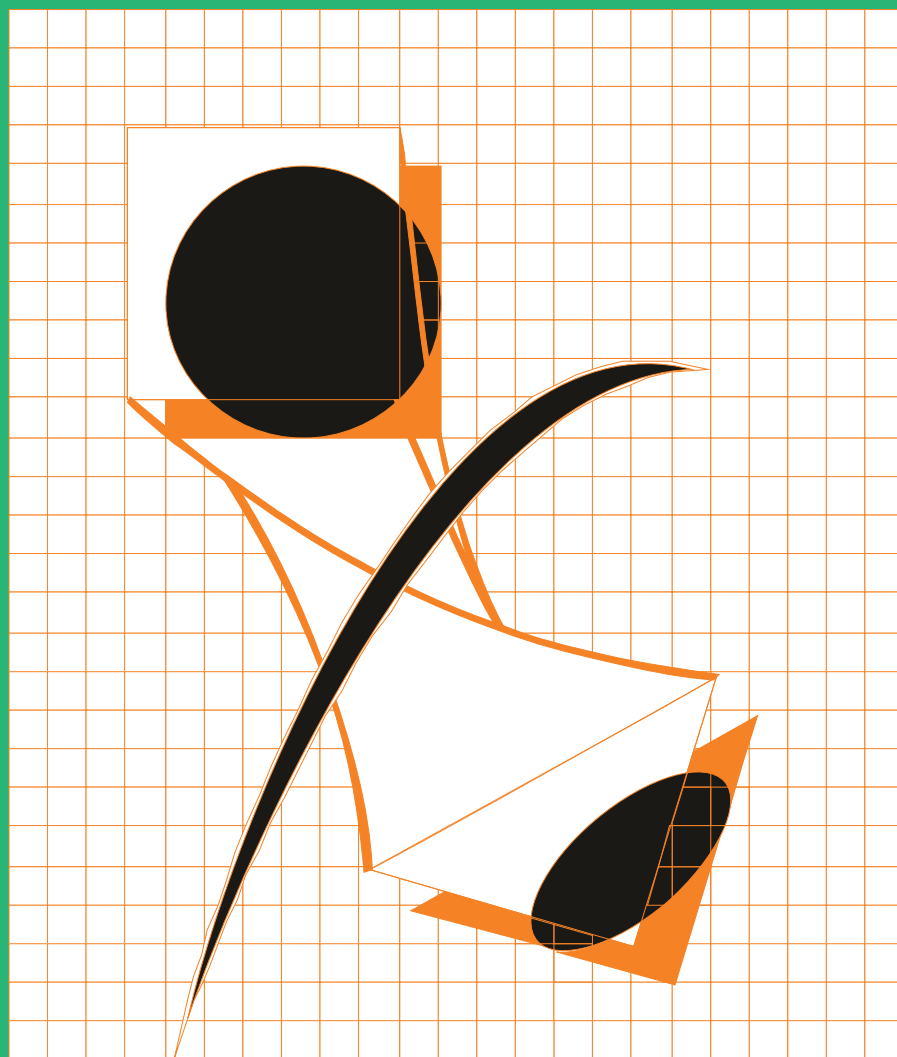


ISSN 0869-5326

ГАЛЬВАНOTEХНИКА

И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT



Наука
Экология
Технология
Оборудование
Печатные платы
Образование

Science
Environments
Processes
Equipment
PC boards
Training

ТОМ XXI №3 2013 МОСКВА

Научно-производственное предприятие "СЭМ.М"

НПП "СЭМ.М" – предприятие, специализирующееся в области гальванотехники, образовано в 1994 г. выпускниками и сотрудниками старейшей в России кафедры Технологии электрохимических производств РХТУ им. Д.И.Менделеева

Мы предлагаем блескообразующие добавки и специальные композиции собственных разработок для гальванических процессов:

- предварительное химическое обезжиривание
- электрохимическое обезжиривание
- травление сталей
- цинкование щелочное
- цинкование слабокислое
- пассивация цинковых покрытий - радужная, бесцветная, с голубым оттенком
- пассивация цинковых покрытий на основе соединений хрома (III)
- никелирование блестящее и матовое
- никелирование из сульфатных электролитов
- хромирование
- оловянирование и нанесение сплавов олова
- меднение из кислых и щелочно-тарtratных электролитов
- меднение печатных плат
- патинирование меди и ее сплавов
- травление и химическое оксидирование алюминия
- холодное чернение сталей
- фосфатирование



ЦКН

зарегистрированный товарный знак
ООО Научно-производственного предприятия "СЭМ.М"
(Регистрационное свидетельство № 178933)

Мы осуществляем разработку, внедрение и сервисное сопровождение электрохимических технологий, отвечающих современным техническим и экологическим требованиям.

**НПП "СЭМ.М" – это стабильное качество,
разумная ценовая политика,
квалифицированные консультации.**

Тел/факс +7-495-978-94-42 +7-901-517-94-42
E-mail: npp-semm@yandex.ru <http://bestgalvanik.ru>

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.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. Перельгин Ю.П., Пенза, Россия;
д.х.н. Рудой В.М., Екатеринбург, Россия;
к.т.н. Шишкина С.В., Киров, Россия

Зав. редакцией Орехова Е.С.

Компьютерная верстка Царева Е. В.

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

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.I., 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;
Perelygin Yu.P., Penza, Russia;
Rudoj V.M., Ekaterinburg,Russia;
Schischkina S.V., Kirov, Russia;
Varentsov V.K., Novosibirsk, 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

"Umicore Galvanotechnik" GmbH,
Schwaebisch Gmuend, Germany

Russian-english abstracts translator
prof.Kruglikov S.S.

Интернет-сайт Российского общества гальванотехников www.galvanicrus.ru

Интернет-сайт журнала www.galvanotehnika.info

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА и ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Издаётся с 1992 г.

№ 3

2013 год

том XXI

Содержание

<i>Ответы на вопросы читателей</i>	Причины и способы устранения дефектов толстослойных (до 300 мкм) медных покрытий	4
	Об очистке (селективной, химической или ещё какой-нибудь) сульфатного электролита кадмирования	4
	О сохранении цвета медного покрытия	4
	О дефектах покрытия после латунирования сплавов ЦАМ в цианидном электролите	4
	О причинах получения слишком тонких пленок при твердом анодировании	5
	Об особенностях работы генератора цинка для щелочных электролитов цинкования	6
	Об аварийной и общеобменной вентиляции при проектировании гальванического цеха	7
	<i>Электроосаждение металлов и сплавов</i>	Успехи гальванотехники. Обзор мировой специальной литературы за 2011-2012 годы Елинек Т.В.
Осаждение антикоррозионных цинк-ламельных покрытий на фторполимерной основе Чумаков В.И., Наумов В.И., Дородницына А.А.		34
Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-малонатно-хлоридных электролитов Орлова А.А., Цупак Т.Е.		40
Исследование гальванических композиционных покрытий металлофизическими методами Салахова Р.К., Семенычев В.В., Тихообразов А.Б.		45
Электроосаждение тонких слоев меди из комплексного электролита на компоненты микроэлектронных структур Тураев Д.Ю., Гвоздев В.А., Бундина В.А., Валеев А.С., Кругликов С.С.		50
<i>Экология</i>	Перспективные электрохимические процессы в технологиях обезвреживания сточных вод. II. Электрохимическая деструкция органических веществ; использование электролиза в технологии очистки воды Харламова Т.А., Колесников А. В., Алафердов А.Ф., Сарбаева М.Т., Гайдукова А.М.	55
	Применение погружных электрохимических модулей для очистки электролитов хромирования от ионов железа и других катионных примесей электро-мембранным методом Кругликов С.С., Колотовкина Н.С.	63
<i>Персоналии</i>	К столетию профессора А.Л.Ротиняна	68
<i>Информация</i>	Учебник «Теоретическая электрохимия»	8
	Курсы повышения квалификации	76-77
	Выставки, конференции, семинары. Книги	78

Интернет-сайт Российского общества гальванотехников
www.galvanicrus.ru

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT

Published since 1992

№ 3

2013

v. XXI

Contents

<i>Answers for reader questions</i>	Causes of defects arising in the deposition of thick (up to 300 μm) copper coatings and methods of their elimination	4
	On the purification (selective, reagents based, etc.) of sulfate-type cadmium baths	4
	On the preservation of copper plate color	4
	On the rejects in brass plating process of zinc-dye castings in a cyanide electrolyte	4
	On the cause of formation too thin oxide films in the hard anodizing process	5
	On the operation of zinc generator for alkaline zinc plating solutions	6
	On emergency and general exchange ventilation systems in making projects of a plating shop	7
<i>Electroplating of metals and alloys</i>	Advances in Metal Finishing - An Assessment of the International Literature 2011-2012	
	<i>Jelinek T. V.</i>	18
	Zinc-lamellar coatings on the basis of a fluoro-polymer binder	
	<i>Chumakov V.I., Naumov V.I., Dorodnitsina A.A.</i>	34
	Electrodeposition of nickel-phosphorous alloy from sulfate-malonate-chloride bath	
<i>Orlova A.A., Tsupak T.E.</i>	40	
<i>Environmental problems</i>	A study of electroplated composite coatings by means of metal-physical methods	
	<i>Salakhova P.K., Semyonychev V.V., Tikhoobrasov A. B.</i>	45
	Electrodeposition of thin copper layers from complex electrolyte on the components of microelectronic structures	
	<i>Turaev D. Yu., Gvozdev V.A., Bundina V.A., Valeev A.S., Kruglikov S.S.</i>	50
<i>Personal</i>	Perspective electrochemical processes for waste water treatment technology. II. Electrochemical destruction of organic substances; use of electrolysis in technology of water purification	
	<i>Charlamova T. A., Kolesnikov A. V., Alaferdov A. F., Sarbaeva M. T., Gaidukova A.M.</i>	55
<i>Information</i>	The Use of Immersed Electrochemical Modules for the Removal of Iron and Other Cationic Impurities from Chromium Plating Solutions	
	<i>Kruglikov S.S., Kolotovkina N.S.</i>	63
<i>Personal</i>	100 year Anniversary of Prof. A.L.Rotinyan	68
<i>Information</i>	On the training courses for plating engineers	76-77
	Congressess, Conferences, Meetings	78

Internet-site Russian Society of Platers
www.galvanicrus.ru

Ответы на вопросы

Причины и способы устранения дефектов толстослойных (до 300 мкм) медных покрытий

Causes of defects arising in the deposition of thick (up to 300 μm) copper coatings and methods of their elimination

ВОПРОС: Какие причины могут вызывать появление "рисунчатого" покрытия при толстослойном меднении (до 300 мкм)? Способы устранения данного дефекта.

ОТВЕТ: Рисунчатая структура толстослойного медного осадка может появляться при неправильной дозировке блескообразующих (выравнивающих) добавок, при посторонних загрязнениях электролита, при неправильно организованной циркуляции раствора или при ее отсутствии.

Корректировка электролита добавками при осаждении толстослойных покрытий осуществляется на основании ориентировочного электрохимического их расхода (по прошедшему количеству электричества), который не должен составлять более 50% от исходной концентрации. При введении добавок недопустима передозировка более, чем в 1,5 раза от исходной.

При посторонних загрязнениях электролит необходимо чистить активированным углем.

Лучший вариант циркуляции - барботаж, однако если добавки содержат сильнопенящиеся компоненты, необходимо применять насосную систему циркуляции (лучше с фильтрацией), либо направленную (эжекторы или эдукторы), либо подавать раствор в верхнюю часть ванны, чтобы поток шел вниз, поскольку в процессе меднения из-за уменьшения плотности раствора возле катода образуется поток, движущийся вверх.

к.т.н. Смирнов К.Н.

Об очистке (селективной, химической или ещё какой-нибудь) сульфатного электролита кадмирования

On the purification (selective reagents-based, etc.) of sulfate-type cadmium baths

ВОПРОС: Вопрос об очистке (селективной, химической или ещё какой-нибудь) электролита кадмирования сульфатного (CdSO_4 -40-60 г/л, H_2SO_4 - 40-60 г/л).

Если можно подскажите пожалуйста, т.к. нигде не могу найти такой информации. Электролит приходится менять каждый месяц полностью, т.к. покрытие становится не качественным (резьба практически не покрывается, сложные детали

плохо покрываются в отверстиях и т.д.). Заранее спасибо.

З-д ОАО «ВЭЛАН»,
Ставропольский край

ОТВЕТ: Такие электролиты обычно работают с органическими добавками, продукты их электрохимических и химических превращений накапливаются в растворе, кроме того накапливаются и другие примеси, например железо. Для очистки электролита необходимо добавить в него 1 мл/л 30%-го раствора перекиси водорода, довести pH раствора до 3 окисью кадмия, обработать раствор активированным углем в течение 10-12 часов, уголь удалить, затем проработать электролит при катодной плотности тока 0,8 А/дм² на гофрированном катоде 1-2 А*часа/л; далее нагреть электролит до 50-60°C, довести pH до 5, выдержать 2 часа и профильтровать.

После всех этих операций откорректировать состав по результатам химического анализа и ввести добавку (добавки) по результатам тестирования в ячейке Хулла.

к.т.н. Смирнов К.Н.

О сохранении цвета медного покрытия *On the preservation of copper plate color*

ВОПРОС: Партию деталей из стали нужно меднить и лакировать сбережением природного медного цвета. С меднением проблем нет, проблема в том, что медь быстро тускнеет. Как быть? Чем осветлять? Чем пассивировать? Чем лакировать? Как сберечь цвет? Меднение кислое блестящее по подслою никеля.

ОТВЕТ: В случае последующего лакирования медных изделий их межоперационная сохранность обеспечивается пассивацией в растворах хроматов или бихроматов. Составы растворов и условия обработки указаны в справочной литературе, например, справочник "Гальванотехника" под ред. Гинберга (есть на сайте galvanicrus.ru)

к.т.н. Смирнов К.Н.

О дефектах покрытия после латунирования сплавов ЦАМ в цианидном электролите *On the rejects in brass plating process of zinc-dye castings in a cyanide electrolyte*

ВОПРОС: На нашем предприятии год назад запущена линия цианистого латунирования. Покрываем сплавы ЦАМ.

Технологическая цепочка: обезжиривание - двойная промывка-активация

-двойная промывка-латунирование-ловушка CN- CN-промывка- патимирование
- промывка- сушка

Состав ванны латунирования на данный момент:

Медь цианистая 33 г/л, коридор в ходе службы был 34-28. Цинк цианистый 11г/л, коридор 6,5-11. Натрий цианистый свободный 11 г/л, коридор 6,5-14.

pH = 10-11, но сейчас = 9,6; плотность тока 0,5-0,6 А/дм²; Аноды Л-63, Sa/Sk = не менее 2/1, температура 22-30°C, фильтрация периодическая.

Цианистый комплекс меди был получен через соль Шевреля, т.е. в растворе значительное количество сульфитов. В ходе годовой работы добавляли лишь цианид, корректировали pH и 2 раза корректировали % меди. V = 850л

На данный момент присутствует такой дефект: при извлечении деталей из ванны, латунь, имеющая качественный желтый цвет, за время стекания электролита латунирования с подвесок (5-10 сек), успевают резко поменять цвет на стальной (прямо на глазах!). Однако при натирании сухой детали абразивной губкой под серым налетом проступает желтая латунь. Толщина этого «стального» полупрозрачного налета очень малая - тысячные микрона.

1. С момента появления этого дефекта снизился выход по току. Аноды с лицевой стороны - зелёные в сером налете. С тыльной стороны - большей частью черные. Если не черные, то зеленые с черными пятнами. Чехлы не применяем. Часто бывает так, что ток в ходе осаждения падает, но при повторном выставлении держится на нужном уровне.

2. При проработке эл-та на гофрированных железных катодах на острых кромках и вокруг них образуется черный осадок.

3. В растворе последующего патирирования, патина, при наличии стального цвета латуни, ложиться хуже.

Анализ электролита на примеси показал: Карбонаты = 17,4 г/л; Fe = 0.032 г/л; Pb = 0.011 г/л; Sb = 0.02 г/л; Sn = не определяли

ОСТ 92-4924-84 рекомендует содержание каждого из перечисленных металлов не более 0,002 г/л каждого. Анализ данных Me в анодах не проводился.

ВОПРОС: 1. Правильно ли я понимаю что приобретение стального цвета латунным покрытием - это контактное выделение чужеродного Me на свежесаженной латуни? Настолько ли критично превышение ПДК вышеуказанных Me чтобы такой дефект имел место быть? Как избавиться от примесей тяжелых металлов?

2. Поскольку ГОСТ на латунь Л-63 (аноды) допускает вышеуказанные Me в качестве примесей, то логично считать её основным источником данных Me в эл-те. Правильно ли будет ли заменить аноды Л-63 на смешанные (часть Cu + часть Zn)? Если да, то какой марки они должны быть?

ОТВЕТ: Примеси в Вашем электролите в норме. Изменение цвета происходит не из-за контактного выделения какого-либо металла, а в результате образования на поверхности тонкой плотной пленки оксидных соединений меди и, возможно, цинка, образующейся на воздухе в присутствии щелочи. После проточной промывки изделия надо промыть в слабой кислоте, потом опять в воде, затем желателно пассивировать.

К.т.н. Смирнов К.Н.

О причинах получения слишком тонких пленок при твердом анодировании

On the cause of formation too thin oxide films in the hard anodizing process

ВОПРОС: Мы недавно приобрели выпрямитель фирмы Flex Kraft 250А, 30В для ванны твердого анодирования. И теперь не можем набрать нужную толщину пленки при старых режимах.

Состав ванны: Щавелевая к-та - (40-60)г/л, Серная к-та - (90-110)г/л. Температура всегда была цеховая(градусов 18-20). Плотность тока (2,5-3) а/дм², напряжение (18-20)В, время 60 мин - режим по техпроцессу. Деталь из Ал9М площадью 5 дм² анодировали на новом выпрямителе при 30А и 30В 90 мин, размеры изменились на 0,03 мм по внешнему диаметру и 0,02 мм по внутреннему. Какие параметры лучше изменить, что бы получить изменение размера на диаметре 0,04 мм. Также на покрытие поступают детали из АК4-1.

ОАО СКБ «Турбина»

ОТВЕТ: Чтобы ответить на Ваш вопрос, надо знать реальные режимы технологического процесса. Например, Вы пишете, что деталь площадью 5 дм² анодируется при токе 30А. Но тогда получается, что плотность тока составляет 6А/дм². Уточните, пожалуйста, покрываемую поверхность деталей, и их конфигурацию (что означают внешний и внутренний диаметры?). Используйте ли Вы перемешивание раствора? Уточните также температурный режим: какова температура в момент загрузки детали и при окончании процесса осаждения? Опишите также, как меняется напряжение на ванне в процессе оксидирования. Как долго работает ванна после ее составления, проводятся ли корректировки состава?

Получив Ваш подробный ответ, я постараюсь что-нибудь Вам посоветовать.

ВОПРОС (продолжение): Режим по техпроцессу - Плотность тока (2,5-3) А/дм², напряжение (18-20)В, время 60 мин. Перемешивание воздухом. Температура 20-21 градус, увеличивается на 1-2 градуса. Как меняется напряжение, сказать не могу, т.к. 1,5 часа не стояла возле выпрямителя, но когда периодически подходила, то напряжение не изменялось (плюс-минус вольт). За то время, что я тут работаю (3 года), ванну не меняли, корректировали пару раз по серной кислоте. Детали на это покрытие поступают редко - 3-4 раза в год по 10-20 штук.

Деталь - диск покрывной, площадью 3 дм², приспособление из титана - 2 дм². Конфигурацию затрудняюсь описать, нарисовала в разрезе его (т.к. не конструктор и пользоваться Компасом не умею, то извините за качество).

ОТВЕТ: Для Вашего состава раствора и температурного режима с учетом перемешивания оптимальная рабочая плотность тока должна составлять 3 - 3,5 А/дм². Это позволит набрать необходимую толщину 70-80 мкм за 1 час.

Однако Вам необходимо разобраться с подвесным приспособлением. В условиях, когда одновременно анодируется и алюминиевый сплав, и титановая подвеска, сложно предсказать, как распределится между ними подаваемый ток. Возможно, реальная плотность тока на детали у Вас меньше, чем требуется по технологии, отсюда и недостаточная толщина покрытия. Я бы рекомендовал Вам большую часть подвесного приспособления изолировать кислотостойким лаком или пластиком, так, чтобы весь ток проходил через деталь. Тогда, возможно, Вам не придется поднимать плотность тока.

Еще одно замечание. Если ванна работала долго, в ней мог накопиться алюминий из-за частичного травления основы и покрытия. Обычно это приводит к снижению скорости нанесения покрытия и постепенному ухудшению его качества. Проверьте содержание алюминия в растворе; оно не должно превышать 25 г/л. В противном случае половину ванны следует слить, добавить воды и откорректировать раствор по кислотам.

к.т.н. Скопинцев В.Д.

Об особенностях работы генератора цинка для щелочных электролитов цинкования

On the operation of zinc generator for alkaline zinc plating solutions

ВОПРОС: Мною, на основе сведений, изложенных в книге господина Окулова «Цинкование. Техника и технология», был спроектирован

изготовлен и запущен в эксплуатацию генератор цинка для процесса щелочного цинкования. Генератор и корзины изготовлены из стали марки Ст3, внутри генератора на стальных штангах размещены 24 корзины с размерами 630x630 x 600 мм. Размер перфорации корзин 10x10мм. Объем генератора составляет 20 % от объема ванны, что составляет 250 дм³, в генератор в 24 стальных корзинах загружено 150 кг цинковых анодов, размер кусков примерно 40x40x10мм, общая площадь цинковых анодов 810 дм³. Генератор был заполнен раствором едкого натра концентрацией 135 г/л. Генератор оборудован системой циркуляции раствора в составе насоса и 7 эдукторов, что обеспечивает 10-кратный обмен раствора внутри генератора. В процессе эксплуатации выяснилось, что скорость растворения цинковых анодов довольно низка и составляет от 0,2 до 0,3 г/дм² час при температуре раствора 18°C. Соответственно, концентрация цинка в генераторе увеличивается медленно - от 0,6 до 1 г/л час.

При доведении концентрации цинка в генераторе до 50 - 60 г/л, как рекомендует господин Окулов, в осадок обильно выпадает гидроксид цинка (определено лабораторным анализом), этот осадок покрывает не только дно генератора, но и ее стенки и поверхность корзин, соответственно, концентрация цинка в самом растворе уменьшается, осадок забивает эдукторы и трубопроводы, препятствует образованию гальванопары между цинком и железом. Скорость растворения цинка еще более уменьшается.

В связи с вышеизложенным у меня два вопроса:

1. Какие необходимо принять меры для увеличения скорости растворения цинковых анодов? Для восполнения расхода цинка в ванне, необходимо, что бы скорость растворения была выше примерно в 1, 6 раза.

2. Какие необходимо принять меры для предотвращения выпадения соединений цинка в осадок? Заранее благодарю за ответ.

ОТВЕТ: Внимательно изучил Ваш опыт конструирования и применения генератора цинка. Он очень полезен. Вы указываете, что скорость растворения цинка низкая, при 18°C около 1г/л в час, или 24г/л за сутки. Это не так уж мало для холодного раствора, но, видимо, не достаточно для компенсации расхода цинка в ванне цинкования.

В книге, на которую Вы ссылаетесь, а также у автора публикации http://galvanicus.ru/forum_engineers/zn_generator.php указано: «в генераторе поддерживается концентрация щелочи выше, чем в рабочей ванне - 140-150 г/л». В вашем случае, в растворе щелочи с исходной концентрацией 135 г/л можно получить примерно 15-20 г/л цинка (в виде

цинката), при этом свободной щелочи останется порядка 100 г/л, что недостаточно для дальнейшего быстрого растворения металлического цинка.

Для растворения цинка и компенсации расхода щелочи на образование цинката (теоретически на 1 моль цинка надо 2 моля щелочи), а также для предотвращения выпадения в осадок гидроксида цинка необходима избыточная щелочь. Практически, для образования устойчивого раствора цинката из металлического цинка необходим 5-10 кратный избыток щелочи. Таким образом, для поддержания скорости растворения цинка необходимо поддерживать достаточную концентрацию щелочи, циркуляцию раствора для отвода продуктов растворения цинка, важна также температура раствора.

Для ускорения растворения цинка, некоторые зарубежные фирмы, специализирующиеся в производстве генераторов цинка, применяют также стальные корзины с «каталитическим покрытием», например, ru.surtec.com/catalog/plating/ZincGenerator.pdf

Примечания.

1. Вы пишете: «внутри генератора на стальных штангах размещены 24 корзины с размерами 630x630 x 600 мм. Размер перфорации корзины 10x10мм. Объем генератора составляет 20 % от объема ванны, что составляет 250 дм³, в генератор в 24 стальных корзинах загружено 150 кг цинковых анодов...» Любопытно, как в ванне объемом 250 литров разместились 24 корзины указанных размеров. Одна такая корзина имеет габаритный объем 240 литров. Полагаю, это ошибочные данные.

2. Вы также не точно цитируете книгу, указывая, что «При доведении концентрации цинка в генераторе до 50 – 60 г/л, как рекомендует господин Окулов...» На самом деле никаких рекомендаций здесь нет. Констатируется вслед за автором http://galvanicus.ru/for_engineers/zn_generator.php: «При соблюдении указанных условий, концентрация цинка в генераторе за 24 часа достигает 55-60 г/л.» Возможно, это так и есть, однако для удержания в растворе цинката в растворе необходим избыток щелочи и стремиться к предельным значениям концентраций не следует.

3. Для справки: Из собственного опыта могу сказать, что нам (ООО «Арбат») приходится готовить 5-ти кратный концентрат электролита цинкования (500 г/л щелочи и 50-60 г/л цинка) из оксида цинка и щелочи – тот же генератор цинка – однако в холодное время года при хранении концентрата имеет место выпадение гидроксида цинка в осадок. После нагрева осадок цинка растворяется.

Итак, отработку технологии работы ванны цинкования с генератором цинка, следует проводить в следующих направлениях:

– определиться с расходом щелочи адекватному растворению цинка;

– определиться с температурой раствора генератора для достижения приемлемой скорости его работы;

– определиться с циклом работы генератора – периодичностью откачки концентрата в рабочую ванну – с учетом получаемых концентраций цинка и щелочи;

– наладить аналитический контроль (цинк, щелочь, температура) на всех стадиях процесса.

Если характер производства стабильный, то, после отработки технологии, взаимодействие на стадии «ванна цинкования-генератор цинка» также придет к устойчивому ритму и не будет доставлять проблем.

к.т.н. В.В. Окулов

Об аварийной и общеобменной вентиляции при проектировании гальванического цеха

On emergency and general exchange ventilation systems in making projects of a plating shop

ВОПРОС: В проекте вентиляции гальванического участка на ОАО КБХА в г. Воронеже проектной организацией ОАО "Ипромашпром" на стадии "П" при кратности воздухообмена по местным отсосам 23,5 предусмотрена аварийная вентиляция в объеме 3 крат из верхней и нижней зон и общеобменная 1 кратная из верхней зоны. В нормах АЗ-782, ОНТП 05-86 и др. таких требований нет. Считаем, что устраивать аварийную вентиляцию и дополнительно общеобменную нет необходимости. Просим сообщить есть какие-то требования по этому вопросу. Для очистки выбросов применены фильтры ФВГ-П-М фирмы "Элстат".

Главный специалист ЗАО "Воронеж-Автоматика" И.М. Филатов

ОТВЕТ: К сожалению, из-за отсутствия конкретных данных о производстве нельзя достоверно сказать о целесообразности организации общеобменной и аварийной вентиляции в Вашем случае. Тем не менее, если я правильно понимаю, проектная документация (в которой заложены указанные Вами показатели по вентиляции) уже прошла согласование в органах экспертизы. В этом случае указанные параметры не только были предусмотрены проектом, но и подтверждены экспертами, проводившими экспертизу проектной документации. Поэтому говорить об ошибочном использовании общеобменной вытяжной и аварийной вентиляции неверно. Требования о

необходимости оборудования производственных помещений общеобменной приточно-вытяжной и аварийной вентиляцией содержатся в ряде нормативных документов. В частности, требования о необходимости оборудования производственных помещений общеобменной приточно-вытяжной вентиляцией представлены в п. 7.2 СНиП 41-01-2003 «Отопление, вентиляция и кондиционирование», в п. 3.3.0.3. ПОТ Р М 018-2001 «Межотраслевые правила по охране труда при нанесении металлопокрытий» (соответствующие цитаты не привожу, думаю, Вы без особого труда сможете найти эти документы). Требования организации аварийной вентиляции в гальваническом цехе продиктованы «Правилами безопасности при использовании неорганических жидких кислот и щелочей»: в помещениях, где в условиях эксплуатации возможно выделение паров кислот и щелочей остронаправленного механизма действия, должен быть обеспечен автоматический контроль за их содержанием в воздухе. При превышении ПДК в указанных помещениях должны включаться: а) световой и звуковой сигналы; б) аварийная вентиляция. Необходимость применения указанных

систем вентиляции определяется многими факторами: составом загрязнителей, обращающихся в цехе, режимом работы технологического оборудования, организацией и режимом работы оборудования местной вентиляции, наличием резервных вентиляторов в системах местной вентиляции и многими другими. В п. 7.6.1 СНиП 41-01-2003 с учетом этого сказано: «Аварийную вентиляцию для помещений, в которых возможно внезапное поступление большого количества вредных или горючих газов, паров или аэрозолей, следует предусматривать в соответствии с требованиями технологической части проекта, учитывая несовместимость по времени аварии технологического и вентиляционного оборудования. Расход воздуха для аварийной вентиляции следует принимать по данным технологической части проекта». Кроме того, в крупных проектных институтах существуют внутренние руководящие документы и некоторые методические материалы, в которых для помещений, где обращаются цианистые вещества, аварийная вентиляция строго обязательна.

*С.В. Фадина, ведущий инженер ОАО
«ГИПРОНИИАВИАПРОМ».*

**Вышел из печати учебник «Теоретическая электрохимия»
2-е издание переработанное и дополненное**

Авторы: Ротинян А. Л., Тихонов К.И., Шошина И.А., Тимонов А.М.

Рекомендован (уполномоченным) Государственным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» в качестве **учебника** для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки «Химическая технология».

В учебнике изложены проблемы теоретической электрохимии применительно к водным, неводным, расплавленным, твердым и полимерным электролитам. Основное внимание уделено строению растворов электролитов, двойному электрическому слою, электрохимической термодинамике и кинетике электродных реакций, а также традиционным и современным методам электрохимических измерений. Особенностью изложения является связь теоретических проблем с решением задач прикладной электрохимии во всем ее многообразии, в том числе и наноэлектрохимии.

Предназначен для студентов вузов по направлению «Химическая технология» 240100, профиль «Технология электрохимических производств», а также для аспирантов, научных и инженерно-технических работников электрохимической и смежных с ней отраслей промышленности.

494 с., 24 табл., 149 рис., список литературы 93 ссылки.

По вопросу приобретения обращаться по адресу:

ООО «ТИД «Студент»

**Адрес: 109004 Москва, ул. Земляной Вал, д.64, стр.2, офис 717 (31), Телефон:
(495) 915-08-96; E-mail sales student@mail.ru**

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 · Internet: 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.

Совершенные поверхности наша страсть

Озеро Мэтесон в Новой Зеландии имеет идеальную поверхность. Природа и окружающие горы отражаются в нем один к одному. Совершенство природы является идеальным образцом для подражания при создании наших покрытий.

«Юмикор Электроплатинг» является мировым лидером в создании процессов электролитов и анодов, используемых для облагораживания поверхностей. Будь то ювелирные изделия, автомобильная индустрия или коммуникационные технологии (электроника, печатные платы и т.п.) - мир функциональных покрытий и покрытий благородными металлами предлагает бесконечные возможности.

www.umicore-galvano.com

The world of noble
and functional surfaces


umicore
Electroplating



Для нее
- это удобная «молния».

Для нас
- это функциональное покрытие.

Основное назначение металлических покрытий состоит в эстетическом и функциональном совершенствовании поверхностей, на которые они наносятся. «Юмикор Электроплатинг» является мировым лидером в создании процессов и электролитов для технологий финишной обработки поверхностей. Будь то ювелирные изделия, автомобильная индустрия или коммуникационные технологии (электроника, печатные платы и т.п.) – мир функциональных покрытий и покрытий благородными металлами предлагает бесконечные возможности.

www.umicore-galvano.com



umicore
Electroplating

The world of noble
and functional surfaces

ГальваноТехник Лейпциг ГмбХ

ВНОВЬ В РОССИИ

Оборудование для всех видов
гальванических процессов



Представительство в Москве
Москва, Перервенский б-р, 8-161
Тел.: + 7 (495) 654 02 56
Моб.: + 7 (968) 794 12 11
E-mail: alex-ferrosan@yandex.ru
www.galvanotechnikleipzig.de

**GALVANO
TECHNIK
LEIPZIG**





Щелочное цинкование

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

Слабокислое цинкование

ЛГ-50 (А, И) ЛГ-09 (А, Б)

Цианистое цинкование

ДС-3

Осаждение сплавов

Цинкамин-ZF (цинк-железо)

Цинкамин-ZN (цинк-никель)

Никелирование

НХС-1,2,3



Лучшая химия для гальванотехники



Пассивирующие концентраты (CrVI-free)

Финишная обработка покрытий

Ирида-ХромТри (А, В, АF, ВF, К)

Ирида-СилХром

Силатек-08 (top-coat)

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



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

производство выпрямителей

ПУЛЬСАР

Надежное оборудование для
современных технологий

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

Защищенность – герметичная, полностью экранированная конструкция позволяет устанавливать выпрямители непосредственно у ванны;

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

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

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

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

Эргономичность – интуитивно понятная система управления и индикации режимов работы.



Ведущие производители гальванических линий
выбрали выпрямители “Пульсар”

150007, Россия, г. Ярославль, ул. Университетская, 21
Телефон: (4852) 741-121, 741-567
e-mail: commerce@navicom.yar.ru
www.navicom.yar.ru



ПРОЕКТИРОВАНИЕ, ИЗГОТОВЛЕНИЕ, МОНТАЖ, ПУСКОНАЛАДКА И СЕРВИСНОЕ ОБСЛУЖИВАНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ЛЮБОЙ СЛОЖНОСТИ



Основанное в 1941 году Открытое акционерное общество «Тамбовгальванотехника» имени С. И. Лившица (ОАО «ТАГАТ» им. С. И. Лившица), с 1961г - специализированное предприятие по проектированию и изготовлению оборудования для нанесения гальванических, химических и анодизационных покрытий.

С февраля 2012 года ОАО «ТАГАТ» входит в группу компаний «АРТИ».

- Предлагаем гальваническое оборудование любой сложности со сдачей “под ключ”, в том числе многопроцессные линии с компьютерной системой управления, системы водоподготовки, очистные сооружения, системы приточной и вытяжной вентиляции.
- ОАО «ТАГАТ» владеет 84 авторскими свидетельствами на изобретения, многочисленными патентами и свидетельствами на промышленные образцы гальванического оборудования.
- Изделия проектируются, изготавливаются и сдаются под конкретные технические условия заказчика.
- Осуществляем поставки отдельных узлов гальванооборудования для ремонтных нужд, реставрации и модернизации (фильтровальные установки, специальные химстойкие насосы, воздушные фильтры, источники питания).
- ОАО «ТАГАТ» предоставляет своим потребителям информационную поддержку в поиске и выборе поставщиков расходных материалов, в том числе блескообразующих добавок и специальных композиций для гальванических процессов.
- ОАО «ТАГАТ» применяет широкий спектр полимерных материалов и металлов (полипропилен, полиэтилен, фторопласт, поливинилхлорид, нержавеющие стали и сплавы, титан, медь и другие).

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

- Линии автооператорные автоматические и механизированные.
- Линии кареточные овалыные подвесочные, конвейерного типа.
- Комплексы для очистки сточных вод (КОС) гальванического производства.
- Системы управления автооператорами в механизированном и автоматическом режиме.
- Установка хромирования длинномерных штоков.
- Средства малой механизации.
- Ванны для подготовки поверхности и нанесения покрытий.
- Лабораторные установки.
- Автооператоры подвесные, порталные и консольные.
- Барабаны для нанесения гальванических и химических покрытий.
- Корзины титановые для анодов различных типоразмеров.
- Сушильные камеры для сушки мелких деталей насыпью.
- Фильтровальные установки для фильтрации электролитов от механических загрязнений.
- Запасные части для различных узлов гальванического оборудования.
- Ванны и ёмкости.
- Системы приточной и вытяжной вентиляции из различных материалов.

Наш адрес:

392030, Россия, г.Тамбов, Моршанское шоссе, 21

Телефон: 8 (4752) 53-25-03, 8 (4752) 53-70-03, 8 (4752) 53-18-89

факс: 8 (4752) 45-04-15,

e-mail: market@tagat.ru, office@tagat.ru

<http://www.tagat.ru>,

<http://tagat.pф>

**ОАО «ТАМБОВГАЛЬВАНОТЕХНИКА»
имени С.И.Лившица**

БЫТЬ ПЕРВЫМ, СОЗДАВАЯ ЛУЧШЕЕ



ТЕХНОЛОГИИ И ХИМИКАТЫ ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

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



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



ТЕПЛОЭЛЕКТРОНАГРЕВАТЕЛИ

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



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

Проблемы с качеством покрытий?

Проблемы с обработкой стоков?

Проблемы с очисткой?

Покупайте
оборудование

SERFILCO!

Вертикальные насосы

Погружные системы фильтрации

Компактные системы фильтрации

Угльные и ионнообменные системы очистки

Насосы с магнитной муфтой

Насосы с прямым приводом

Многокартриджные системы фильтрации

Системы фильтрации

Самовсасывающие насосы

Портативные системы фильтрации

Дозирующие насосы

Гравитационные системы фильтрации

Насосы для бочек

Закажите полный каталог оборудования SERFILCO



POPOV Consulting

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

Успехи гальванотехники*
Обзор мировой специальной литературы за 2011-2012 годы
Елинек Т.В.
Advances in Metal Finishing - An Assessment of the
International Literature 2011-2012
Jelinek T.V.
Fortschritte in der Galvanotechnik - Eine Auswertung der
internationalen Fachliteratur 2011-2012
Jelinek T.W.

6. Установки и комплектующие части

Высокая продуктивность, гибкость, эффективное энергопотребление и экономное использование ресурсов относятся к перечню важнейших тем, рассматриваемых в публикациях, касающихся техники.

В установках предварительной обработки в водных растворах предусматривается поперечный транспорт с многочисленными рельсовыми путями, позволяющий достичь высокой мобильности процесса [1, 578]. При очистке деталей это реализуется технологическими модулями с роботами, которые интегрируют в технологический процесс [48]. Ёмкость для очистки возможно встроить непосредственно в производственный круговой автомат [328]. Если при заказе установки требуется низкая совокупная стоимость (Total Cost Ownership, TCO), действующие для установок критерии должны дополняться специфическими параметрами лака [160].

При травлении широкой ленты производительность удваивается при замене обычной ванны на ванну турбулентного травления [50]. Промывка часто не функционирует, поскольку не оптимизированы и не согласованы между собой количества протекающего раствора [300]. "Гибкие" установки гальванических производств для большого числа мелких партий различных деталей состоят из отдельных, оснащенных роботами, технологических модулей, которые можно выборочно вводить в эксплуатацию [17]. Гальванические установки для массовых деталей могут сегодня изготавливаться под любую производительность [366, 370].

Толщина осадка на сложных деталях распределяется равномернее, если каждая подвеска соединяется с источником тока собственным кабелем [8], или осуществляется селективный токоподвод через проводящие структуры пластмассовых подвесок [187]. С помощью ультразвука создается оптимальное движение частиц при нанесении нанокomпозиционных покрытий [253].

Качество и экономичность лакирования зависят в большей мере от концепта и оптимизирования установок, в частности от воздушных потоков в кабинах [77]. Специально разработанная программа наблюдения поддерживает оптимальную энергетическую эффективность процесса [168], оптимизацию таких, обычно принятых мероприятий, как изолирование и теплообмен [434] или выключение вентиляторов и насосов во время рабочих пауз [219]. Возможность оптимизации ресурсов демонстрируется на "зеленой" установке [218]; решение о выборе типа установки (модульный или линейный) [381, 451] или состыкование с другими установками [453, 519, 520, 555] принимается в зависимости от необходимой производительности. Для покрытия отдельных деталей хорошо зарекомендовали себя вращающиеся шайбы в форме "омега" [549], для больших объектов должны быть организованы свободные от лака места [592].

Специальная программа оптимизирует частую замену цветов порошковых покрытий [159] и каскадный фильтр возвращает излишки распыленного лака в оборот [162, 393]. Количество распыленного лака должно уменьшиться на 30% при использовании в пневматических пистолетах па-

* Продолжение. Перевод обзора из немецкого журнала *Galvanotechnik*, 2013, 104. -№1, С. 20-38.

ра взамен сжатого воздуха [392]. В программном обеспечении для роботов, управляющих лакировальными пистолетами, закладываются программы, реагирующие на различную геометрию деталей [120, 367]. Комбинирование различных модификаций пистолетов для распыления помогает экономить энергию [385].

Для предотвращения образования взрывоопасных соотношений растворитель/воздух должны быть оптимизированы входящие и отходящие воздушные потоки [127]. Для равномерного отвердевания УФ-лаков используется программное обеспечение, рассчитывающее позиции деталей и движение луча [119]. Особенно энергетически экономным должен быть диффузионный сушильный аппарат с горячим воздухом [381]. Если компрессор должен подавать свободный от масла сжатый воздух, то входящий воздух должен также не содержать остатков масла [251]. Промывка отходящего воздуха осуществляется только при оптимальном соотношении воздух / вода [252]. При применении абразивных пигментов должны соответствующим образом рассчитываться установки [369].

При контроле деталей на движущихся подвесках дефекты можно пометить специальным лакировальным пистолетом [14]. В случае применения последующего технологического процесса, например монтажа, в различных производствах, лучше комбинировать автоматизированные производственные этапы с ручными [211, 212]. Проблема, связанная с предъявляемыми требованиями к покрытиям, решается модульными лакировальными производствами [323, 579]. Установки лакирования должны оснащаться техническими противопожарными средствами, среди прочего огнетушителями [322]. При очистке деталей от масла и смазочных материалов используют не только передвижной фильтр, но и центрифуги [412].

7. Обработка поверхности алюминия и магния

Особый интерес представляют сегодня публикации по обработке поверхностей алюминия, магния и их сплавов, вследствие их многоцелевого применения в различных областях. Для обоих металлов цинкуют и станируют обработку перед нанесением гальванических покрытий пытаются заменить химическим никелированием [9, 153]. Плазменное анодное оксидирование должно быть также применимо для обоих металлов и титана [347]. При разработке технологии анодного оксидирования алюминиевого листа нужно учитывать наличие легирующих элементов [66] и влияние градиентов структуры, возникающих в материале в результате прокатки [45].

Поверхностные оксиды, образующиеся при плазменном анодном оксидировании, окрашиваются глубже и интенсивнее [64, 447]. Гибкие покрытия на алюминированных проводах получают с использованием переменного тока [65]. Оптимизируется способ твердого анодирования в сернокислом растворе при низкой температуре [154]. Обсуждается также механизм анодного оксидирования [508]. Особенности анодного оксидирования алюминиевого литья компенсируют низкой концентрацией серной кислоты, силой тока и температурой [295]. Разрушение анодного слоя на высоколегированном литье связано с напряжениями между оксидными слоями на алюминии и интерметаллическими компонентами [348]. Особенно широкий профиль свойств должны иметь анодные слои, содержащие оксиды железа [568].

Анодирование в хромовой кислоте для получения коррозионностойких анодных слоев на алюминии с хорошей адгезией в настоящее время заменяют анодированием в фосфорной кислоте с последующим улучшением слоя наночастицами [12]. В качестве замены хромированию на основе Cr (VI) хорошо зарекомендовали себя кристаллическое фосфатное покрытие с конечным золь-гель-уплотнением [68], ингибированное нанопигментами органическое покрытие [152] или укрепленная наночастицами оксида иттрия силиановая пленка [296, 533]. Черные покрытия для теплообменников изготавливают анодированием в серной кислоте с последующим двойным окунанием в растворы сульфата никеля или сульфида натрия [103]. Для солнечных абсорбентов получают черное покрытие анодированием в серной кислоте с последующим гальваническим осаждением никеля пульсирующим током [104]. Легированные, термообработанные алюминиевые сплавы должны быть устойчивы к воздействию хлорида натрия без дополнительной обработки поверхности [248]. Титан-алюминиевые сплавы защищают магнетронным напылением хромовых и кремниевых покрытий [62]. Плазменные покрытия, нанесенные на алюминий для увеличения износостойкости, лучше держатся на подслое гальванической меди [554].

Хорошая коррозионная защита магния и его сплавов создается с помощью силиановых покрытий, наносимых как на предварительно анодированную, так и на не оксидированную поверхность [61, 538].

Если требуется дополнительная износостойкость, то поверхность анодируют и наносят золь-гель-покрытие тетра-этоксилана или диффузионные слои хрома и нитрида титана [354]. Окислением кислородосодержащим азотом получают коррозионностойкие покрытия при наличии иттрия, как легирующего элемента, в магниевом сплаве [245]. Высокую коррозионную стойкость

имеют магниевые сплавы с магнетронно напыленными покрытиями из нержавеющей стали [574]. Исследования затрагивают также способность магния к сварке [558].

8. Различные способы обработки поверхности

8.1. Конверсионные покрытия, покрытия в расплавах, напыление металла

Самой большой проблемой в области конверсионных покрытий является, как и прежде, поиск полноценной замены шестивалентного хрома и, частично, никельсодержащего фосфатирования при предварительной обработке и при пассивировании поверхностей. За счет модифицирования состава возможно использование цинкового фосфатирования для стали и алюминия перед нанесением покрытий [47]. На отдельном фосфатировании можно экономить, если адгезионный слой наносится одновременно с соответствующим основным слоем [531].

Растворы толстого хромирования (на основе Cr(III)) цинковых покрытий могут не содержать кобальта, если в их состав входит специально разработанный комплексообразователь [100]. Среди предложений по замене хромирования предлагается обработка в растворе хлорида титана и щавелевой кислоты с получением синих покрытий [73]. Пассивирование в растворах с дериватами фосфорной кислоты и тиосоединениями предотвращает образование белой коррозии на цинковых покрытиях [98]. Предлагается также молибдатный способ [143]. Молекулы фитиновой кислоты на наноглубине цинк-кобальтового сплава защищают поверхность от белой коррозии [99, 148, 340]. В растворах пассивирования, содержащих цирконий и кремний, достигается такая же коррозионная стойкость оцинкованных листов, что и при цинковом фосфатировании с последующим хромированием [8], особенно хорошо рекомендовали себя титан-цирконий-силановые слои [194, 214].

Параметры процессов горячего цинкования и нанесения порошковых покрытий при нанесении двойных слоев должны согласовываться один с другим, поэтому высказывается мнение о целесообразности введения обоих процессов на одном предприятии [34]. Специальное порошковое напыление делает излишней термообработку после цинкования [263]. Для цинкования вновь разработанного, особо пластичного листа, требуется подборка соответствующих параметров процесса [49]. Для заполнения пустот и получения равномерного покрытия, чугунные изделия после горячего цинкования подвергают термообработке [69]. Исследуется влияние состава мате-

риала основы на нанесение цинкового покрытия в расплаве [341].

В обзоре [74] показывается, как такие свойства покрытий, как коррозионная стойкость, износостойкость и другие можно изменять, используя комбинацию различных металлических слоев, нанесенных напылением [74]. Лучшие качества покрытий напыленными сплавами получают при использовании инертного газа [102]. Если детали сложной конструкции могут быть не полностью изготовлены из твердого металла, то их слои можно напылять только на требуемые места [151]. Арматуру стальной бетона защищают напыленным слоем цинка [444]. Во взрывоопасном производстве химической промышленности на стальные детали наносят циркониевые покрытия, которые, окисляясь на воздухе, становятся химически стойкими [197].

9. Контроль качества

Как уже было сказано выше, поскольку реализация новых или обновленных направлений и применений является важнейшей тенденцией отчетного периода, это должно отражаться и в работах, посвященных контролю качества [398, 403]. Этому предположению соответствует большинство публикаций, связанных с методами и способами контроля новых направлений использования. Особое значение сохраняют методы анализа поверхности, измерение значений возбуждения и эмиссии различного вида излучения [19, 172, 396, 401, 410, 486, 487, 598, 599]. Естественно, представляют интерес и статистические методы [601].

Для выпуска продукции хорошего качества, лакировальное производство, например, должно удовлетворять требованиям таких пяти известных критериев как: инфраструктура, охрана труда и техники безопасности, персонал, материал покрытий и процесс лакирования [82]. Программы контроля производственных данных при анодном оксидировании позволяют улучшить качество [299]. Компьютерная оценка многократно расширяет возможности просвечивающей микроскопии [600].

Свойство нанопокровов легко очищаться (Easy-to-clean effect) измеряют степенью смачивания после очистки в стиральной машине и измерением чувствительности к отпечаткам пальцев [15]. Степень гидрофобности можно количественно определять измерением контактного угла [102, 409]. Методом, основанным на электрохимической импеданс-спектроскопии, измеряют кинетику загрязнения сточных вод (например, от кузовов машин) [488] и пористость никелевых покрытий [497].

При измерении толщины покрытий методом вихревых токов возможно одновременно определять проводимость и внутренние напряжения [88, 394, 407, 408, 437]. Толщина очень твердых

и плотных слоев, как, например, ДЛС (DLC – Diamond-like carbon) рассчитывается по измеряемым величинам при попеременном нагружении и снятии нагрузки [125, 406]. Вследствие мешающего влияния фосфора толщины никель-фосфорных покрытий лучше всего измерять рентгено-флуоресцентным анализом [395]. В [397] дается сравнительный обзор важнейших методов измерения толщины покрытий.

Тонкие структуры гальванических покрытий в субмикроскопической области, например в электронике, измеряют на установке с фокусируемым ионным пучком, которая аналогична электронному микроскопу, с той разницей, что вместо электронного пучка используется ионный [126, 602]. Свойство скольжения покрытий определяется модифицированным способом шар / плоскость [143]. Имеется таблица соотношений рентгеновской дифракции и механических свойств [220].

Водородная хрупкость определяется испытанием на растяжение при низких скоростях [472, 556]. На одном из примеров показаны действия, необходимые при поисках дефектов [404]. Датчики, упакованные вместе с чувствительными деталями, регистрируют при транспортировке температуру и влажность [308].

Модифицируется ячейка Хулла для измерения важнейших свойств электролита, например, для распределения тока и металла с катодами различной формы [137].

В аналитике имеются новости в области элементарного анализа [173, 405, 484] и анализа тонких анодных пленок методом оптико-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом (ТЛ-ОЭС, GD-OES) [174]. Смеси кислот для травления ячеек фоточувствительных элементов разделяются и определяются методом ионной хроматографии [221]. Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ применяют для анализа благородных металлов [400]. При сульфидной обработке сточных вод излишки сульфида определяют обратным титрованием хлоридом железа [223]. Для определения загрязнений в алюминиевом скрапе пригодны термогравиметрический и дифференциально-термический способы [402, 489].

10. Окружающая среда, сточные воды, переработка отходов

Несмотря на то, что соблюдение всех предписаний и правил в области охраны окружающей среды не является больше непосредственно предметом дискуссий, на фоне многих публикаций высказываются сомнения в целесообразности некоторых из них. В качестве типичного примера может служить запрет использования перфторидных поверхностно-активных веществ для подавления образования аэрозолей при хромировании [41]; в работе [38] доказывалось, что

эти вещества могут полностью извлекаться из сточных вод электролитической обработкой и адсорбцией на активированном угле. Отсюда ясно требование: для сокращения отходов правительство и индустрия должны тесно работать вместе [39]. Очевидна также нецелесообразная замена озонобразующих газов на еще более сильные парниковые газы [480]. В регламенте европейского союза REACH имеется много спорных моментов, чему приводятся доказательства [130].

Особенно важными являются в настоящее время мероприятия по очистке отходящего воздуха, содержащего летучие органические вещества, в связи с отставанием Германии в этой области [483]. Также, как и в подготовке тысяч тонн строительного мусора, транспортировка и депонирование которого сегодня безумно дороги [603].

Несмотря на то, что в настоящее время с помощью различных систем очисток много сточных вод используется повторно, существуют, однако, предприятия, на которых эта возможность – в большинстве случаев за счет преувеличенных требований – до конца не исчерпана [40]. Утверждают [42], что при оптимальном повторном использовании может экономиться до 50% воды и материала. Экономичность вакуумной дистилляционной установки не так сильно зависит от стоимости электроэнергии, сколько от степени концентрирования [161, 274, 413]. В производстве электроники должны применяться специальные способы получения чистой воды [176]. При определенных условиях на апатите адсорбируется большое количество тяжелых металлов [471]. Оптимизируют эффективность ионообменных смол [478]. Для производства чистой воды применяют обратный осмос и селективный ионообмен [411, 479]. Металлоорганические соединения с определенной структурой каркаса являются лучшими адсорбентами, чем цеолиты [537].

Излишек распыленного лака ликвидируют в кабине [131]. Если это лаки на водной основе, то они должны быть расщеплены до кислотной коагуляции [414]. Если созданы условия для предотвращения роста колоний анаэробных бактерий в сточных водах, то интенсивный запах сероводорода отсутствует [175]. Нейтрализация сточных вод в известняковой колонне должна быть экологичнее нейтрализации известковым молоком [272]. Вода из производства аккумуляторных батарей очищается от свинца и кадмия в ионнообменнике [419].

Отходящий воздух, загрязненный микробиологически, после УФ-окисления может использоваться в обороте [128]. Обработка отходящего воздуха экономичнее при его предварительном, перед каталитическим разложением, концентрировании [90, 415], особенно дешевой должна быть биологическая очистка [224, 418], всегда выгодно пропускать отходящий воздух че-

рез пылеуловитель [27]. Отходящий воздух лакокрасочного производства содержит значительно меньшее количество наночастиц по сравнению с самими лаками [265]. Очистка дымовых газов эффективней при направленной подаче в газоход активного угля [368].

Предприятие, сжигающее собственные лаки на установке, предусматривающей их предварительное измельчение, не должно нарушать экологический CO_2 -баланс [482], имеется специальный метод оценки публикаций, связанных с проблемой углекислого газа [594].

При повторном электролитическом извлечении металлов из малоконцентрированных растворов катодные поверхности увеличивают за счет отверстий в твердых углеродистых электродах или использованием углеродистых волокон [57], оптимизируется способ электролиза, особенно для повторного извлечения золота [416, 604].

Низкая степень повторного извлечения меди из сернокислых промывных вод (от 4 до 6%) объясняется присутствием в растворе ионов висмута из свинцово-висмутовых анодов [145]. Вследствие высоких цен на цветные металлы сегодня выгодно их электролитическое извлечение из остатков золы после сжигания мусора [226]. Для быстрого вторичного извлечения серебра существует ячейка специальной конструкции [277]. Оптимизируется специальный кислотный способ выщелачивания золы горячего цинкования [273, 416]. Остатки фритюрных жиров перерабатываются на лаки [468].

11. Коррозия и защита от коррозии

Коррозионная защита является, как и прежде, не только важнейшей функцией гальванических покрытий; ее значение возрастает еще больше с успехами в новых разработках. В то время, как она была раньше единственной функцией покрытий, которую пытались достичь, то в настоящее время упор делается на другие свойства, такие, как например, твердость или износостойкость. У коррозионной защиты задание не только защищать материал основы. Она должна одновременно предотвратить преждевременного отказа основной функции изделия, и, как следствие, большого ущерба из-за негативного влияния коррозии. Из-за этого, не обсуждаемого предназначения, проблемам коррозии уделяется огромное внимание в европейских рамках [70]. Сравнение исследований таких актуальных, после запрета хромирования, покрытий как сплавы Zn-Co и Zn-Mn показывают, что продукты коррозии во всех случаях состоят из оксида цинка, гидроксида, оксихлорида, однако на кинетику их образования влияют кобальт и марганец [6]. Скорость коррозии стали, меди и цинка в ионных

растворах возрастает с ростом водной фазы и загрязнений [353, 432]. На образование ржавчины на рулонах металла оказывает влияние длительность транспортировки [498]. Пассивные состояния хромированных поверхностей нарушаются хлоридами в условиях недостаточности кислородного барьера, что приводит к коррозии, например комплексообразующих элементов кузовов [28].

Предварительная механическая обработка поверхности - от пескоструйной обработки до полирования - различным образом влияет на коррозионную стойкость анодно оксидированных Ti-Al-V-сплавов, важных в области обработки легких металлов [75]. Коррозионное поведение алюминиевых сплавов зависит от размеров их зёрен [355]. Алюминиевые сплавы могут защищаться в растворах очистки анодно или при добавке ингибиторов [358]. Анодирование в растворе смеси винной и серной кислот предотвращает развитие нитридной коррозии, возможной при отсутствии Cr(VI)-хромирования [359]. При комбинации различных материалов требуется соблюдать определенные конструкционные правила [513]. Из различных гипотез причин коррозии под напряжением отдают предпочтение комбинации совместного влияния электрохимии и водорода [365]. Дальнейшие исследования затрагивают двухслойные покрытия [443], дисперсные частицы в химическом покрытии NiP [462], коррозионное поведение безсвинцовых припоев [463], наноразмерные стальные сплавы [573] и влияние поверхностных оксидов на коррозионную защиту цинковых сплавов [576]. Гальваническое цинкование являющееся, как и прежде, важнейшей коррозионной защитой в таких областях, как машино- и автомобилестроение, имеет дальнейшее развитие за счет новых электролитов без токсичных составляющих [333]. При коррозионной защите пластичной литейной стали горячим цинкованием покрытие должно иметь соответствующую пластичность [71]. Коррозионный потенциал цинк-алюминиевых сплавов, защищающих стальные конструкции, улучшают дополнительным легированием стронцием [572]. Пассивные слои на нержавеющей стали теряют свое защитное действие в случае возникающих в них напряжений, при сварке или при других обработках [105]. Хромирование стали или цинка заменяют покрытием на основе акрила [129]; эффективными являются также проводящие покрытия на основе полианилина [149]. Плазменное азотирование защищает спечённую из порошка нержавеющей сталь [360]. Для магниевых сплавов предлагается травление в фосфорной кислоте с последующим плазменным нанесением диоксида кремния [320]. Такой известный суперсорбент, как смесь акрилатов разбухает за счет поглощения воды и закупоривает поры покрытия [215].

Описываются различные коррозионные испытания и сопровождающие их основные факторы [537, 577]. Использование различных методов проверки можно определить влияние на развитие коррозии таких факторов, как материал основы, система покрытий и технология их нанесения [171]. К положительному результату ведет изучение коррозии стальных конструкций при системном рассмотрении всех факторов, включая анализ вспомогательных сварочных средств [362].

Неверные результаты испытания покрытий на водной основе в атмосфере солевого тумана могут быть скорректированы при предварительной термической или электрохимической обработке [270]. Ущерб от нитевидной коррозии оцениваются специальным оптическим методом [364].

Literatur 2011/2012

1. Simon, J.: JOT 50 (2010) 8, S. 50-52
2. Ruhland, C.: JOT 50 (2010) 8, S. 54-57
3. Herrmannsdörfer, K. et al.: Galvanotechnik 101 (2010) 8, S. 1996-1971
4. Anon.: Metalloberfläche 64 (2010) 1/7/8, S. 14-15
5. Zimmermann, C et al.: Galvanotechnik 101 (2010) 5, S. 1988-1994
6. Boshkov, N. et al.: Galvanotechnik 101 (2010) 8, S. 1977-1987
7. Hempelmann, R. et al.: Galvanotechnik 101 (2010) 8, S. 1972-1976
8. Carrasco, G. et al.: Metal Finishing 108 (2010) 7/8, S. 26-31
9. Bibber, J. W.: Galvanotecnica e nuove finiture AIFM 20/61 (2010) 3, S. 140-144
10. Petrova, M. et al.: PLUS 12 (2010) 8, S. 1764-1768
11. Reinemuth, J.: JOT 50 (2010) 8, S. 38-40
12. Weidmann, S. K. et al.: Galvanotechnik 101 (2010) 8, S. 1728-1744
13. Waibel, C.: Metalloberfläche 64 (2010) 9, S. 18-21
14. Anon.: Metalloberfläche 64 (2010) 9, S. 50-51
15. Fath, A.: Galvanotechnik 101 (2010) 8, S. 1714-1721
16. Bitsch, F. et al.: ReinRatim Technik 2 (2010) 2, S. 16-20
17. Hoppe, M.: Metalloberfläche 64 (2010) 7/8, S. 20-21
18. Konzok, D.: Metalloberfläche 64 (2010) 7/8, S. 22-23
19. Rapp, E. et al.: Galvanotechnik 101 (2010) 8, S. 2834-2841
20. Gümpel, P. et al.: MTZ Motortechnische Zeitschrift 71 (2010) 9, S. 621-624
21. Newman, B. et al.: Galvanotechnik 101 (2010) 8, S. 2104-2108
22. Poschmann, H.: PLUS 12 (2010) 8, S. 1737-1742
23. Amrhein, F. et al.: PLUS 12 (2010) 8, S. 1758-1763
24. Hofmann, L. et al.: PLUS 12 (2010) 8, S. 1829-1833
25. Nicak, M. et al.: PLUS 12 (2010) 8, S. 1855-1860
26. Trödler, J. et al.: PLUS 12 (2010) 8, S. 1871-1878
27. Grotelüsch, F.: weiter vorn. Das Fraunhofer Magazin 3/10, S. 58-59
28. Bauer, G. et al.: Galvanotechnik 101 (2010) 8, S. 1960-1968
29. Anon.: Galvanotecnica e nuove finiture AIFM 20/61 (2010) 3, S. 153-156
30. Reusmann, G.: Metalloberfläche 64 (2010) 9, S. 16-17
31. Blumenstein, M. et al.: Farbe und Lack 116 (2010) 8, S. 15-20
32. Lindenau, J.: Farbe und Lack 116 (2010) 8, S. 32-34
33. Zcchnik, R. et al.: Metal Finishing 108 (2010) 7-8, S. 39-42
34. Quass, H.: JOT 50 (2010) 8, S. 18-20
35. Anon.: JOT 50 (2010) 8, S. 22-23
36. Zollitsch, C.: JOT 50 (2010) 8, S. 42-43
37. Schulze, D.: besser lackieren 12 (2010) 15, S. 10
38. Fath, A.: Galvanotechnik 101 (2010) 8, S. 1886-1892
39. Corzinc, B.: Metal Finishing 108 (2010) 7-8, S. 18-22
40. Andrus, M.: Metal Finishing 108 (2010) 6, S. 47-49
41. Clark, T.: Metal Finishing 108 (2010) 7-8, S. 21-25
42. Fresner, J.: Galvanotechnik 110 (2010) 8, S. 2144-2151
43. Lambert, J.: Erzmetall World of Metallurgy 63 (2010) 4, S. 176-180
44. Niesing, B.: weiter vorn. Das Fraunhofer Magazin, 3/10, S. 9-13
45. Bergmann, M. et al.: Galvanotechnik 101 (2010) 8, S. 1722-1727
46. Rimpau, C et al.: ATZ-Produktion 3 (2010) 3-4, S. 51-55
47. Weller, T.: JOT 50 (2010) 9, S. 32-34
48. Schulz, D.: JOT 50 (2010) 9, S. 64-67
49. Belousow, W. A. et al.: stal 79 (2010) 8, S. 75-78
50. Hartung, H.-G. et al.: stahl und eisen 129 (2010) 9, S. 63-66
51. Wykpiś, K. et al.: ochrona przed korozją 53 (2010) 2, S. 34-35
52. Socha, J. et al.: Inżynieria Powierzchni (2009) 4, S. 34-40
53. Laszlo, P.: Galvanotecnica e nuove finiture AIFM 20/61 (2010) 3, S. 145-152
54. Möbius, A.: Galvanotechnik 101 (2010) 10, S. 2252-2254
55. Dreyer, C.: JOT 50 (2010) 8, S. 24-27
56. Berger, S. et al.: galvano organo Nr. 795 (2010), S. 52-53
57. Varentsov, V. K. et al.: galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 18 (2010) 3, S. 14-21
58. Kutz, O. et al.: PLUS 12 (2010) 9, S. 1951-1956
59. Schavkunov, S. P. et al.: galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 18 (2010) 3, S. 35-40
60. Stegemann, B.: Galvanotechnik 101 (2010) 10, S. 2376-2387

61. Darwich, S. et al.: Galvanotechnik 101 (2010) 10, S. 2252-2254
62. Godlewska, E. et al.: ochrona przed korozja 53 (2010) 3, S. 115-119
63. Van den Abele, F et al.: email 59 (2011) 4, S. 58-63
64. Tomassi, P.: Inzynieria Powierzchni (2009) 4, S. 3-10
65. Posmyk, A.: Inzynieria Powierzchni (2009) 4, S. 11-15
66. Nowak, M. et al.: Inzynieria Powierzchni (2009) 4, S. 16-18
67. Bubas, S.: Inzynieria Powierzchni (2009) 2, S. 19-23
68. Kwiatkowski, I.: Inzynieria Powierzchni (2009) 4, S. 24-32
69. Jedrzejczyk, D.: ochrona przed korozja 53 (2010)2, S. 46-48
70. Wojtowicz, M. et al.: ochrona przed korozja 53 (2010) 1, S. 3-7
71. Kopinski, D.: ochrona przed korozja 53 (2010) 3, S. 106-109
72. Szeptycka, B.: ochrona przed korozja 53 (2010) 3, S. 128-132
73. Winiarski, J. et al.: ochrona przed korozja 53 (2010) 3, S. 133-136
74. Formanek, B. et al.: ochrona przed korozja 53 (2010) 3, S. 164-168
75. Liu, T. M. et al.: Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 41 (2010)5, S. 360-371
76. Bordignon, M.: galvano organo Nr. 795 (2010), S. 38-42
77. Pakkala, J.: Metal Finishing 108 (2010) 7-8, S. 36-38
78. Bahr, M. et al.: cav 43 (2009) 2, S. 64-65
79. Hackerft, M. et al.: Galvanotechnik 101 (2010) 10, S. 2232-2236
80. Fotheringham, G. et al.: Galvanotechnik 101 (2010) 10, S. 2394-2399
81. Wilke, Y. et al.: Metalloberfläche 64 (2010) 7-8, S. 30-32
82. Rödler, H.: besser lackieren 12 (2011) 13, S. 4
83. Juprelle, F. et al.: galvano organo Nr. 794 (2010), S. 29
84. Keller, J.: galvano organo Nr. 794 (2010), S. 32-33
85. Sommer, I. et al.: Galvanotechnik 101 (2010) 10, S. 2408-2414
86. Minko, P.: JOT 50 (2010) 9, S. 36-38
87. Allmendinger, T.: Galvanotechnik 101 (2010) 10, S. 2237-2251
88. Dybiec, C et al.: ochrona przed korozja 53 (2010)3, S. 67-74
89. Jaron, A. et al.: ochrona przed korozja 53 (2010)3, S. 120-123
90. Anon.: JOT 50 (2010) 8, S. 48-49
91. Shoib, M. A.: Galvanotechnik 101 (2010) 10, S. 2199-2205
92. Larson, C et al.: Trans.IMF 88 (2010) 5, S. 217-242
93. Laisner, P. et al.: Trans.IMF 88 (2010) 5, S. 243-247
94. Vicenzi, A. et al.: Trans.IMF 88 (2010) 5, S. 248-255
95. Farr, J. G. P.: Trans.IMF 88 (2010) 5, S. 262-265
96. Paatsch, W.: Trans.IMF 88 (2010) 5, S. 277-278
97. Brown, L.: Trans.IMF 88 (2010) 3, S. 122-123
98. Harm, U. et al.: Galvanotechnik 102(2011) 10, S. 2190-2198
99. Bikultschius, G. et al.: Trans.IMF 88 (2010) 3, S. 163-165
100. Paulsen, R.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 21/62 (2011) 3, S.148-156
101. Uhlmann, P. et al.: Galvanotechnik 102 (2011) 10, S. 2206-2210
102. Wielage, P. et al.: SchweiBen und Schneiden 63 (2011) 7, S. 380-383
103. Uma Rani, R. et al.: Galvanotechnik 102 (2011) 10, S. 2182-2189
104. Zemanova, M. et al.: Trans.IMF 88 (2010) 5, S. 267-271
105. Anon.: Focus Rostfrei 584 (2011) 12, S. 34-36
106. Armstrong, G.: Trans.IMF 88 (2010) 4, S. 179-184
107. Viticoli, M. et al.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 21/62 (2011)3, S. 140-147
108. Friedrichkeit, H.-J.: PLUS 13 (2011) 7, S. 1543-1545
109. Scholl, M. et al.: Automation 19 (2011) 6, S. 14-16
110. Heinz, B.: PLUS 13 (2011) 9, S. 1986-1991
111. Kühne, W. et al.: PLUS 13 (2011) 9, S. 1998-2001
112. Kreuer, S. et al.: PLUS 13 (2011) 9, S. 2075-2081
113. Krämer, J. et al.: PLUS 13 (2011) 9, S. 2082-2085
114. Suppa, M.: PLUS 13 (2011) 9, S. 2086-2093
115. Poschmann, H.: PLUS 13 (2011) 9, S. 2125-2133
116. Endres, B.: Galvanotechnik 102 (2011) 11, S. 2426-2436
117. Luhn, R. et al.: Galvanotechnik 102 (2011) 10, S. 2310-2314
118. Jacob, K.: weitervorn. Das Fraunhofer Magazin (2010) 3, S. 56-57
119. Ondratschek, D.: besser lackieren 13 (2011) 11, S. 8
120. Anon.: besser lackieren 12 (2011) 15, S. 2
121. Reusmann, G.: Galvanotechnik 102 (2011) 11, S. 2420-2425
122. Tesch, M.: besser lackieren 12 (2011) 12, S. 10
123. Imaz, N. et al.: Trans.IMF 88 (2010) 5, S. 256-261
124. Roos, O.: metalovedenie i termitscheskaja obrabotka metallov 673 (2011) 7, S. 45-47
125. Bosch, G. et al.: Galvanotechnik 102 (2011) 11, S. 2408-2419
126. Schulz, R.: Galvanotechnik 102 (2011) 10, S. 2174-2183
127. Föhse, J.: JOT 51 (2011) 8, S. 46-48
128. Zabel, A. et al.: Galvanotechnik 102 (2011) 9, S. 2332-2340
129. Berg, H. et al.: global solar 4 (2011) 7, S. 12-14
130. Lansdell, P. A. W.: Trans.IMF 89 (2011) 3, S. 124-127
131. Wynn, P. et al.: Trans.IMF 88 (2010) 2, S. 70-74

132. Vieweger, U: Galvanotechnik 102 (2011) 12, S. 2658-2670
133. Oerichaud, A.: galvano organo Nr. 803 (2011), S. 24-38
134. Hasenpusch, W.: Galvanotechnik 102 (2011) 11, S. 2441-2450
135. Jopp, K.: stahlund eisen 130 (2011) 6-7, S. 170-173
136. Distelrath-Lübeck, A.: Galvanotechnik 102 (2011) 12, S. 2647-2657
137. Tangirala, R. C et al.: Trans.IMF 89 (2011) 2, S. 84-92
138. Survilienė, S. et al.: Trans.IMF 89 (2011) 2, S. 100-106
139. Hart, A. C: Trans.IMF 89 (2011) 4, S. 184-186
140. Bozzini, B. et al.: Trans.IMF 89 (2011) 3, S. 130-143
141. Gu, M. L. et al.: Trans.IMF 88 (2010) 3, S. 144-148
142. Yin, I. et al.: Trans.IMF 88 (2010) 3, S. 149-153
143. Ghosh, S. K. et al.: Trans.IMF 88 (2010) 3, S. 158-162
144. Kurtz, O. et al.: Metal Finishing 109 (2011) 5, S. 19-23
145. Valchanova, I. et al.: Trans.IMF 89 (2011) 4, S. 210-214
146. Hemsley, S.J. et al.: Trans.IMF 88 (2010) 1, S. 11-16
147. Lewis, O. D. et al.: Trans.IMF 88 (2010) 2, S. 107-116
148. Bikulcius, G. et al.: Trans.IMF 88 (2010) 3, S. 163-165
149. Ozyilmaz, A. T. et al.: Trans.IMF 89 (2011) 4, S. 215-224
150. Sengl, S. et al.: Galvanotechnik 102 (2011) 12, S. 2632-2636
151. Hertel, N.: stahl und eisen 130 (2011) 8, S. 86-87
152. Labouche, D. et al.: Trans.IMF 88 (2010) 1, S. 8-10
153. Lei, X. P. et al.: Trans.IMF 88 (2010) 3, S. 75-80
154. Lerner, I. M.: Trans.IMF 88 (2010) 1, S. 21-24
155. Bestetti, M. et al.: Trans.IMF 88 (2010) 1, S. 57-62
156. Rehwinkel, H.-J. et al.: besser lackieren 13 (2011) 15, S. 5
157. Pennigton, T.: Products Finishing 75 (2011) 12, S. 11-21
158. Wink, H.-J. et al.: Schweißen und Schneiden 63 (2011) 8, S. 436-442
159. Topp, M.: JOT 51 (2011) 8, S. 20-22
160. Koblenzer, G.: JOT 51 (2011) 8, S. 56-59
161. Anon.: Metalloberfläche 65 (2011) 5, S. 40-41
162. Snow, M.: Products Finishing 75 (2011) 11, S. 40-43
163. Zachory, J.: Global Solar 4 (2011) 7, S. 6-11
164. Hoppe, U. et al.: cav 44 (2011) 7, S. 58-60
165. Biedorf, R.: Galvanotechnik 102 (2011) 12, S. 2768-2775
166. Wöhrl, N. et al.: Galvanotechnik 102 (2011) 12, S. 2748-2757
167. Kails, W.: ATZ-Produktion 4 (2011) 3, S. 50-55
168. Ondratschek, D.: besser lackieren 13 (2011) 14, S. 8
169. Becker, A.-G.: besser lackieren 13 (2011) 15, S. 5
170. Mirzamohammadi, S. et al.: Trans.IMF 88 (2010) 2, S. 93-99
171. Plagemann, P.: besser lackieren 13 (2011) 13, S. 11
172. Wohlschlägel, T. et al.: Galvanotechnik 102 (2011) 12, S. 2638-2646
173. Fenk, K. et al.: GIT Labor 55 (2011) 8, S. 530-533
174. Molchan, I. S. et al.: Trans.IMF 88 (2010) 3, S. 154-157
175. Ettl, M.: cav 44 (2011) 10, S. 68-69
176. Budac, D. et al.: GIT Labor 55 (2011) 7, S. 462-463
177. Vieweger, U: Galvanotechnik 102 (2011) 12, S. 2658-2670
178. Friedrichkeit, H.-J.: PLUS 13 (2011) 9, S. 1983-1985
179. Anon.: JOT 51 (2011) 10, S. 38-40
180. Schulz, D.: JOT 51 (2011) 10, S. 42-45
181. Fischer, S.: JOT 51 (2011) 10, S. 66
182. Vogt, H.-T.: Oberflächen Polysurfaces 52 (2011) 4, S. 6-7
183. Anon.: Oberflächen Polysurfaces 52 (2011) 4, S. 6-7
184. Anon.: Oberflächen Polysurfaces 52 (2011) 4, S. 8-9
185. Hope, P.: Trans.IMF 89 (2011) 5, S. 230-235
186. Gu, M. et al.: Trans.IMF 89 (2011) 4, S. 187-193
187. Carrasco, G. et al.: trattamenti e finiture 10 (2011) 4, S. 26-31
188. Pewnim, M. et al.: Trans.IMF 89 (2011) 4, S. 206-209
189. Cojacara, F. et al.: Trans.IMF 89 (2011) 4, S. 194-195
190. Fukumoro, N. et al.: Trans.IMF 89 (2011) 4, S. 198-201
191. Weston, D. P. et al.: Trans.IMF 89 (2011) 1, S. 47-56
192. Wurm, J. et al.: Trans.IMF 89 (2011) 1, S. 17-20
193. Tamaschaskaite-Tamaschiunaite, L. et al.: Trans.IMF 89 (2011) 5, S. 255-260
194. Andreatta, E. et al.: trattamenti e finiture 10 (2011) 4, S. 16-21
195. Benter, S. et al.: email 59 (2011) 5, S. 74-84
196. Pennigton, T.: Products Finishing 74 (2010) 10, S. 8ff
197. Anon.: metall 65 (2011) 10, S. 428-431
198. Uhlmann, E. et al.: JOT 51 (2011) 10, S. 54-56
199. Anon.: Bänder Bleche Rohre 52 (2011) 5, S. 74-75
200. Armstrong, G.: Trans.IMF 88 (2010) 1, S. 1-2
201. Ostendorf, E. et al.: PLUS 13 (2011) 10, S. 2218-2224
202. Friedrichkeit, H.-J.: PLUS 13 (2011) 10, S. 2214-2218
203. Feyerabend, V.: PLUS 13 (2011) 10, S. 2274-2278
204. Ihnenfeld, M.: PLUS 13 (2011) 10, S. 2308-2317
205. Justinek, M. et al.: PLUS 13 (2011) 10, S. 2368-2372
206. Bune, R. et al.: PLUS 13 (2011) 10, S. 2372-2377

207. Fuchs, C et al.: PLUS 13 (2011) 10, S. 2378-2384
208. Schneider-Ramelow, M. et al.: PLUS 13 (2011) 10, S. 2385-2399
209. Treichel, R. et al.: JOT 51 (2011) 10, S. 46-50
210. Schmieder, K.: PLUS 13 (2011) 11, S. 2588-2589
211. Shimizu, H.: ATZ-Produktion 4 (2011) 3, S. 14-19
212. Wojtak, M.: Focus Mensch Maschine Interaktiv (2010) 2, S. 36-39
213. Göcmen, A.: Oberflächen Polysurfaces 52 (2011) 4, S. 16-17
214. Karau, N.: besser lackieren 13 (2011) 14, S. 16
215. Heinze, P.: Farbe und Lack 116 (2010) 8, S. 15-20
216. Günther, C. et al.: Farbe und Lack 117 (2011) 10, S. 30-34
217. Anon.: besserlackieren 13(2011) 10, S. 12
218. Buzer, G.: galvano organo Nr. 804 (2011), S. 31-33
219. Dürr-Krouzilek, R.: besser lackieren 13 (2011) 17, S. 4
220. Lehmann, G. et al.: Draht (2011) 4, S. 16-18
221. Bogenschütz, G. et al.: photovoltaic production (2011) 3, S. 40-43
222. Valentin, J. et al.: photovoltaic production (2011) 3, S. 44-45
223. Steckenborn, A. et al.: Erzmetall World of Metallurgy 64 (2011) 5, S. 281-284
224. Anon.: besser lackieren 13 (2011) 14, S. 1/3
225. Nelde, A.: oppervlakte technieken 55 (2011) 9, S. 10-13
226. Gillner, R. et al.: Erzmetall World of Metallurgy 64 (2011) 5, S. 260-268
227. Prior, J. et al.: Erzmetall World of Metallurgy 64 (2011) 5, S. 269-280
228. Lorenzen, M.: ReinRaum-Technik 13(2011) 4, S. 18-19
229. Ertz, C.: Agenda Farbe 4 (2011) 4, S. 16-19
230. Schlüchter, N.: World of Mining 63 (2011) 4, S. 227-294
231. Budzinski, A.: Chemie + Chemische Rundschau (2010) 10, S. 4-9
232. Bilz, M.: JOT 50 (2010) 7, S. 51-53
233. Frangen, H.-J. et al.: JOT 50 (2010) 7, S. 34-35
234. Rochowicz, M.: JOT 50 (2010) 7, S. 2-4
235. R hner, M.: JOT 50 (2010) 7, S. 12-13
236. Rogoschin, W. W. et al.: galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 18 (2010) 2, S. 19-25
237. Bekisch, Ju. N. et al.: Fyzikochimija poverchnosti i zascita metallov 46 (2010) 3, S. 276-282
238. Paulsen, R.: Products Finishing 75 (2011) 4, S. 16-19
239. Isakov, V. B. et al.: Fyzikochimija poverchnosti i zascita metallov 46 (2010) 5, S. 506-509
240. Holland, R.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 20/61 (2010) 3, S. 148-152
241. Winokurov, E. G. et al.: Fyzikochimija poverchnosti i zascita metallov 46 (2010) 5, S. 543-547
242. Kurz, O. et al.: Galvanotecnica e nuove finiture AIFM 20/61 (2010) 5, S. 274-282
243. Kienzle, M.: Galvanotekhnika 102 (2011) 2, S. 260-262
244. Schrader, C. et al.: Galvanotekhnika 102 (2011) 2, S. 242-248
245. Przeliorz, R. et al.: ochrona przed korozja 53 (2010) 4-5, S. 250-253
246. Schmitt, W. et al.: Galvanotekhnika 102 (2011) 1, S. 249-252
247. Schäfer, G.: email 58 (2010) 6, S. 92-102
248. Anon.: aluminium 86 (2010) 12, S. 53
249. Wilden, J. et al.: Schweißen und Schneiden 62 (2010) 12, S. 688-691
250. Gheno, F.: galvano organo Nr. 798 (2010), S. 40-41
251. Herrmann, S.: besser lackieren 11 (2009) 17, S. 9
252. Hannikson, K.: Metal Finishing 108 (2010) 11, S. 14-16
253. Hielscher, K.: JOT 50 (2010) 7, S. 33
254. Evans, R.: PLUS 12 (2010) 7, S. 1511-1512
255. Friedrichkeit, H.J.: PLUS 12 (2010) 7, S. 1527-1528
256. Riemer, M.: PLUS 12 (2010) 7, S. 1608-1620
257. Schmieder, K. et al.: PLUS 12(2010)7, S. 1631-1636
258. Abramskij, A. J. et al.: galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 18 (2010) 2, S. 11-14
259. Dahle, B.: Global Solar 3 (2010) 5, S. 6-9
260. Guttmann, M. et al.: Galvanotekhnika 102 (2011) 2, S. 394-402
261. Bao, V. et al.: oppervlakte technieken 54 (2010) 11, S. 46-48
262. Anon.: Oberflächen Polysurfaces 51 (2010) 6, S. 46-48
263. DeRuelle, B.: JOT 51 (2011) 2, S. 24-27
264. Eichstädt, D.: Oberflächen Polysurfaces 51 (2010) 6, S. 22-23
265. Vorbau, M. et al.: Farbe und Lack 116 (2010) 12, S. 25-29
266. Anon.: JOT 50 (2010) 7, S. 19
267. Lindenau, J.: Farbe und Lack 116 (2010) 7, S. 37-38
268. Martinazzo, F. et al.: JOT 50 (2010) 7, S. 26-27
269. Viala, J.: galvano organo Nr. 790 (2011), S. 26-27
270. Wanner, M.: besser lackieren 12 (2010) 20, S. 8
271. Stalinskij, I. W. et al.: stal 79 (2010) 11, S. 103-110
272. Anon.: galvano organo Nr. 797(2010), S. 67
273. Tabakova, Z. et al.: metall 64 (2010) 12, S. 600-602
274. Fickenscher, M.: Oberflächen Polysurfaces 51 (2010) 6, S. 20-21
275. Vieweger, U.: Galvanotekhnika 102 (2011) 2, S. 268-276
276. Hasenpusch, W.: Galvanotekhnika 102 (2011) 2, S. 253-259
277. Will, A. et al.: JOT 50 (2010) 7, S. 42-43
278. Lohrengel, M. et al.: Galvanotekhnika 103 (2012) 2, S. 260-264
279. Rohr, C.: Galvanotekhnika 103 (2012) 3, S. 484-488
280. Büchter, E.: JOT 51 (2011) 12, S. 56-59
281. Evert, T.: JOT 51 (2011) 12, S. 60-63
282. Anon.: besser lackieren 13 (2011) 21, S. 3

283. Jelinek, T W: galvanotecnika i obrabotka poverchnosti 19 (2011) 3, S.13-28
284. Bohnet, J.: Galvanotechnik 102 (2011) 3, S. 489-493
285. Bund, A.: Galvanotechnik 103 (2012) 3, S. 500-504
286. Skibina, D.M. et al.: Fyzikochimija poverchnosti i zascita metallov 47 (2011) 5, S. 502-507
287. Malyschew, W W et al.: Fyzikochimija poverchnosti i zascita metallov 47 (2011)5, S. 525-533
288. Tollot, R.: Oberflachen Polysurfaces 52 (2011) 5, S. 9-11
289. Virion, C et al.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 21/62 (2011)4, S.215-220
290. Kirejev, S. Ju. et al.: galvanotecnika i obrabotka poverchnosti 19 (2011)3, S. 19-22
291. Hnetinka, C et al.: Metal Finishing 109 (2011) 7, S. 21-24
292. Larson, C. et al.: Trans.IMF 89 (2011) 6, S. 333-343
293. Rentsch, W: JOTspecial Umweltschonend vorbehandeln 8 (2011) S. 14-15
294. Anon.: metall 65 (2011) 12, S. 555
295. Gaston-Garcia, B. et al.: Trans.IMF 89 (2011) 6, S. 312-319
296. Zhang, S. I. et al.: Trans.IMF 89 (2011) 6, S. 320-324
297. Schmidt, H.: Galvanotechnik 102 (2012) 3, S. 618-622
298. Pennigton, T.: Products Finishing 75 (2011) 2, S. 26-29
299. Pennigton, T.: Products Finishing 75 (2011) 2, S. 30-33
300. Weltin, K.: Automation 19 (2011) 10, S. 52-53
301. Ehrenberger, C: Chemie + Chemische Rundschau 11(2011), S. 4-5
302. Eickhoff-Mühlhause, J.: besserlackieren 13(2011) 19, S. 5
303. Bartsch, J.: Metalloberfl che 65 (2011) 1/2, S. 11-12
304. Unruh, I: Galvanotechnik 103 (2012) 2, S. 265-270
305. Hering, Th.: Galvanotechnik 103 (2012) 2, S. 271-273
306. Kurtz, O. et al.: Galvanotechnik 103 (2012) 2, S. 274-282
307. Jordan, R.: PLUS 14 (2012) 2, S. 405-407
308. Schumacher, Let al.: PLUS 13(2011) 12, S. 2883-2886
309. Staab.M. et al.: Galvanotechnik 103 (2012)2, S. 402
310. Giezelt.T. et al.: Galvanotechnik 103 (2012) 3, S. 606-615
311. Ximello-Queibrass, J. N. et al.: Galvanotechnik 103 (2012) 2, S.374-379
312. Fenker, M.: Galvanotechnik 103 (2012)2, S. 382-389
313. Hohmann,R.et al.:Farbeund Lack 117(2011) 12, S. 14-17
314. Stenczel, V: JOT 51 (2011) 12, S. 20-23
315. Schelling,A.:JOT51(2011)12,S.24-26
316. Anon.: JOT 51 (2011) 12, S. 30-35
317. Bresler, L. et al.: JOT 51 (2011) 12, S. 40-41
318. Andourel.E.: JOT 51 (2011) 12, S. 46-49
319. Burgard D. et al.: Oberflachen Polysurfaces 52 (2011) 6, S. 15-18
320. Ramm, M. et al.: Galvanotechnik 103 (2012)2, S. 283-287
321. Harsch. M. et al.: Galvanotechnik 103(2012)3, S. 494-499
322. Anon: GIT Sicherheit 20 (2011) 11, S. 66-67
323. Schubert, A. et al.: Galvanotechnik 103 (2012) 4, S. 710-715
324. Nachtsheim, R.: JOT 51 (2011) 10, S. 38-40; Special Umweltscho-nendvorbehandeln(2011), S. 12-13
325. Ardourel, E.: JOT 51 (2011) 12, S. 46-49
326. Büchter, E.: JOT 51 (2011) 12, S. 56-59
327. Evert, T.: JOT 51 (2011) 12, S. 60-63
328. Wiederer, W.: JOT 52 (2012) 1, S. 40-41
329. Freudenberger, R.: Galvanotechnik 103 (2012)4, S. 692-700
330. Osuchowska, E.: Inzynieria Powierzchni (2011) 1, S. 10-15
331. Mantschea, R.: Galvanotechnik 103 (2012)4, S. 702-709
332. Galvanauskaite, N. et al: Trans.IMF 89 (2011) 6, S. 325-333
333. Virion, C. et al.: galvano organo (2011), Nr. 806, S. 58-61
334. Metzner,M.:JOT52(2012) 1, S. 36-39
335. Rybin, A. A. et al.: galvanotecnika i obrabotka poverchnosti 19 (2011) 4, S. 15-22
336. Korotkov, W. W. et al.: galvanotecnika i obrabotka poverchnosti 19 (2011) 4, S. 23-28 [337]
Larson,C et al.: Trans.IMF 90(2012) 1,S. 20-29
338. Litovka, Ju. V et al.: galvanotecnika i obrabotka poverchnosti 19 (2011)4, S. 29-33
339. Tatarnikov, P. A. et al.: stal 80 (2011) 12, S. 35-38
340. innermann, W.: JOTspecial Umweltschonend vorbehandeln 2011, S. 18-20
341. Kopycinski, D. et al.: ochrona przed korozja 54 (2011) 3, S. 82-87
342. Rabow, T. J. et al.: Materialwissenschaft und WerkstorTtechnik 41 (2011)9,S. 777-783
343. Viecez, H.:JOT51 (2011) 9, S. 52-54
344. Anon.: JOT51 (2011) 12, S. 16-19
345. Meyer, G.: PLUS 14(2012) 1, S. 182-186
346. Burfield, R. D. et al.: Metal Finishing 109 (2011) 8, S. 11-13
347. Curran, J. A.: Trans.IMF 89 (2011) 6, S. 295-297
348. Bocking, C et al.: Trans.IMF 89 (2011) 6, S. 298-302
349. Formoso, A. P. et al.: aluminium 87 (2011), Sonderausgabe zur EAC, S. 28-29
350. Schmidt, H.: Galvanotechnik 103 (2012) 4, S. 716-720

351. Dumitru, G.: Oberflächen Polysurfaces 52 (2011)5, S. 12-14
352. Kloppers, Petal.: stahl undeisen 130(2011) 11,S. 134-136
353. Marczewska-Boczkowska, K.: ochrona przed korozja 54 (2011) I S. 20-25
354. Tacikowski, M. et al.: ochrona przed korozja 54 (2011) 2, S. 40-43
355. Ura-Binczyk, E. et al.: ochrona przed korozja 54 (2011) 2, S. 44-47
356. Trzaska, M.: ochrona przed korozja 54 (2011) 2, S. 48-51
357. Liso, Y. et al.: Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 42 (2011) 9, S. 833-837
358. Köhler, S. et al.: aluminium 87 (2011) Sonderausgabe zur EAC, S. 50-53
359. Neumann, B. et al.: JOT 52 (2012) 1, S. 42-46
360. Brojanowska, A. et al.: ochrona przed korozja 54 (2011) 2, S. 52-56
361. Atmosnino, M.: JOTspecial Korrosionsschutz 51 (2011), S. 14-15
362. Keiner, A.: JOTspecial Korrosionsschutz 51 (2011), S. 22-25
363. Drovosekov, A. B. et al.: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 19(2011)4, S. 41-46 [364] Anon.: Metalloberfläche 65 (2011) 1/2, S. 11-12
365. Naumenko.VVetal.: stal 80(2011), S. 1242-1247
366. Tscherwitschke, R.: Oberflächen Polysurfaces 52 (2011) 6, S. 6-9
367. Deparade, R.: besserlackieren 13 (2011)21, S. 9
368. Unverricht, T.: cav 44 (2011) 11, S. 74
369. Pucken, W.: JOTspedial Korrosionsschutz 51 (2011), S. 6-7
370. Singleton, R. et al.: Metal Finishing 109 (2011) 8, S. 14-22
371. Jones, M.: smt 25 (2012) 1/2, S. 20-23
372. Goth,C et al.: PLUS 14(2012) 3, S. 376-386
373. Zemann, R. et al.: Galvanotechnik 103 (2012) 4, S. 722-725
374. Prinz.U. et al.: Galvanotechnik 103 (2012)4, S. 832-837
375. Pfuch.A. et al.: Galvanotechnik 103 (2012)4, S. 814-824
376. Borowiecka-Jamrozek, J. et al.: Inzynieria Powierzchni (2011) 1, S.31-34
377. Jacobs, G. et al.: Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 41 (2011) 11, S. 1025-1034
378. Szyszja, B. et al.: JOT 51 (2011) 9, S. 48-51
379. Brand, P. J.: Metalloberfläche 65 (2011) 11, S. 20-22
380. Ondratschek, D.: besserlackieren 13 (2011)21, S. 8
381. Steuer, A. et al.: JOT 51 (2011) 11, S. 36-41
382. Wanner, M. et al.: JOT 51 (2011)9, S. 18-24
383. Hezel, F. et al.: JOT 51 (2011) 9, S. 26-31
384. Anon.: JOT 51 (2011)9, S. 66-67
385. Bröker, T.: JOT 51 (2011) 11, S. 28-30
386. Schrübbers, H. et al.: JOT 51 (2011) 11, S. 52-54
387. Stenzel, O.: JOT 51 (2011) 12, S. 20-23
388. Schelling,A.: JOT 51 (2011) 12, S. 24-26
389. Svejda, P.: Metal Finishing 109 (2011) 8, S. 23-26
390. Liberto, N. P.: Metal Finishing 109 (2011) 8, S. 27-32
391. Bresler,L.et al.: JOT51 (2011) 12,S.40-41
392. Brendel, G.: JOT 51 (2011) 12, S. 28-29
393. Drescher, N.: JOT 52 (2012) 1, S. 8-13
394. Szlagowska-Spychalska, M. et al.: Inzynieria Powierzchni (2011) 1, S.22-30
395. Sutter, D.: Oberflächen Polysurfaces 52 (2011) 5, S. 6-8
396. Tschopp, G. et al.: Oberflächen Polysurfaces 52 (2011) 5, S. 21-23
397. Sjasko, W. A.: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 19(2011) 8, S. 21-23
398. Geil, N.: Metal Finishing 109 (2011) 7, S. 23-29
399. Fabrizio, A. et al.: Automation 19 (2011) 9, S. 26-27
400. Burkhardt, A.: Oberflächen Polysurfaces 52 (2011) 6, S. 22-23
401. Pickles, C: Trans.IMF 89 (2011) 6, S. 286-290
402. Kevorkijan, V: aluminium 87 (2011) 12, S. 28-31
403. Schneider, V: JOT 51 (2011) 11, S. 64-66
404. Klein, W.: JOT 51 (2011) 11, S. 68-70
405. Kusnetsov, V. V. et al.: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 19 (2011)4, S. 47-51
406. Hoffmann, R.: JOT 51 (2011) 11, S. 72-75
407. Zielink, A.: Metalloberfläche 65 (2011) 11, S. 36-39
408. Schmollgmben, K: besser lackieren 13 (2011) 2, S. 9
409. Markus, S.: besser lackieren 13 (2011) 2, S. 16
410. Wohlschlogel.T. et al.: PLUS 14 (2012) 2, S. 343-352
411. Neumann, S.: Galvanotechnik 103 (2012) 4, S. 842-849
412. Novikova, Ju. et al.: stal 80 (2011) 11, S. 146-149
413. Dotterweich.T: JOT 51 (2011) 9, S. 84-85
414. Panzer, K.: JOT 51 (2011) 11, S. 22-23
415. Wagner, A.: JOT 52 (2012) 1, S. 14-15
416. Kuss, X: GIT Labor 56 (2012) 1, S. 33-35
417. Erlacher, N. et al.: Metalloberflache 65 (2011) 12, S. 24-26
418. Anon.: JOT 52 (2012) 2, S. 34-37
419. Jessen, S.: Erzzmetall World of Metallurgy 65 (2012) 1, S. 27-30
420. Tourigny, J.: Products Finishing 75 (2011) 2, S. 16-21
421. Bullis, K.: Der Siebdruck 57 (2011) 10, S. 7-8
422. Anon.: Oberflächen Polysurfaces 52 (2011) 5, S. 15-17
423. Friedrichkeit, H. J.: PLUS 13 (2011) 12, S. 2826-2828
424. Waklleser, B.: JOT 52 (2012) 2, S. 50-51
425. Emmerich, J.: JOT 52 (2012) 2, S. 52-53
426. Abbott, A.P.et al.:Trans.IMF90(2012) 1,S. 12-14
427. Stieglitz, U. et al.: JOT 52 (2012) 2, S. 54-57

428. Schaffner, P.: Products Finishing 76 (2012) 4, S. 24-27
429. Williams, D. et al.: Products Finishing 75 (2011) 5, S. 34-37
430. Medeliene, V. et al.: Galvanotechnik 103 (2012) 5, S. 942-946
431. Unruh, J.: Galvanotechnik 103 (2012) 5, S. 947-958
432. Solek, D. et al.: ochrona przed korozja 54 (2011)4-5, S. 4161-164
433. Maciej, A. et al.: ochrona przed korozja 54 (2011)4-5, S. 170-180
434. Ondratschek, D.: besser lackieren 13 (2011) 15, S. 8
435. Freti, S.: Oberflächen Polysurfaces 52 (2011) 6, S. 10-14
436. Anon.: JOT 50 (2010) 7, S. 48-50
437. Kirejev, S. et al.: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 18 (2010)4, S. 19-26
440. Pillai, A. M. et al.: Trans.LMF 90 (2012) 1, S. 44-51
441. Xiu, Chenc et al.: Metal Finishing 110 (2012) 1, S. 22-26
442. Hajduga, M. et al.: ochrona przed korozja 54 (2011) 4-5, S. 192-197
443. Nowicka-Nowak, M. et al.: ochrona przed korozja 54 (2011) 4-5, S.237-242
444. Anon.: metall 65 (2011) 12, S. 554
445. Anon.: JOT51 (2011)12, S. 15-16
446. Käbitz, S.: PLUS 14 (2012) 1, S. 173-181
447. Nieuzyła, L. et al.: ochrona przed korozja 54 (2011)4-5, S. 243-245
448. Stenzel, V.: besser lackieren 13 (2011) 3, S. 16
449. Venz, R.: JOT 52 (2012) 3, S. 68-69
450. Banakh, O. et al.: Oberflächen Polysurfaces 53 (2012) 1, S. 6-11
451. Svejda, P.: JOT 51 (2011)9, S. 12-17
452. Anon.: JOT 52 (2012) 2, S. 32-33
453. Reuter, C.: JOT 52 (2012) 2, S. 44-45
454. Düssel, K.-F.: JOT 52 (2012) 3, S. 22-27
455. Schmitt, R. et al.: Galvanotechnik 103 (2012) 5, S. 1096-1101
456. Poschmann, H.: PLUS 14 (2012) 3, S. 511-516
457. Grimm, J. et al.: PLUS 14 (2012) 3, S. 620-628
458. Dziengel, N. et al.: PLUS 14 (2012) 3, S. 629-635
459. Niedermayer, M. et al.: PLUS 14 (2012) 3, S. 636-645
460. Lampke, T. et al.: Galvanotechnik 103 (2012) 5, S. 934-941
461. Kewitz, T. et al.: Galvanotechnik 103(2012)5, S. 1080-1088
462. Klimecka-Tatar, D. et al.: ochrona przed korozja 54 (2011) 4-5, S. 147-149
463. Grobelny, M. et al.: ochrona przed korozja 54 (2011)4-5, S. 255-257
464. Albano, S.: JOT 52 (2012) 2, S. 20-21
465. Oskar, H.: JOT 52 (2012) 2, S. 22-24
466. Ondratschek, D.: besser lackieren 13(2011)2, S. 8
467. Low, N. et al.: Farbe und Lack 118 (2012) 2, S. 15-17
468. Senter, P. et al.: Farbe und Lack 118 (2012) 2, S. 20-23
469. Rentschler, T.: Farbe und Lack 118 (2012) 1, S. 29-32
470. Laronze, J.-P.: galvano organo (2011), Nr. 807, S. 31-32
471. Kargar-Razi, M. et al.: Galvanotechnik 103 (2012)5, S. 1104-1113
472. Loidl, M. et al.: Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 42 (2011)9, S. 1105-1110
473. Kabitz, S.: PLUS 13 (2011) 1, S. 173-181
474. Vlaskin, K. et al.: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 19 (2011)4, S. 36-39
475. Mauermann, R. et al.: Schweißen und Schneiden 64 (2012) 3, S.114-125
476. Anon.: stahl und eisen 131 (2012) 3, S. 94
477. Malyshev, W. W. et al.: Fyzikochimija poverchnosti i zascita metal-
lov 48 (2012) 2, S. 213-217
478. Neumann, S.: Metal Finishing 110 (2012) 2, S. 22-26
479. Erlacher, N. et al.: Oberflächen Polysurfaces 53 (2012) 2, S. 18-20
480. Hagmann, M.: EmpaNews (2012) 10, S. 11
482. Anon.: JOT 52 (2012) 5, S. 20
483. Bayer, E.: JOT 52 (2012) 4, S. 94-97
484. Kusnetsov, W. W. et al.: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 19 (2011)1, S. 39-53 [485]
- Hengsberger, S. et al.: Oberflächen Polysurfaces 53 (2012) 2, S. 6-9
486. Schafer, A.: Oberflächen Polysurfaces 53 (2012) 2, S. 14-15
487. Tschpp, G. et al.: Oberflächen Polysurfaces 53 (2012) 2, S. 30-32
488. Hilt, M. et al.: besser lackieren 14 (2012) 8, S. 8
489. Kevorkijan, V. et al.: metall 66 (2012) 5, S. 212-216
490. Sörensen, M. et al.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 22/63 (2012)2, S. 84-89
491. Heston, H.: Products Finishing 76 (2012) 6, S. 4-9
492. Schumacher, M. et al.: besser lackieren 14 (2012) 8, S. 3
493. Schifko, M.: besser lackieren 14 (2012) 7, S. 16
494. Anon.: PLUS 14 (2012) 4, S. 750-755
495. Manasterski, C.: Oberflächen Polysurfaces 53 (2012) 2, S. 10-12
496. Tschumakov, V. I. et al.: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 20(2012)I,S. 17-22 [497]
- Baptista, E. et al.: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 20 (2012) 1,S. 29-31
498. Sartor, M. et al.: stahl und eisen 131 (2012) 3, S. 55-59
499. Onsager, S.: Products Finishing 75 (2011) 6, S. 24-27
500. Pennington, T.: Products Finishing 75 (2011) 6, S. 32-33

501. Kirsanova, O. V et al.: galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 20 (2012) 1, S. 32-38 [502]
Werners, A.: PLUS 14(2012)4, S. 769-774
503. Gasch, M.: PLUS 14 (2012) 4, S. 793-811
504. Schneider, M. et al.: PLUS 14(2012)4, S. 878-885
505. Gruners.A.: Oberflachen Polysurfaces53 (2012)2, S. 16-17
506. Snyder, D.: Metal Finishing 110 (2012) 2, S. 14-21
507. Burkat, B. R. et al.: galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 20 (2012) 1,8.23-28
508. Deacon Juhl, A.: Products Finishing 75 (2011) 6, S. 28-31
509. Scharf, S. et al.: Farbe und Lack 118(2012)4, S. 15-20
510. Calle, L. M. et al.: Farbe und Lack 118 (2012) 4, S. 25-30
511. Meyerovich. A. et al.: Oberflächen Polysurfaces 53 (2012) 2, S. 26-27
512. Friedrich.S.et al.: lightweightdesign (2012) 2, S. 27-29
513. Hartmann, G.: lightweightdesign (2012) 2, S. 38-41
514. Hilt, M. et al.: besser lackieren 14 (2012) 7, S. 8
515. Forsythe, T.: Products Finishing 75 (2011) 6, S. 14-17
516. Rotering,J.:stahlundeisen 131 (2012)3,S. 75
517. Emmerich, S.: Products Finishing 75 (2011) 7, S. 34-37
518. Verti, J. et al.: Products Finishing 75 (2011) 7, S. 38-42
519. Köster.M.: besser lackieren 14(2012)8, S. 9
520. Dürr-Krouzilek, B.: JOT 52 (2012)4, S. 72-74
521. Ihde, J. et al.: besser lackieren 14 (2012) 7, S. 6
522. Perker, M. et al.: Metal Finishing 110 (2012) 3, S. 19-22
523. Cassagrande, A. et al.: trattamenti e finiture 11 (2012) 2, S. 26-30
524. Gabe, D. R. et al.: Trans.IMF 90 (2012) 2, S. 64-68
525. Farr, J. P. G.: Trans.IMF 90 (2012) 2, S. 69-77
526. Jiang, Y. J. et al.: Trans.IMF 90 (2012) 2, S. 86-91
527. Qu, N. S. et al.: Trans.IMF 90 (2012) 2, S. 92-97
528. Mentar, L. et al.: Trans.IMF 90 (2012) 2, S. 98-104
529. Calleja, P. et al.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 22/63 (2012)2, S. 76-82 [530]
Srinivasan.K.N.et al.: Trans.IMF 90 (2012) 2, S. 105-112 [531] Zhang Ming-Ming: Metal Finishing 110 (2012) 3, S. 23-27
532. Schindele,P.et al.:JOT52(2012)4,S. 100-103
533. Clark, S. et al.: Metal Finishing 110 (2012) 3, S. 11-18
534. Anon.: i-Quadrat 3 (2012) 1, S. 18
536. Konjučov,A.D.et al.:stal81 (2012)4, S. 60-61
537. Kehl, T.: JOT 52 (2012) 4, S. 88-94
538. Wang, S. Y. et al.: Trans.IMF 90 (2012) 2, S. 78-85
539. Poschmann, H.: PLUS 14 (2012) 5, S. 994-1003
540. Wiemers,A.:PLUS 14(2012)5,S. 1028-1031
541. Wiemers,A.:PLUS 14(2012)5, S. 1031-1032
542. Nettinger,K.et al.:PLUS 14 (2012) 5, S. 1045-1053
543. Hörth, S.: PLUS 14(2012) 5, S. 1070-1075
544. Deppe, B. et al.: Farbe und Lack 118 (2012) 5, S. 16-21
545. Hili, S.: Farbe und Lack 118(2012) 5, S.24-27
546. Hetmank.C: JOT 52 (2012) 5, S. 16-18
547. Herrmann, T.: JOT 52 (2012) 5, S. 22-25
548. Anon.: JOT 52 (2012) 5, S. 36-37
549. Goldmann,C: JOT52(2012)4,S.64-65
550. Herrmann, T.: JOT 52 (2012) 4, S. 84-86
551. Zoltsch, C: JOT 52 (2012)4, S. 104-106
[552] Seifert, D.: Werkstoffe in der Fertigung (2012) 2, S. 47-18
[553] Ferrer, G. I.: besser lackieren 14(2012) 7, S. 4
[554] Reisen,U.et al.:Schweißenund Schneiden 62 (2012)4, S. 182-186
[555] Klein, W. et al.: JOT 52 (2012) 5, S. 44-46
[556] Schöttler,J.et al.:email60(2012)2,S. 18-25
557. Langner, R. et al.: Werkstoffe in der Fertigung (2012) 2, S. 33-36
558. Anon.: metall 66 (2012) 5, S. 209-211
559. Panczyk, B. et al.: Inzynieria Powierzchni (2012) 2, S. 77-79
560. Anon.: galvano organo (2012), Nr. 812, S. 25-26
561. Anon.: galvano organo (2012), Nr. 812, S. 27-28
562. Massarsky, M. et al.: Products Finishing 76 (2012) 9, S. 24-26
563. Khorsand,S. et al.: Trans.IMF90(2012)3, S. 149-155
564. Danilov, F. I. et al.: Fyzikochimija poverchnosti i zascita metallov 48 (2012) 3,S. 280-285 [565] Tong, I. Z.et al.: Trans.IMF 90 (2012) 3, S. 120-124
566. Pillai,A.M.et al.:Trans.IMF90(2012)3,S. 143-148
567. Bartowska, A. et al.: Inzynieria Powierzchni (2012) 2, S. 71-73
568. Rogov, A. B. et al.: Fyzikochimija poverchnosti i zascita metallov 48 (2012)3,S.293-298 [569] Seidel, C et al.: Farbe und Lack 118 (2012) 7, S. 30-34
570. Kirsten, S. et al.: PLUS 14 (2012) 7, S. 1620-1630
571. Andreoni, D.: trattamenti e finiture 11 (2012) 2, S. 26-30
572. Obidov, E. R.: Fyzikochimija poverchnosti i zascita metallov 48 (2012) 3,S. 305-308
573. Sjugajev, A. W. et al.: Fyzikochimija poverchnosti i zascita metallov 48 (2012) 3,S. 299-304
574. Bikulcius.G.et al.: Trans.IMF 90 (2012) 3, S. 125-128
575. Sudagar, J. et al.: Trans.IMF 90 (2012) 3,S. 129-136
576. Ramanauskas,R. et al.: Trans.IMF 90 (2012) 3,S. 137-142

577. Kwiatkowski, I. et al.: Inzynieria Powierzchni (2012) 2, S. 64-70
578. Anon.: technik report (2012) 6, S. 48-60
579. Moe, M.: Products Finishing 76 (2012) 9, S. 20-23
580. Morsch, M.: besser lackieren 14 (2012) 11/12, S. 3
581. Stegmüller, H.: cav44 (2012) 3, S. 20-21
582. Uitz, K.: cav 44 (2012) 3, S. 34-35
583. Poschmann, H.: PLUS 14 (2012) 7, S. 1487-1495
584. Werners, A.: PLUS 14(2012) 7, S. 1518-1521
585. Diepstraten, G. et al.: PLUS 14 (2012) 7, S. 1566-1568
586. Bräuer, J. et al.: PLUS 14 (2012) 7, S. 1631-1637
587. Löwer, C.: weiter vorn. Das Fraunhofer Magazin (2012) 3, S. 46-47
588. Nowotnick, M. et al.: PLUS 14(2012) 7, S. 1638-1644
589. Koch, B.: weiter vorn. Das Fraunhofer Magazin (2012) 3, S. 38
590. Seibei, B. et al.: Farbe und Lack 118 (2012) 7, S. 19-23
591. Becker, J. et al.: Farbe und Lack 118 (2012) 2, S. 15-17
592. Horschig-Springe, J.: besser lackieren 14 (2012) 11/12, S. 3
593. Becker-Willingen, C.: besser lackieren 14 (2012) 11/12, S. 11
594. Katz, T. et al.: World of Mining 64 (2012) 3, S. 180-188
595. van der Linden, E.: World of Mining 64(2012) 3, S. 189-193
596. Peter, W.: besser lackieren 14 (2012) 11/12, S. 9
597. Juskowiak-Brenska, A. et al.: Trans.IMF 90 (2012) 3, S. 156-160
598. Konstantin, G. et al.: PLUS 14(2012) 7, S. 1544-1552
599. Jelenkowski, J. et al.: Inzynieria Powierzchni (2012) 2, S. 3-8
600. Marchlewski, P. et al.: Inzynieria Powierzchni (2012) 2, S. 9-13
601. Krull, I.: Products Finishing 76 (2012) 7, S. 16-19
602. Hilt, M.: besser lackieren 14(2012) 11/12, S. 8
603. Lüers, K.: weiter vorn. Das Fraunhofer Magazin (2012) 3, S. 50-51
604. Roczanski O. et al.: Trans.IMF 90(2012)3, S. 161-168
605. Koch, B.: weiter vorn. Das Fraunhofer Magazin (2012) 3, S. 40
606. Friedrichkeit, H.-J.: PLUS 14 (2012) 7, S. 1539-1543

ВОДОПОДГОТОВКА И ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД

Более 20 лет на рынке свыше 2000 внедренных установок

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



Проектирование Изготовление Монтаж Сервис

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

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

ЗАО "БМТ"

г. Владимир





Научно-производственное предприятие

«ЭКОМЕТ»

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

Предлагаем технологии и химические компоненты к ним:

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

Предлагаем следующее оборудование:

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

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

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31, ИФХЭ РАН, «ЭКОМЕТ»

Телефоны/факсы: (495)955-45-54, 954-86-61, 955-40-33 (офис), 545-58-56 (склад)

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

Http:// www.ecomet.ru, E-Mail: info@ecomet.ru

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 мкг/л) и позволяет за 5 –10 мин с ошибкой, не превышающей 5%, определять в различных типах электролитов концентрации разнообразных по природе органических добавок. Результаты анализа выдаются в цифровом виде и графически.

В КОМПЛЕКТ АНАЛИЗАТОРА ВХОДЯТ:

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

НАЗНАЧЕНИЕ ПРИБОРА «КОРИАН-3»:

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

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНАЛИЗАТОРА ПОЗВОЛИТ:

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

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

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

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

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

УДК 620.197

Осаждение антикоррозионных цинк-ламельных покрытий на фторполимерной основе

Чумаков В.И., Наумов В.И., Дородницына А.А.

Ключевые слова: покрытия, цинк, цинк-алюминий, коррозия, связующее, фторполимер

Исследованы зависимости электрохимических, защитных и некоторых механических свойств цинк-ламельных покрытий на стали от концентрации фторполимерного связующего. Определено оптимальное соотношение металлический наполнитель - связующее, предложен механизм формирования покрытия. Время до красной коррозии на образцах покрытий состава Zn 73%, Al 7%, фторполимерное связующее 20% в камере солевого тумана составило более 1000 часов.

Zinc-lamellar coatings on the basis of a fluoro-polymer binder

Chumakov V.I., Naumov V.I., Dorodnitsina A.A.

Key words: flake, coatings, zinc, zinc- aluminum flake, fluoropolymer

The aim of a present work is to develop zinc-lamellar coatings on the basis of a fluoro-polymer (FP) binder with high corrosion protection properties. Optimum weight ratio of the binder and zinc-aluminum filler was determined. The magnitude of the anodic current and the amount of the electricity taken by the anodic dissolution of zinc are both decreasing with increasing content of the binder in the coating (Figs. 1 & 2). Probably, certain fraction of zinc particles in the coating loose the electric contact with the base and with other particles in the coating, being in this way inactive electrochemically, thus resulting in a decreasing amount of the protector and in a reducing time of protection. Salt-spray corrosion test has demonstrated that the time for the appearance of red rust is a linear function of the zinc content on the coating (Fig.3) and is also increasing, if a fraction of the binder is lowered, irrespectively on the presence of cuttings in the coating. This fact suggests that the protective action is provided mainly by protective properties of zinc. Barrier characteristics of fluor-polymer coatings with zinc filler turned to be quite low probably due to high porosity. Protective action of such coatings was low and did not exceed 90-120 hrs. In order to improve the barrier properties of the coatings aluminum flakes were introduced into the coatings, that resulted in the reduction of current maximum in the anodic potentiodynamic polarization curves and to the reduction of the amount of zinc available for the anodic dissolution (Figs. 4&5). In spite of the reduction of the actively functioning zinc protector, barrier properties of the coating are increasing probably due to the formation in the coating of a dense and chemically inactive aluminum oxide, overlapping the pores. Salt-spray tests have shown that zinc-aluminum coatings on a fluor-polymer base ensure protection of a steel base during 1200 hrs in undamaged state and 1000 hrs with cuttings (Table 1). Following optimum composition of the coating has been formulated as a result of a present research: Zn 65-73%, Al 7-15%, fluor-polymer 20%. All coatings tested have good ductility and adhesion to the substrate (Table 1).

Введение

Цинк-ламельные покрытия на основе неорганических титанатных и силикатных связующих широко применяются в промышленности. Основным недостатком таких покрытий является их хрупкость, поэтому одной из задач настоящего исследования являлась разработка пластичных лабельных покрытий, выдерживающих механическую деформацию. Перспективными в этом плане и практически не освоенными в мире, могут служить

металл-ламельные покрытия на фторполимерной основе.

Фторполимерные покрытия имеют целый комплекс положительных свойств. Они пластичны, имеют низкий коэффициент трения, не набухают в воде и других жидкостях, устойчивы к кислым и щелочным средам, а также к парам и газам, содержащим окислители и другие агрессивные компоненты [1]. Однако нанесение фторполимерных покрытий связано с рядом слож-

ностей. Основным недостатком фторполимерных покрытий является их низкая защитная способность при толщинах менее 50 мкм и низкая адгезия к металлу – основе. Для повышения адгезии на практике используют различные прививочные методы [2-7], что усложняет технологию и удорожает процессы нанесения фторполимерных покрытий, а в ряде случаев требуют использования дорогого оборудования. Для повышения защитной способности приходится наносить покрытия большей толщины, состоящие из нескольких слоев, что требует многократных термообработок и увеличивает продолжительность процесса.

Известен электрофоретический метод нанесения цинксодержащих фторополимерных покрытий. Этот метод требует пассивации поверхности после осаждения, большего количества операций, оборудования, а также необходимости утилизации отработанного электролита [8-9]. Других данных по металл-наполненным покрытиям на фторполимерной основе с хорошей адгезией к подложке и высокой пластичностью, где бы работали как барьерный, так и протекторный механизмы защиты, в литературе найти не удалось.

По этой причине была поставлена задача разработки цинк-ламельных покрытий на основе фторполимерных связующих, обладающих хорошей защитной способностью, адгезией и пластичностью и не требующих нанесения нескольких слоев покрытия. При этом желательно получение покрытий наименьшей толщины в силу дороговизны фторполимеров.

Методика эксперимента

Подготовку поверхности образцов и нанесение покрытий осуществляли аналогично [10]. В качестве фторполимерного связующего был выбран сополимер трифторхлорэтилена и фтористого винилдиена (ФП), растворимого в сложных эфирах. В раствор фторполимера при перемешивании последовательно вводили навески цинковых, цинк-алюминиевых или алюминиевых ламелей, а в ряде случаев смеси ламелей и порошков. Полученную смесь, в зависимости от состава суспензии, перемешивали в течение 30-90 мин. Далее в суспензию вводили модификаторы вязкости, реологические и диспергирующие добавки и вновь перемешивали в течение 10-15 мин.

Приготовленную суспензию наносили на поверхность образцов методом окунания, после чего пластины направляли в сушильный шкаф для отверждения покрытий при нагреве до 180-200 °С в течение 40 мин.

Вязкость приготавливаемых суспензий определяли с помощью вискозиметра DIN № 3 по ГОСТ 9070-75 [11]. Требуемую вязкость суспензии доводили путем добавления растворителя до скорости истечения суспензии 43-45 с.

Покрытия наносили толщиной в диапазоне 8-12 мкм и 15-20 мкм, толщину контролировали с

помощью толщиномера «Константа К5» по ГОСТ Р 51694-2000 [12].

Коррозионно-защитные свойства покрытий оценивали по результатам исследований на коррозию после выдержки в камере солевого тумана и на основе электрохимических исследований, которые включали снятие анодных потенциодинамических кривых. Количество электричества, пошедшее на окисление металлического наполнителя в процессе анодного импульса тока, определяли путем интегрирования площади под I, E – кривой. Полноту окисления металла проверяли по второму анодному импульсу тока.

Исследования проводили в 5 % растворе NaCl при температуре 20 ± 2 °С в прижимной электролитической ячейке при свободном доступе воздуха, аналогично [13]. В качестве электрода сравнения применяли хлоридсеребряный электрод сравнения (х.с.э.).

Ускоренные испытания на коррозионную стойкость цинковых покрытий проводили в камере нейтрального солевого тумана двумя способами: а) делали крестообразный разрез покрытия до металла основы и выдерживали в камере до появления следов коррозии основы (так называемой красной коррозии); б) образцы с ненарушенным покрытием выдерживали в солевом тумане в течение некоторого времени и визуально отмечали наличие на поверхности покрытий очагов белой или красной коррозии, вздутий и т.п.

Адгезию определяли методом решетчатых надрезов согласно ГОСТ 15140-78, используя четырехбалльную шкалу и прямыми измерениями на адгезиометре PosiTest AT [14]. Пластичность покрытий определяли по ГОСТ 6806-73 [15].

Экспериментальная часть

При разработке качественных коррозионно-стойких покрытий в первую очередь было необходимо определить оптимальное соотношение фторполимерное связующее (ФП) : металлический наполнитель.

На рис. 1 приведены анодные потенциодинамические кривые, полученные в растворе 5 % NaCl на покрытиях с различным соотношением фторполимерного связующего и цинкового наполнителя. Из рис. 1 следует, что с ростом количества ФП в Zn-покрытии высота и площадь максимума анодного тока снижаются (рис.2). Причем при изменении концентрации ФП от 20 до 27 % происходит резкое (трехкратное) уменьшение максимума тока.

Из рис.2 видно, что с ростом концентрации фторполимера количество электричества, затраченного на анодное растворение цинка, снижается практически в 5 раз при снижении концентрации цинка в покрытии в 1,5 раза. Непропорциональное снижение количества электричества вероятно можно объяснить тем, что с ростом концентрации неэлектропроводного полимерного связующего,

концентрация цинка снижается и при этом некоторая часть цинковых частиц теряет электрический контакт с металлом основы. В результате, потери электрического контакта часть цинковых ламелей становится электрохимически неактивной и эти частицы не окисляются в процессе прохождения анодного импульса тока. Снижение доли электрохимически активных цинковых частиц в покрытии приводит к уменьшению количества протектора и, соответственно, к снижению времени защиты основы от коррозии.

Коррозионные испытания, проведенные в

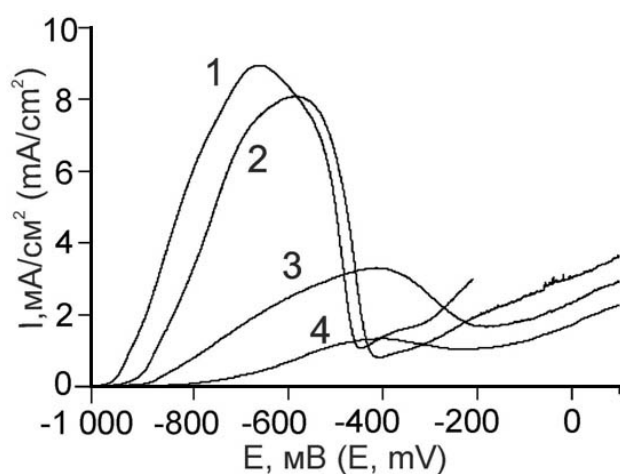


Рис. 1. Анодные I,E – кривые окисления цинкового покрытия (12 мкм) при различном содержании фторполимера и цинкового наполнителя:

1.- ФП 17 % + Zn 83 %; 2. - ФП 20 % + Zn 80 %; 3. - ФП 27 % + Zn 73 %; 4. - ФП 45 % + Zn 55 %; V 0,5 мВ/с

Fig.1. Anodic curves of coating (12 μm) oxidation at different content of FP and zinc in coatings:

1.- FP 17 % + Zn 83 %; 2. - FP 20 % + Zn 80 %; 3. - FP 27 % + Zn 73 %; 4. - FP 45 % + Zn 55 %; V 0,5 mV/s

камере солевого тумана, показали, что время до появления коррозии основы с ростом концентрации цинка в покрытии растет практически линейно (рис.3), независимо от того, было покрытие с разрезом или без разреза. Это говорит о том, что цинк-наполненное фторполимерное покрытие является пористым и защитная способность таких покрытий обеспечивается преимущественно протекторными свойствами цинка.

В пользу предположения о высокой пористости фторполимерных покрытий говорит тот факт, что при сравнительно небольших толщинах (6-8 мкм) и концентрациях цинка (менее 73%) красная коррозия распространялась по всей поверхности покрытия в виде отдельных точек. С ростом концентрации цинка время защиты основы увеличивалось, а количество очагов коррозии основы на единицу поверхности резко снижалось и сопровождалось увеличением количества продуктов «белой» коррозии цинка. Эти результаты подтверждают высказанный тезис о том, что в

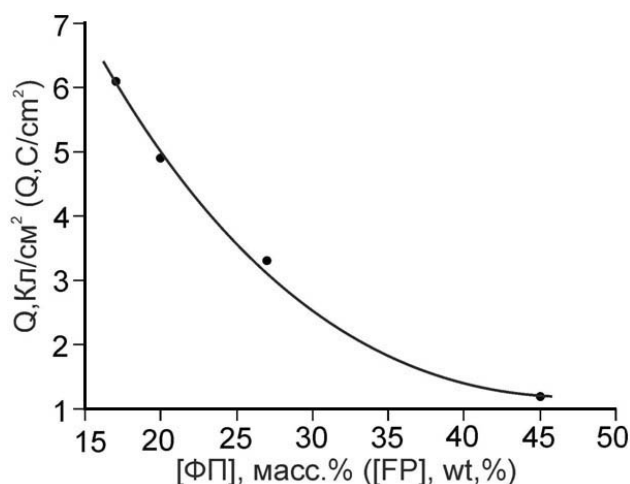


Рис. 2. Зависимость количества электричества, затраченного на анодное окисление Zn в 5 % NaCl от количества фторполимерного связующего в покрытии

Fig.2. Charge spent on Zn anodic oxidation in 5 % NaCl vs. FP amount in the coating

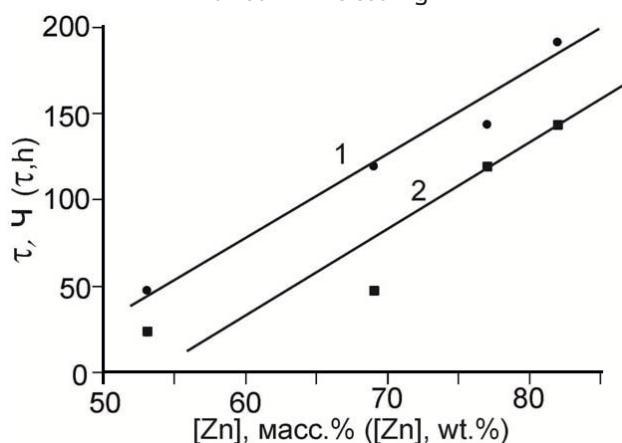


Рис. 3. Время до появления красной коррозии на цинк-фторполимерных покрытиях без разреза (кр. 1) и с разрезом (кр.2)

Fig.3. Time before red rust appear on Zn-FP coatings without cuts (1) and with cuts (2)

обеспечении защитной способности фторполимерных цинконаполненных покрытий преобладающую роль играют протекторные свойства цинка, а барьерные свойства - значительно меньшую роль из-за высокой пористости цинконаполненного фторполимерного покрытия. При увеличении толщины покрытий их пористость резко снижается, а защитные свойства увеличиваются. По-видимому, большая пористость является общим свойством фторполимерных покрытий, так как в промышленности антикоррозионные фторполимерные покрытия без металлического наполнителя наносят толщиной 0,1 - 1,0 мм.

При увеличении концентрации цинка в покрытии более 83 % наблюдалось снижение величины адгезии покрытий к подложке, так как фторполимер является связующим, обеспечивающим «приваривание» покрытия к основе. Плотная укладка цинковых ламелей при малом содержании связующего

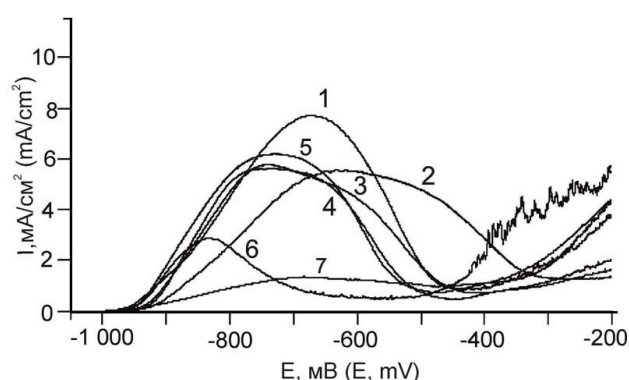


Рис. 4. Анодные I, E-зависимости Zn-Al покрытий при содержании [ФП] 20 % и [Al], в масс. %: 1. - 0; 2. - 3; 3. - 5; 4. - 7; 5. - 10; 6. - 15; 7. - 20; V = 0,5 мВ/с; 5 % NaCl
Fig. 4. Anodic curves of Zn-Al coatings at content of FP 20% and AL wt. %: 1. - 0; 2. - 3; 3. - 5; 4. - 7; 5. - 10; 6. - 15; 7. - 20; V 0,5 mV/s; 5 % NaCl

≤ 17 % препятствует его доступу к поверхности основы в результате чего адгезия резко падает. По этой причине оптимальное количество цинкового наполнителя в покрытии при использовании фторполимерного связующего находится в пределах 75-83 %.

Следует отметить, что защитная способность цинк-алюминиевых покрытий на фторполимерной основе не велика и составляет не более 90-120 час. По этой причине, с целью повышения защитных свойств покрытия на фторполимерной основе в его состав наряду с цинком вводили чешуйки алюминия. Целью введения алюминия являлась его способность образовывать плотные, обладающие хорошими барьерными свойствами пленки оксида алюминия [13], которые могли бы перекрывать поры в покрытии. Электрохимические исследования Zn-Al фторполимерных покрытий показали, что с ростом количества алюминия в покрытии наблюдается снижение максимума анодного тока растворения цинка (рис.4,5). При этом коррозионная стойкость покрытия и защитная способность возрастают в 5-10 раз (табл.1).

Из рис. 5 следует, что с увеличением содержания алюминия количество электрохимически доступного для анодного окисления цинка уменьшается в 4,5 раза при уменьшении концен-

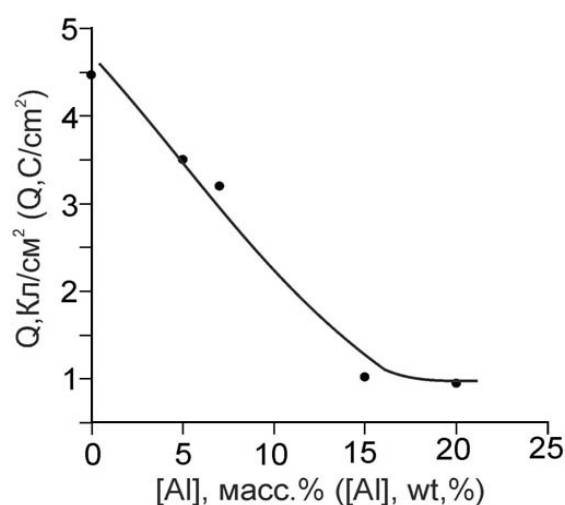


Рис. 5. Зависимость количества электричества, затраченного на анодное окисление Zn (ФП 20%) в растворе 5 % NaCl от содержания алюминия в покрытии.

Fig.5. Charge spent on Zn(FP 20%) anodic oxidation in 5 % NaCl solution vs. Al concentration in the coatings

трации цинка в покрытии с 80 до 60 %. Подобная непропорциональность, по-видимому, связана с тем, что наряду с уменьшением количества цинка в покрытии, образующийся в процессе коррозии алюминия оксид алюминия блокирует часть поверхности цинка, делая ее неактивной. Казалось бы, что уменьшение доли активной поверхности цинка должно приводить к снижению защитной способности покрытий. На самом деле введение алюминия приводит к значительному повышению защитных свойств покрытий (табл.1). Очевидно, несмотря на снижение количества активно работающего протектора - цинка при этом резко возрастают барьерные свойства покрытия из-за образования плотного и химически неактивного, залечивающего поры оксида алюминия.

Оптимизацию составов разработанных суспензий при толщинах фторполимерных покрытий 18-20 мкм проводили на основе внешнего вида, износостойкости, пластичности, адгезии к основе и коррозионной стойкости покрытия при выдержке в камере солевого тумана (табл. 1).

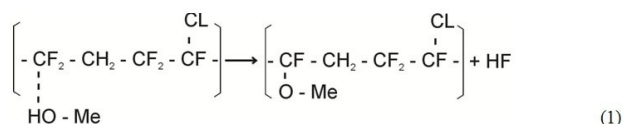
Таблица 1. Свойства и составы цинк-содержащих фторполимерных покрытий. δ 18-20 мкм
Table 1. Properties and composition of coatings. δ 18-20 μm

Состав покрытия, в мас. % Coatings composition, wt. %	Внешний вид Покрытия Coatings appearance	Время до появления красной коррозии на образцах с разрезом, час Time before red rust appear on Zn-FP coatings with cuts, hr	Время до красной коррозии на образцах без разреза, час Time before red rust appear on Zn-FP coatings without cuts, hr	Адгезия, балл/пластичность Adhesion, mark ductility
Zn 80 ФП (FP) 20	Светло-серое, равномерное Light grey, uniform	72	96	1/отличная excellent
Zn 73 Al 7 ФП (FP) 20	Светло-серое, равномерное Light grey, uniform	1000	1200	1/отличная excellent

В конечном итоге, на основе проведенных исследований в качестве оптимального содержания компонентов цинк-алюминиевых покрытий был выбран следующий состав: [Zn] 65-73 %, [Al] 7-15 % и фторполимер 20 %.

Как известно, основной проблемой фторполимерных покрытий является их невысокая адгезия к защищаемой поверхности. Однако в настоящей работе при используемых способах приготовления суспензий и термообработки получались покрытия с достаточно хорошей адгезией и пластичностью (табл.1). По-видимому, хорошая адгезия связана с особенностями термообработки применяемого фторполимера. В пользу этого косвенно свидетельствуют следующие литературные данные.

В работах [16,17] с помощью спектральных методов зафиксированы процессы термической деструкции ФП при повышенной температуре, приводящей к отщеплению HF и HCl. Имея подобные данные можно предположить, что гидроксильные атомы металлов могут присоединяться к молекулам фторполимера через кислородные мостики, что и обеспечивает адгезию фторполимера к цинку или к подложке.



где Me-OH - гидроксильные поверхностные атомы металла-основы или цинковых ламелей.

Из накопленного в настоящей работе опыта исследований следует, что введение металлических ламелей в больших количествах (≥ 83 %) во фторполимерное покрытие приводит к снижению адгезии пленок. Это связано с тем, что плоскость ламелей располагается параллельно поверхности основы и препятствует доступу связующего к поверхности, в результате чего сцепление покрытий с основой уменьшается.

Чтобы нивелировать снижение адгезии использовали смеси цинковых ламелей и порошков. Так как порошки имеют шаровидную форму и в меньшей степени препятствуют доступу связующего к поверхности основы, то адгезия пленок в этом случае повышается. Проведенные опыты показали, что введение 10 - 15 % цинковой пыли при общем содержании цинка 70-83 % в сухом покрытии увеличивает адгезию в 1,2-1,5 раза.

Таким образом, на основе проведенных исследований: а) предложен механизм образования адгезионной связи фторполимерных покрытий к стали и металлическому наполнителю; б) определено оптимальное соотношение фторполимерного связующего и металла(ов) - наполнителей в покрытиях; в) определена коррозионная стойкость, защитная и адгезионная способность цинковых и цинк-алюминиевых фторполимерных покрытий;

г) выявлена роль алюминия в обеспечении защитных свойств Zn-Al покрытий.

Литература

1. Шабалин Д.А., Пурецкая Е.Р., Бельтюков В.Л. Фторполимеры. Свойства и применения. Обзор ОАО «Кирово-Чепецкий химический комбинат» / Кирово-Чепецк, 2005, 20 с.
2. Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М. Радиационно-химические методы создания защитных покрытий и композитных материалов с использованием фтормономеров // Радиационная химия, - 2008 - 42, №5. - С. 393-400;
3. М. Муйдинов. Разработка методов синтеза поверхностно модифицированных фторполимерсодержащих композиционных материалов // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева - 2008 - III, №3 - С. 81-88;
4. Патент РФ № 2394860/20.07.2010
Зуев В. В., Чарыков Н. А., Способ нанесения фторопластовых покрытий для защиты поверхности / 20.07.2010;
5. Сухарева Л.А., Комаров В.В., Бакирова Е.В. Фторлоновые покрытия: основные свойства и способы модификации // Энциклопедический справочник. 2007. - №5 - С.39-41;
6. Сухарева Л.А., Комаров В.В., Бакирова Е.В. Фторлоновые покрытия: основные свойства и способы модификации // Современные ЛКМ. Свойства и области применения, С. 64-67.
7. Виллемсон А.Л., Логинов Б.А. Фторполимерные материалы, как средство повышения эффективности нефтегазовой отрасли // Территория нефтегаз. Коррозия. 2010. - №1.- С.14-17.
8. Девятерикова С.В., Хитрин С.В., Фукс С.Л. Использование маточных растворов производства фторопласта для получения композиционных покрытий // Журнал прикладной химии. - 2003. - 76. №4. - С.690-692;
9. Фукс С.Л., Девятерикова С.В., Хитрин С.В., Самара В.А. Разработка условий использования нецелевых продуктов производства фторполимеров // Журнал прикладной химии. - 2004. - 77. №9. - С.1491-1496.
10. Чумаков В.И., Москвичев А.А., Разов Е.Н., Наумов В.И. Влияние природы и концентрации связующих на свойства ламельных цинковых покрытий на стали // Гальванотехника и обработка поверхности.-2013.- XXI, №1.- С.31-36.
11. ГОСТ 9070-75. Вискозиметры для определения условной вязкости лакокрасочных материалов. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1994
12. ГОСТ Р 51694-2000. Материалы лакокрасочные. Определения толщины покрытия. М.: ИПК Издательство стандартов, 2001.
13. Чумаков В.И., Наумов В.И., Чумаков И.В., Катраев С.Л., Антикоррозионные свойства цинковых и цинк-алюминиевых ламельных

покрытий на стали // Гальванотехника и обработка поверхности.-2012.-XX, №1.-С.17-23.

14. ГОСТ 15140-78 Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии Москва.-1979.

15.ГОСТ 6806-73 Материалы лакокрасочные. Метод определения эластичности пленки при изгибе. Москва.-1974.

16. Гармонов И.В. Синтетический каучук.-1976.- 753 с.

17. Бейдер Э.Я., Донской А.А., Железина Г.Ф., Кондрашов Э.К., Сытый Ю.В., Сурнин Е.Г., Опыт применения фторполимерных материалов в авиационной технике. ВИАМ.2007. URL:http: www.viam.ru.public (дата обращения 11.06.2013).

Информация об авторах

Чумаков Владимир Игоревич, руководитель проекта «Защитные покрытия», ООО «Химсинтез», 606000. Дзержинск, промзона, ул. Науки. Тел.: (8313) 252346; 89519196718; Факс: (8313)260233. e-mail: vladimir@chimsn.ru

Наумов Владимир Иванович, профессор, д. х. н., заведующий кафедрой, Нижегородский государственный технический университет им. Алексеева,. 603600; Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24. E-mail: obchim@nntu.nnov.ru, теле-

фон: (831) 436-43-21; Fax: (831) 436-94-75. e-mail: naumov.steklo1@yandex.ru

Дородницына Анастасия Александровна, инженер-технолог, ООО «Химсинтез», 606000, Дзержинск, промзона, ул. Науки. Тел.: (8313) 252346; Факс: (8313)260233. E-mail:dorodnicyna.anastasiya@mail.ru

Information about authors

Chumakov Vladimir I. Project director. «Chimsintez», 606000, Dzerzhinsk, Nauka street, telephone:(8313)252346; 89519196118 Fax:(8313)260233. e-mail: vladimir@chimsn.ru

Naumov Vladimir I., Professor, doctor of chemical science, head of Dpt., State Technical University named of Alekseev, 603600; 24 Minina street, Nizhny Novgorod, E-mail: obchim@nntu.nnov.ru telephone: (831) 436-43-21; Fax: (831) 436-94-75. e-mail: naumov.steklo1@yandex.ru

Dorodnitsyna Anastasiya Alexandrovna, planning engineer, 606000, Chimsintez, Dzerzhinsk, Nauka street, telephone:(8313)252346;Fax: (8313)260233. E-mail:dorodnicyna.anastasiya@mail.ru



ГРАНИТ-М

СОВРЕМЕННОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ АВТООПЕРАТОРНЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЛИНИИ

ОЧИСТНЫЕ СООРУЖЕНИЯ К НИМ

КОЛОКОЛЬНЫЕ И БАРАБАНЫЕ 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, 4-68-98

Тамбовское представительство:

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



УДК 621.357.7

Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-малонатно-хлоридных электролитов

Орлова А.А., Цупак Т.Е.

Ключевые слова: сплав никель-фосфор; электроосаждение; выход по току; химический и фазовый состав сплава; микротвердость; катодные поляризационные кривые; буферная емкость

Исследована зависимость выхода по току, а также химического состава и микротвёрдости сплава никель-фосфор до и после термической обработки (400°C, 1 час) от концентраций дикарбоновой кислоты и гипофосфита натрия, pH электролита и катодной плотности тока. Определены условия получения сплава никель-фосфор с содержанием фосфора 2,8-5,9 масс.%, выходом по току 57-77% и микротвердостью после термообработки 7,7-8,3 ГПа. Рассчитана буферная емкость электролитов. Показано, что введение гипофосфита натрия в электролит никелирования вызывает деполаризацию катодного процесса до 125 мВ, обусловленную эффектом сплавообразования.

Electrodeposition of nickel-phosphorous alloy from sulfate-malonate-chloride bath

Orlova A.A., Tsupak T.E.

Key words: nickel-phosphorous alloy, electrodeposition, current efficiency, chemical and phase composition of the alloy, micro hardness, cathode polarization curves, buffer capacity.

Buffer capacity, current efficiency, chemical composition and micro hardness of the alloy prior and after the thermal treatment (400°C) as a function of the concentration of dicarboxylic acid and sodium hypophosphite, solution pH and current density has been studied. Maximum buffer capacity is observed over pH range 2.0-3.5 and is typical for the bath with low content of malonic acid (Fig. 1, curve 5, table 1). Phosphorous content in the alloy ranges from 1.4 to 18.1%. Phosphorous content in the deposits is decreasing (table 2) at lower concentrations of sodium hypophosphite and malonic acid or at higher current densities and higher pH. Current efficiency ranges from 7 to 85%. Lower concentrations of malonic acid higher current densities result in higher current efficiency (table 3). A decrease in phosphorous content observed at higher current densities (curve 3 in fig. 2) leads to a slight decrease in the micro hardness (curves 1 and 2 in fig. 2). Alloy coatings as plated have amorphous structure (under X-ray examination) and after thermal treatment they demonstrate the formation of new phases - inter metallic compounds, mainly of Ni₃P. An addition of sodium hypophosphite to a sulfate-chloride nickel bath causes a depolarization of the cathode process (curves 1 and 6 in fig. 3). The discharge of nickel and hydrogen ions from the solutions used for the electrodeposition of nickel-phosphorous alloy proceeds much easier than in an ordinary nickel plating bath (curves 4 and 7 in fig. 3 & 3 and 8 in fig. 3).

Введение

В последнее время возрастает интерес к сплавам на основе никеля, имеющим более широкий спектр свойств, чем никель. Среди электрохимических сплавов [1] перспективными являются сплавы никеля с фосфором, главным преимуществом которых являются повышенные

износостойкость, микротвердость и коррозионные свойства [2].

Роль буферизирующей добавки в большинстве электролитов для осаждения сплава никель-фосфор выполняет борная кислота, которая, однако, не обеспечивает стабильности кислотности как в объеме электролита (рН₀), так и у поверхности катода

(pHs) [3,4]. В работах [5-8] приведены сведения об электроосаждении никеля в присутствии дикарбоновых кислот и показано, что последние выполняют роль эффективных буферизирующих компонентов. Вероятно, дикарбоновые кислоты, в частности, малоновая кислота, будут перспективными буферизирующими веществами и в электролитах для электроосаждения сплава никель-фосфор.

Целью работы являлось исследование закономерностей электроосаждения сплава никель-фосфор из сульфатно-малонатно-хлоридного электролита, а также физико-химических свойств получаемых осадков сплава.

Методическая часть

Покрывают осаждали из разбавленного сульфатно-хлоридного электролита в присутствии дикарбоновой кислоты. Концентрации сульфата никеля и соляной кислоты были постоянны: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5M (140 г/л); HCl 0,05M (1,8 г/л). Концентрацию малоновой кислоты (mal) варьировали от 0,1 до 0,4 M (10,4-41,6 г/л), гипофосфита натрия (ГФ) $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ от 0,025 до 0,1M (2,5-10 г/л), pH электролитов - от 2,0 до 3,5, температура $50 \pm 1^\circ\text{C}$. Для улучшения внешнего вида осадков в электролит вводили лаурилсульфат натрия и сахарин. Покрывают осаждали при плотности тока от 2 до 10 А/дм² на образцы из меди марки М-1 (толщина покрытия 10 мкм), а также на сталь марки Ст 08кп (толщина 24 мкм). Электролит на ионы никеля анализировали трилонометрическим методом. Выход по току определяли гравиметрически. Буферные кривые снимали при перемешивании раствора. Электролиты, содержащие малоновую кислоту, титровали раствором КОН 7M, электролиты без кислоты - раствором КОН 3,5M. Содержание фосфора в сплаве Ni-P определяли на фотоколориметре «Экотест 2020». Микротвердость определяли на микротвердомере «HVS-1000» при нагрузке 100 г. Термообработку сплава проводили в воздушной среде при 400°C в течение 1ч. Поляризационные кривые совместного выделения сплава и водорода, а также никеля и водорода снимали в потенциодинамическом режиме с помощью потенциостата Р-30 при скорости развертки 2мВ/с. Рентгено-фазовый состав сплава определяли на приборе ДРОН 3-М.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Согласно литературным данным [9] малоновая кислота является двухосновной: $K_1=1,58 \cdot 10^{-3}$, $K_2=2,16 \cdot 10^{-6}$, диапазон буферного действия каждой из карбоксильных групп составляет 2 единицы pH, т.е. $-\lg K \pm 1$ [10]. Соответственно, ожидаемые интервалы буферирования составляют 1,8 - 3,8 и 4,7 - 6,7 pH. Буферные свойства растворов опре-

деляются содержанием свободной малоновой кислоты (рис. 1). Однако, поскольку малоновая кислота образует с никелем комплексы типа $[\text{NiMal}]^0$ $K=0,5 \cdot 10^{-3}$ и $[\text{NiHMal}]^+$ $K=0,19 \cdot 10^{-6}$ [13], это приводит к уменьшению количества свободной малоновой кислоты в электролите и снижению буферных свойств. Наибольшая буферная емкость растворов отвечает интервалу pH 2,0-3,5 (табл. 1), что соответствует теории [9]. При более высоких pH буферная емкость электролита снижается (табл. 1) в результате уменьшения буферизирующих свойств самой малоновой кислоты (рис. 1, кр. 6) [8, 9], а также, предположительно, из-за увеличения доли малоновой кислоты, связанной в комплексы с никелем. С увеличением концентрации малоновой кислоты буферные свойства электролита улучшаются (рис.1, кр.1-5).

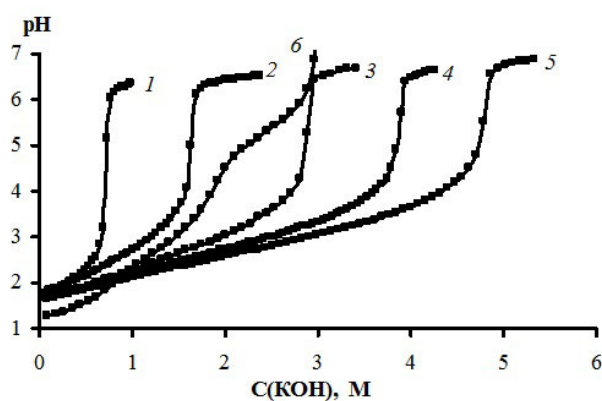


Рис. 1. Буферные кривые раствора осаждения сплава никель-фосфор, содержащего (M): $\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5; HCl 0,05; $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,05 и mal: 1. - 0; 2. - 0,1; 3. - 0,2; 4. - 0,3; 5. - 0,4; 6. - раствор малоновой кислоты 0,2 M

Fig.1. Buffer curves of solution for Ni-P alloy deposition containing (M): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5; HCl 0,05; $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,05 and malonic acid: 1. - 0; 2. - 0,1; 3. - 0,2; 4. - 0,3; 5. - 0,4; 6. - malonic acid solution 0,2 M

Из всех электролитов при i_k от 2 до 10 А/дм² были получены компактные, блестящие осадки с хорошей адгезией к медной основе.

Согласно литературным данным [2,11,12] количество фосфора в катодном осадке зависит от состава электролита и режима электролиза. Содержание фосфора в сплавах, осажденных из исследованных электролитов, составляло от 1,4 до 18,1 масс.%. С понижением концентрации ГФ и mal в электролите, а также с увеличением плотности тока и повышением pH электролита, содержание фосфора в осадке уменьшалось (табл. 2).

Уменьшение содержания фосфора в сплаве с увеличением плотности тока, возможно связано с подщелачиванием прикатодного слоя, а также с ускорением доставки никельсодержащих частиц к катоду. С повышением pH увеличивается вероятность протекания бестоковых окислительно-восстанови-

Таблица 1. Буферная емкость электролитов при различных концентрациях малоновой кислоты и pH
Table 1. Buffer capacity of solutions with malonic acid of different concentrations

Концентрация малоновой кислоты, М Concentration of malonic acid, M	pH, нач. initial	pH г.о. hydroxide formation	Буферная емкость растворов с малоновой кислотой в интервале pH Buffer capacity of solutions with malonic acid at pH						
			2,0-3,0	2,5-3,5	3,0-4,0	3,5-4,5	4,0-5,0	4,5-5,5	5,0-6,0
0	1,67	6,1	0,38	-	-	-	-	0,04	0,03
0,1	1,7	6,2	0,89	0,63	0,32	0,025	0,05	0,05	0,02
0,2	1,62	6,3	1,32	1,11	0,68	0,32	0,02	0,05	0,02
0,3	1,64	6,4	1,84	1,47	1,11	0,58	0,05	0,07	0,05
0,4	1,58	6,7	2,20	1,96	1,41	0,78	0,39	0,1	0,1
0,2 (раствор малоновой кислоты) malonic solution	1,55	-	0,6	0,55	0,35	0,35	0,5	0,45	0,45

Таблица 2. Содержание фосфора в сплаве при различных параметрах электролиза
Table 2. Phosphorus content in the alloy at different plating parameters

Содержание фосфора в сплаве, мас.% Phosphorus content in the alloy, wt.%										
i_k , А/дм ² A/dm ²	mal 0,2M; ГФ (НPh) 0,05M				ГФ(НPh) 0,05M pH 2,0			mal 0,2M; pH 2,0		
	pH				mal, M			ГФ(НPh), M		
	2,0	2,5	3,0	3,5	0,1	0,3	0,4	0,025	0,075	0,1
2	5,6	5,9	3,5	2,1	4,3	7,0	8,6	4,1	6,6	18,1
5	3,1	4,2	3,0	2,0	2,5	3,8	4,7	2,7	4,0	16,3
7	2,6	2,9	2,5	1,7	1,6	2,7	3,8	1,9	3,2	11,3
10	2,2	2,8	2,2	1,4	1,6	2,3	3,8	1,6	2,2	8,9

Таблица 3. Выход по току сплава никель-фосфор при различных параметрах электролиза
Table 3. Alloy current efficiency at different parameters of plating

Выход по току сплава никель-фосфор, % Alloy C.E.,%										
i_k , А/дм ² A/dm ²	mal 0,2M; ГФ (НPh) 0,05M				ГФ(НPh) 0,05M pH 2,0			mal 0,2M; pH 2,0		
	pH				mal, M			ГФ(НPh), M		
	2,0	2,5	3,0	3,5	0,1	0,3	0,4	0,025	0,075	0,1
2	32	57	77	84	57	16	13	13	17	7
5	62	74	81	82	71	46	40	52	47	24
7	66	78	84	85	78	67	56	57	62	39
10	68	77	83	84	78	67	58	63	67	45

тельных реакций как вблизи катода, так и в объёме электролита. Последние приводят к ускоренному разложению гипофосфита до фосфита. Концентрация гипофосфита в электролите падает, соответственно уменьшается содержание фосфора в сплаве.

Выход по току сплава составляет от 7 до 85% в зависимости от pH электролита, плотности тока

и концентраций компонентов. Понижение концентрации малоновой кислоты, повышение плотности тока и pH раствора приводит к увеличению ВТ сплава (табл. 3).

В наибольшей степени на ВТ сплава влияет концентрации буферизирующей добавки. Исследования влияния малоновой кислоты на ВТ сплава

проводили в электролитах с рН 2,0. С увеличением концентрации малоновой кислоты буферные свойства электролита повышаются (табл. 1), что приводит к более стабильному значению рНs в прикатодном слое. Поскольку электроосаждение никеля всегда сопровождается выделением водорода, то улучшение буферных свойств облегчает выделение водорода, при этом выход по току сплава снижается (табл. 3).

Осадки сплава обладают повышенной микротвердостью, особенно после термообработки. С уменьшением плотности тока от 10 до 2 А/дм² микротвердость свежееосажденного сплава Ni-P растет от 5,7 до 6,2 ГПа до термообработки и от 7,7 до 8,3 ГПа после термообработки (рис. 2). Наблюдается общая закономерность изменения содержания фосфора в сплаве и его микротвердости - снижение содержания фосфора в сплаве с увеличением плотности тока (рис. 2, кр. 3) приводит к некоторому уменьшению микротвердости сплава как до, так и после термообработки (рис. 2, кр. 1 и 2).

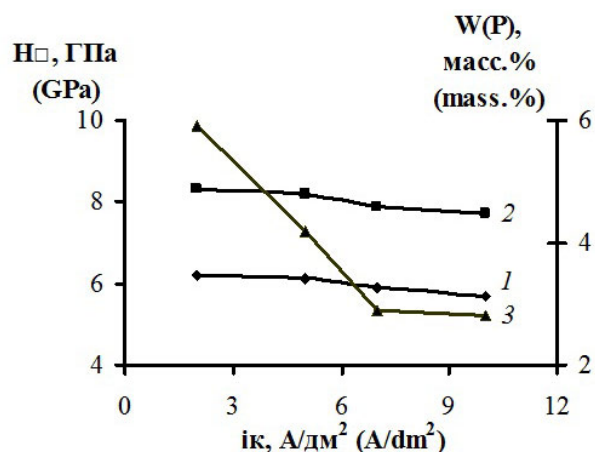


Рис. 2. Зависимость микротвердости сплава никель-фосфор до т/о (кр. 1) и после т/о (кр. 2) и содержания фосфора в сплаве от плотности тока i_k (кр. 3)

Fig.2. Alloy hardness vs current density: 1. - before, 2. - after heat treatment; 3. - phosphorus content in the alloy vs current density

Рентгенофазовый анализ проводили для осадков сплава с содержанием фосфора 4,2 масс. % и 16,1 масс. %. Установлено, что свежееосажденные покрытия сплава никель-фосфор обладают рентгеноаморфной структурой и характеризуются наличием широкого гало в области 2θ равном $40-50^\circ$, что свидетельствует об образовании пересыщенного твердого раствора фосфора в никеле. При этом прослеживается линия никеля с незначительно сниженным периодом решетки. После термообработки сплава происходит перераспределение атомов в решетке твердого раствора, связанное с движением вакансий. В результате этого происходит распад твердого раствора с образованием новых фаз - интерметаллических

соединений никеля с фосфором, среди которых преобладает Ni₃P. Таким образом, термообработка приводит к изменению фазового состава осадков сплава и к увеличению его микротвердости после термообработки, поскольку твердость фосфидов никеля выше твердости чистого никеля.

Исследованы катодные процессы в электролите для электроосаждения сплава Ni-P и в электролите никелирования аналогичного состава. Установлено, что введение в сульфатно-хлоридный электролит никелирования гипофосфита натрия вызывает деполяризацию катодного процесса во всем исследованном интервале плотностей тока (2-10 А /дм²) от 116 до 125 мВ (рис. 3, кр. 1, кр. 6), которая вероятно связана с эффектом сплавообразования, обуславливающим снижение эффективной энергии активации по сравнению с электрокристаллизацией чистого никеля.

Парциальные катодные кривые процессов выделения сплава никель-фосфор, никеля и фосфора в сплав, водорода на сплаве (рис. 3, кр. 2-5) и никеля (электролит никелирования) и водорода на никеле (рис. 3, кр. 7 и 8) были построены на основании суммарных катодных поляризационных кривых с учетом выхода по току сплава никель-фосфор и количества никеля в электролите никелирования.

Взаимное расположение парциальных кривых выделения сплава Ni-P и никеля в электролите никелирования согласуется с расположением суммарных катодных кривых, полученных в этих же электролитах. Выделение никеля из

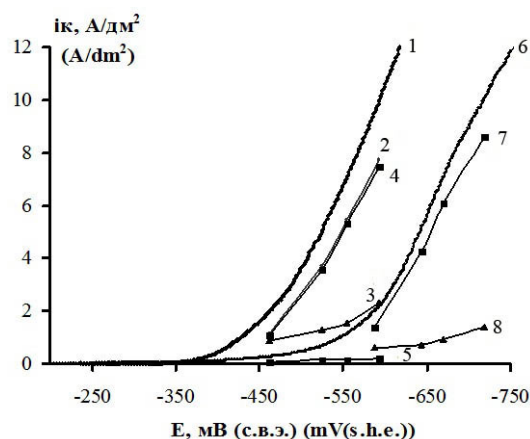


Рис. 3. Суммарные поляризационные кривые выделения сплава и водорода (кр. 1), никеля и водорода (кр. 6) (электролит никелирования) и парциальные поляризационные кривые выделения сплава (кр. 2), водорода на сплаве (кр. 3), никеля в сплав (кр. 4), фосфора (кр. 5); никеля (электролит никелирования) (кр. 7) и водорода на никеле (электролит никелирования) (кр. 8)

Fig.3. Overall polarization curves: 1.-alloy and hydrogen; 6.-Ni and hydrogen and partial (Ni plating solution) and polarization curves: 2.-alloy; 3.-hydrogen on the alloy; 4.-Ni in alloy; 5.-phosphorus; 7.-Ni (Ni plating solution); 8.-hydrogen on the Ni (Ni plating solution)

электролитов для электроосаждения сплава никель-фосфор существенно облегчено по сравнению с выделением никеля из электролитов никелирования (рис. 3, кр. 4 и 7), что вероятно вызвано присутствием в прикатодной зоне положительно заряженных комплексов типа $[\text{NiH}_2\text{PO}_2]^+$, разряжающихся при менее отрицательных значениях потенциала, чем никель [2].

Выделение водорода на сплаве также облегчено по сравнению с выделением водорода на никеле (электролит никелирования) (рис. 3, кр. 3 и 8), что очевидно связано с меньшим перенапряжением выделения водорода на сплаве никель-фосфор, чем на никеле. Кривая 2 (выделения сплава никель-фосфор) и кривая 4 (выделения никеля в сплав) практически сливаются из-за незначительного содержания фосфора в сплаве.

Выводы

1. Наибольшая буферная емкость растворов для осаждения сплава никель-фосфор отвечает интервалу pH 2,0-3,5.

2. Содержание фосфора в сплаве изменяется в пределах от 1,4 до 18,1 масс.%. В наибольшей степени содержание фосфора в сплаве зависит от концентрации гипофосфита натрия.

3. Выход по току сплава составляет от 7 до 85%. В наибольшей степени ВТ зависит от концентрации малоновой кислоты и pH электролита.

4. Микротвердость сплава находится в интервале значений от 5,7 до 6,2 ГПа до и от 7,7 до 8,3 ГПа после термообработки.

5. Деполяризующее действие гипофосфита натрия наблюдается во всем исследованном интервале катодных плотностей тока (2-10 А/дм²) и составляет от 116 до 125 мВ.

6. Рентгеноструктурные исследования показали, что свежееосажденные покрытия сплава никель-фосфор рентгеноаморфны. После термообработки образуются новые фазы фосфидов, преимущественно Ni₃P.

Измерения РФА выполнены при поддержке Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Расшифровку рентгенограмм выполнил д.х.н. Гамбург Ю.Д.

Литература

1. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами.-М.: Химия, 1979.- 359с.
2. Вахидов Р.С. Электроосаждение некоторых металлофосфорных сплавов: Автореф. дис. д-ра хим.наук. Институт физ. химии.-М.-1974.- 41с.
3. Цупак Т.Е., Лукашова Л.С., Мехтиев М.А., Дахов В.Н., Кудрявцев Н.Т. О стабильности электролитов никелирования с различными буферными добавками // Труды Моск. им.-технолог. ин-та.-1977.-Вып.95.- С.47-50.

4. Цупак Т.Е., Будько В.П., Мехтиев М.А., Кудрявцев Н.Т. Исследование влияния буферных добавок на pH прикатодного слоя при электроосаждении никеля из серноокислых электролитов // Новейшие достижения в области электрохимической обработки поверхности металлов: Тр. МХТИ.-1977.-вып.95.- С.42-47

5. Gamburg Yu.D., Grosheva M.Yu., Bialozor S., Hassc M. The electrochemical deposition of nickel from electrolytes containing malonic acid // Surface and coatings technology.-2002.-N.150.- P.95-100.

6. Гамбург Ю.Д., Бяллозор С.Г., Лидэр М., Грошева М.Ю. Электрохимическое осаждение никеля из электролитов, содержащих малоновую кислоту // Коррозия: материалы, защита.-2004.-№ 4.- С.8-14.

7. Седойкин А.А., Цупак Т.Е. Электроосаждение никеля из растворов его солей с дикарбоновыми кислотами // Гальванотехника и обработка поверхности.-2007.-Т.XV.-№4.- С.10-17.

8. Седойкин А.А., Цупак Т.Е. Роль миграционного массопереноса при электроосаждении никеля из сульфатно-хлоридных и хлоридных растворов, содержащих янтарную кислоту // Электрохимия.-2008.-Т.44. №3.- С.343-350;

9. Добош Д. Электрохимические константы. М.: Мир, 1980.-365 с.

10. Бейтс Р. Определение pH. Теория и практика. Л.: Химия, 1972.- 400 с.

11. Цупак Т.Е., Ключков Б.Я. Электроосаждение покрытий сплавов никель-фосфор из ацетатно-хлоридных растворов // Теория и практика электроосаждения металлов и сплавов. Пенза, ПДНТП.-1984.- С.63-65.

12. Круглова Н.М., Дровосеков А.Б., Седойкин А.А., Цупак Т.Е. Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-хлоридных электролитов, содержащих глутаровую кислоту // Успехи в химии и хим. технол.: тезисы докл. XIV Междунар. конф. молодых учёных по химии и химической технологии. (МКХТ-2000). – М, 2000.- Ч.5.- С.34.

13. Campi E., Ann. Chim. (Roma), 53 96 (1963).

Сведения об авторах

Орлова Александра Александровна, аспирант, кафедра ТЭП, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д.9.

Цупак Татьяна Евгеньевна, д.т.н., проф., e-mail gtech@muctr.ru; тел. (499)978-59-90

Information about authors

Orlova A.A., post graduate student, Electrochemical Eng. Dpt., Mendeleev University of Chemical Technology, 125047 Moscow, Miusskaya sgu. 9

Tsupak T.E., Prof., doctor of chemical sci. e-mail gtech@muctr.ru; tel.. (499)978-59-90

УДК 621.357.7

Исследование гальванических композиционных покрытий металлофизическими методами

Салахова Р.К., Семенычев В.В., Тихообразов А.Б.

Ключевые слова: композиционные никелевые и хромовые покрытия; нано- и микро-частицы; металлография; микрорентгеноспектральный анализ (МРСА); рентгеноструктурный анализ.

Представлены результаты металлографического, микрорентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализа композиционных гальванических покрытий (КГП) на основе никеля и «трёхвалентного» хрома. Проведены микроскопические исследования, определён химический и фазовый состав композиционных никелевых и хромовых покрытий.

A study of electroplated composite coatings by means of metal-physical methods

Salakhova P.K., Semyonychev V.V., Tikhoobrasov A. B.

Key words: composite nickel and chrome coatings, micro particles, metallography, micro-structural X-ray analysis, X-ray analysis

Results of the study of structure, chemical and phase composition of composite coatings on nickel base (sulfamate bath) and chrome(III) (oxalate-sulfate bath) using metallographic, micro X-ray spectral and X-ray analysis are given. Suspended micro particles of metal oxides (Al_2O_3 , ZrO_2) and aluminum oxide alfa, gamma phase with molybdenum disulfide putted in the solution. Dispersed phase was shown to consist of two types of particles: major part - spheroidal micro particles 3-10 microns in diameter, and unique particles - fractional ones with a size up to 10 microns (Fig.1), while mainly spheroidal particles are incorporated into the coating (Fig. 2). The particles of a dispersed phase were shown to be localized mainly along the boundaries of macro grains of chrome with Fere diameter of 25 to 30 microns and 35 to 45 microns (Fig. 3). Composite coatings from solution on a chrom(III) base have amorphous structure unlike their standard coatings, characterized by their crystalline structure (Fig. 4). On both chrome and nickel composites (Fig.5) phases of basic metal and fillers were revealed in the form of different modifications of aluminum oxide and molybdenum disulphide as traces. The nickel-based composite consists of a nickel-cobalt alloy with cobalt content up to 21 wt%. Micro particles of aluminum dioxide with traces of molybdenum disulphide were identified as particles of a second phase in chrome and nickel matrix.

Введение

Осаждение композиционных гальванических покрытий из электролитов-суспензий, содержащих микрочастицы оксидов металлов, является в настоящее время приоритетным направлением гальваники и позволяет получать многофункциональные покрытия с прогнозируемыми свойствами [1-3].

В УНТЦ ВИАМ проводятся работы по созданию износостойких антифрикционных композиционных покрытий на основе сплава

никель-кобальт и хрома (III). Разработка технологии осаждения композиционного хромового покрытия с «трёхвалентной» матрицей рассматривается как ещё один шаг на пути перехода от стандартного хромирования на основе токсичных соединений шестивалентного хрома на альтернативную «зелёную» технологию хромирования в электролитах на основе соединений Cr(III) [4-6]. Покрытия, формируемые в электролитах-суспензиях, содержащих как ультрадисперсные добавки, так и микрочастицы оксидов металлов, были определены как композиционные гальваничес-

кие покрытия – КГП, отличающиеся от обычных композиционных покрытий повышенной микротвёрдостью и отсутствием сквозных пор в покрытии при его толщине более 15 мкм.

Переход к новым классам авиационных материалов ставит новые задачи по проведению системных исследований структурных и фазовых составляющих, а также тонкой структуры межфазных и межзёренных границ [7].

Свойства композиционных электрохимических покрытий определяются свойствами металла матрицы, природой и дисперсностью внедрённого в матрицу наполнителя, а также объёмным содержанием и характером распределения модифицирующих добавок в металле [8-10].

Методическая часть

Для оценки химического состава и структуры КГП были использованы следующие металлофизические методы исследований: металлографический, микрорентгеноспектральный (МРСА) и рентгеноструктурный анализы.

Металлографический анализ композиционных гальванических покрытий проводили с помощью оптического микроскопа фирмы «Leica» и цифровой камеры VEC-335. Для микрорентгеноспектрального анализа образцов с покрытиями использовали рентгеновский микроанализатор JСХА – 733 «Superprobe» фирмы «JEOL», для фазовых рентгеноструктурных исследований покрытий применяли дифрактометр D/MAX-2500 фирмы «RIGAKU» с монохроматическим $\text{Cu K}\alpha$ -излучением при диапазоне сканирования по 2θ 30° - 120° .

Для осаждения композиционных покрытий на основе никель-кобальтового сплава в качестве базового состава использовали сульфаминовокислый электролит согласно ГОСТ 9.305, для получения композиционных покрытий на основе хрома (III) – оксалатно-сульфатный электролит, разработанный учёными ИФХЭ РАН под руководством Ю.М. Полукарова [11,12]. В данные электролиты были введены суспензии частиц оксидов металлов (Al_2O_3 , ZrO_2) и микрочастиц оксида алюминия α, γ фазы концентрацией 5-40 г/л а также дисульфида молибдена 0,2-1,0 г/л, приготовленные диспергированием композиции в ультразвуковой установке [13,14]. Композиционные покрытия, а также их стандартные аналоги осаждали на образцы из конструкционной стали 30ХГСА.

Результаты и их обсуждение

Микроскопическими исследованиями определена дисперсность и форма вводимых в электролит микрочастиц Al_2O_3 . Установлено, что дисперсная фаза состоит из частиц двух типов: основная часть – круглые сфероидальные микрочастицы диаметром 3-10 мкм, единичные частицы – осколочного типа дисперсностью до 10 мкм (рис. 1).

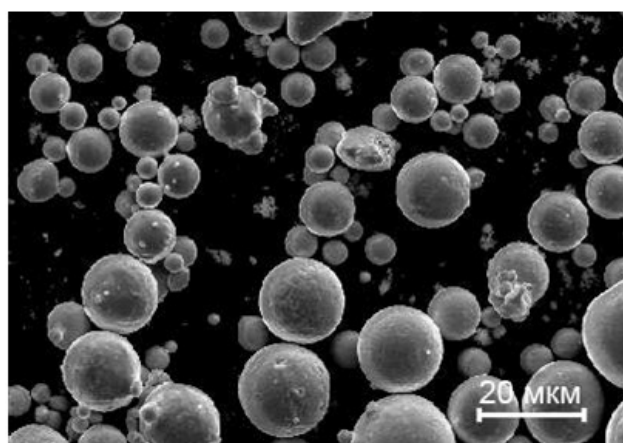
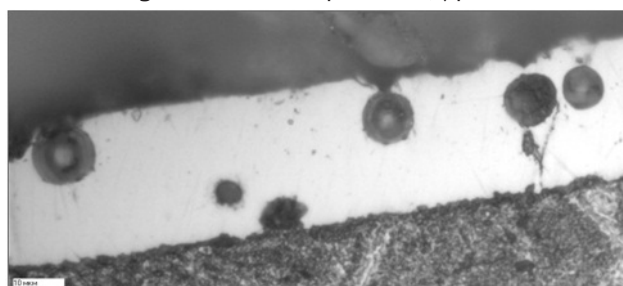
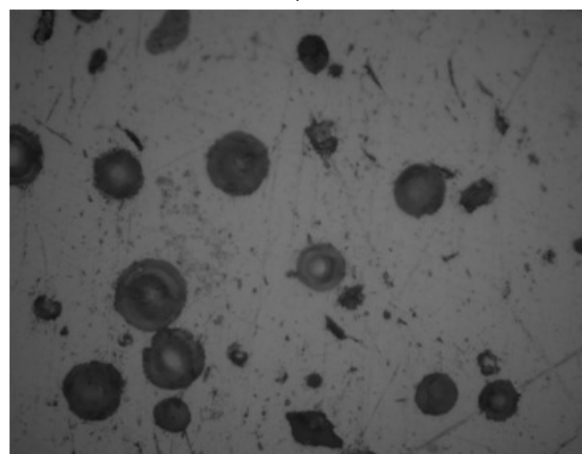


Рис. 1. Микрочастицы оксида алюминия α, γ фазы.
Fig. 1. Alumina microparticles α, γ phase



а)



б)

Рис. 2. Металлографические исследования хромовых КГП:
а) поперечный шлиф; б) шлиф в плоскости покрытия, $\times 1000$
Fig. 2. Metallographic studies of chromium composite coating:
а) the cross-sections; б) thin section in the plane of the coating, $\times 1000$

Для обнаружения в металлической матрице покрытий частиц второй фазы исследованы поперечные микрошлифы и шлифы, изготовленные в плоскости покрытия (поверхностные) (рис. 2). Как видно из рисунка, в покрытие внедряются преимущественно микрочастицы сфероидальной формы, коагуляции частиц не наблюдается, каждая частица равномерно зарастивается покрытием.

Характер распределения микрочастиц в хромовом покрытии был исследован на косых микрошлифах (угол наклона шлифа 400°). Результаты количественного металлографического анализа

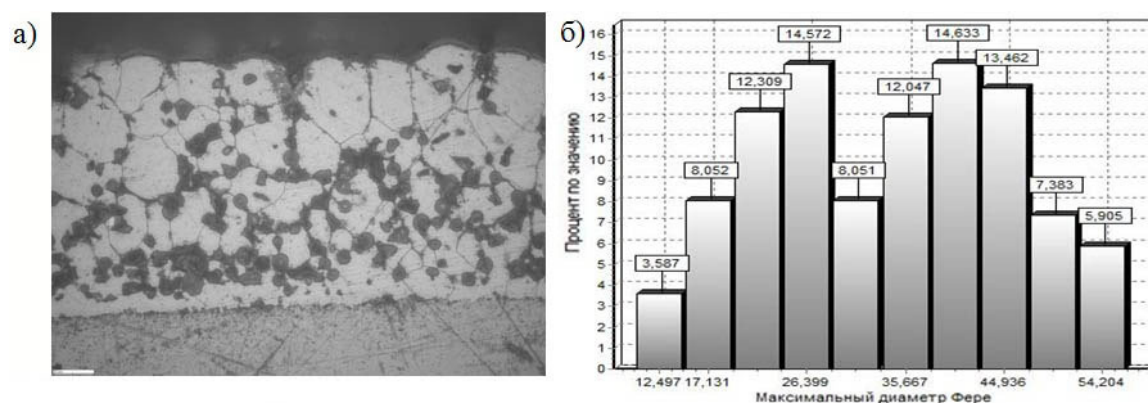


Рис. 3. Количественный металлографический анализ КГП на основе хрома (III): а) характер распределения микрочастиц оксида алюминия в хромовом покрытии, $\times 500$; б) гистограмма величины зерна хромового покрытия

Fig. 3. Quantitative metallographic analysis of chromium composite coating:

a) distribution of alumina particles in chromium coating $\times 500$; b) grain size histogram chromium coating

представлены на рисунке 3. Из иллюстраций видно, что частицы дисперсной фазы локализуются в основном по границам макрозерен хромового покрытия с диаметром Фере 25–35 мкм и 35–45 мкм. В целом распределение микрочастиц по толщине покрытия носит достаточно равномерный характер.

С помощью рентгеноструктурного анализа определена структура и фазовый состав композиционных никелевых и хромовых покрытий, осаждённых в электролитах с добавлением композиции микрочастиц ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MoS}_2$) в сравнении со стандартными аналогами.

На рентгенограмме стандартного хромового покрытия (рис. 4а) имеются типичные для кристаллического хрома дифракционные рефлексы в области (110), (200), (211). Фаза чистого хрома с объём-

но-центрированной кубической решёткой, имеющей период $a = 2,88 \text{ \AA}$ текстурирована по плоскости (211).

Дифрактограмма КГП на основе «трёхвалентного» хрома (рис. 4б) характеризуется наличием широких гало в рентгеновских рефлексах (110) и (211). Уширенный максимум рефлекса в области (110) свидетельствует об аморфной структуре покрытия Cr (III), а также о неоднородности покрытия, что связано с наличием комплекса фаз покрытия (αCr , Al_2O_3 и MoS_2).

Полученные результаты полностью согласуются с результатами исследования структуры «трёхвалентных» хромовых покрытий методом рентгеновской фотоэлектронной и Оже-спектроскопии [15–16].

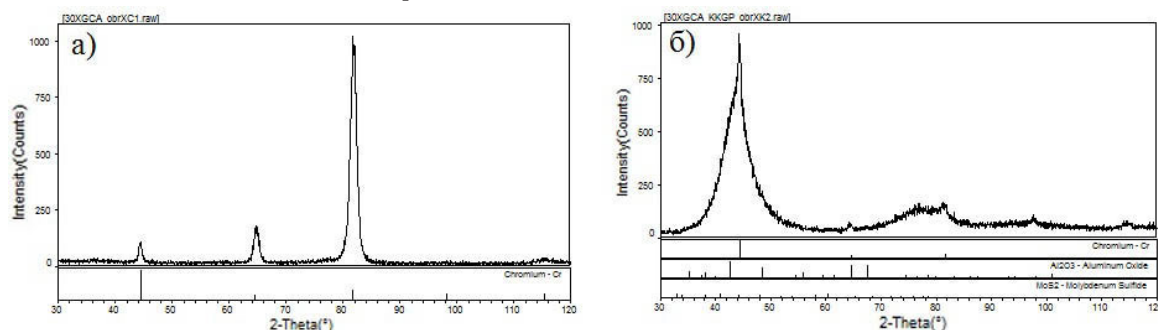


Рис. 4. Дифрактограммы хромовых покрытий: а) стандартное; б) КГП на основе Cr(III)

Fig. 4. The diffraction patterns of chromium coatings: a) standard, b) composit

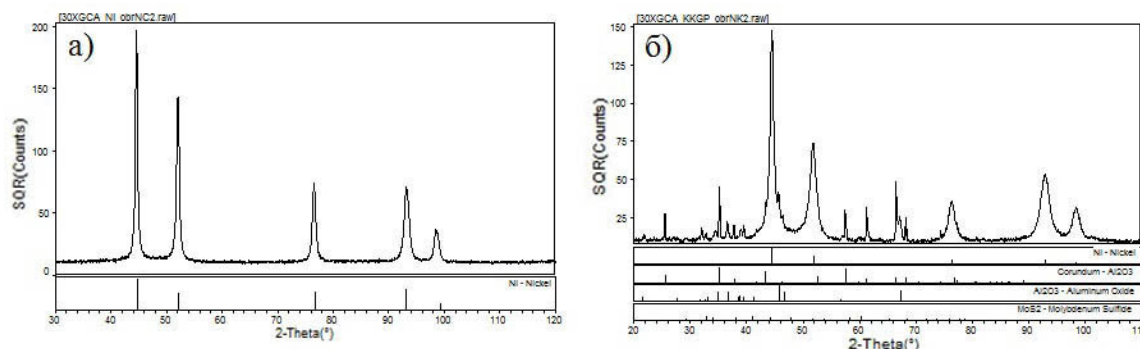


Рис. 5. Дифрактограммы никелевых покрытий: а) стандартное; б) КГП

Fig. 5. The diffraction patterns of nickel coatings: a) standard; b) composite

Таблица 1. Количественный анализ КГП на основе никеля и хрома (III) на стали 30ХГСА
Table 1. Quantitative analysis nickel and chromium composite coatings plated on steel 30HGSA

Покрyтие Coating	Место анализа Localization of analysis	Содержание элементов, вес. % Content of elements							
		Ni	Co	Cr	Al	S	Fe	Mn	Si
КГП на основе Ni Composite Ni	на поверхности покрытия on the coating sur-face	78,6	20,9	-	-	-	-	-	-
	микрочастица*	-	-	-	47,3	2,1	-	-	-
КГП на основе Cr (III)	на поверхности покрытия micro-particle on the coating surface	-	-	96,0	-	-	-	0,4	-
	микрочастица* microparticle	-	-	-	52,6	-	-	-	-
основной материал (base)		-	-	1,1	-	-	96,0	1,1	1,4

* – по результатам качественного анализа фаза также содержит кислород

При проведении рентгеноструктурного анализа образцов с никелевыми КГП в покрытии обнаружены фазы: твердый раствор никеля (основная фаза), низкоинтенсивные фазы корунда и оксида алюминия ромбоэдрической и гексагональной структур. Также наблюдалась фаза дисульфида молибдена в следовом количестве (рис. 5,б).

С помощью микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) определено содержание основных химических элементов, входящих в состав никелевых и хромовых КГП, осажденных на сталь 30ХГСА. Результаты МРСА приведены в таблице.

Из таблицы видно, что композиционное покрытие на основе никеля представляет собой никель-кобальтовый сплав с содержанием кобальта до 21 вес.%. По результатам анализа микрочастицы, обнаруженные в матрице никелевого покрытия, можно опознать как оксид алюминия (Al - 47,3 вес.%, остальное – кислород). В хромовом КГП также обнаружены микрочастицы Al_2O_3 (Al - 52,63 вес.%, остальное – кислород). Дисульфид молибдена, введенный в покрытия в виде композиции $Al_2O_3 + MoS_2$, методом МРСА выявился в виде следов серы (2,1 вес.%).

Заключение

Примененные в работе металлофизические методы исследования позволили обнаружить в матрице композиционных никелевых и хромовых гальванических покрытий микрочастицы второй фазы, которые идентифицированы как оксид алюминия со следами дисульфида молибдена.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при осаждении покрытий в выбранных электролитах-суспензиях с концентрацией микрочастиц Al_2O_3 (5-40 г/л) и MoS_2 (0,2-1 г/л) гарантируется внедрение последних непосредственно в покрытие.

Литература

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки

на период до 2030 года. / В сб. Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-технич. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. - 2012. - С. 7-17.

2. Ильин В.А. Нанотехнологии нанесения кластерных гальванических покрытий. //Авиационные материалы и технологии. М.: ВИАМ. - 2009. - №2. - С.3-6.

3. Налётов Б.П. Кластерная гальваника – нанотехнология электрохимических коллоидных систем.//Авиационные материалы и технологии. М.: ВИАМ. - 2009. - №1.- С.27-32.

4. Семенычев В.В., Салахова Р.К., Тюриков Е.В., Ильин В.А. Защитные и функциональные гальванические покрытия, получаемые с применением наноразмерных частиц. / В сб. Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-технич. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. - 2012. - С. 335-342.

5. Салахова Р.К. Коррозионная стойкость стали 30ХГСА с «трехвалентными» хромовыми покрытиями в естественных и искусственных средах. //Авиационные материалы и технологии. М.: ВИАМ. - 2012. - №2. - С. 59-66.

6. Кузнецов В.В., Матвеев Д.В. Электроосаждение сплава хром-молибден из электролита на основе сульфата хрома (III). //Электрохимия. - 2008. - Т.44. №6. - С. 796-801.

7. Орлов М.Р. Стратегические направления развития испытательного центра ФГУП «ВИАМ». //В сб. Авиационные материалы и технологии. Юбилейный науч.-технич. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. - 2012. - С. 387-393.

8. Бородин И.Н. Упрочнение деталей композиционными покрытиями. - М.: Машиностроение, 1982. - 141 с.

9. Антропов Л.И., Лебединский Ю.Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. - Киев: Техника, 1986. - 200 с.

10. Виноградов С.Н., Панидов А.Е. Электроосаждение износостойких композиционных хромовых покрытий. //9-я Международная конференция «Покрытия и обработка поверхности»: Сб. тезисов докл. - 2012. - С.35-36.

10. Целуйкин В.Н. Василенко Е.А., Неверная О.Г., Целуйкина Г.В., Канафьева О.А. Композиционные покрытия на основе никеля: получение и трибологические свойства. //8-я Международная конференция «Покрытия и обработка поверхности»: Сб. тезисов докл. - Москва, 2011. - С.84-85.

11. Едигарян А.А., Полукаров Ю.М. Электроосаждение и свойства осадков хрома из концентрированных серноокислых растворов Cr(III) //Защита металлов. - 1998. - Т.34. №2. - С. 117-122.

12. Патент РФ №2231581, 27.06.2004. Бюл.№18. Каблов Е.Н., Полукаров Ю.Н., Едигарян А.А., Жирнов А.Д., Ильин В.А., Налётов Б.П., Тюриков Е.В. Электролит хромирования и способ получения хромового покрытия на стальных деталях.

13. Салахова Р.К., Семёнычев В.В., Тихообразов А.Б., Исходжанова И.В. Композиционно-кластерные гальванические покрытия на основе «трёхвалентного» хрома и сплавов никеля. // Известия Самарского научного центра РАН. - 2012. - Т.14. № 4(2). - С.694-697.

14. Салахова Р.К. Композиционные покрытия на основе никеля и хрома. //8-я Международная конференция «Покрытия и обработка поверхности»: Сб. тезисов докл. - Москва, 2011. - С.68-69.

15. Целуйкин В.Н. Композиционные электрохимические покрытия: получение, структура, свойства. //Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2009. - Т. 45. №3. - С. 287-301.

16. Поляков Н.А., Полукаров Ю.М., Кудрявцев В.Н. Электроосаждение композиционных хромовых покрытий из сульфатно-оксалатных растворов-суспензий Cr (III) с наночастицами Al_2O_3 , SiC, Nb_2Ni Ta2N. //Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2010. - Т. 46. №1. - С. 67-73.

Сведения об авторах:

Салахова Розалия Кабировна, к.т.н., начальник сектора, Ульяновский научно-технологический центр ВИАМ, Ульяновск, ул. Врача Михайлова, 34.Тел.:8 (8422) 52-04-98. E-mail: untcviam@viam.ru

Семёнычев Валентин Владимирович, к.т.н, начальник лаборатории

Тихообразов Андрей Борисович, ведущий инженер-технолог

Information about authors

Salakhova Rozalia K., PhD, chief of sector USTC AIAM, Ulianovsk, Vrachha Mikhail-lova str., 34. Tel. 8 (8422) 52-04-98; e-mail: untcviam@viam.ru.

Semenychev Valentin V., PhD, chief of laboratory

Tihoobrazov Andrey B., leading engineer



ООО «СОНИС»

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

Бесцианистое щелочное меднение нового поколения

Процесс «ЭПИ-Бесцианмедь»!

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

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

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



УДК 541.135

Электроосаждение тонких слоев меди из комплексного электролита на компоненты микроэлектронных структур

**Тураев Д.Ю., Гвоздев В.А., Бундина В.А., Валеев А.С.,
Кругликов С.С.**

Ключевые слова: осаждение медных пленок, комплексный электролит меднения, микроэлектронные структуры, кобальтовый и медный подслой

Показана возможность получения электрохимическим методом медных пленок толщиной и шириной 0,2-0,4 мкм, применяемых в качестве проводников для электрического соединения компонентов микроэлектронных структур. Способ изготовления многослойных структур с канавками, сформированными методом фотолитографии, позволяет получать в них медные проводники электрохимическим методом без внутренних пустот, осуществляя электрокристаллизацию и рост медной пленки со дна канавки. Разработан комплексный электролит меднения на основе этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТУ) и аммиака с добавками этилового спирта и лаурилсульфата аммония для осаждения тонких пленок меди на зеркальный тонкий кобальтовый или медный подслои, находящиеся на дне микроканавок.

Electrodeposition of thin copper layers from complex electrolyte on the components of microelectronic structures.

**Turaev D.Yu., Gvozdev V.A., Bundina V.A., Valeev A.S.,
Kruglikov S.S.**

Keywords: electrodeposition of copper films, complex copper plating bath, microelectronic structures, cobalt and copper under layer

Copper plating solution based on copper complex with ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA) containing ethyl alcohol and ammonium lauryl sulfonate was developed for the deposition of thin copper films on bight on cobalt or copper underlayer located on the bottoms of micro trenches Lauryl sulfonate and alcohol ensure additional cleaning of the cathode surface and improve the penetration of the solution into the microtrenches, while they do not change appreciably the electrode kinetics of copper deposition process (Fig.1), thus allowing to obtain copper coatings free of incorporated organic matter which may worsen conductivity and ductility of copper deposits. Copper plating solution containing 0.2 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 0. copper layers free of incorporated organic compounds 4 M EDTA + NH_3 to adjust pH to 10, ethanol 20 ml/l and ammonium lauryl sulfonate 1 g/l allows to deposit thin (0.2-0.3 mcm) compact mirror-bright copper films of high quality on the cobalt underlayer at current density of 0.2-1A/dm². Photolithography was used to produce microtrenches 0.1-0.4 mcm wide and 0.3-0.4 mcm in depth, which had a conductive layer of cobalt or copper only at the bottom. It is possible to obtain copper layers in these trenches without defects and voydes on cobalt (Fig.2, 3) or coper (Fig.4) underlayer.

Введение

В настоящее время при производстве микросхем для получения проводников используют медь, которая, по сравнению с алюминием, обладает более низким удельным электросопротивлением. Однако использование меди в качестве электрических проводников имеет отрицательные особенности: атомы меди склонны к электромиграции в основу (в диоксид кремния и в кремний), что приводит к обрывам проводников, коротким замыканиям и нарушению нормальной работы p-n переходов.

Для подавления электромиграции атомов меди в диоксид кремния и в кремний создают барьерный слой, состоящий из слоя титана (0,005 мкм) и слоя нитрида титана (0,01 мкм), отделяющих кремний со слоем диоксида кремния от меди. На нитриде титана получить качественное медное покрытие методом электроосаждения невозможно. Поэтому сверху на барьерный слой вакуумным методом наносят зеркальный слой кобальта толщиной 0,05 мкм.

Микроканавки под будущие медные проводники получают методом фотолитографии. Используемый для этой цели органический фоторезист имеет недостаточное сцепление с зеркальным кобальтовым слоем. Поэтому на слой кобальта предварительно наносят слой нитрида титана толщиной 0,01 мкм, который имеет хорошее сцепление с фоторезистом.

Методом фотолитографии в слое фоторезиста выполняются траншеи (канавки) прямоугольного поперечного сечения до слоя кобальта. Дно каждой канавки представляет собой слой кобальта, и все канавки электрически соединены друг с другом. Осаждением меди на кобальт электрохимическим методом можно заполнить канавки медью, т.е. получить медные проводники.

При электрохимическом нанесении меди на компоненты микроэлектронных структур нельзя использовать электролиты, содержащие катионы щелочных металлов, поскольку они оказывают негативное влияние на работу микросхем, если попадают в кремний и диоксид кремния. В электролите меднения должны также отсутствовать поверхностно-активные органические вещества, которые могут включаться в осадок меди при ее электроосаждении и приводить к ухудшению пластичности и электропроводности медных проводников.

При изготовлении многослойных микроэлектронных структур слой меди необходимо одновременно наносить как на слой меди, т.е. на уже полученные медные проводники, так и на участки со слоем кобальта.

В данной работе разработан состав электролита меднения, не содержащий катионов щелоч-

ных металлов и органических блескообразующих добавок, пригодный для нанесения тонкого (0,2-0,3 мкм) слоя меди на компоненты микроэлектронных структур, содержащих кобальтовый и/или медный подслои.

Методика исследований

Было установлено, что использовать стандартный сернокислый электролит меднения для осаждения меди на слой кобальта невозможно, поскольку тонкий (0,05 мкм) слой кобальта полностью растворяется в нём в течение нескольких секунд. Для предотвращения или резкого замедления реакции контактного вытеснения более активным металлом (кобальт) менее активного (медь) из ее водных растворов необходимо использовать комплексообразующие вещества.

В качестве лиганда была выбрана этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ), так как ее анион - этилендиаминтетраацетат-анион образует прочные комплексные соединения с катионами двухвалентной меди ($\lg\beta=18,86$). Поскольку комплексообразующие свойства этилендиаминтетраацетат-аниона выражены наиболее сильно в щелочной среде, а в электролит нельзя добавлять гидроксиды щелочных металлов, то к электролиту добавляли раствор аммиака.

Для подавления реакции диссоциации комплексного аниона - этилендиаминтетраацетата меди (II), CuY^{2-} (где Y^{4-} - этилендиаминтетраацетат-анион), молярное соотношение между ионами меди и этилендиаминтетраацетата было уменьшено с 1:1 до 1:2. Увеличенное количество этилендиаминтетраацетат-анионов подавляет конкуренцию за катион меди со стороны конкурирующего лиганда - аммиака, который может образовывать относительно прочные комплексные соединения с катионами двухвалентной меди, $\lg\beta_4=12,0$, а также придает электролиту буферные свойства системы слабая кислота - слабое основание; наличие избытка этилендиаминтетраацетат-анионов препятствует участию комплексного иона CuY^{2-} в создании буферных свойств электролита.

Базовый состав электролита меднения содержит $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,2М + ЭДТУ 0,4М + раствор аммиака. При приготовлении электролита было обнаружено, что полное растворение образующейся промежуточной средней соли - этилендиаминтетраацетата меди(II) - происходит при pH 7,25, а при введении значительного избытка концентрированного раствора аммиака удается достичь значения pH 10,8. Следовательно, возможный диапазон используемых значений pH составляет от 7,25 до 10,8. Рабочее значение pH электролита меднения было выбрано равным 9,9, поскольку осаждение меди из электролита с pH

около нижней границы приводит к получению темных осадков меди, а при pH около верхней границы – сопровождается интенсивным выделением токсичного газообразного аммиака.

Введение сильного комплексообразователя – этилендиаминтетраацетат-анионов приводит к увеличению времени до начала разрушения тонкого зеркального кобальтового слоя до 2,5 минут, которых достаточно для погружения образца в электролит и включения электрического тока для начала электролиза.

Электролит анализировали на содержание меди редоксонометрическим титрованием. Поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 совместно с программатором ПР-8, силу тока и разность потенциалов контролировали с помощью цифрового мультиметра М-830 В. Медное покрытие осаждали в гальваностатическом режиме с медным анодом, используя те же приборы. Заготовки и готовые образцы исследовали под оптическим ($\times 350$) и электронным микроскопом.

Результаты экспериментов

Для увеличения смачиваемости кобальтового слоя и его дополнительной очистки в аммиачно-этилендиаминтетраацетатный электролит меднения добавили 20 мл/л этилового спирта и 1,0 г/л лаурилсульфата аммония [7]. Для выяснения верхнего предела рабочей плотности тока и исследования возможного влияния этих добавок на процесс электроосаждения меди, были сняты поляризационные кривые (рис. 1).

Поляризационные кривые имеют площадку, похожую на площадку предельного диффузионного тока равного 1-1,2 А/дм². Кривые 1 и 2 идут практически параллельно друг другу, их наклон в области потенциалов осаждения меди одинаков. Следовательно, введение этилового спирта совместно с лаурилсульфатом аммония практически не влияет на процесс электроосаждения меди, т.е. вводимые добавки будут слабо включаться в осадок меди и не повлияют на её пластичность и электропроводность.

Из электролита приведенного состава на плоских образцах с зеркальным кобальтовым слоем при i_k 0,2-1,0 А/дм² можно получить плотный ровный слой меди хорошего качества толщиной 0,22 мкм за время, соответственно, от 5 до 1 мин. Возможность получения качественного медного покрытия при плотности тока, близкой к предельной, объясняется малой толщиной получаемого покрытия (0,22 мкм) и малым временем электролиза (1 мин), а также полированной (зеркальной) исходной подложкой.

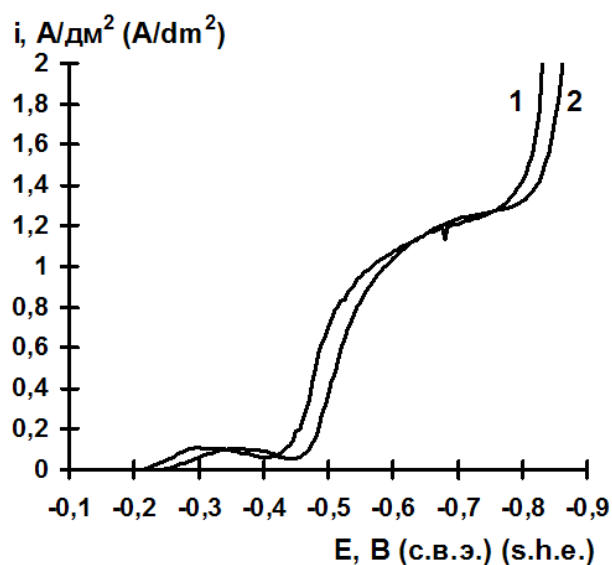


Рис. 1. Поляризационные кривые осаждения меди из электролита состава: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,2М + ЭДТУ 0,4М + NH_3 , pH 10. 1.- с добавкой этилового спирта 20 мл/л и лаурилсульфата аммония 1,0 г/л, 2. – без добавок. Скорость развертки потенциала 0,5 мВ/с

Fig. 1. Polarization curves of copper plating from solution: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,2M + EDTA 0,4M + NH_3 , pH 10: 1. - 20 ml/l of ethanol and 1,0 g/l ammonium lauryl sulphate was added in solution, 2. – without additives. Scan 0,5 mV/s

Осаждение меди на промышленные образцы, содержащие микро-электронную структуру, вели из электролита приведенного выше состава при 0,4 А/дм² в течение 3мин. 24 сек. для получения слоя меди расчетной толщины 0,3 мкм. Полученные образцы были исследованы под электронным микроскопом (рис. 2, 3 и 4). При рассмотрении поверхности образца (рис. 2) видно, что слой меди заполнил микроканавки без пробелов, т.е. получены медные проводники без разрывов.

На фотографии (рис. 3, увеличение в 120000) приведен поперечный срез двух параллельно идущих медных проводников, разделенных изолирующей перегородкой. Видно, что медь достаточно плотно заполнила узкие канавки шириной 0,37 мкм и ее толщина равна 0,323 мкм, что близко к расчетной (0,3 мкм).

При производстве многослойных микросхем возникает необходимость осаждения меди одновременно на кобальт и на медь. Поэтому электролит, разработанный для осаждения меди на слой кобальта, был проверен на возможность осаждения слоя меди на медную подложку, расположенную на дне канавок, выполненных в слое из диоксида кремния. Фотография поверхности после электроосаждения меди из разработанного электролита, полученная с помощью электронного микроскопа, показана на рис. 4.

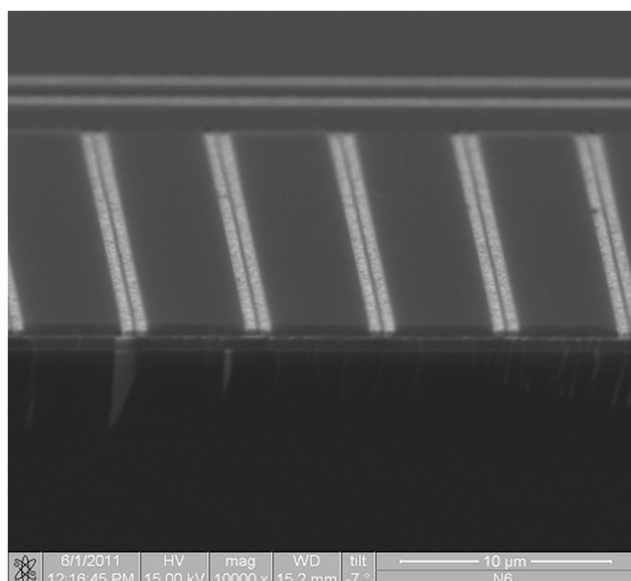


Рис.2. Несколько пар параллельно идущих медных проводников, разделенных изолирующей перегородкой. x10000

Fig. 2. Several pairs of parallel copper conductors divided by the isolating partition. x10000

На рис. 4 видно, что медь практически доверху заполнила микроканавки, образовав одинаковые по высоте проводники без разрывов. Незначительное переполнение медью канавок устраняется с помощью кратковременной механохимической полировки.

Выводы

1. Предложен комплексный электролит меднения на основе ЭДТУ и аммиака, содержащий в качестве вспомогательных добавок этиловый спирт и лаурилсульфат аммония, для электроосаждения тонких (0,2-0,4 мкм) слоев меди на тонкую (0,05 мкм) зеркальную подложку из кобальта или меди, находящуюся на дне узких (0,4-0,1 мкм) микроканавок высотой 0,6-0,3 мкм, выполненных в слое диэлектрика.

2. Определены оптимальные режимы электролиза, и показано, что вводимые добавки слабо влияют на кинетику процесса электроосаждения меди.

Авторы выражают благодарность работникам ОАО «НИИМЭ и Микрон» и ФТИАН, предоставившим исходные образцы и фотографии под электронным микроскопом.

Список литературы

1. Патент US 7,815,786 B2. Copper electrodeposition in microelectronics. Vincent Panecasio, Jr., Madison, CT (US); Xuan Lin, Northford, CT (US); Paul Figura, Orange, CT (US); Richard Hurtubise, Clinton, CT (US). Заявлено 28.08.2007, опубликовано 19.10.2010.

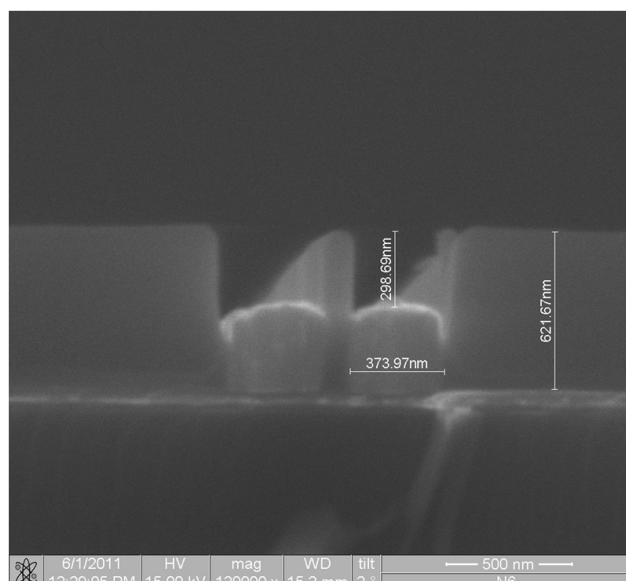


Рис.3. Поперечный срез двух параллельных медных проводников, разделенных изолирующей перегородкой. x 120000

Fig. 3. Cross section of two collaterally copper conductors divided by the isolating partition. x 120000

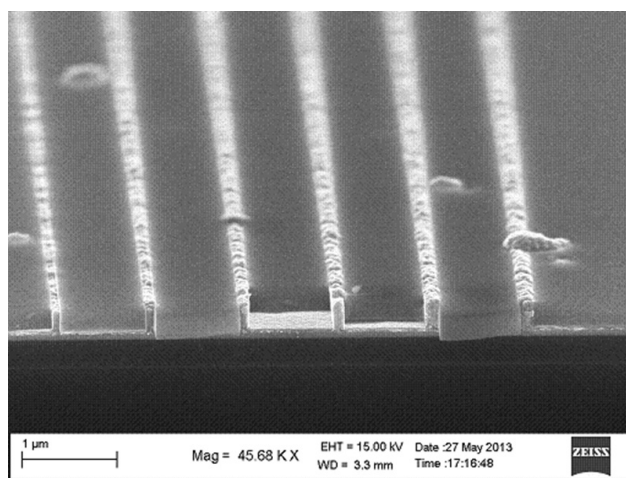


Рис.4. Электроосажденные медные проводники, заполнившие 6 микроканавок различной ширины. Поперечный разрез. x 45680

Fig. 4. 6 electroplated copper conductors filled microgrooves. Cross section. x45680

2. Валеев А.С., Орлов С.Н. Электрохимический процесс формирования медных проводников и технологии СБИС. Ежегодная Всероссийская научно-практическая конференция и выставка "Гальванотехника, обработка поверхности и экология в 21 веке". Тез. докл. М. Изд. центр РХТУ им. Д.И. Менделеева, - 2003 - С. 17-19.

3. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. Под ред. М.А. Шлугера, Л.Д.Тока. - М. Машиностроение, 1985. - Т.1, - 240 с.

4. Бельский М.А., Иванов А.Ф. «Электроосаждение металлических покрытий», Справочник. - М. Металлургия, 1985. - 294 с.

5. http://bestgalvanik.ru/tech/cu/tech_cu_75.html

6. <http://www.galvanicus.ru/catalog/surtec/cu.php>

7. Электролит и способ осаждения меди на тонкий проводящий под-слой на поверхности кремниевых пластин. Кругликов С.С., Валеев А.С., Тураев Д.Ю., Гвоздев В.А., заявка RU №2012156094. Заявлено 25.12.2012.

Сведения об авторах

Тураев Дмитрий Юрьевич, н.с., к.т.н. докторант, кафедра ТЭП, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь 9, 8-905-519-74-77.

Гвоздев Владимир Александрович, инж. ОАО "НИИМЭ и Микрон", 124460, Москва, Зеленоград, 1-й Западный проезд, д. 12. стр. 1., тел.: 229-70-35, факс: 229-70-35.

Бундина Вероника Анатольевна, инж., кафедра ТЭП, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь 9, gtech@muctr.ru, 8-495-978-56-51.

Валеев Адиль Салихович, гл. н.с. ОАО "НИИМЭ и Микрон", 124460, Москва, Зеленог-

рад, 1-й Западный проезд, д. 12. стр. 1., тел.: 229-70-35, факс: 229-70-35.

Кругликов Сергей Сергеевич, профессор, д.х.н. кафедра ТЭП, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь 9, 8-916-616-96-99.

Information about authors

Turaev Dmitriy Yurevich, PhD, scientist, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miuskaya sq. 9., membr_electr@mail.ru, 8-905-519-74-77.

Gvozdev Vladimir Aleksandrovich, process engineer, MIKRON JSC, 12/1, 1 st Zapadny pr., Zelenograd, Moscow, 124460, Russia, tel.: 229-70-35, fax: 229-70-35.

Bundina Veronica Anatoljevna, engineer, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miuskaya sq. 9, gtech@muctr.ru, 8-495-978-56-51.

Valeev Adil Salechovich, senior scientist, MIKRON JSC 12/1, 1 st Zapadny pr., Zelenograd, Moscow, 124460, Russia, tel.: 229-70-35, fax: 229-70-35.

Kruglikov Sergey S., professor, doctor of chemical science, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miuskaya sq. 9., skruglikov@mail.ru 8-916-616-96-99.



Процессы и материалы:

- обезжириватели марки КХ;
- композиции для фосфатирования КЦФП®, КАФК®, КЕММИКС®;
- блескообразователи и композиции LIKONDA®, LIMEDA®;
- аноды и вспомогательные материалы.

Оборудование:

- выпрямители FLEX KRAFT — шеф-монтаж, гарантия и сервис, склад запасных частей;
- фильтровальные установки и насосы MEFIAG;
- электронагреватели и системы контроля параметров.

Оснастка:

- разработка и изготовление подвесок, анодных корзин;
- нанесение пластизольного покрытия на подвески любой сложности и другие изделия.

г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 178-Е
(831) 275-82-60, 275-82-61, 275-82-62, 415-75-16
email: info@galvanotech.ru
www.galvanotech.ru

 ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ
ТЕХНОЛОГИИ

**Перспективные электрохимические процессы в
технологиях обезвреживания сточных вод**
**II. Электрохимическая деструкция органических веществ; ис-
пользование электролиза в технологии очистки воды**

**Харламова Т.А., Колесников А. В., Алафердов А.Ф.,
Сарбаева М.Т., Гайдукова А.М.**

Ключевые слова: сточные воды, органические вещества, деструкция, электролиз

Настоящий обзор (ч.II) посвящен применению методов электродеструкции органических соединений в промышленных сточных водах. Рассмотрено современное состояние данного вопроса на основе анализа литературы за период с 2005 по 2013 годы. Обсуждаются новые данные научных исследований, направленные на повышение эффективности процесса. Показана возможность использования диафрагменного электролиза для обеззараживания и улучшения качества вод.

**Perspective electrochemical processes for waste water treatment
technology.**

**II. Electrochemical destruction of organic substances; use of
electrolysis in technology of water purification**

**Charlamova T. A., Kolesnikov A. V., Alaferdov A. F.,
Sarbaeva M.T., Gaidukova A.M.**

Key words: waste water, electrodestruction, , liquid technogenic waste, environmental protection

The second part of this review is devoted to method of electrodestruction for purification of industrial waste water. The current state of the method based on analysis of the literature from 2005 to 2013. New research data to improve process efficiency, the possibility of using membrane electrolysis for disinfection and conditioning water are discussed.

Введение

Уже в начале прошлого столетия было установлено, что анодное окисление органических веществ протекает не селективно и приводит к продуктам более простого строения, чем исходное вещество. Поэтому, как только возникла проблема очистки сточных вод от токсичных и трудноокисляемых примесей, которые не разрушаются простыми биохимическими методами, начались исследования по использованию электролиза для удаления их из сточных вод [1]. Однако первые же эксперименты по электрохимической очистке выявили ряд су-

щественных недостатков, присущих этому методу. Среди них следует отметить: большой расход электроэнергии, стоки должны иметь высокую электропроводимость, т.е. содержать электролиты, невозможность глубокой очистки, так как при малых концентрациях разрушаемого вещества существенно снижается выход по току, а, следовательно, возрастает расход электроэнергии. Несмотря на отмеченные недостатки исследования по повышению эффективности электрохимического метода продолжались, о чем свидетельствуют обзорные статьи [2-5], опубликованные за период с 1970 по

2000г. За этот период был достигнут существенный прогресс в технологии электрохимической очистки, а именно показана целесообразность использования бездиафрагменных электролизеров, снабженных биполярными электродами, прямой электролиз дополнен использованием медиаторов. В 90-е годы начались исследования по полезному использованию как анодного, так и катодного процессов, а с 2000г появились работы по использованию электролиза под давлением. Кроме того началось применение электролиза для обеззараживания и улучшения природных вод. Результаты развития этих новых направлений составляют цель настоящего обзора.

Электролиз в бездиафрагменных электролизерах

В настоящее время доказана возможность существенной интенсификации окислительных процессов, протекающих под действием активных частиц, возникающих при катодном восстановлении кислорода (непрямое окисление). Развиваются эффективные деструктивные технологии, сущность которых заключается в электрохимическом генерировании на катоде промежуточных продуктов восстановления кислорода и последующего окисления ими органических соединений.

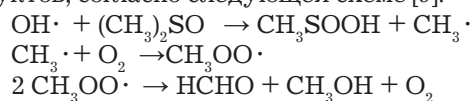
Промежуточные продукты восстановления кислорода и их идентификация

Из работ по восстановлению кислорода известно, что промежуточными продуктами являются супероксидный ион O_2^- , пероксид водорода, а также радикалы, обладающие различной реакционной активностью (наиболее реакционными являются гидроксильные радикалы $HO\cdot$), которые могут выступать в качестве окислителей органических веществ. Гидроксильные радикалы имеют высокую реакционную способность ($E_0 = 2,8$ В отн. нас. кал. э) и малые величины энергии активации их реакций [6].

Экспериментально доказано [7], что анодные материалы различаются по своей способности адсорбировать $OH\cdot$ радикалы и может происходить как их физическая адсорбция, так и хемосорбция. Окисление органических соединений на центрах, на которых осуществляется физическая адсорбция $OH\cdot$ радикалов, происходит преимущественно с полной их минерализацией до диоксида углерода и воды, а хемосорбированный "активный кислород" участвует в образовании частично окисленных продуктов.

Следует отметить, что прямая аналитическая идентификация свободных радикалов, анион- и катион-радикалов отсутствует из-за чрезвычайной малости времени их жизни (менее 10^{-4} с), поэтому используются косвенные методы, в частности группа методов лазерной фотозмиссии, позволяющая определять их окислительно-восстановительные и кинетические характеристики при време-

ни жизни радикалов $10 - 10^{-7}$ с [8]. Концентрация $OH\cdot$ радикалов может быть определена путем их захвата молекулой диметилсульфоксида (ДМСО) благодаря высокой скорости между $OH\cdot$ и ДМСО ($k = 4,5 - 7,1 \cdot 10^9$ М. с⁻¹) в потенциостатических условиях с последующим хроматографическим анализом продуктов, согласно следующей схеме [9]:



При захвате $OH\cdot$ радикала молекулой 5,5-диметилпирролин-N-оксида (DMPO) образуется более стабильный радикал (рис.1), который может быть зафиксирован методом магнитного резонанса при напряженности магнитного поля до 352 мТ [10].

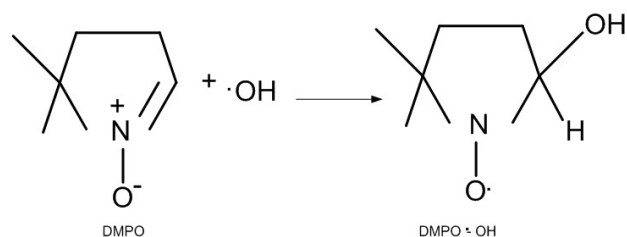


Рис. 1. Схема захвата $OH\cdot$ радикала.
Fig. 1. Schematic Capture $\cdot OH$ radical

Использование реагента Фентона

Одним из наиболее эффективных и перспективных методов деструкции органических соединений (алифатических, ароматических и гетероциклических, красителей, пестицидов) в сточных водах является окислительный метод, основанный на каталитическом распаде пероксида водорода в водной среде под действием ионов Fe^{+2} (система Фентона) [11]. Каталитическую систему $H_2O_2 - Fe^{+2}(Fe^{+3})$ возможно получить электрохимически [12]: при окислении железного анода образуются катионы Fe^{+2} : $Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e$, а на катоде образуется пероксид водорода путем восстановления кислорода: $O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O_2$. В объеме электролита катионы Fe^{+2} взаимодействуют с электрогенерируемым H_2O_2 с образованием реакционно-способных гидроксильных радикалов $OH\cdot$ ($E_0 = +2,38$ В) согласно реакции Фентона: $Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+3} + OH\cdot + OH^-$. Ионы Fe^{+3} восстанавливаются H_2O_2 до Fe^{+2} с образованием супероксидного ион-радикала: $Fe^{+3} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+2} + HO_2\cdot$, а также подвергаются прямому восстановлению на катоде.

Избыток ионов Fe^{+3} выпадает в осадок в виде гидроксида железа при $pH > 3$. Таким образом, удаление органических соединений осуществляется как за счет их деструкции окислителями-радикалами ($OH\cdot$, $HO_2\cdot$), так и за счет коагуляции $Fe(OH)_3$.

Большинство органических соединений, присутствующих в сточных водах, окисляются реагентом Фентона при мольном стехиометрическом соотношении $[H_2O_2]/[RH]$ (концентрация субстрата), равном 2-10, однако увеличение дозы H_2O_2

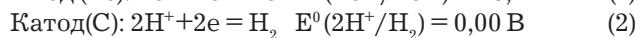
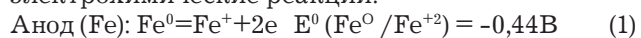
способствует более полной их минерализации [11]. В связи с этим необходимо либо вводить в воду недостающее количество H_2O_2 , либо вести процесс с катодными материалами, обеспечивающими высокие его выходы по току. С выходом по току ~ 40-70% H_2O_2 может быть получен путем восстановления O_2 на графитовой сетке в кислой среде, содержащей хлорид- или сульфат-ионы [13]. Наибольший выход по току H_2O_2 (до 90%) получен на сажевых электродах [14]. Соотношение $[H_2O_2]/[Fe^{+n}]$ для легкоокисляемых веществ может находиться в диапазоне 30:1 ÷ 3:1, в то время как для трудноокисляемых – 3:1 и менее [11].

Использование системы Фентона позволяет очищать стоки с высокими значениями ХПК. Имеется сообщение [15], что при электролизе сточных вод производства искусственных волокон с исходным ХПК 2400 мг/л с использованием реагента Фентона за 50 мин ХПК снизилось на 88% при плотности тока 0,9 А/см². Затраты электроэнергии составили 1,7 кВтч/кг ХПК.

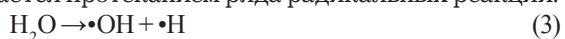
Сравнительный анализ деструктивно-го окисления фенола на пластинчатых анодах, с помощью реагента Фентона, в насыпном электролизере (активированный уголь) и в насыпном электролизере с использованием реагента Фентона показал, что максимальная эффективность окислительного процесса наблюдается при совмещении электролиза в насыпном электролизере с электро-Фентон процессом, на втором и третьем местах – электролиз с насыпными (3D) электродами и с электро-Фентон процессе и наименьшая эффективность при анодном окислении [16].

Из более ранних работ известно, что совмещение воздействия реагента Фентона с другими физико-химическими воздействиями (УФ, УЗ и др.) и приемами позволяет повысить степень деструкции органических соединений [17].

Эффективность обесцвечивания и деструкции азокрасителя (кислотного красного) реагентом Фентона с одновременной низкочастотной ультразвуковой (УЗ) обработкой раствора органического красителя исследованы в работе [18]. В очищаемую воду (рН <7) помещают гранулированный чугун (0,2 – 0,9 мм), составные элементы которого (Fe и C) в растворе образуют гальванопару, при работе которой протекают следующие электрохимические реакции:



Отмечается, что УЗ-обработка воды сопровождается протеканием ряда радикальных реакций:



Реакции (1) и (6) есть не что иное, как реактив Фентона, участие которого в процессе резко

повышает эффективность деструкции азокрасителя (кислотного красного 14): степень деструкции красителя после 10 минут обработки в системе “чугун – УЗ” достигает 90,5%, в то время как при обработке раствора красителя отдельно чугуном и УЗ всего 49,9 и 4,7%, соответственно, причем с ростом времени обработки эффективность процесса в системе “чугун – УЗ” существенно преобладает над монопроцессами (рис. 2).

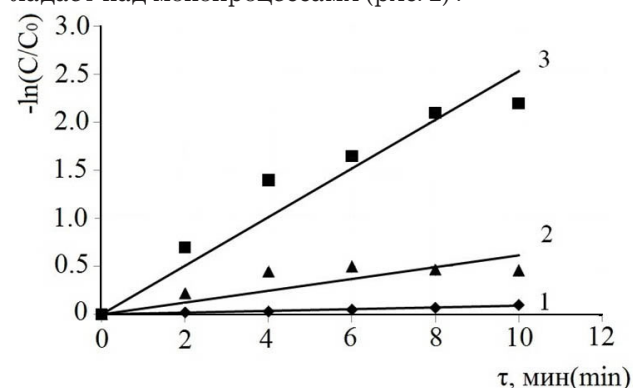


Рис.2. Эффективность деструкции азокрасителя: 1.-УЗ-воздействие, 2.-чугун, 3. – УЗ+чугун (рН 6,3; $[Fe]_0$ 3 г/л, начальная концентрация азокрасителя 50 мг/л, t 25±1°C)

Fig.2. Efficiency of degradation of azo dye: 1.-ultrasonic exposure, 2. - cast iron, 3. - ultrasonic + cast iron (pH 6,3; $[Fe]_0$ 3 g/l, initial concentration of azodye 50 mg/l, t 25±1 °C)

Электролиз под давлением

В последние годы удалось интенсифицировать очистку сточной воды, содержащей органические соединения, в электролизере без диафрагмы под давлением [19]. При использовании повышенного давления деструктивное окисление вещества происходит не только на аноде, но и на катоде продуктами восстановления кислорода, причем процесс восстановления кислорода существенно ускоряется [20].

Исследована кинетика окисления ряда органических веществ ароматического ряда (фенол, анилин, азокрасители) под давлением кислорода [19,21,22]. Повышение давления кислорода на порядок увеличивает скорость анодного процесса в 2 – 6 раз, катодного – в 5 – 8 раз (в зависимости от материала анода, давления и состава фонового раствора), а затраты электроэнергии на деструкцию органических веществ ароматического ряда электролизом под давлением кислорода снижаются в среднем на 0,05 – 0,10 кВтч на 1 г вещества за счет полезного использования обоих электродных пространств. Повышение давления, создаваемого электрохимически активным газом, повышает эффективность деструкции органических веществ, что видно на примере фенола (рис.3).

Электролиз под давлением технико-экономически решен, промышленные электролизеры под давлением до 30 атм успешно эксплуатируются в течение многих лет для электролиза воды. Такие электро-

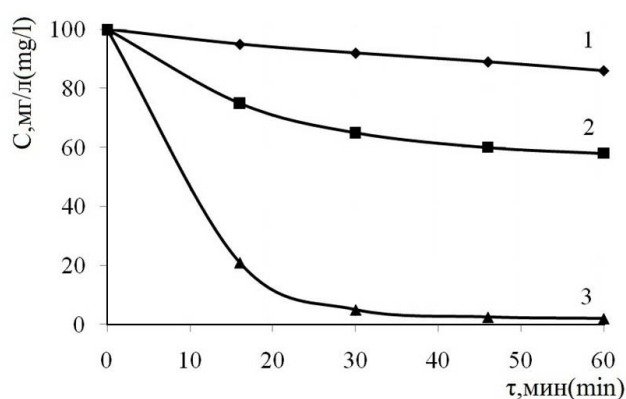


Рис. 3. Зависимость концентрации фенола от времени окисления при: химическом окислении (1); электрохимическом окислении при атмосферном давлении (2); электрохимическом окислении под давлением (3).

Fig. 3. The dependence of phenol concentration at time oxidation: chemical oxidation (1) electrochemical oxidation at atmospheric pressure (2), electrochemical oxidation under pressure (3)

лизеры с небольшими конструктивными изменениями могут быть использованы для проведения деструктивных окислительных процессов.

Применение диэлектрического барьерного разряда

Высокоэффективным методом деструкции органических соединений является метод, который использует разряды атмосферного давления [23]. Предложена кинетическая модель процесса разложения фенола в вертикальном проточном реакторе диэлектрического барьерного разряда при атмосферном давлении. Разложение фенола протекает с участием радикалов $\text{OH}\cdot$ и озона, причем при коротком времени контакта раствора с зоной разряда преобладают радикальные процессы, а при более длительном – с участием озона.

Применение новых электродных материалов

Эффективность деструктивного окисления в первую очередь зависит от материала электрода, поэтому в следующей части обзора рассматриваются процессы окисления органических веществ на предложенных в последнее время новых электродных материалах.

а) пористые гидрофобизированные электроды (ГФЭ)

Непрямое электрохимическое окисление достаточно эффективно при использовании пористых ГФЭ. В этом случае такие проблемы как коррозионная стойкость электродных материалов, термодинамическая устойчивость водных растворов электролитов и осмоления поверхности электродов не возникают, так как процессы генерации окислителей протекают при сравнительно невысоких электродных потенциалах, а химические реакции протекают в гомогенной среде. Применение пористых гидрофобизированных электродов позволяет решить многие воп-

росы, стоящие перед разработкой экологических проблем. Сообщается об исследовании непрямого окисления формальдегида, муравьиной кислоты, малеиновой кислоты, фенола на сажемом ГФЭ. Во всех случаях отмечается высокая конверсия органического вещества вплоть до CO_2 и H_2O [24].

б) электроды из допированного бором алмаза (ДБА)

Активно продолжают работы в направлении окисления органических примесей сточных вод на новом электродном материале – допированном бором алмазе (ДБА), обладающем способностью селективно генерировать $\text{OH}\cdot$ -радикалы. Опираясь на предыдущие исследования, авторами [25] было продемонстрировано, что ДБА электроды могут быть использованы для окисления фенола до CO_2 . Фенол был выбран в качестве модельного электрохимически трудно окисляемого вещества, образующего полимерную пленку на аноде в результате полимеризации феноксильных радикалов. Методом циклической вольтамперометрии и препаративными электролизами в проточной ячейке продемонстрировано, что отравления поверхности ДБА электрода не наблюдалось, скорость процесса на протяжении 75 ч электролиза не снижалась и вся масса фенола полностью подвергалась окислительной деструкции до CO_2 .

В присутствии большого избытка окислителя (пероксида водорода) процесс окисления фенола резко ускоряется без образования смолистых веществ, однако появляются малоактивные промежуточные продукты – карбоновые кислоты [26]. Проведенный сравнительный анализ констант скоростей окисления фенола на ДБА с участием кислорода, пероксида водорода и прямого анодного окисления показал, что наибольшее значение константа скорости имеет при дробном добавлении пероксида водорода ($k = 1,1 \text{ М}\cdot\text{ч}^{-1}$). Повышение степени минерализации органических веществ путем поэтапного введения в систему пероксида водорода отмечается и в обзоре [11].

В [27] исследовано влияние продолжительности обработки, рН, плотности тока и добавок хлоридов на образование продуктов неполной деструкции органических соединений на ДБА анодах в сточных водах с низким соотношением БПК/ХПК. Результаты оценивали по значениям ХПК, содержанию общего азота, обесцвечиванию, образованию нитратов, нитритов и хлорорганических соединений (тригалометанов, галоацетонитрилов, галокетонов, 1,2-дихлорэтана). Зафиксировано образование хлорорганических соединений достаточно высокой концентрации (до 750 мкг/л) при различных режимах обработки.

В [28] на основании результатов, полученных на лабораторной установке, была спроектирована и испытана опытно-промышленная установка с площадью анода 2,904 м², которая продемонстри-

рвала эффективность применения указанных анодов для электрохимического окисления фенола в проточном режиме и результаты ее работы полностью подтвердили лабораторные данные.

в) электроды из гранулированного активированного угля (GAC) и угольного волокна (3-D)

Применение объемных электродов (3-D electrodes) в ранних работах ограничивалось использованием их для извлечения ионов металлов из сточных вод. Однако позже была показана эффективность 3-D электродов для окисления органических соединений, т.к. объемные электроды обладают существенно более развитой поверхностью и обеспечивают высокую скорость массопереноса по сравнению с пластинчатыми электродами [29].

Сконструирован [10] электрохимический трехмерный реактор, в котором анодом служил гранулированный активированный уголь (GAC). Результаты показали, что он эффективно разрушает анилин, и его эффективность сильно зависит от pH раствора, прикладываемого напряжения и времени электролиза, причем деструкция анилина протекает намного эффективнее в присутствии катионов Fe^{+2} .

Недавно создан новый тип материала – активированное угольное волокно (ACF), которое демонстрирует специфические характеристики, в частности при использовании их в окислительно-восстановительных процессах в качестве электродов [30]. Степень деструкции красителя (ализаринового красного S) повышается при увеличении плотности тока (рис.4). Увеличение истинной поверхности ASF с 894 до 1682 m^2/g приводит к росту степени обесцвечивания красителя с 54,2 до 83,9%.

г) новые анодные материалы на основе сплавов

Предлагается достаточно большое многообразие сплавов сложного состава для анодного

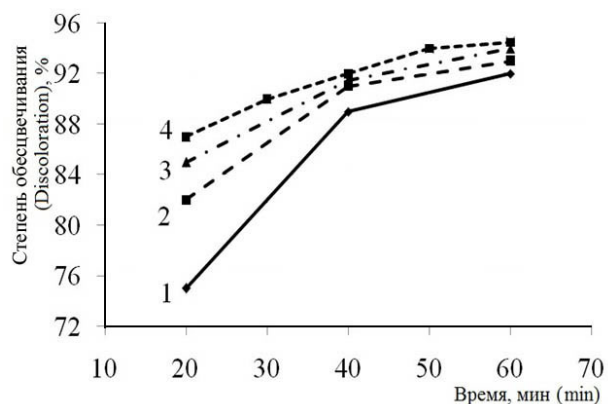


Рис.4. Обесцвечивание раствора красителя (начальная концентрация 700 мг/л, Na_2SO_4 0,10 М, pH 7): 1. – 15 мА/см², 2. – 25 мА/см², 3. – 35 мА/см², 4. – 40 мА/см²

Fig. 4. Bleaching of solution dye (initial concentration of 700 mg/l, Na_2SO_4 0,10 M, pH 7): 1. - 15 mA/cm², 2. - 25 mA/cm², 3. - 35 mA/cm², 4. - 40 mA/cm²

окисления органических соединений, обладающих высокой каталитической активностью. Из них заслуживают внимание твердые сплавы на основе $PW_{11}Fe$ /хитозан/С для окисления нитробензола [31], Pt Au/С – для окисления муравьиной кислоты [32], Ti/SnO₂-Sn-Y для деструкции азокрасителя с концентрацией 0,5 – 2,0 г/л [33].

Электролиз в диафрагменных электролизерах

Использование электролиза для обеззараживания питьевых и сточных вод

Современное состояние вопроса использования электролиза для обеззараживания питьевых и сточных вод рассмотрено в работах [34,35]. Обеззараживание воды прямым электролизом является разновидностью окислительной обработки воды, но отличается от распространенных методов обеззараживания тем, что окислители производятся из самой воды, в которой всегда содержатся примеси, а не вносятся извне и, выполнив свою функцию, переходят в прежнее состояние. Техника и технология прямого электролиза пресной воды начала развиваться в 60-х годах прошлого века, когда появились сравнительно недорогие малоизнашивающиеся металл-оксидные аноды [36]. В период с 1991 по 2006 годы были разработаны и коммерчески реализованы самые различные технологические схемы очистки воды в установках ИЗУМРУД. Появление новых типов электрохимических реакторов, применение новых материалов и технологий их использования привели в 2011 году к созданию установок ИЗУМРУД следующего поколения – установок ИЗУМРУД-РЕДОКС. Электрохимический реактор состоит из проточных модульных элементов, каждый из которых представляет собой диафрагменный электролизер с ультрафильтрационной керамической диафрагмой повышенной прочности на разрыв, титановым катодом и анодом ОРТА. Поток пресной воды в узких трубчатых зазорах между электродом и керамической ультрафильтрационной диафрагмой в проточном модульном элементе подвергается электрохимическому воздействию в течение короткого промежутка времени.

Модульные установки ИЗУМРУД-РЕДОКС позволяют получать питьевую воду с антиоксидантными свойствами и дополнительной очисткой воды от микробов, токсинов, ионов тяжелых металлов, Fe, Mn, Al, вредных органических соединений: гербицидов, пестицидов, антибиотиков, гормонов, фенолов, ПАВ и нефтепродуктов при их концентрации в воде до 5 мг/л и перманганатной окисляемости исходной воды до 10 мг/л. В процессе реакций анодного окисления микроорганизмы, микробные токсины и органические соединения подвергаются деструкции. Ионы тяжелых металлов образуют нерастворимые гидроксиды и уда-

ляются с помощью специального электрокинетического реактора. Установки ИЗУМРУД-РЕДОКС выпускаются серийно с производительностью 50 – 600 л/ч при удельных затратах электричества на очистку 0,05 – 0,07 Кл/л.

Эффективно обеззараживание сточных вод с помощью компактных модульных установок АК-ВАХЛОП-М, принцип работы которых состоит в электрохимическом синтезе влажной газообразной смеси оксидантов (Cl_2 , Cl_2O , O_3) из водного раствора хлорида натрия концентрацией 180-250 г/л под давлением в диафрагменных модульных элементах, каждый из которых является отдельной ячейкой электрохимического реактора. Установки АКВАХЛОП-М являются альтернативным и безопасным источником хлора и используются на станциях очистки бытовых и промышленных сточных вод, а также на станциях очистки воды хозяйственно-питьевого водоснабжения.

Использование электролиза для синтеза растворов оксидантов для медицинских целей (детоксикации организма, дезинфекции ран)

Использование электрохимических методов в медицине представляется перспективным, поскольку электрохимические процессы включены в жизнеобеспечивающие системы организма, и некоторые процессы, в частности, электрохимическая гемосорбция нашла применение в клинической практике [37].

Разработан метод синтеза персульфатов путем электроокисления разбавленных водных растворов сульфатов. Найдены оптимальные условия синтеза персульфатов из разбавленных нейтральных растворов сульфатов (0,07 – 0,14 М), т.е. получены активные растворы, способные окислять различные токсиканты, не травмируя форменные элементы и белки крови. ОВП синтезированного анолита находится в пределах ~500 – 600 мВ. Аналитически доказано, что в анолите отсутствуют O_3 и H_2O_2 , а содержание O_2 не превышает 1%. Синтезированные растворы имеют перспективу использования в качестве медицинских препаратов для детоксикации организма, а также в качестве дезинфектантов для обработки ран, обсемененных поверхностей, медицинских инструментов. Синтезированные анолиты (рН 7,4) совместимы с кровью, способны детоксицировать кровь, содержащую эндо- и экзо-токсины.

Выводы

Материал обзора показывает, что за последние годы удалось существенно повысить технико-экономические показатели метода электрохимической деструкции органических веществ. Наибольшие успехи достигнуты в области трудноокисляемых органических веществ ароматического ряда. Нужно надеяться, что при возрождении химической промышленности в России этот метод найдет свое практическое использование.

Электрохимический метод позволяет улучшить потребительские качества питьевой и технической воды и уже нашел практическое применение. По-видимому, эта область его использования в народном хозяйстве будет расширяться.

Авторы выражают благодарность проф. Томилову А.П. за помощь при подготовке рукописи.

Литература

1. Сахарнов А.В. Обесфеноливание воды методом электрохимического окисления // Лакокрасоч. материалы и их применение. - 1961. - №2. - С.26.
2. Томилов А.П., Осадченко И.М., Фукс Н.П. Электрохимическая очистка промышленных сточных вод // Хим.пром-сть. - 1972. - №4. - С.27(267).
3. Kuhn A.T. Electrolytic decomposition of cyanides, phenol and thiocyanates in effluent stream // J. Appl.Chem. Biotechnol. - 1971. - V. 21. - P.29.
4. Харламова Т.А., Тедорадзе Г.А. Применение электролиза для очистки сточных вод от цианидов, фенолов и масел // Хим.пром-сть. - 1981. - №2. С.21(85).
5. Bockris J.O'M., Bhardwaj R.C., Tennakoon C.L.K. The electrochemistry of waste removal // J.Serb.Chem.Soc. - 1992. - V.57(12). - P. 799.
6. Высотская Н.А. Реакционная способность радикалов OH , O , HO^2 и атомов кислорода в водных растворах ароматических соединений // Успехи химии. - 1973. - Т. XLII. вып.10. - С. 1843.
7. Кошелева А.М. Влияние природы электроодного материала на эффективность процесса окисления спиртов с использованием *in situ* активных форм кислорода // Актуальные проблемы электрохимии органических соединений (ЭХОС-2012): тез.докл./ ред.кол.: Килимник А.Б., Гультия В.П., Кривенко А.Г.// VII Всероссийская с междунар. Участием школа по электрохимии органических соединений. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО "ТГТУ". - 2012. - С.102.
8. Кривенко А.Г., Коткин А.С., Курмаз В.А. Термодинамические и кинетические характеристики интермедиатов электродных реакций. Определение прямыми и комбинированными электрохимическими методами // Электрохимия. - 2005. - Т.41.№ 2. - С.137 – 151.
9. Chen Y., Shi W., Xue H., Han W. et al. Enhanced electrochemical degradation of dinitrotoluene wastewater by Sn-Sb-Ag modified ceramic particulates // Electrochim.Acta. - 2011. - V. 58. - P. 383.
10. He Chun, Xiong Ya, Shu Dong, Zhu Xihai. Performances of three-phase three-dimensional electrode reactor and its application to the degradation of aniline // Chemical J. Internet. - 2002. - V. 4. №11. - P. 58.
11. Соложенко Е.Г., Соболева Н.М., Гончарук В.В. Применение каталитической системы H_2O_2 – $Fe^{+2}(Fe^{+3})$ при очистке воды от органических

- соединений // Химия и технол. воды. - 2004. - Т.26. №3. - С.219 - 246.
12. Brillas E., Sauleda R., Casado J. Use of an Acidic Fe/O₂ Cell for Wastewater Treatment: Degradation of Anilin // J. Electrochem. Soc. - 1999. - V. 146. № 12.- P. 4539.
13. Alvarez-Gallegos A., Pletcher D. The removal of level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part 1: The electrosynthesis of hydrogen peroxide in aqueous acidic solutions // Electrochim. Acta. - 1998. - V. 44, № 5. - P. 853-861.
14. Корниенко В.Л., Колягин Г.А., Салтыков Ю.В. Электросинтез H₂O₂ из O₂ на углеродистых электродах в щелочной среде (обзор) // Ж. прикл. химии. - 1999. - Т. 72, №3. - С.353-361.
15. Ghosh Prabir, Samanta Amar Nath, Ray Subhabrata. Reduction of COD and removal of Zn⁺² from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation // Desalination. -2011. -V.266. №1 - 3. P. 213.
16. Yan Xiao-ru, Wang Jian-zhong, Zhang Ping, Xi Jin-e, Zhang Wei. Сравнение электрохимических методов очистки фенолсодержащих сточных вод // Water and Wastewater. -2010. - V.41. №6. - P. 41.
17. Brillas E., Sauleda R., Casado J. Degradation of 4-chlorophenol by Anodic Oxidation, Electro-Fenton, Photoelectro-Fenton and Peroxi-Coagulation Process // J. Electrochem. Soc. 1998. - V. 145. № 3. - P. 759.
18. Jun-jie Lin, Xiao-song Zhao, Dan Liu, Zhi-guo, Ying Zhang, Hui Xu. The decoloration and mineralization of azo C.I. Acid Red 14 by sonochemical process: Rate improvement via Fenton's reactions // J. Hazardous Materials - 2008. - V. 157. - P. 541.
19. Алиев З.М., Томилов А.П., Харламова Т.А. Научные основы и перспективы использования электролиза при повышенном давлении // Изв. вузов. Сев.-Кав. регион. Технич. науки. - 2004. - Спецвыпуск №1. - С.44.
20. Тарасевич М.Р., Шепелев В.Я., Бурштнейн Р.Х. Влияние давления на ионизацию кислорода на платиновом электроде // Электрохимия. - 1973. - Т.9. № 11. - С.1693.
21. Харламова Т.А. Применение электролиза для деструкции трудноокисляемых веществ // Актуальные проблемы электрохимии органических соединений (ЭХОС-2012): тез. докл./ ред. кол.: Килимник А.Б., Гультия В.П., Кривенко А.Г. // VII Всероссийская с междунар. участием школа по электрохимии органических соединений. - Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО "ТГТУ". - 2012. - С.58.
22. Гасанова Ф.Г., Алиев З.М. Очистка сточных вод от фенола электрохимическим окислением // Экология и промышленность. Декабрь. - 2009. - С.2.
23. Чумадова Е.С., Исакина А.А., Рыбкин В.В., Гриневич В.И. Моделирование кинетики процессов разложения фенола в вертикальном проточном реакторе диэлектрического барьерного разряда // Химия и хим. технология. - 2009. - т.52. вып.9. - С. 43.
24. Корниенко В.Л., Колягин Г.А. Электросинтез в пористых гидрофобизированных электродах (обзор) // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. - 2005. - т. XLIX. №5. - С.129.
25. Hagans P.L., Natishan P.M., Stoner D.R., O'Grady W.E. Electrochemical Oxidation of Phenol Using Boron-Doped Diamond Electrodes // J. Electrochem. Soc. - 2001. - V. 148(7)/ P. E 298.
26. Корниенко Г.В., Чаенко Н.В., Максимов Н.Г., Корниенко В.Л., Варнин В.П. Непрямое электрохимическое окисление фенола на допированном бором алмазном электроде // Новости электрохимии органических соединений 2010. VII Всероссийское совещание по электрохимии органических соединений с международным участием: тез. докл./ ред. кол.: Гультия В.П., Килимник А.Б., Кривенко А.Г. - Тамбов: Изд-во ГОУ ВПО "ТГТУ". - 2010. - С.153.
27. Anglada Angela, Urtiaga Ane, Ortiz Inmaculada, Mantzavinos Dionissios, Diamadopoulos Evan. Evaluation of operating variables and formation of oxidation by-product // Water Res. - 2011. - V. 45. № 2. - P. 828.
28. Zhu X., Ni J., Wei J., Xing X., Li H., Jiang Y. Scale-up of BDD anode system for electrochemical oxidation of phenol simulated wastewater in continuous mode // J. Hazardous Mater. - 2010. - V. 184. № 1 - 3. - P. 493.
29. Zhu X. P., Ni X., Li H, N., Jiang Y. // Electrochim. Acta. -2011. - V. 56. -P.1270.
30. Yi F., Chen S., Yuan Ch. Effect of activated carbon fiber anode structure and electrolysis conditions on electrochemical degradation of dye wastewater // J. Hazard. Mater. - 2008. - V. 157. - P. 79.
31. Hua Y., Wang C., Duan H. et al. Fabrication, characterization and electrocatalytic properties of a solid electrode based on PW11O30Fe(III)(H₂O) and chitosan // Electrochim. Acta. - 2011. - V. 58.- P.99.
32. Min Y., Yunjie H., Qing L. et al. Improved direct electrooxidation of formic acid by increasing Au fraction on the surface of PtAu alloy catalyst with heat treatment // Electrochim. Acta. -2011. - V. 58. - P.6.
33. Li Xu, Zhi Gio, Lishun Du, Jing He. Decolourization and degradation of C.I. Acid Red 73 by anodic oxidation and the synergy technology of anodic oxidation coupling nanofiltration // Electrochim. Acta. - 2013.-V. 58. - P.150.
34. Бахир В.М. Электрохимическая активация - 2012: ключ к экологически чистым технологиям водоподготовки // Водоснабжение и канализация. - 2012. - №1-2. - С.80.

35. Бахир В.М. Электрохимическая активация – 2012: новые разработки и перспективы // Водоснабжение и канализация. - 2012. №5-6. - С.65.

36. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. М. Химия. - 1977. - 264 с.

37. Евсеев А.К., Колесников В.А., Гольдин М.М. и др. Электрохимический синтез водных растворов оксидантов для детоксикации организма и дезинфекции ран // Хим.пром-сть. - 2008.- №2. - С.30.

Сведения об авторах

Харламова Татьяна Андреевна, профессор, д.т.н., кафедра химии, МГГУ, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, д.6., тел. 8(916)878-75-73, E-mail: harlamova_tanya@list.ru

Колесников Артём Владимирович, научный сотрудник, к.т.н., технопарк «Экохимбизнес 2000+», РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д.9., тел. 8(985)243-46-46, E-mail: artkoles@list.ru

Алафердов Алексей Федорович, доцент, к.т.н., кафедра химии, МГГУ, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, д.6, тел.8(916)874-6799. E-mail: a.alaferdov@delfin-aqua.com.

Сарбаева Макпал Турсынбаевна, научный сотрудник, докторант, Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, 050010 Республика Казахстан, г.Алматы, ул.Кунаева, 142, тел. 8(702)298-83-50. E-mail:makkenze@mail.ru

Гайдукова Анастасия Михайловна, аспирант, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д.9., тел. 8(926)917-11-44, E-mail: gaydukova.nastya@gmail.com

Information about authors

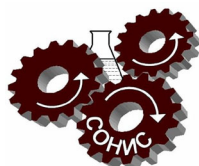
Charlamova Tatyana, Professor, doctor of chem. Sci., Department of Chemistry, Moscow State Mining University, 119991, Moscow, Leninsky Prospect, 6., Tel. 8(916)878-75-73, E-mail: harlamova_tanya@list.ru

Kolesnikov Artem, Ph.D., Techno park "Ecochembusiness 2000 +" Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miusskaya Sq., 9., Tel. 8 (985) 243-46-46, E-mail: artkoles@list.ru

Alaferdov Alex, ass. Prof., Ph.D., Department of Chemistry, Moscow State Mining University, 119991, Moscow, Leninsky Prospect, 6, tel.8 (916) 874-6799. E-mail: a.alaferdov@delfin-aqua.com.

Sarbaeva Makpal, researcher, Ph.D, D.V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry, 050010 Republic of Kazakhstan, Almaty, ul.Kunaeva, 142, tel. 8 (702) 298-83-50. E-mail: makkenze@mail.ru

Gaidukova Anastasia, post graduate student, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miusskaya Sq., 9, Tel. 8 (926) 917-11-44, E-mail: gaydukova.nastya@gmail.com



ООО «СОНИС»

Современные химико-гальванические технологии

Москва • Тел.: (495) 545-76-24, 517-46-51, (499) 272-24-08 (факс)

<http://www.sonis-co.ru> • E-mail: info@sonis-co.ru

Мы помогаем
цеховым
технологам
находить
оптимальные
решения!



Скляренко Андрей Викторович
Исполнительный директор ООО «СОНИС»

ООО «СОНИС» поставляет
блескообразующие и другие
добавки, специальные
химические композиции
для различных процессов

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

УДК 621.35:669.26

Применение погружных электрохимических модулей для очистки электролитов хромирования от ионов железа и других катионных примесей электромембранным методом

Кругликов С.С., Колотовкина Н.С.

Ключевые слова: хромирование, очистка от железа, погружной электрохимический модуль

Экспериментально изучены процессы переноса ионов железа, трех- и шестивалентного хрома через ионообменные мембраны из разбавленного в 2-5 раз электролита хромирования. Показано, что очистка электролита от ионов железа возможна с помощью двух процессов: переносом железа из очищаемого электролита (анолита) в катодит через катионообменную мембрану и переносом чистой хромовой кислоты из средней камеры трехкамерного электролизера в анодную камеру через анионообменную мембрану.

The Use of Immersed Electrochemical Modules for the Removal of Iron and Other Cationic Impurities from Chromium Plating Solutions

Kruglikov S.S., Kolotovkina N.S.,

Key words: chromium plating, removal of impurities, immersed electrochemical module

Purification of chromium plating solutions from cationic impurities (iron, etc.) has been studied using a two-compartment cell with cation-exchange membrane (Fig. 1). Anode compartment contains plating solution diluted by 2-5 times. Cationic impurities are transferred through the membrane into the catholyte (solution of sulfuric acid). An alternative purification process has also been studied. It is based on the electrolytic recovery of pure chromic acid from diluted plating solutions containing iron and other cationic impurities. Anions of chromic acid pass through an anion-exchange membrane from the intermediate compartment of a three-compartment cell into the anode compartment which accumulates purified chromic acid (Fig. 2). The cathode compartment contains solution of sulfuric acid and accumulates all cationic impurities which are transferred from the intermediate compartment. Specific rates of the transfer of ferric and chromic ions are relatively low (Table 1) due to the competition with hydrogen ions. Therefore the specific energy consumption is relatively high – about 170 to 300 kAhr per one kg of iron, or 1700 to 3000 kWthr per one cubic meter of the solution. The regeneration of the solution by means of the recovery of chromic acid (Table 2) is characterized by higher energy consumption – 350 to 500 kAhr per one kg of CrO₃, or 3500 to 5000 kWthr per one cubic meter of the solution. However this process is quite suitable and highly economical in the operation in the reclaim tanks equipped with immersed electrochemical modules. The cathodic module with the cation-exchange membrane contains the solution of sulfuric acid and accumulates all cationic impurities. The anodic module with the anion-exchange membrane accumulates pure chromic acid which is periodically added to the plating tank.

Введение

Ионы железа и других тяжелых металлов оказывают отрицательное воздействие на эксплуатационные характеристики электролитов хромирования при концентрациях уже несколько граммов в литре. Основной путь загрязнения электролитов ионами железа – стравливание металла с поверхности деталей при анодной активации, а также с подвесок и штанг. Реагентные методы удаления примесей ведут ко вторичному загрязнению электролита ионами, содержащимися в химикатах, используемых при реагентной очистке (например ионами натрия). Среди безреагентных методов наиболее перспективны ионообменный и электромембранный. Общим недостатком обоих методов является необходимость предварительного разбавления электролита в 3-5 раз, а принципиальное различие между ними – в стоимости оборудования и его производительности.

Электромембранные установки, например, на базе погружных электрохимических модулей (ПЭМ) характеризуются низкой стоимостью и сравнительно невысокой производительностью. Ионообменное оборудование относительно дорогое, но обладает высокой производительностью. Ввиду дешевизны электромембранного метода его целесообразно использовать для непрерывной очистки электролитов, находящихся в эксплуатации, с целью недопущения роста концентрации примесей выше допустимых значений. Другое, весьма эффективное направление использования электромембранного метода на участке хромирования – извлечение из ванн улавливания с помощью ПЭМов хромовой кислоты, очищенной от катионных примесей ионов железа и трехвалентного хрома, и возвращение ее в ванну хромирования.

Теоретически возможны два принципиаль-

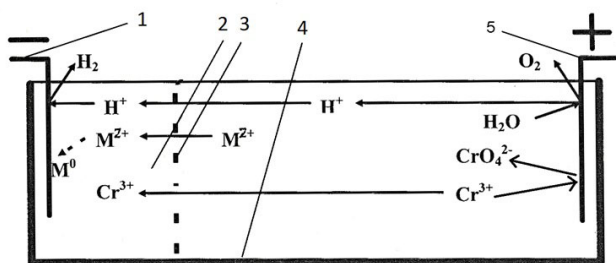


Рис. 1. Схема процесса регенерации в двухкамерной ячейке. 1. – катод; 2. – катодная камера (ПЭМ в ванне улавливания); 3. – катионообменная мембрана; 4. – анодная камера двухкамерного электролизера (ванна улавливания, в которую установлен ПЭМ); 5. – анод

Fig.1. Principle of the regeneration in a two-compartment electrolytic cell. 1. - the cathode; 2. - cathode chamber (immersed electrochemical module); 3. - the cation-exchange membrane; 4. - the anode chamber of the two-compartment cell (reclaim tank which contains the immersed module); 5. - the anode

но отличающиеся варианта электромембранного процесса разделения раствора хромовой кислоты и содержащихся в нем ионов тяжелых металлов:

1. Электролиз в двухкамерном электролизере (рис.1).

Регенируемый электролит хромирования, предварительно разбавленный в 2-8 раз, находится в анодной камере 4. Катионы примесей – ионы железа и трехвалентного хрома – в процессе электролиза переходят из анодной камеры 4 через мембрану в катодную камеру 2, содержащую вспомогательный раствор серной кислоты. При этом концентрация примесей в растворе хромовой кислоты (т. е. в анолите) постепенно снижается.

При проведении этого процесса в производстве с использованием погружных электрохимических модулей функцию анодной камеры выполняет емкость с предварительно разбавленным электролитом хромирования, а катодная камера – это погружной модуль с установленной в нем катионообменной мембраной и помещенный в эту же емкость.

2. Электролиз в трехкамерном электролизере (рис.2).

Регенируемый раствор находится в средней камере. В процессе электролиза анионы хромовой кислоты (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и др.) переходят в анодную камеру. Примеси, имеющие катионную природу, переходят в катодную камеру. Таким образом, в средней камере постепенно снижаются концентрации всех видов ионов – и хромовой кислоты и примесей.

При использовании погружных электрохимических модулей в производстве трехкамерный вариант – это комбинация емкости с предварительно разбавленным электролитом хромирования и помещенных в нее двух ПЭМов – катодного

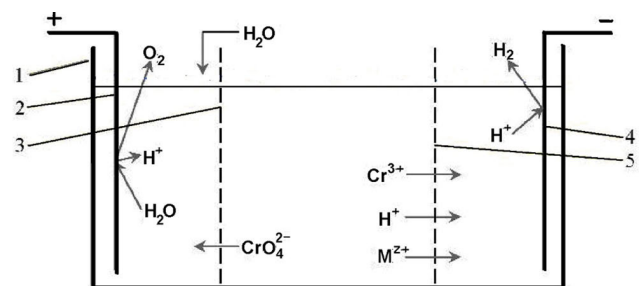


Рис. 2. Схема процесса регенерации в трехкамерной ячейке. 1. – корпус трехкамерного электролизера (при использовании ПЭМов – емкость с регенируемым электролитом или ванна улавливания); 2. – анод, находящийся в анодной камере (анодном ПЭМе); 3. – анионообменная мембрана; 4. – катод, находящийся в катодной камере (катодном ПЭМе); 5. – катионообменная мембрана.

Fig.2. Principle of the regeneration in a three-compartment electrolytic cell. 1.- the cell; 2. - the anode placed in the anode chamber (anodic module); 3. - the anion-exchange membrane; 4. - the cathode placed in the cathode chamber (cathodic module); 5. - the cation-exchange membrane

с катионообменной мембраной и внутренним катодом и анодного с анионообменной мембраной и внутренним анодом (рис.2)

В данной работе решали следующие задачи:

1. Разработка условий проведения процесса регенерации электролита хромирования с использованием двух- и трехкамерного электролизеров.
2. Сопоставление обоих процессов по их техническим и экономическим показателям.

Методика экспериментов

Принципиальная схема процесса регенерации для обоих вариантов (в двух- и трехкамерных ячейках) показана на рис. 1 и 2. Лабораторные ячейки были изготовлены из полипропилена. У двухкамерной ячейки объемы растворов в анодной и катодной камерах составляли, соответственно, 230 и 150 мл. У трехкамерной ячейки объем раствора в каждой из камер составлял около 230 мл. В ячейках были установлены катионообменные мембраны МК40Л и анионообменные мембраны МА41И. Катодом и анодом служили свинцовые пластины площадью каждая около 20 см². В обоих вариантах перед каждым опытом в катодную камеру заливали раствор серной кислоты концентрацией 10 г/л. Электролиз вели при постоянной плотности тока 0,4-0,5 А/дм².

В опытах с двухкамерной ячейкой определяли скорость переноса ионов железа и трехвалентного хрома из анолита – разбавленного электролита хромирования – в катодит – раствор серной кислоты. Для этого анализировали растворы в анодной камере до и после электролиза, а также анализировали раствор серной кислоты в катодной камере после электролиза. В анолите

определяли концентрацию хромового ангидрида, ионов железа и трехвалентного хрома. В катодите определяли концентрацию ионов железа и трехвалентного хрома. Для определения скорости переноса из анолита в катодит ионов железа и трехвалентного хрома в каждом опыте определяли количество пропущенного электричества, Q и далее рассчитывали удельную скорость переноса по следующей формуле:

$$V = m / Q \text{ г/Ач} \quad (1)$$

Здесь m – масса ионов хрома или трехвалентного железа, перешедших в катодит за время прохождения через электрохимическую цепь количества электрического заряда Q.

В опытах с трехкамерной ячейкой определяли начальную концентрацию хромового ангидрида в анолите и в средней камере, а также его концентрацию в анолите по окончании электролиза. Удельную скорость переноса рассчитывали аналогичным путем.

Результаты и их обсуждение

1. Электролиз в двухкамерной ячейке.

Было проведено 19 экспериментов по электролизу разбавленных растворов хромирования с различными значениями начальных концентраций хромового ангидрида и катионов обоих металлов. В таблице 1 приведены несколько примеров для различного диапазона концентраций.

Полученные данные показывают, что скорость переноса ионов железа и трехвалентного хрома обнаруживает тенденцию к росту по мере увеличения концентрации хромовой кислоты в анолите. С другой стороны, можно отметить тенденцию роста скорости переноса обоих катионов

Таблица 1. Перенос хрома (III) и железа из электролита хромирования (анолит) через катионообменную мембрану в катодную камеру двухкамерного электролизера.

Table 1. Transport of chromic and ferric ions from the chromium bath (the anolyte) through the cation-exchange membrane into the cathode chamber of the two-compartment cell.

Средняя за время электролиза концентрация в анолите, г/л Average concentration in the anolyte for the period of electrolysis			Количество прошедшего за время одного опыта электричества Q, Ач Ahrs passed	Концентрация в катодите после электролиза, г/л		Удельная скорость переноса из анолита в катодит, г/Ач Specific transport rate for the migration from the anolyte into the catholyte, g/Ahr	
CrO ₃	Cr(III)	Fe		Cr(III)	Fe	Cr(III)	Fe
38	0,47	3,0	2,60	0,99	0,68	0,057	0,039
64	2,3	4,7	1,63	0,40	0,46	0,037	0,042
84	3,5	5,3	2,80	0,73	0,91	0,040	0,049
115	4,9	6,7	2,54	1,96	1,17	0,115	0,069
132	7,5	7,7	1,57	0,56	0,89	0,053	0,143

Таблица 2 . Перенос хромовой кислоты из средней камеры трехкамерного электролизера в анодную камеру через мембрану МА41ИЛ
Table 2. The transport of chromic acid from the intermediate compartment of the three-compartment cell into the anode compartment through the membrane MA41IL

Q, Ач Ahr	CrO ₃ в средней камере, г/л (до электролиза) CrO ₃ in the intermediate compt. (prior to electrolysis) g/l	CrO ₃ в анолите In the anolyte		Удельная скорость переноса, г/Ач Specific transport rate, g/Ahr
		До электролиза Prior to the electrolysis	После электролиза After the electrolysis	
1,57	136	124	127	0,44
2,60	100	87	95	0,71
2,10	79	64	70	0,66
1,90	36	28	35	0,85
1,60	57	46	50	0,57

металлов с ростом их концентрации, что объясняется увеличением их чисел переноса. Скорость переноса каждого из этих видов ионов из растворов с концентрацией 2–6 г/л в большинстве опытов лежит в диапазоне 0,03–0,06 г/Ач, чему соответствует формальное число переноса 0,01–0,02 (числа переноса являются формальными, поскольку для их оценки принимали, что оба вида ионов присутствуют в растворе исключительно в форме простых катионов с зарядом +3).

Для приближенной оценки удельного расхода электроэнергии на процесс регенерации электролита хромирования путем удаления из него значительной доли содержащихся в нем ионов железа с использованием двухкамерной ячейки можно принять величину напряжения на ванне 10 В. Тогда удельный расход электроэнергии на удаление 1 кг железа составит 170–300 квтч. Если принять максимальную величину начальной концентрации ионов железа в неразбавленном отработанном электролите 10 г/л, то для регенерации 1 м³ раствора хромирования потребуется 1700–3000 квтч.

При осуществлении процесса в условиях действующего производства необходимо иметь в виду, что в процессе эксплуатации в электролите хромирования всегда присутствуют ионы трехвалентного хрома, которые будут мигрировать в катодит наряду с ионами водорода и железа. Это, с одной стороны, увеличивает расход электроэнергии и количество образующихся отходов, а с другой, ведет к потерям хромового ангидрида, из которого образуются ионы трехвалентного хрома. Ввиду этого представляется целесообразным проводить предварительную проработку регенерируемого электролита еще до его разбавления с

целью сведения к минимуму этих потерь. Во время проработки площадь анодной поверхности должна многократно превышать площадь катодной поверхности, что позволит существенно снизить концентрацию ионов трехвалентного хрома еще до начала процесса регенерации электролита [1].

Другой важной особенностью двухкамерного варианта процесса является возможное вторичное загрязнение регенерируемого электролита анионами, содержащимися в катодите, в данном случае анионами сульфата. Причина этого в том, что селективность катионообменных мембран всегда несколько ниже 100%, а это означает, что при значительном загрязнении электролита ионами железа, когда для их удаления приходится пропускать большое количество амперчасов, пропорционально будет расти и концентрация сульфата в регенерируемом растворе, что потребует его частичного удаления. Использование в качестве катодита раствора хромовой кислоты вместо раствора серной кислоты ведет к ее расходу за счет восстановления на катоде.

2. Электролиз в трехкамерной ячейке.

При проведении 19 опытов в трехкамерном электролизере начальную концентрацию хромового ангидрида в средней камере изменяли в пределах от 36 до 136 г/л. При этом начальные концентрации его в средней камере были в каждом опыте несколько ниже, чем в анолите, чтобы исключить нежелательное влияние диффузионного переноса в направлении, противоположном направлению миграционного переноса. Результаты нескольких опытов, а также рассчитанные и них значения скорости переноса хромовой кислоты из средней камеры в анодную представлены в табл. 2.

Скорость переноса хромовой кислоты в расчете на хромовый ангидрид составляет приблизительно 0,5–0,7 г/Ач. Таким образом, для регенерации 1 м³ электролита с начальной концентрацией хромового ангидрида 250 г/л потребуется 350–500 кАч или, принимая величину напряжения на электролизере 10 В, – 3500–5000 квтч/м³. Сопоставление этих величин с аналогичными показателями для двухкамерного варианте, то есть, с удалением катионных примесей путем их переноса в катодную камеру, показывает, что энергозатраты несколько выше у трехкамерного варианта.

Однако необходимо иметь в виду, что только трехкамерный вариант позволяет получать сразу после включения тока полностью очищенный от катионных примесей электролит, который по мере его образования можно будет добавлять в рабочую ванну, снижая в ней концентрацию примесей до приемлемых значений. Таким образом, именно трехкамерный вариант, используемый в ванне улавливания путем установки в нее катодного и анодного погружных модулей, позволит не только многократно снизить поступление шестивалентного хрома в сточные воды, но и одновременно обеспечит очистку электролита в действующей ванне от железа и других катионных примесей.

Литература

1. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н. Электролитическое хромирование, м., Глобус, – 2007. – 191 с.

Сведения об авторах

Кругликов Сергей Сергеевич, профессор, д.х.н., кафедра ТЭП, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9, 8-916-616-96-99.

Колотовкина Надежда Сергеевна, исполнительный директор, ЗАО «ИНТ Модуль», Москва, 125130, ул. Клары Цеткин, 33. т.8-926617-85-82.

Information about authors

Dr. Sergey S. Kruglikov, professor, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miusskaya sq. 9., skruglikov@mail.ru 8-916-616-96-99.

Nadezhda S. Kolotovkina, executive director, ZAO "INT Modul", Moscow, 125130, Klara Zetkin st., 33, 8-926617-85-82.

Новые решения для Вашего производства

- **ТВЕРДОЕ ИЗНОСОСТОЙКОЕ ХРОМИРОВАНИЕ**
- **БЕСПОРИСТОЕ ХРОМИРОВАНИЕ**
- **МНОГОСЛОЙНОЕ ХРОМИРОВАНИЕ**

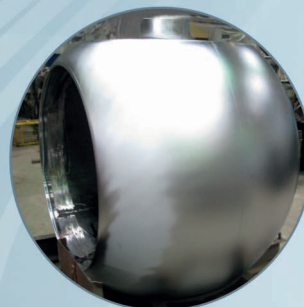
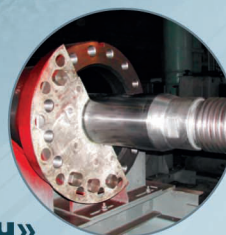
Технологии и оборудование «под ключ»

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

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

Нестандартные задачи и их решение - это наш профиль!

ГАЛЬВАНОХРОМ
GALVANOCHROME
Санкт-Петербург



К столетию профессора А.Л.Ротиняна



13 августа 2013г - памятная дата для электрохимиков – 100 лет со дня рождения видного ученого, доктора технических наук, профессора, лауреата Государственной премии СССР Ротиняна Александра Леоновича.

Всю свою более чем 50-летнюю профессиональную деятельность А.Л.Ротинян посвятил исследованию и развитию различных областей электрохимии, одной из наиболее сложных естественных наук. К какой бы области электрохимии ни обращался пылкий интерес талантливого ученого, он везде открывал новые направления развития и вносил весомый вклад в теоретические и прикладные аспекты исследуемых процессов.

Значительную часть работ А.Л. Ротинян посвятил гидроэлектрометаллургии и электролизу расплавленных сред. Начиная с 1945 г., работая в научно-исследовательском и проектном институте «Гипроникель», он руководил исследованиями в области гидроэлектрометаллургии никеля. В результате этих исследований намечилось несколько направлений, связанных с теорией и технологией осаждения металлов. В это время научные интересы Ротиняна А.Л. связаны с изучением закономерностей совместного разряда ионов основного металла и примесей, нашедшие в дальнейшем развитие при разработке электрохимической теории сплавообразования. Основные результаты по этим вопросам опубликованы в докладах АН СССР в 1952-1954. В это же время Александр Леонович занимается очень важными вопросами исследования кислотности в прикатодном слое и установления связи между условиями

электролиза и физико-механическими свойствами получаемых покрытий. Им предложен метод измерения рН прикатодного слоя микростеклянным электродом, который и сегодня широко используется электрохимиками.

Разработанные теоретические принципы совместного разряда металлов нашли широкое применение для решения практической задачи получения металлов высокой чистоты. Кроме того, эти концепции явились базой для создания новых технологических процессов в гидроэлектрометаллургии и технологии электроосаждения сплавов. В этот период А.Л.Ротинян публикует ряд работ по основам получения металлов высокой чистоты, глубокой очистки электролитов от примесей посторонних ионов, по физической и коллоидной химии. За эти работы А.Л.Ротиняну была присуждена Государственная премия СССР. Научные и практические результаты этих исследований нашли отражение в отдельных главах книги «Основы металлургии» и в учебнике «Прикладная электрохимия», первое издание которого вышло в 1962 г., а затем в 1967, 1974г.г. под его редакцией. С 1960 года А.Л.Ротинян - профессор кафедры технологии электрохимических производств Ленинградского технологического института им. Ленсовета, которую затем возглавил в 1969 году. Работая на кафедре, А.Л.Ротинян большое внимание уделяет как научно-исследовательской, так и педагогической деятельности. В эти годы находят свое развитие работы по совместному разряду цинка с водородом, кинетике осаждения сплавов никель-кобальт, железо-кобальт и железо-никель, анализу эффектов деполяризации и сверхполяризации при образовании электрохимических сплавов. Установление закономерностей протекания электродных реакций, в частности электроосаждения и электрорастворения металлов проводится с позиций формальной кинетики и выдвигается предположение стадийного протекания электрохимического акта.

Большой цикл работ был связан с исследованием кинетики и механизма протекания параллельной при электроосаждении металлов реакции - разряда ионов водорода, приводящей к снижению выхода по току и ухудшению физико-химических свойств металлов. Результаты этого цикла работ опубликованы в журналах «Электрохимия» и «Журнал прикладной химии».

В работах А.Л.Ротиняна много внимания уделялось теории и практике гальванотехники; им изучались различные аспекты получения никелевых покрытий, электрохимического осажде-

ния теллура из щелочных растворов, технологии получения тройного сплава железо-никель-хром, технологии получения магнитных пленок, получения блестящих осадков меди, осаждение металлов из неводных растворов и многое другое.

Ротинян А.Л. известен как талантливый педагог, воспитавший большое количество исследователей, в том числе кандидатов и докторов наук. Он является автором более 300 научных статей, известных как у нас в стране, так и за рубежом. При его активном участии написаны монографии «Теоретическая Электрохимия» и «Оптимизация производства хлора».

Будучи прекрасным организатором и придавая большое значение повышению квалификации технологов-электрохимиков, А.Л.Ротинян организовал постоянно действующий городской семинар по электрохимии в Ленинграде, несколько всесоюзных конференций и симпозиумов по проблемам электрохимии. Все эти семинары и конференции отличались высоким научным уровнем и пользовались большой популярностью в нашей стране и за рубежом.

А.Л.Ротинян имел большой авторитет у научной общественности и пользовался неизменным уважением коллег – ученых и практиков. Он являлся председателем секции «Электрохимическая технология» научного совета по электрохимии при АН СССР, членом редколлегии журналов «Электрохимия» и «Журнала прикладной химии» председателем специализированного диссертационного Совета и деканом повышения квалификации преподавателей ВУЗов. Профессор не жалел сил и времени для развития созданной им научной школы и щедро делился своими знаниями и опытом с коллегами и молодыми учеными.

А.Л.Ротинян был высокоэрудированным ученым, разносторонне образованным человеком широкого кругозора и большой культуры. Это всегда привлекало к нему широкий круг людей, в том числе не связанных с ним профессиональными интересами. Имя А.Л.Ротиняна прочно вошло в отечественную и мировую науку и навсегда осталось в благодарной памяти людей, имевших удовольствие с ним общаться.

*Шошина И.А., Буркат Г.К., Н.А.Зайцева,
В.Н. Варыпаев, В.Н. Кудрявцев*

100 year Anniversary of Prof. A.L.Rotinyan

August 13th is a memorial day for all electrochemists – 100 years anniversary of a prominent scientist. Dr. Sci., a holder of a State Award, Professor Alexander L. Rotinyan.

Considetable part of his work was related with hydroelectrometallurgy and the electrolysis of melts. These experimental studies have led him to the creation of a modern theory of electrodeposition of alloys and now widely used method for the measurement of the pH-value in the cathode layer

, as well as to the development of a number of processes used for the deposition of metals free of impurities. His ideas were described in two books: “Fundamentals of Metallurgy” and “Applied Electrochemistry”. Since 1960 Alexander Rotinyan

was a Professor at the Dept.of Electrochemical Engineering of the Leningrad Institute of Technology which he had headed since 1969. The scope of his research at that period included many aspects of electroplating, such as nickel plating, electrodeposition of tellurium from alkaline solutions, electrodeposition of Fe-Ni-Cr alloys, magnetic films, bright copper coatings, electrodeposition from nonaqueous solution, and many others. Prof. A.Rotinyan is known as an excellent teacher, who has taught great number of scientists and one of the author of “Theoretical Electrochemistry” and a monography “Chlorine Production”. His name has found his place among the creators of modern science in Russia and on a global scale.

*Shoshina I.A., Burkat G.K., Zaitseva N.A.,
Varypaev V.N., Kudryavtsev V.N.*

«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



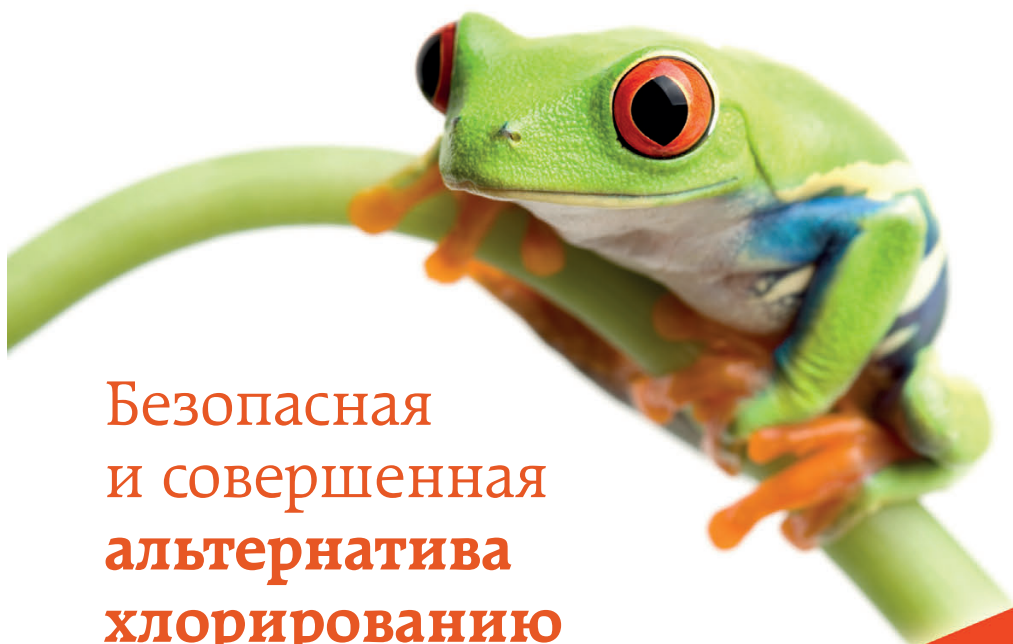
ОАО «ТЕМП»

Украина, 29015, г.Хмельницкий, пр -т Мира 99-101
+38-0382-6304-85, 63-08-51
temp-marketing@ukr.net



ООО ПКФ «КЭМЗ СВАРКА»

Представительство в России
111141, г. Москва, ул. Плеханова, 7, оф. 18
Тел.: (495) 721-18-81/67/97
E-mail: temp-moscow@yandex.ru



Безопасная и совершенная альтернатива хлорированию

Воспользуйтесь програм-
мой замены устаревшего
оборудования*

АКВАХЛОР-М

Получение раствора оксидантов

25%↑

производительность
по оксидантам
увеличена на 25% **



безреагентная самоочистка
электрохимических
реакторов **

20%↓

расход исходного сырья
снижен на 20% **



система автоматического
управления параметрами
эксплуатации и подачей
концентрации раствора
оксидантов в обеззаражи-
ваемую воду ***

Сертифицировано:



*замена установок серии «Аквахлор» любого производителя на установки серии «Аквахлор-М» со скидкой 50%

** данные приведены по сравнительным характеристикам установок «Аквахлор-500» и «Аквахлор-500М»

*** СКОРО! Для систем производительностью от 2 кг/ч



www.vbinstitute.ru
www.delfin-aqua.com | +7 (495) 993 46 46

Delfin
a q u a

Vitold
Bakfir
Institute



ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЛИНИИ И ПОДВЕСКИ

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ РЕШЕНИЯ «ПОД КЛЮЧ»



buffoli Impianti s.r.l.

Via Provinciale, 23/c
25050 Rodengo Saiano
(Brescia) Italy
Tel. ++39 030 6811062
Fax ++39 030 6811061
e-mail: info@buffoligroup.com

buffoli group

www.buffoligroup.com
www.buffoligroup.ru

Buffoli Impianti s.r.l.
Mosca - Москва

117036 Москва, Россия
ул.Профсоюзная, д.3, офис 314
Тел./Факс: +7 (495) 781 34 53
e-mail: info-rus@buffoligroup.com
<http://www.buffoligroup.ru>



ITALPLANT S.r.l.
УСТАНОВКИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

УСТАНОВКИ ОЧИСТКИ ВОДЫ

**ОЧИСТНЫЕ СООРУЖЕНИЯ
ЗАМКНУТОГО ЦИКЛА**

**ВАКУУМНО-ВЫПАРНЫЕ УСТАНОВКИ
ПРОЕКТИРОВАНИЕ, ИЗГОТОВЛЕНИЕ,
ТЕХНИЧЕСКАЯ ПОДДЕРЖКА**

Более 20 лет мы разрабатываем, производим и устанавливаем технологические системы очистки промышленных вод, специализируясь на стоках, поступающих с гальванического, лакокрасочного и других участков обработки поверхности изделий.

С момента основания компании мы проводим исследования, направленные на создание методов и технологий очистки, позволяющих выпускать эффективное, надежное и удобное в эксплуатации оборудование.

Сегодня мы готовы предложить заказчику комплексные решения, позволяющие устранить любые проблемы, связанные с очисткой воды.

ITALPLANT S.r.l. · Via Dell'agricoltura, 10 - 25032 CHIARI (BS) ITALY
Tel. +39 030.710 18 30 · Fax +39 030.710 18 43 · www.italplant.it · commerciale@italplant.it
Офис в России: 117036 Москва, ул.Профсоюзная, д.3, офис 314 · Тел./Факс: +7 (495) 781 34 53



Промышленные выпрямители
для гальваники фирмы
Kraffelektronik (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)

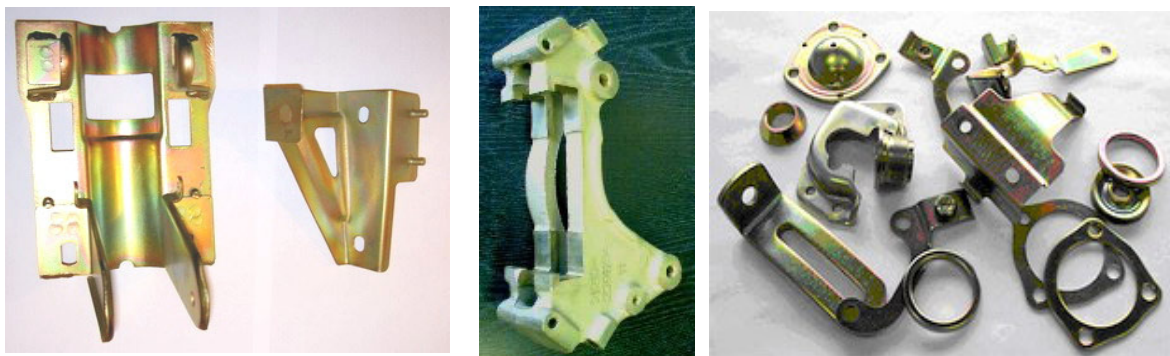
107258, г. Москва, ул. 1-я Бухвостова, д. 12/11, корп. 53
тел./факс: (495) 225-35-49 (многоканальный)
<http://www.galvanit.ru>; e-mail: info@galvanit.ru

ООО «АРБАТ»

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

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ, БЛЕСКООБРАЗУЮЩИЕ ДОБАВКИ, ХИМИЧЕСКАЯ ПРОДУКЦИЯ ДЛЯ ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ

Примеры гальванических покрытий для автомобилестроения:



Цинкование в щелочном и слабокислом электролитах



Хромирование без Cr(VI)

Механическое цинкование

Наша химическая продукция:

НТЦ-Р - блескообразующая добавка для щелочного цинкования,

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

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

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

Смесь БФЦ-А для хромирования алюминия;

Фосфатирующие концентраты

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

Другие химические продукты для машиностроения - более 30 видов

Свыше 40 предприятий применяют продукцию фирмы «АРБАТ»

Подробнее на: www.galvanicrus.ru

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

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

Курсы проводятся высококвалифицированными специалистами по двум направлениям.

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

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

Современные технологии и оборудование отечественных и зарубежных производителей.

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

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

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

Мастер-класс: обучение работе на ячейке Хулла.

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 микро-количества веществ.

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

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

Слушателям выдаются государственные свидетельства о повышении квалификации

Сроки проведения и условия участия во 2-м полугодии 2013 года
и в 1-м полугодии 2014 года

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

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 29 (КГ-29)	14 октября – 18 октября, 2013 г.	13300-00
Группа № 30 (КГ-30)	18 ноября – 22 ноября, 2013 г.	13300-00
Группа № 31 (КГ-31)	10 – 21 февраля* 2014 г.	19900-00
Группа № 32 (КГ - 32)	07 апреля – 11 апреля 2014 г.	13600 – 00

* Посещение 11-ой Международной специализированной выставки и конференции «Покрываются и обработка поверхности», Москва, 18-20 февраля 2014 года

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

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 12 (АКГ - 12)	28 октября – 1 ноября, 2013 г.	13300 - 00
Группа № 13 (АКГ - 13)	14 апреля – 18 апреля** 2014 г.	13600 - 00

** Посещение 12-ой международной выставки химического анализа, лабораторных технологий, биотехнологий и диагностики «Аналитика Экспо 2014».

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», м. "Менделеевская".

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 2500 – 4000 руб. в сутки.

- в студ. общежитии РХТУ. **Проезд:** м. «Планерная», далее авт. № 88 или № 96 до ост. «97-я поликлиника» (Стоимость проживания от 700 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. В заявке просим указать: реквизиты предприятия, кто подписывает договор (ФИО полностью) и на основании какого документа.

Телефоны для подачи заявок и справок:

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

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

e-mail: mxo@asvt.ru ; <http://www.mmho.ru>

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

e-mail: gtech@muctr.ru; <http://www.galvanicrus.ru>

Календарь выставок, конференций и семинаров 2013 года Exhibitions, Conferences, Seminars

1. 14-е Научно-техническое совещание "Современное оборудование и технологии гальванопокрытий, очистка сточных вод" 9-10 октября 2013 г., ОАО "Тамбовгальванотехника" г. Тамбов, тел. 8 (4752) 53-25-03; 53-70-03; факс: 8 (4752) 55-04-14; e-mail: market@tagat.ru

2. 12-е Международное научно-практическое совещание «Оборудование цехов гальванического производства, очистка сточных вод, технологические процессы нанесения покрытий», 13-14 ноября 2013 г., ООО «Гранит-М», 392036, г. Тамбов, ул.Лаврова, 5, тел./факс 8(4752)72-97-52.

3. 11-я Международная выставка и конференция «Покрытия и обработка поверхности», 18-20 февраля 2014 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; www.exprocoating.ru

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)978-5990; факс: (495)6092964; E-mail: gtech@muctr.ru.

Председатель Оргкомитета Конференции Кудрявцев В.Н.

По вопросам посещения конференции, проживания и оплаты Оргвзноса и тезисов:

МОО МХО им. Д.И. Менделеева - Богачев Николай Николаевич;

E-mail: mxo@asvf.ru; www.mtxo.ru; тел./факс: (495)625-86-00; 742-04-22; (495) 302-80-00 – Ябурова Галина Алексеевна.

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 - 130 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 - 130 руб.

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., Акимов Е.Ф., Ваграмян Т.А. Фосфатирование

М.: «Глобус», 2008. - 157 с. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Цена - 130 рублей.

Кудрявцев В.Н., Окулов В.В. Сборник практических материалов для технологов

Изд. центр РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. - 398с. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Цена - 250 рублей.

Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности» К сведению подписчиков!

Подписка на журнал производится через местные почтовые отделения.

Журнал включен в Объединенный каталог «Пресса России» 2013/2; каталог стран СНГ 2013/2;
Каталог Украины 2013/2; адресный каталог «Библиотечный каталог» 2013/2.

Агентство АРЗИ. **Индекс 87867.**

В редакции также можно приобрести:

Журнал "Гальванотехника и обработка поверхности" и книги	Цена, руб
2014 год (4 номера)	800
2013 год (4 номера)	760
2012 год (4 номера)	680
2011 год (4 номера)	640
2010 год (4 номера)	620
2009 год (4 номера)	616
2008 год (4 номера)	616
2007 год (4 номера)	572
2006 год (4 номера)	528
Цинкование. Техника и технология. Окулов В.В.	170
Фосфатирование. Григорян Н.С., Акимова Е.Ф., Ваграмян Т.А.	130
Электролитическое хромирование. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н.	130
Организация гальванического производства. Оборудование, расчет производства, нормирование. Виноградов С.С. Электронная версия.	100
Экологически безопасное гальваническое производство. (Изд. 2-е, дополн. и перераб.) Виноградов С.С. Электронная версия.	100
Промывные операции в гальваническом производстве. Виноградов С.С. Электронная версия.	100
Сборник практических материалов для технологов Составители: Кудрявцев В.Н., Окулов В.В.	250

Все цены включают стоимость пересылки; НДС не облагается.

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

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

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

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

Интернет-сайт журнала: **www.galvanotehnika.info**

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

Банк плательщика

Московский банк Сбербанка России ОАО, г.Москва Банк получателя	БИК Сч.№	044525225 3010181040000000225
ИНН 7707284783 КПП 770701001 ООО «Гальванотех» Получатель	Р/с	40702810838320101984
Назначение платежа: и Полный почтовый адрес предприятия (для рассылки)		

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

Адреса организаций и фирм, поместивших рекламу

Аквалор-М (стр. 72)

www.vbinstitute.ru; www.delfin-aqua.com

ООО "АРБАТ" (стр. 75)

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. 31)

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

ООО "ГАЛЬВАНИТ" (стр. 74)

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. 12)

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

Гальванические технологии (стр. 54)

г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 178-Е;
тел. (831)275-82-60, 275-82-62, 415-75-16; info@
galvanotech.ru

ЗАО "ГАЛЬВАНОХРОМ" (стр. 67)

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. 39)

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. 9)

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

РОПОВ Consulting (стр. 17)

Официальный дилер компании SERFILCO
International LTD., Англия; тел/факс 8(499)259-24-
55; popov@popovconsulting.com;
www.serfilcoequipment.popovconsulting.com

НАВИКОМ (ПУЛЬСАР)(стр. 14)

150007, г. Ярославль, ул. Университетская
д.21;тел (4852)741-121, 741-567;E-mail: commerce@
navicom.yar.ru;www.navicom.yar.ru

"Предприятие "РАДАН" ООО (стр. 70)

190103 Санкт-Петербург, ул. 8-я Красно-
армейская, 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

Buffeli Italplant (стр. 73)

117036 Москва, ул. Профсоюзная, д.3, офис
314; тел/факс (495) 781-34-53; E-mail: commerciale@
italplant.it

Компания "СОНИС" (стр. 49, 62)

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

ОАО "ТЕМП"(стр. 71)

Представительство в России 111141, Мос-
ква, ул. Плеханова 7, оф.18, код 495, Тел./факс:
721-18-81; E-mail: temp-moscow@yandex.ru

НПП СЭМ.М (2-я страница обложки)

119049, Москва, ул. Крымский вал, д. 8; тел/
факс: 8(495)978-94-42, +7(901)517-94-42: npp-semm@
yandex.ru

ОАО "ТАГАТ" ТАМБОВГАЛЬВАНОТЕХНИКА им. С.И. Лившица (стр. 15)

392030, Тамбов, Моршанское шоссе,
21.; Тел./факс:8(4752)53-25-03 (приемная); Тел.:
8(4752)53-70-03, 53-18-89; Факс:8 (4752)45-04-15;
E-mail: market@tagat.ru; office@tagat.ru ; http://
tagat.pф; http://www.tagat.ru

"УМИКОР ГАЛЬВАНОТЕХНИК" (стр. 10, 11)

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

ООО "ХИМСИНТЕЗ" (стр. 13)

606008, г. Дзержинск Нижегородс-
кой обл., а/я 175; тел/факс: (8313) 25-23-46,
+7(951)902-91-65;e-mail: chimsn@kis.ru

ЗАО "ЭКОМЕТ" (стр. 32)

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

КОРИАН – 3 (стр. 33)

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

АО "ХИМСНАБ" (стр. 16)

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

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

www.galvanotekhnika.info

Заказ № 11883. 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

Expo
Coating

INDUSTRIAL TECHNOLOGIES
EXHIBITIONS

11-я МЕЖДУНАРОДНАЯ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННАЯ
ВЫСТАВКА И КОНФЕРЕНЦИЯ

ПОКРЫТИЯ И ОБРАБОТКА

ПОВЕРХНОСТИ 18-20 ФЕВРАЛЯ 2014

Место проведения: **МОСКВА, СК «ОЛИМПИЙСКИЙ»**

С 18 по 20 февраля 2014 года в Москве на территории СК «Олимпийский» пройдет 11-я Международная выставка и конференция «ExpoCoating – Покрытия и обработка поверхности». Приглашаем Вашу компанию принять участие в этом ведущем мероприятии отрасли и представить в рамках выставки и конференции оборудование, технологии, материалы, комплектующие и услуги в области нанесения покрытий и обработки поверхности.

Вот уже 10 лет выставка и конференция ExpoCoating подтверждает свою значимость для специалистов, разработчиков, поставщиков и потребителей технологий и оборудования в области покрытий и обработки поверхности, и способствует успешному функционированию предприятий таких ведущих отраслей промышленности, как приборостроение, машиностроение, судостроение, энергетика, строительство.

Одновременно с ExpoCoating в 2014 году стартует новый проект компании Примэкспо - Международная выставка «TechnoClean – Очистка поверхности, деталей и механизмов», в рамках которой планируется представить системы для очистки и сушки деталей и механизмов, системы и компоненты для защиты от коррозии, консервации механизмов, системы для контроля качества очистки, компоненты для систем очистки, ручные и автоматизированные системы очистки, лабораторное оборудование и др. Все это широко используется в промышленности и имеет большое значение для развития производства, а также имеет непосредственное отношение к обработке поверхности.

Ежегодно выставка ExpoCoating проходит при содействии РХО им. Д.И. Менделеева, МХО им. Д.И. Менделеева, а так же при участии Российского Химико-Технологического университета им. Д.И. Менделеева.

В 2013 году в выставке приняли участие 78 компаний из 10 стран: Германии, Италии, Финляндии, Великобритании, Швеции, Польши, Турции, Чехии, Украины и России. За три дня работы выставку посетили 4299 посетителей из 156 Российских городов (54 регионов), а так же из стран ближнего и дальнего зарубежья (совместно с выставкой NDT Russia), 24% специалистов посетили выставку впервые.

Выставка ExpoCoating 2014 традиционно пройдет одновременно с 13-й Международной выставкой «NDT Russia – Неразрушающий контроль и техническая диагностика в промышленности». Общая площадь выставок составит более 4500 кв.м. В течение первого месяца выставки уже было забронировано 496 кв.м.

Ежегодно в рамках выставки состоится научно-практическая конференция «Покрытия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях, экологии и оборудовании», которую без преувеличения можно назвать приоритетным мероприятием для профессионалов отрасли. Помимо этого, она представляет интерес и для специалистов, работающих в смежных областях, где производство связано с технологиями нанесения покрытий и обработки поверхности. Ежегодно организатором конференции выступает Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (РХТУ) в лице Кудрявцева Владимира Николаевича, доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой электрохимических производств. Участие в мероприятии принимают как российские, так и зарубежные специалисты.

В 2014 году выставка будет проходить в Олимпийское время – время, когда вся страна будет с интересом наблюдать за событиями всемирной Олимпиады. Проводя параллели со спортом, мы как организаторы хотим сказать, что и в выставках побеждает тот, кто выбирает правильного тренера, тренируется постоянно и целенаправленно, и не откладывает подготовку на последний момент. Именно поэтому мы призываем потенциальных участников выставки уже сейчас бронировать стенд, и готовиться к выставке!

Запросите условия участия на сайте: www.exposcoating.ru

Организаторы:



При участии:



Тел. +7 (812) 380 6002/00, факс +7 (812) 380 6001, coating@primexpo.ru

expro
Coating

INDUSTRIAL TECHNOLOGIES
EXHIBITIONS

0+

11-я МЕЖДУНАРОДНАЯ
ВЫСТАВКА И КОНФЕРЕНЦИЯ

ПОКРЫТИЯ И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ



18-20 ФЕВРАЛЯ 2014

Место
проведения

МОСКВА, СК «ОЛИМПИЙСКИЙ»

Запросите условия участия на сайте: www.exprocoating.ru

Организаторы:



primexpo



ITE GROUP PLC



ufi
Member



ЧЛЕН ФСВА

При участии:



РХТУ им. Д.И. Менделеева
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева
Московское химическое общество им. Д.И. Менделеева

Тел. +7 (812) 380 6002/00, факс +7 (812) 380 6001, coating@primexpo.ru