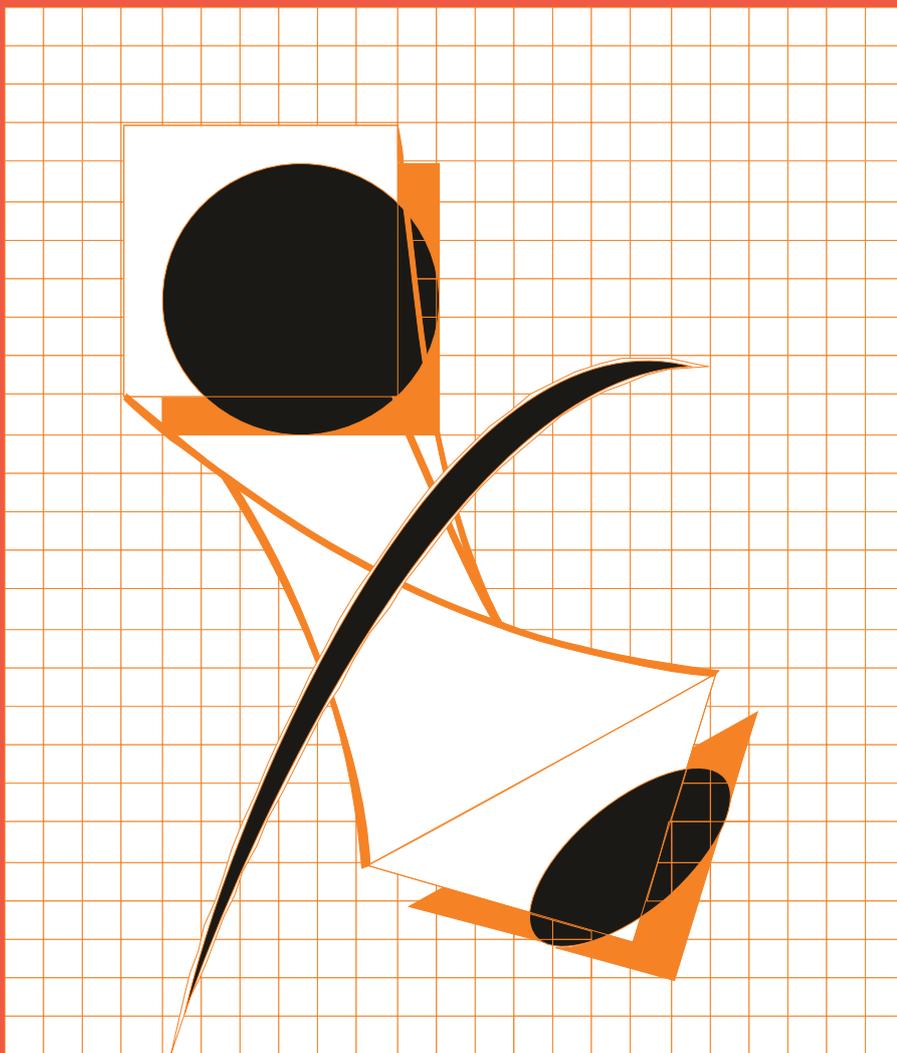


ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT



Наука

Экология

Технология

Оборудование

Печатные платы

Образование

Science

Environments

Processes

Equipment

PC boards

Training

Редакционная коллегия

И.о. гл. редактора д.х.н. Кругликов С.С.
Российский химико-технологический
Университет им.Д.И.Менделеева, Москва

д.х.н. Байрачный Б.И., Харьков, Украина;
д.т.н. Виноградов С.С., Москва, Россия;
к.т.н. Григорян Н.С., Москва, Россия;
д.х.н. Данилов Ф.И., Днепропетровск,
Украина;
д.х.н. Давыдов А.Д., Москва, Россия;
к.х.н. Жарский И.М., Минск, Белоруссия;
д.х.н. Кайдриков Р.А., Казань, Россия;
д.х.н. Колесников В.А., Москва, Россия;
д.х.н. Кузнецов В.В., Москва, Россия;
к.т.н. Окулов В.В., Тольятти, Россия;
к.т.н. Скопинцев В.Д., Москва, Россия;
к.т.н. Смирнов К.Н., Москва, 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.
Acting editor-in-chief prof. S. Kruglikov
Mendeleev University of Chemical
Technology of Russia, Moscow

Bajrachnyj B.J., Charkov, Ukraina;
Danilov F.I., Dnepropetrovsk, Ukraina;
Davydov A.D., Moscow, Russia;
Grigoryan N.S., Moscow, Russia;
Kajdrikov R.A., Kazan, Tatarstan, Russia;
Kolesnikov V.A., Moscow, Russia;
Kuznetsov V.A., Moscow, Russia;
Okulov V.V., Togliatti, Russia;
Schischkina S.V., Kirov, Russia;
Skopintsev V.D., Moscow, Russia;
Smirnov K.N., Moscow, 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.

№ 2

2014 год

том XXII

Содержание

<i>Ответы на вопросы читателей</i>	О появлении дефектов покрытия в ванне цианистого кадмирования	4
	Причины «вспучивания» Ni покрытия на сплаве АМЦ	4
	О никелировании кобальта с последующим отжигом	5
	О применении генератора цинка в сочетании с нерастворимыми анодами	6
	Об обработке сплава АК-12 после травления перед операцией Хим.Окс.э	7
	О процессе холодного анодирования Д16Т	7
<i>Электро- осаждение металлов и сплавов</i>	Успехи гальванотехники	
	Обзор мировой специальной литературы за 2012-2013 годы Елинек Т.В.	17
	О возможности использования реверсивного тока для интенсификации процессов в гальванотехнике Кругликов С.С., Некрасова Н.Е., Кругликова Е.С.	24
	Исследование процесса электроосаждения диоксида свинца из щелочных электролитов Михайленко В.Г., Антонов А.В.	29
	Электроосаждение тонких металлических пленок, содержащих кобальт, на компоненты микроэлектронных структур Тураев Д.Ю., Гвоздев В.А., Ибрагимов Д.Р., Цуканова О.Ю., Валеев А.С., Кругликов С.С.	36
<i>Композиционные материалы</i>	Электрохимическая обработка углеродного волокна на основе полиакрилонитрила с целью улучшения адгезии к эпоксидным смолам Губанов А.А., Плющий И.В., Страхов И.С., Седышев Д.В., Шаповалов Р.В., Коршак Ю.В., Ваграмян Т.А., Кривцов Д. И.	44
	Исследование композиционных электрохимических покрытий никель – нанокар-бонитрид хрома Ширяева Л.С., Ноздрин И.В., Галевский Г.В., Руднева В.В.	51
<i>Хроники</i>	Отчет о работе 11-ой Международной научно-практической конференции «Покрытия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях, экологии и оборудовании» 18-20 февраля 2014 г., Москва, СК «Олимпийский»	58
	Благодарственное письмо профессорско-преподавательскому составу курсов повышения квалификации 10-21 февраля 2014 г.	61
<i>Персоналии</i>	Георгий Иосифович Медведев (03.09.1941 – 24.04.2014)	60
<i>Информация</i>	Учебник «Теоретическая электрохимия»	8
	Курсы повышения квалификации	68-69
	Выставки, конференции, семинары. Книги	67

Интернет-сайт Российского общества гальванотехников
www.galvanicrus.ru

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT

Published since 1992

№ 2

2014

v. XXII

Contents

<i>Answers for reader questions</i>	On the Causes of Surface imperfections in Cyanide Cd Plating	4
	Reasons of blistering on Ni-plated Al parts	4
	On Ni plating of covar alloy	5
	Zn generator and insoluble anodes in Zn plating	6
	What kind of treatment is recommended for Al-Si cast alloy prior to chemical oxidation?	7
	Information on could anodizing of Д16Т alloy	7
<i>Electroplating of metals and alloys</i>	Advances in Metal Finishing - An Assessment of the International Literature 2012-2013	
	Fortschritte in der Galvanotechnik - Eine Auswertung der internationalen Fachliteratur 2012-2013	
	<i>Jelinek T. W.</i>	17
	On the Use of Pulse Reverse Plating for the Intensification of Processes	
	<i>Kruglikov S. S., Nekrasova N. Ye., Kruglikova E. S.</i>	24
<i>Composition materials</i>	A Study of the Electrodeposition of Lead Dioxide from Alkaline Baths – Deposition Process and Coating Quality	
	<i>Mykhaylenko V.G., Antonov A.V.</i>	29
	Electrodeposition of thin Metal Layer Containing Cobalt on the Components of Microelectronic Structures.	
	<i>Turaev D.Yu., Gvozdev V.A., Ibragimov D.R., Tsucanova O.Yu., Valeev A.S., Kruglikov S.S.</i>	36
<i>Chronicle</i>	Electrochemical Treatment of Polyacrylonitril-based Carbon Fiber in Order to Improve Its Adhesion to Epoxy Resins	
	<i>Gubanov A.A., Plushiy I.V., Strakhov I.S., Sedyshev D.V., Shapovalov R.V., Korshak Yu.V., Vagramyan T.A., Krivtsov D.I.</i>	44
<i>Personal</i>	Study of Composite Electrochemical Coatings Nickel-Chromium Nanocarbonitride	
	<i>Shiryaeva L.S., Nozdrin I.V., Galevskiy G.V., Rudneva V.V.</i>	51
<i>Information</i>	Report on the 11th International Conference “Theory and Practice of Electroplating and Surface Treatment. Recent Advances in the Processes, Equipment and Environment Protection”, February, 18-20, 2014, Moscow, “Olympic Center”	58
	To the memory of G.I.Medvedev (03.09.1941 – 24.04.2014)	60
	On the training courses for plating engineers	68-69
	Congressess, Conferences, Meetings	67

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

Ответы на вопросы

О появлении дефектов покрытия в ванне цианистого кадмирования

On the Causes of Surface imperfections in Cyanide Cd Plating

ВОПРОС: Столкнулись на производстве с такой проблемой, в ванне кадмирования (цианистое) детали выходят с рисунком в виде полос с неровными краями, похожими на разводы. Перепады по наслоению не чувствуются, но на внешнем виде после пассивации очень отражается. С чем может быть связан данный дефект?

ОТВЕТ: Эта проблема характерна для нанесения большинства гальванических покрытий в стационарном режиме. Связан этот дефект может быть с двумя причинами. Первая - газовыделение на катоде: пузырьки водорода приводят к образованию полос или дорожек, похожих на разводы. Вторая причина - расслоение электролита по плотности - возле катода электролит становится более легким из-за разряда металла и организуются восходящие потоки раствора вдоль покрываемой детали, приводящие к тому же дефекту. Способ борьбы один - перемешивание электролита.

Смирнов К.Н., к.т.н.

Причины «вспучивания» Ni покрытия на сплаве АМЦ

Reasons of blistering on Ni-plated Al parts

ВОПРОС: У нас возникла проблема, связанная с нанесением гальванического никеля на детали из сплава Амц.

Детали были предварительно обработаны пескоструйкой, затем стандартные операции подготовки поверхности (обезжирка, травление, осветление, двукратная цинкатная обработка, гальванический никель). Толщина покрытия пор. 24 мкм, термообработка при +200°, всё нормально. Когда блок, включающий эту деталь, поставили на испытание повышенным давлением (пор. 5-6 ати), произошло точечное отслоение в виде небольших пузырей. Некоторые пузыри разорвались. Количество - штук 5 на кв.дм. Подскажите, пожалуйста, что могло произойти?

ОТВЕТ: Пузыри на покрытии могут возникать по различным причинам:

- Наличие поверхностных микротрещин и микроразрывов, образующихся в процессе глу-

бокой вытяжки (особенно при прессовании без смазки), когда скорость движения инструмента превышает скорость истечения металла. При наличии микротрещин попадающий в них электролит при последующей термообработке испаряется и развивает большие давления, приводящие к образованию пузырей. Кроме того, при хранении никелированных деталей вследствие коррозионных процессов внутри трещины выделяется водород, который также может приводить к отслаиванию покрытия и образованию пузырей.

- Иногда к образованию пузырей приводит чрезмерно высокая концентрация силиката натрия в обезжиривающем растворе. Оптимальная концентрация силиката натрия для обезжиривания стальных деталей составляет 25÷40 г/л, а для обезжиривания алюминиевых и цинковых сплавов всего - 10÷15 г/л. Введение большего количества силиката натрия в обезжиривающие растворы алюминия нежелательно, так как плохо смываемая плёнка силиката натрия препятствует сцеплению никелевых покрытий с алюминиевой основой.

После обезжиривания алюминия в растворе, содержащем силикат натрия, необходима тщательная промывка изделий в нейтральной или в слегка щелочной воде, так как в кислой среде на поверхности образуется нерастворимая кремниевая кислота, трудно удаляемая с поверхности изделий. При плохой промывке нерастворимая кремниевая кислота может образоваться на операции осветления.

- Ещё одной из причин локального отслаивания покрытия может служить пескоструйная обработка при слишком большом давлении воздуха. Дело в том, что сплав Амц является довольно мягким сплавом и поэтому некоторые частицы кварцевого песка могут застревать (залипать) в поверхностном слое металла. Первоначально в процессе электроосаждения частицы песка способствуют образованию пор, которые при дальнейшем процессе никелирования зарастают (толщина покрытия достаточно большая - 24 мкм). В результате этого также образуются полости, заполненные электролитом.

Для нахождения причин отслаивания и образования пузырей необходимо тщательно проанализировать весь техпроцесс, начиная со стадии изготовления детали.

Мамаев В.И., к.т.н.

О никелировании ковара с последующим отжигом

On Ni plating of covar alloy

ВОПРОС: У меня возник вопрос по покрытию электрохимическим никелем ковара (сплав 29НК).

Сейчас мы покрываем ковар в электролите следующего состава:

- никель сернокислый - 230-320 г/л;
- никель двухлористый 6-водный - 30-60 г/л;
- кислота борная - 30-40 г/л;
- сахарин - 0,3-2,0 г/л;
- водный раствор 1,4-бутиндиола (в пересчёте на 100%-ый) - 0,027-0,135 г/л.

Никель осаждаем непосредственно на ковар без подслоев, возникают проблемы с качеством покрытия, особенно при отжиге никель испаряется и штыри остаются без покрытия, некоторые штыри спаиваются, приходится покрывать штыри после спая со стеклом, что довольно затруднительно. В ОСТах пишут, что никель как электрохимический так и химический на прецизионные сплавы наносится с подслоем меди (электрохимической).

Действительно подслоем меди нужен обязательно? Какой толщины делать подслоем меди?

Как нужно проводить отжиг никелевого покрытия перед спаем со стеклом, чтобы никель не испарялся во время стеклования (стеклование проводят в атмосфере аргона, избыточное давление минус 0,4 атм, температура 950°C)? Или его всё-таки лучше делать после спая?

Допустимо ли покрыть контакты медью, провести спай со стеклом, затем нанести никель?

Если в КД записано «покрытие штырей Н6», то допустимо ли делать подслоем меди, который не указан (получается должно быть МЗ.Н6)?

Существенно ли для электроконтактов, покрытие хим. никелем или гальваническим никелем?

ОТВЕТ: Из Вашего вопроса совершенно непонятна технология производства гермоспаев и назначение никелевого покрытия. По этой причине на основе довольно сумбурно изложенного вопроса невозможно заочно дать однозначный ответ.

Вначале изложу своё предположительное понимание сути Вашей проблемы. Если мои предположения правильны, то и ответы, соответственно, также могут быть верными.

Сплав 29НК (29% никеля, 17% кобальта, и остальное железо) имеет коэффициент температурного расширения близким к коэффициенту температурного расширения стекла. По этой причине ковар широко применяется для изготовления гермоспаев (гермовыводов) из различных герметичных коммутационных устройств. Внут-

ренние концы впаиваемых в стекло штырей, как правило, либо привариваются, либо припаиваются и находятся в защищённой атмосфере внутри устройства, поэтому никелевое покрытие на внутренних концах необходимо только в случае пайки.

При длительной эксплуатации в агрессивной влажной атмосфере наружных концов впаиваемых штырей сплав 29НК подвержен коррозии и поэтому подлежит защите никелевым покрытием. Кроме защитной функции никелевое покрытие наружных концов может также предназначаться для облегчения пайки или повышения износостойкости.

Отжиг стеклянных гермовпаев обычно проводят не с целью отжига никелевого покрытия, а с целью отжига стекловая, что предохраняет его от растрескивания в процессе эксплуатации. Операция отжига обязательна при производстве любых паяных стеклянных изделий. Отжиг производится сразу после пайки в специальной печи при очень медленном понижении температуры (часы и даже сутки). Непонятно, в Вашем случае, штыри отжигаются до впаивки в стекло или после? По логике отжиг должен производиться сразу же после пайки, не давая изделию остыть.

Вначале дам несколько ответов по ходу Вашего вопроса (ответы носят только предположительный характер!):

1) При температуре 950 °С никель не может интенсивно испаряться даже при пониженном давлении. Можно предположить, что исчезновение никеля с поверхности контактов происходит не вследствие испарения, а вследствие плохого сцепления покрытия с основой и его отслаивания из-за некачественных предварительных подготовительных операций. Из Вашего вопроса непонятно, на каком этапе штыри спаиваются (в процессе никелирования или в процессе отжига). Причину спаивания можно было бы предположить, если бы Вы написали, в чём производится никелирование - на подвесках или в барабанах.

2) Подслоем меди обычно наносят с целью повышения защитного действия гальванического покрытия. Если в конструкторской и технологической документации не заложено нанесение двухслойное медно-никелевое покрытие, то, очевидно, оно и не нужно.

3) Для ответа на вопрос о допустимости вначале меднить, потом впаивать контакт, а затем никелировать, необходимо знать, какова будет адгезия медного покрытия со стеклом.

4) Химическое никелирование довольно широко применяется при производстве гермовпаев, так как при химическом никелировании процесс производится без тока и поэтому не требуется подводить контакт к каждому штырю индивидуально

Ответы на многие вопросы Вы сможете найти в недавно вышедшей книге «Никелирование» В этой же книге Вы можете найти многие ответы на вопросы, касающиеся не только самого процесса никелирования, но и подготовки поверхности деталей перед покрытием.

В.И. Мамаев, к.т.н.

О применении генератора цинка в сочетании с нерастворимыми анодами
Zn generator and insoluble anodes in Zn plating

ВОПРОС: В современных гальванических линиях очень часто применяется генератор цинка (или станция растворения анодов) для поддержания концентрации ванны цинкования. Просим объяснить принцип устройства, работы и требования к проектированию этого узла.

Чем это решение лучше традиционного завешивания анодов или корзин непосредственно в ванне цинкования ?

Завод "Темп", г.Хмельницкий

ОТВЕТ: В последние годы утвердилась практика щелочного цинкования с нерастворимыми анодами. В этом случае в ванну загружают плоские стальные аноды с поверхностью, превышающей катодную. Плоские аноды занимают меньше места и рабочий объем ванны используется рациональнее. Стальные аноды не пассивируются образуют равномерное электрическое поле в катодно-анодном пространстве, что способствует лучшему распределению покрытия.

Восполнение цинка в ванне с нерастворимыми анодами осуществляется от «генератора цинка». Такой генератор представляет собой вспомогательную ванну объемом примерно 10-20% основной ванны покрытия (см. рис.).

Ванна-генератор заполняется цинковым электролитом, затем в неё завешиваются максимальное количество корзин с цинковыми анодами - не менее 5-8 дм² на 1 л. раствора. В генераторе поддерживается концентрации щелочи выше, чем в рабочей ванне - 140-150 г/л. Генератор снабжен циркуляционным насосом 4-5 объемов/час. При комнатной температуре концентрация цинка в генераторе может достигать 50-60 г/л и скорость растворения цинка замедляется. Однако для удержания цинката в растворе необходим избыток щелочи и стремиться к предельным значениям концентраций не следует.

В холодное время года, когда температура в цехе низкая, потребность в подогреве раствора щелочи становится необходимой. В противном

случае скорость растворения цинка падает столь значительно, что делает использование генератора неэффективным.

В рабочую ванну цинкования, получаемый концентрированный раствор цинка добавляется периодически по данным анализа.

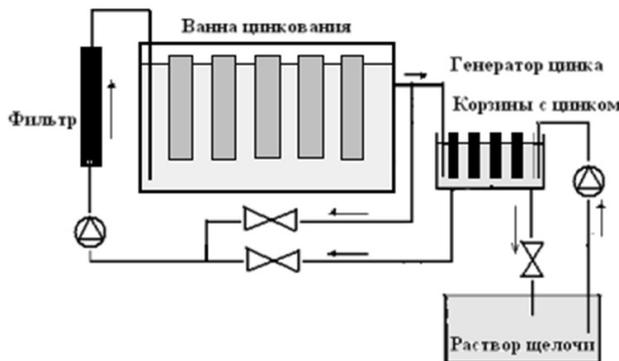


Рис. 1. Схема работы генератора цинка

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?».

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.

Вопрос применять или не применять генератор цинка зависит от характера и масштаба производства.

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.

В.В. Окулов, к.т.н.

Об обработке сплава АК-12 после травления перед операцией Хим.Окс.э
What kind of treatment is recommended for Al-Si cast alloy prior to chemical oxidation?

ВОПРОС: У меня вопрос по покрытию Хим.Окс.э., которое наносится на детали из алюминиевого кремнистого литейного сплава АК-12 (содержание кремния 10-12%). Дело в том, что детали после литья, уже покрыты оксидной плёнкой, возможно с различными включениями, поэтому возникает проблема с подготовкой деталей перед покрытием. После травления сплава АК-12 образуется много шлама, который трудно снимается с поверхности деталей в растворе осветления, механическая протирка даёт эффект только на легкодоступных местах.

Допускается ли серая матовая поверхность алюминиевых деталей после травления и осветления? Не сказывается ли это на функциональном качестве покрытия (внешний вид покрытия по ГОСТ 9.301 соответствует требованиям)? Нужно ли механически протирать детали после осветления (например, губкой)?

Раствор травления: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - 4-8 г/л, 70-80°C, 10-15 мин.

Раствор осветления: HNO_3 - 660-680 г/л, HF - 120-140 г/л, цеховая температура, 0,5-2 мин.

Нужно ли проводить химическое обезжиривание деталей после литья перед травлением?

Имеет ли значение в растворе оксидирования фторида? Что добавлять - фторид аммония, калия или натрия? Контролируется ли как-нибудь качество покрытия Хим.Окс.э. кроме внешне-го вида?

Инженер-технолог ЗАО «Соединитель»

ОТВЕТ: Со сплавом АК-12 не работал, поэтому выскажу общие соображения по опыту оксидирования высококремнистых алюминиевых сплавов.

1. С применением щелочного травления кремнистых сплавов сталкиваюсь впервые. Оно сопровождается образованием большого количества трудно растворимых соединений. Возможно, поэтому у Вас так много шлама. Для травления кремнистых сплавов алюминия обычно рекомендуют раствор, содержащий 100 - 140 г/л фтороводородной кислоты и 500 - 700 г/л азотной кислоты (оптимальное соотношение кислот различно для разных марок сплава). При необходимости можно дополнительно осветлить детали в растворе, содержащем эти же кислоты, но в другом соотношении - азотной кислоты побольше, фтороводородной - поменьше (как в Вашем растворе осветления).

2. Серая матовая поверхность после травления и осветления указывает на значительный съём металла в процессе обработки, что, конечно, нежелательно. При правильном травлении блеск поверхности должен сохраняться, а механическая протирка не требуется; серый оттенок поверхности допускается. Необходимость механического удаления шлама свидетельствует о некачественной подготовке деталей.

3. Обезжиривание после литья перед травлением не требуется, если только поверхность детали не загрязнена маслами или смазками, которые будут препятствовать дальнейшей химической обработке.

4. Несущественно, какой фторид используется при химическом оксидировании.

5. По ГОСТу при химическом оксидировании контролируется только внешний вид.

В.Д. Скопинцев, к.т.н.

О процессе холодного анодирования Д16Т

Information on could anodizing of D16T alloy

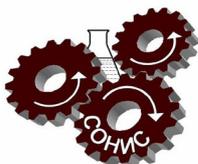
ВОПРОС: Подскажите пожалуйста процесс (правильный и точный) холодного анодирования Д16Т.

Я прочитал много литературы и выслушал много советов, но ... процесс всегда как то идёт по разному: через раз появляются пятна, то белые, то черные точки. Может нужны какие-то добавки, новые технологии.

ОТВЕТ: Толстослойное анодирование сплава Д16 можно проводить в смешанном сульфатно-оксалатном растворе, содержащем 180 - 210 г/л серной кислоты и 5 - 15 г/л щавелевой кислоты. Температура раствора 10 - 30 °С. Обязательное перемешивание. Плотность тока 3 - 5 А/дм². Продолжительность обработки в зависимости от требуемой толщины от 30 до 75 мин. При соблюдении всех технологических нюансов этот состав и режим обеспечивают надежные результаты.

Кстати, появление дефектов покрытия не обязательно свидетельствует о том, что плоха применяемая технология. Возможно, имеет место отклонение от оптимального состава и режима. В частности, черные точки на покрытии свидетельствуют о накоплении в ванне хлоридов, попадающих в раствор вместе с реактивами. Их необходимо удалить из раствора. Появление белых точек может возникать из-за некачественного металла детали (неравномерности структуры).

В.Д. Скопинцев, к.т.н.



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

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, расплавленными, 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**

ВЫПРЯМИТЕЛИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ



Повышенная надежность

- перераспределение нагрузки
- новая система охлаждения
- защита класса IP65
- 2 года гарантии

Управление и автоматизация

- сенсорная панель управления
- совместимость с Пульсар ПРО
- подключение датчиков и исполнительных устройств
- гибкость настроек

Эффективность

- коэффициент мощности $\approx 0,97$
- стоимость обслуживания снижена в разы
- КПД $\approx 90\%$



Новая модульная система

- легкость конфигурирования
- облегчённая конструкция
- улучшенная эргономика
- простое обслуживание
- компактный размер

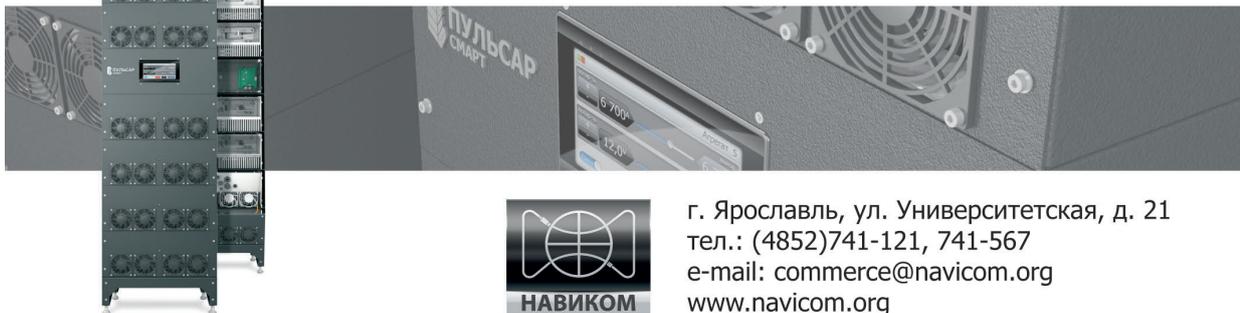
Качество получаемого покрытия

- равномерное нанесение
- ровная форма тока

Безупречная и бесперебойная работа при максимальных нагрузках!

Особенности:

- отправка подменного модуля в течение 1-го дня
- самостоятельная замена модуля за 30 минут
- увеличенное время наработки на отказ
- использование меньшей площади
- защищённость от внешней среды
- до 16 независимых выходов
- легкость управления
- высокий КПД и cosφ
- модульная система
- ток без пульсаций



г. Ярославль, ул. Университетская, д. 21
тел.: (4852)741-121, 741-567
e-mail: commerce@navicom.org
www.navicom.org

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

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



The world of noble
and functional surfaces

Проблемы с качеством покрытий?

Проблемы с обработкой стоков?

Проблемы с очисткой?

Покупайте
оборудование

SERFILCO!

Вертикальные насосы

Погружные системы фильтрации

Компактные системы фильтрации

Угольные и ионнообменные системы очистки

Насосы с магнитной муфтой

Насосы с прямым приводом

Многокартриджные системы фильтрации

Системы фильтрации

Самовсасывающие насосы

Портативные системы фильтрации

Дозирующие насосы

Гравитационные системы фильтрации

Насосы для бочек

Закажите полный каталог оборудования SERFILCO



POPOV Consulting

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



ТЕХНОЛОГИИ И ХИМИКАТЫ ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

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



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



ОФИЦИАЛЬНЫЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ ФИРМ UMICORE и MAZURCZAK В РОССИИ:
ЗАО "ХИМСНАБ"
420030, г. Казань, ул. Набережная, 4 тел.: (843) 214-52-25
E-MAIL: INFO@CHEMPRU, WWW.CHEMPRU

**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 овальные 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



Научно-производственное предприятие

«ЭКОМЕТ»

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

Предлагаем технологии и химические компоненты к ним:

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

Предлагаем следующее оборудование:

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

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

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

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

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

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



ЭЛМА
торговый дом

Тел./ факс: многоканальный:
+7 (812) 490-75-03,
+7 (812) 921-48-02
info@td-elma.ru www.td-elma.ru

ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ РЕШЕНИЕ БЫСТРО И КАЧЕСТВЕННО

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



Успехи гальванотехники*
Обзор мировой специальной литературы за 2012-2013 годы
Елинек Т.В.
Advances in Metal Finishing - An Assessment of the
International Literature
2012-2013
Jelinek T.V.
Fortschritte in der Galvanotechnik - Eine Auswertung der
internationalen Fachliteratur 2012-2013
Jelinek T.W.

Важнейшие темы гальванотехники и обработки поверхности до недавнего времени были связаны, в основном, с конкурентоспособностью и, следовательно, с сокращением расходов. Сегодня же, с окончанием экономического кризиса, задачи гальванотехники диктуются также другими потребностями общества.

Современные задачи требуют функциональных покрытий со специфическим набором свойств, которые, к тому же, должны быть хорошо регулируемы. Это касается, прежде всего, улучшения таких свойств поверхности, как коррозионная устойчивость, термо- и износостойкость при одновременном облегчении конструкций и уменьшении их размера, как следует из примера рабочей поверхности цилиндров двигателей внутреннего сгорания.

Исходя из этих заданий, гальванотехника предлагает решения проблем экономного использования материальных ресурсов. Например, осаждение покрытий, обладающих, как в процессе "Tailored Tempering", различными свойствами, плавно переходящими от твердых к эластичным зонам [113], непрерывное покрытие ленты [76, 120], сэндвич-соединения [453] и другие смешанные соединения [137, 414, 415, 452, 491, 519, 521, 622]. Или замену в изделиях таких специальных «электронных» металлов, как индий, галлий и другие, тонкими покрытиями [638], а также модификацию профиля свойств поверхности многослойны-

ми покрытиями [525]. Очевидно имеет будущее гальваническое осаждение структур из ионных растворов на бумагу, делающее ее проводящей [609]. Сюда относятся и ресурсосберегающие технологии фирмы "Urban Mining" для извлечения, например электролитическим осаждением, находящихся в зданиях и приборах громадного количества меди и других металлов, причисляемых, в последнее время, к существенным сырьевым ресурсам [500, 657]. Многообещающим является также производство последовательно нанесенных легких решеточных- и сотовых структур [498].

В области альтернативной энергетики [166, 296, 382, 455] обработка поверхности развивается не только в направлениях фотовольтаики и топливных элементов. Особенно высоко ее значение в оптимизации эффективности энергопотребления. Это, прежде всего, большое количество технологических решений по снижению рабочих температур, сокращению рабочих путей, экономии энергии при обработке отходов производств и многое другое [283]. Специальная программа оптимизации энергопотребления позволяет систематическое продвижение вперед [427], при этом важнейшие положения программы (развитие сети малых, расположенных недалеко от потребителя, источников энергии оптимизированной энергосистемы, возможно без накопителя) должны быть предпочтительными [428, 429].

* Перевод обзора из немецкого журнала Galvanotechnik, 2014, 105. -№1, С. 18-37.

Такие аспекты, как специфические свойства покрытий, эффективно используемый материал, незначительный расход энергии - подстегивают высокую активность в области собственной технологии гальваники, а также техники обработки поверхности. Низко концентрированные хромовые растворы, нанесение тонких покрытий при вращении подложки "Spin Coating", или анодно-оксидные покрытия на алюминии и специальных сплавах для лазерных или оптических плат, являются только некоторыми примерами из гальванотехники. А также исключение техники объемного напыления "Overspray" и мгновенно твердеющих слоев органических покрытий.

Интересную информацию дает изучение 10-летнего периода развития предприятий, связанных с обработкой поверхности: следуя за индустрией, они стремятся уходить из европейской зоны. Основные средние предприятия, находящиеся в Германии, Австрии, Англии, имеют общую тенденцию к образованию малых предприятий с численностью работников до 10 человек [131, 144, 145, 375, 497, 650]. Во многих промышленно развитых странах разрабатываются рекомендации и мероприятия по поддержке предприятий и удержания их в стране [212, 213, 249, 406, 501]. От общего мирового оборота предприятий по обработке поверхности, достигающего в настоящее время 14 млрд. долларов США (оценка 2014 года) примерно 30% приходится на гальванотехнику [351]. Ситуация в гальванотехнике оценивается в историческом аспекте [201, 345, 451, 706] и с точки зрения экономической философии «позднего модерна» [68]. Специализированные гальванические предприятия в США (job-platers) пробуют (за рубежом) возместить снижающийся оборот за счет активности в области медицинской техники [135].

Проблемой дальнейшего развития обработки поверхности является ее недостаточная оценка многими высшими учебными заведениями, несмотря на ее возрастающее значение как промежуточной технологии, а также значительные производственные объемы. В Швейцарии пробуют разрешить эту проблему созданием института "Швейцарский Центр Покрытий" [212].

Об этой и многих других разработках за период 2012/2013 годов сообщается в более чем 600 публикациях. Они были проанализированы в 56 международных специализированных журналах. Из них 44 на немецком языке, 3 на английском, 3 на русском, 2 на итальянском и по одному на

французском, голландском и шведском языках. 23 журнала специализировались на техниках обработки поверхности и 23 только периодически публиковали темы по обработке поверхности.

1. Новости и актуальные проблемы

1.1 Материалы, функциональные покрытия

Различные характеристики слоев находят дальнейшее использование в декоративной области для создания специальных поверхностных декоров, например структурирование поверхности гальваническими покрытиями. Непосредственная структура, например, на поверхности отлитых под давлением цинковых деталей и для внутренней полости автомобиля - производится механической обработкой перед металлизацией, лазерной обработкой при нанесении гальванического покрытия или механической обработкой после металлизации [526, 574]. Для представления знаков корпоративного стиля "Corporate Identity" сельскохозяйственных машин, глянцевые хромовые покрытия комбинируют, например, с цветными лаками [527, 576].

Комбинации нескольких функциональных свойств поверхности получают, нанося многослойные покрытия, например, слои химического никеля и PVD для защиты от коррозии и износа [527] или химический никель и аморфный углерод (Diamond-like-Carbon) на инструментах для обработки полимеров без смазочных материалов [529, 573]. Как показано на конкретных примерах, оптимальный выбор тех или иных функциональных покрытий предполагает соответствующее согласование покрытия с материалом основы и окружающей средой [575, 579].

2. Применение гальванических и других покрытий

2.1. Автомобилестроение, воздушный транспорт, металлообработка, медицина

В связи с тем, что в автомобилях все больше функций выполняет электроника, как например контроль за состоянием воздуха в салоне машины, возникает потребность применения, например, энергоэкономичных бескремниевых полупроводников [75, 219]. Меньший вес и многообразный декор имеют отлитые под давлением детали из многоцветных искусственных материалов с различной способностью к гальваническим покрытиям [133]. Нанесением клея на поверхности алюминиевых изделий, контактирующих со ста-

лю, возможно предохранять их от контактной коррозии [181]. Термически твердеющие клеи точно наносят вибрационным способом на определенные места, для ограничения нагрузки на прилегающих участках поверхности [499]. Буксы из серого чугуна в алюминиевых цилиндрах заменяют напыленными металлическими покрытиями на железной основе [425].

Нескользящие покрытия наносят нанослоями на алюминиевые педали и другие изделия [366] или плазменной обработкой [590]. Описывается покрытие тормозных дисков органическим слоем, учитывающим различную нагрузку и функции отдельных поверхностей [693]. Робототехника позволяет в определенных границах поддерживать оптические различия кузовных деталей различных производителей [172]. Постоянно возвращаются к темам прогноза цветовой гаммы автомобилей [74, 132, 218]. В настоящее время используют до 300 цветовых разновидностей только серебряных тонов [394].

В авиации, как показывает литературный обзор, применяют большое количество органических покрытий [639, 641]. Роторные листы колес ветряных установок защищают толстыми, наполненными проводящими пигментами, полиэфирными или эпоксидными лаковыми покрытиями [11] и от обледенения - гидрофобными/гидрофильными покрытиями [625]. Существует специальный способ измерения дождевой эрозии [699].

Для совмещения плоских деталей, подвергнутых различной поверхностной обработке, комбинируется ударное термическое наложение с клеящими материалами [77]. Важны шлифование и полировка плоских поверхностей музыкальных инструментов [52], как и специальные лаки для гитар [53]. Подставки и инструменты в производстве электрических приборов обладают антистатическими свойствами благодаря находящимся в порошковом лаке проводящим пигментам [217]. Повышается нагрузочная способность и улучшается износостойкость подшипников скольжения при замене оловянного слоя на сплав олово-сурьма-медь [367].

Актуальной проблемой в медицине, с точки зрения обработки поверхности, является в настоящее время оптимизация все чаще используемых активных имплантантов [12]. Поверхности имплантированных титановых протезов в результате струйной обработки маленькими шариками становятся биологически активными и быстро растущими. На структуру гидроксоапатита калия,

используемого в качестве заменителя зубов, могут влиять углеродные нанотрубки [506]. Пробуют разработать новые материалы для биологически активных протезов [293, 670].

В гигиене приобретают значение пигменты на основе оксида титана, обладающие каталитическими свойствами под действием солнечного света разлагать грибки [114]. Разложение микроорганизмов является причиной использования смеси алкоголя взамен водных соединений при очистке медицинских приборов [617] и эмалирования внутренних поверхностей микроволновых устройств [347]. Прогресс в этой области в будущем должны особенно принести внедрение нано- [661] и использование медных покрытий [662, 524].

2.2. Печатные платы

К важным проблемам техники соединений в электронике относятся, как и прежде, бессвинцовые припои, например замена дорогого серебро-содержащего - сплавом Sn0 - 7CuO - 0,5Ni [26] или микролегированными припоями [29]. Обзор [385] показывает пригодность одних припоев, применяемых в производстве печатных плат для пайки покрытий и дефекты пайки при использовании других припоев [302, 589, 685, 686].

Для соединения особо чувствительных элементов используют экзотермические реакции между слоями [27]. Для удаления остатков влаги гибкие печатные платы из полиимида должны быть перед пайкой высушены [62]. Интенсивно изучается соединение по Embedding-технологии, при которой на печатной плате, с целью экономии места, интегрируют активные и пассивные компоненты [57]. С оптимальными способами проверки соединений можно ознакомиться в обзоре [90]. Находящийся в разработке технический способ производства электронных проводящих структур под давлением, решающий многие проблемы, является конкурирующей технологией мест соединений [642].

Проблема допусков, например при сверлении, решается предоставленными расчетными формулами [89]. Порядок, в связи с увеличивающимся количеством отверстий и величиной электрического сигнала в печатных платах, вносит свод инструкций [25]. Нагрев миниатюрных структур печатных плат происходит, кроме всего прочего, за счет токовой нагрузки [544, 588, 887], охлаждение — поглощением энергии в химических эндотермических процессах [175]. Новейший

литографический способ применяют при печати оригиналов комплексных структур [640]. Срок работоспособности печатных плат возможно предсказать симуляцией со стрессовой нагрузкой [643].

Для улучшения переработки отходов необходимо уже при конструировании думать о повторном использовании отработанных деталей [28]. Новое применение в качестве транспортно-го средства в микроанализе имеют токоведущие дорожки печатных плат [430]. Спеченные постоянные магниты, изготовленные по технологии порошковой металлургии, защищают электролитическими никелевыми покрытиями с последующим нанесением органического / неорганического слоя [128, 277, 636].

Использование фальшивых деталей пытаются ограничить нормами [24]. Не на последнем месте стоит привлекательность поверхности, придаваемая “представительским” продуктам электроники для специальных мероприятий [297, 522].

3. Подготовка поверхности

Результат подготовки зависит от того, насколько после ее проведения достигается нужное состояние поверхности и другие параметры при выбранных материале основы и конструкции [47]. Если речь идет о концепции технологии очистки, то сначала необходимо обдумать возможность избежать загрязнений [264, 267, 334, 409, 411, 462, 619]. При первоначальном выборе полезно не пренебрегать предварительными испытаниями [465]. Только в случае одинакового качества подготовки поверхности различными способами должна сравниваться их стоимость [364].

Экономия энергии возможна в случае исключения из многоступенчатого способа очистки не используемых стадий [463] или регулированием параметров (снижением температуры, давления и т.д.) [464, 466]. Перед термообработкой, поверхность должна быть полностью очищена в водных растворах от солевых загрязнений [119]. Интересным является опрос о применяемых в настоящее время очистительных системах: 60% опрошенных считают срочной необходимостью их дальнейшее развитие [269]. Из другого опроса следует, что для пользователей всегда являются предпочтительными способы очистки в водных растворах [680].

3.1. Очистка, травление

Замена фосфатов в водных обезжиривающих растворах фосфонатами и модифицирован-

ными карбоновыми кислотами предотвращает отложения на нагревателях [265]. Появление дефектов очистки и образование пятен на поверхности изделий, объясняемые недостаточным качеством воды, устраняют заменой на обессоленную воду [516].

Применением ультразвукового поля часто интенсифицируют процесс химической очистки, особенно деталей сложной геометрической формы, стружки, пыли [72, 666], большой партии мелких деталей [121] или в случае предъявления требования высокой степени очистки [215]. Детали различных размеров, как, например, при ремонтных работах в авиации, подвергают струйной обработке водными растворами в передвижных кабинах [266], однако используют и другие способы относительного движения жидкость-деталь [668].

В новом способе пар-воздух, горячий пар из сопла вовлекается в воздушную струю, при этом удаляются загрязнения, отделенные паром от обрабатываемой поверхности [115, 618]. Экологически безопасная лазерная обработка находит все большее дополнительное применение в медицине, электронике, очистке чувствительных инструментов, благодаря комбинации термических и механических эффектов, а также одновременно активирования поверхности [2, 515]. Она имеет также преимущество в селективной очистке и простом интегрировании в производственной цепочке [120]. Ультракороткий лазер предотвращает нагрев материала [454]. В двухступенчатом процессе, состоящем из напыления и плазмы, достигают высокую степень чистоты поверхности перед осаждением в вакууме [263, 665]. В некоторых случаях плазма возбуждает с поверхности оптическое излучение, которое может быть измерено и использовано для оценки качества очистки [616]. Окисленные кромки разрезанных лазером листов подвергают пескоструйной или ионно-плазменной обработке [461]. Термические и механические эффекты комбинируют струйной обработкой азотом, находящимся в сжиженном состоянии при очень высоких давлениях [3].

Экологически безопасной является очистка углекислым газом, которая может применяться без специальных установок в любом месте технологической цепочки [116, 365, 633]. Она особенно подходит для предварительной обработки перед склеиванием, позволяя получать оптимальную чистоту поверхностей [412, 513]. При высоких требованиях к чистоте, для нанесения твердых пок-

рытий методами PVD/CVD, рекомендуется восьмиступенчатый водный процесс [460].

Сложные цинковые литые детали, требующие высокую степень чистоты поверхности, очищают модифицированным алкоголем в закрытой установке под вакуумом [71, 667], в авиации используют смесь изопропанола с циклогексаном [124], в медицинском производстве применяют очистку в закрытых установках с различными рабочими параметрами [268]. Для обезжиривания пригодны также ионные жидкости [123].

3.2. Механические способы подготовки поверхности, электрополирование

Для удаления заусенец с шестеренок успешно используется гидроабразивная обработка, при которой абразив находится во взвешенном состоянии в жидкой среде [4]. После удаления заусенец, окисленные остатки смазочных веществ и подобные загрязнения удаляются нейтральным обезжиривающим раствором, содержащим комплексообразователь [620]. Существует специальный способ удаления магнитных частиц [621].

Для улучшения трибологических свойств может проводиться хонингование незакрепленных деталей дрелью со щеткой [54].

Существует специальная установка для одновременного шлифования кромок и поверхностей, например дверей [117, 664]. Наждачная бумага со стеклянным абразивом позволяет сочетать тонкую очистку с незначительной шероховатостью цинковых поверхностей для двойных покрытий [125]. Незначительные различия поверхностей, например на кухнях из нержавеющей стали, получают комбинацией шлифования и крацевания [517].

Прекрасное сцепление при минимальном повреждении поверхности получают струйной обработкой абразивом круглой и остроугольной формы [118]. Особенно чувствительные поверхности подвергаются струйной обработкой разрыхлителем теста [514]. Струйная обработка промасленных деталей с добавкой к абразиву соответствующего химиката может исключить необходимость последующей промывки [46]. Для снятия внутренних напряжений в процессе механической обработки абразивом круглой формы (shot-peening) применяют форсунки, позволяющие концентрировать струйную обработку на определенных участках поверхности [413].

Описывается теория электрополирования через тонкий проницаемый пассивный слой

[127]. Имеются универсальные электролиты для полирования различных видов нержавеющей сталей [518].

3.3. Подготовка перед нанесением покрытия

Отлитый под давлением полимер с высоким требованием к качеству поверхности очищается в герметичной установке от пыли и остатков смазки обдувкой поверхности ионизированным воздухом [60], промывается, нагревается до температуры лакирования и обрабатывается пламенем [316]. Взамен активирования в растворе шестивалентного хрома проводится напыление поверхности [417]. Прекращение процесса самоочищения водоемов вследствие их загрязнения, выпадение шлама и другие недостатки фосфатирования пытаются компенсировать заменой этого процесса перед лакированием на фтор-цинк-титан или другие виды пассивирования [156, 157, 161, 258, 551, 646]. Дефект лакирования, вследствие остатков воды на покрываемой поверхности, устраняется добавлением в последнюю промывку поверхностно-активного вещества для улучшения ее стекания [100]. Предварительное анодирование алюминия перед порошковым лакированием эффективно только при хорошей межоперационной промывке [379].

Обычная подготовка поверхности резинометаллического соединения пескоструйной обработкой с заключительной грунтовкой заменяется дешевой обработкой плазмой низкого давления [278].

4. Электролитическое осаждение металлов

4.1. Основы, общие положения

Научно-исследовательские разработки в гальванотехнике используют возрастающие преимущества объединенных проектов многих заинтересованных участников не только во Франции [224], но и, как это следует из многочисленных специальных публикаций, в Германии. Не стоит однако упускать из виду, что в обзорном периоде разговор идет о специальных публикациях - в области собственно осаждения металлов было меньше разработок и исследований, чем того требовали возрастающие потребности.

При исследованиях на вращающемся катоде в кислом растворе сульфата меди определяется и может быть рассчитано так называемое третичное распределение тока, на которое влияет движение электролита [7]. Моделирование пара-

метров осаждения ускоряет разработку покрытий с направленными свойствами [626].

Показано, что на титановую основу в ионных растворах возможно осаждение таких металлов, как тантал, которые невозможно осадить из водных растворов [352, 688]. Работают над способом осаждения палладия из ионных растворов [672].

Новым лабораторным прибором исследуется проблема водородной хрупкости пружинной стали при гальванической обработке [700]. АБС-полимеры возможно подвергать гальванической обработке без промежуточного покрытия химическим никелем [143].

4.2. Хром

Тонкие хромовые покрытия после дополнительной термообработки демонстрируют высокую износостойкость [9]. Осажденные в сульфатном Cr(III)-электролите хромовые слои с 9% углерода имеют очень высокую твердость и износостойкость, регулируемые составом раствора [6, 669]. В электролитах твердого хромирования пульсирующим током повышают твердость покрытий и выход по току [151].

4.3. Медь и медные сплавы

Чистота растворимых медных анодов является важным показателем, влияющим на свойства покрытий [130]. Это особенно сказывается в электролитах для осаждения очень эластичных покрытий. При пайке печатных плат бессвинцовыми припоями важное значение имеет присутствие в них примесей [176].

Оптимизируются параметры электролитического осаждения медного порошка при высоких плотностях тока [146].

4.4. Никель

Мелкокристаллические покрытия получают в никелевых электролитах пульсирующим током при пониженном, по сравнению с электролитами, работающими при постоянном токе, содержании бутиндиола [152]. Янтарная кислота является лучшим, по сравнению с борной, буфером в сульфатно-хлоридных электролитах для осаждения сплавов никель-фосфор [147], подобное влияние и нафталинсульфоната [354]. Дифениламин в электролитах Уоттса расширяет диапазон плотности тока и повышает рассеивающую

способность [421], аналогичные исследования проводятся также для ацетатного электролита [422].

Дисперсионные покрытия с SiC обладают лучшими трибологическими характеристиками при осаждении пульсирующим током и ультразвуковым диспергировании частиц [8, 153]. Как показывают результаты изучения, причины различных внутренних напряжений покрытий в хлоридно-сульфатных и сульфатных никелевых растворах объясняются как проводимостью электролитов, так и механизмами осаждения [418]. Дорогой никель возможно в определенных случаях заменять покрытиями сплавом NiFe₂₀, осаждаемым из электролита, содержащий метансульфоновую кислоту [376]. Разработан способ осаждения аморфных слоев Ni-Co-B, обладающих лучшими, по сравнению со сплавом никель/кобальт, магнитными свойствами [571, 624].

4.5. Другие металлы, сплавы

Добавка диамипропана способствует осаждению мелкокристаллических слоев в кислом электролите, содержащем сульфат цинка [5]. Пульсирующий ток в цинковых и цинк-никелевых электролитах уменьшает наполовину размер зерен и улучшает, тем самым, коррозионную стойкость покрытия [148]. Цинк-марганцовые слои из сульфатных электролитов имеют лучшую коррозионную устойчивость при содержании марганца 0,9% [356]. Сообщается о тампонном способе нанесения покрытий цинком и цинковыми сплавами [377]. Исследования дисперсионных слоев цинка с диоксидом титана или кремния с целью улучшения их стабильности показали, что в электролитах, в зависимости от концентрации цинка, наблюдается незначительное образование агломератов [569]. При напылении магния на электролитический цинковый слой образуется сплав ZnMg₈ с повышенной коррозионной устойчивостью [580].

Структуру и трибологические характеристики кадмиевых покрытий оптимизируют добавкой к сернокислотным электролитам н-метилпироллидона [48], исследуют также добавки бензилалкоголя и тиомочевины [673].

Твердость применяемых для бондирования золотых слоев из электролитов на основе цианоаурата возможно снизить добавкой ионов таллия или осаждением пульсирующим током [149]. Сплавы золото-кобальт с регулируемым содержанием содержаниями кобальта (до 30% желто-золотые,

больше - темно-серые) осаждают из слабокислых электролитов [353, 523].

Оловянные электролиты с цитратом, в качестве комплексообразователя, экологически безопасны, а осаждаемые из этих растворов покрытия – коррозионно-устойчивы [342]. Особенно устойчивым должен быть вновь разработанный электролит с метансульфонатом и антиоксидантом для подавления образования Sn(IV) [374]. Исследуют поведение оловянного покрытия при термообработке выше температуры плавления в зависимости от условий осаждения [543].

В стремлении заменить осаждаемые в вакууме дорогие Co-Ni-слои на электролитические, было установлено, что прохождение магнитных полей через структуру влияет на образование зародышей кристаллизации и диффузионно-определяемый рост кристаллов [419]. Магнитные свойства применяемых в электронике CoNiMnP-покрытий улучшают диспергированными ферромагнитными наночастицами, для чего в электролит дополнительно вводится поверхностно-активное вещество - лаурилсульфат натрия [570]. Регулированием электролитов для осаждения сплавов Co-V получают осадки различных составов [674].

Новый способ осаждения чистого палладия должен примерно на 40% заменить дорогие Ni/Pd/Au декоративные покрытия, содержащие аллергенный никель [545].

Слои Ag-Co, объединяющие проводимость серебра и магнитные характеристики кобальта, осаждают из разработанных электролитов на основе сульфата, цитрата и пиррофосфата [567].

Из цианидных растворов осаждают лучшие по проводимости серебряные покрытия [568].

4.6. Гальванопластика

Сетки в головках принтеров и других тончайших решетчатых и сетчатых структурах изготавливают методом гальванопластики и УФ-трафаретной печати [134].

Дорогой компактный титан, например для электродов батарей или штекерных соединений, заменяют тонкими гальваническими титановыми

слоями, нанесенными на покрытую никелем углеродную или полимерную пену [141].

5. Химическое осаждение металлов

Несмотря на большое значение процессов химического осаждения и их широкое практическое применение, было найдено незначительное количество публикаций.

Так публикация [530] сообщает о химическом никелировании алмазов и осаждении никель-алмазных дисперсионных покрытий, другая статья представляет исследования механизма осаждения никеля [531] и следующая - обзор способов увеличения срока службы растворов химического никелирования [154]. Обслуживание растворов химического никелирования обычно заключается в анализе никеля и определении толщины осажденного слоя [202, 246]. Описывается способ осаждения сплава Sn-Zn-Ni на поверхность медной пены, служащей основой анодов литий-ионных батарей [80, 222]. А также преимущества и недостатки возможной замены хрома химически осажденными никелевыми покрытиями [155]. Из высокофосфорных и высококонцентрированных растворов, которые очень часто должны корректироваться, при высоких температурах осаждают толстые, до 0,5 мм, слои [221]. При очень толстых слоях процесс должен быть прерван и поверхность делают шероховатой. Чтобы в растворах электролитов не происходило сцепления друг с другом технических углеродных волокон, они должны никелироваться при низкой температуре [79, 279]. В химически осажденных медных или дисперсных никелевых покрытиях диспергируют частицы нитрида бора, предварительно покрытые медью [532]. Структуру и связанную с ней коррозионную устойчивость химически осажденных Ni-W-P-слоев оптимизируют последующей термообработкой [533]. Для бесшумного применения инструментов при обработке полимеров хорошо зарекомендовали себя никелевые дисперсионные покрытия и слои аморфного углерода (DLC - Diamond-like Carbon) [577]. Новый серноокислый травильный раствор улучшает прочность сцепления химического никеля с ABC [659].

Продолжение следует...

To be continued...

УДК 621.357.7

О возможности использования реверсивного тока для интенсификации процессов в гальванотехнике

Кругликов С.С. , Некрасова Н.Е., Кругликова Е.С.

Ключевые слова: реверс тока, электроосаждение металлов, интенсификация процессов

Обсуждается влияние реверса тока на максимальную скорость нанесения гальванических покрытий.

On the Use of Pulse Reverse Plating for the Intensification of Processes

Kruglikov S. S., Nekrasova N. Ye., Kruglikova E. S.

Key words: PR current, electrodeposition of metals, intensification of processes

The use of PR current has been claimed as one of the ways to increase the plating rate. If maximum plating rate is controlled by mass transport, it is not affected by pulsing current or its reversal. Under steady-state conditions maximum deposition rate corresponds to a limiting current determined by Fick's law (Fig. 1). High-frequency PR current does not change the slope of the major rectilinear part of the curve showing the distribution of the concentration of metal ions in the vicinity of the electrode, their concentration being changed periodically only in the inner part of the diffusion layer, thus not affecting the value of the diffusion flow (Fig. 2). Transport conditions and transport rate became quite different at low pulsing frequencies: during long anodic pulses diffusion flow changes its direction, thus decreasing the average deposition rate (Fig. 3). Therefore maximum metal deposition rate with high-frequency PR current is same as with direct current, while it falls down at low-frequency PR current.

За последние несколько десятилетий в литературе [1-4] неоднократно встречались утверждения о целесообразности использования реверсивного тока при нанесении гальванических покрытий. В частности, высказывалось мнение, что реверс позволяет интенсифицировать процессы осаждения металлов. В данной статье обсуждается проблема интенсификации процессов нанесения металлических покрытий с применением реверса тока.

Любой процесс нанесения гальванического покрытия включает обязательную стадию

доставки ионов осаждаемого металла из глубины раствора к поверхности покрываемой детали. Увеличение скорости осаждения металла путем повышения плотности тока происходит лишь в том случае, если пропорционально возрастает скорость доставки ионов металла к поверхности катода. Скорость доставки - это скорость диффузии ионов через так называемый «диффузионный слой» - тонкий слой раствора (толщиной 10 - 500 мкм), примыкающий к поверхности катода (рис. 1).

Скорость диффузии ионов из глубины раствора к поверхности электрода (точнее - плот-

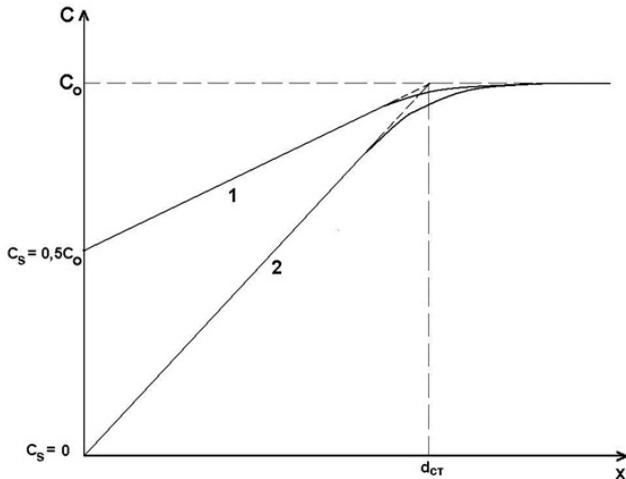


Рис. 1. Распределение концентрации разряжающихся ионов в приэлектродном слое раствора в стационарных (гальваностатических) условиях т. е. при постоянной плотности тока; C_o – концентрация в глубине раствора; C_s – у поверхности электрода; x – расстояние от поверхности электрода; $d_{ст}$ – эффективная толщина диффузионного слоя; i – парциальная плотность тока разряда ионов металла

Кривая 1: $i = 0,5i_{пред}$; $grad C = (C_o - C_s)/d_{ст} = 0,5C_o/d_{ст}$

Кривая 2: $i = i_{пред}$; $grad C = C_o/d_{ст}$

Fig. 1. Distribution of the concentration of discharging ions in the vicinity of the electrode surface under steady-state (galvanostatic) conditions, i. e. at constant current density; C_o – concentration in the bulk solution; C_s – concentration at the electrode; x – distance from the electrode surface; $d_{ст}$ – effective thickness of the diffusion layer; i – partial current density corresponding to the metal discharge

ность диффузионного потока) выражается следующей формулой:

$$J = D \cdot grad C_{x \rightarrow 0} = \frac{D(C_o - C_s)}{d} \quad (1)$$

где J – количество молей ионов металла, поступающих из глубины раствора в единицу времени к единице площади поверхности электрода, D – коэффициент диффузии этих ионов, d – эффективная толщина диффузионного слоя, C_o и C_s – концентрация диффундирующих ионов, соответственно, в глубине раствора и у поверхности катода.

Предельное (максимальное) значение скорости диффузии достигается тогда, когда разность концентраций ($C_o - C_s$) в уравнении (1) стремится к своему максимуму, т. е., когда $C_s \rightarrow 0$, ($C_o - C_s$) $\rightarrow C_o$.

$$J_{max} = \frac{D \cdot C_o}{d} \quad (2)$$

По мере роста C_s скорость диффузии снижается. Так на рис. 1 видно, что тангенс угла на-

клона (т. е. $grad C$) при $C_s = 0,5 C_o$ уменьшается ровно в два раза по сравнению с его максимальным значением.

В соответствии с законом Фарадея скорости диффузии ионов отвечает соответствующее значение парциальной плотности тока разряда ионов металла, i :

$$i = nFJ = \frac{nFD(C_o - C_s)}{d} \quad (3)$$

$$i_{пред} = nFD \frac{C_o}{C_s} \quad (3a)$$

где n – число электронов, участвующих в электродной реакции, F – число Фарадея, $i_{пред}$ – максимальное (предельное) значение парциальной (если выход металла по току ниже 100%) плотности тока разряда ионов металла, которое принято называть предельным током диффузии. В свою очередь, парциальная плотность тока, i , определяется суммарной плотностью тока, i и выходом металла по току, ВТ:

$$i = i_{ст} \frac{ВТ}{100} \quad (4)$$

Однако все вышесказанное справедливо лишь в условиях стационарного электролиза в гальваностатическом режиме т. е. при $i = const$. При нестационарном режиме (рис. 2), когда направление тока периодически меняется на противоположное, распределение концентрации разряжающихся ионов в каждый момент времени будет другим: C_s будет снижаться при пропускании тока в катодном и расти при пропускании его в анодном направлении. Это означает, что во время анодных импульсов ионы металла начнут диффундировать от поверхности электрода в непосредственно примыкающую к ней зону диффузионного слоя. При включении тока в катодном направлении направление диффузии вновь изменяется на обратное.

При периодическом чередовании коротких катодных и коротких анодных импульсов длительностью менее 0,1 с, когда во время анодных импульсов происходит растворение осажденного металла, C_s растет во время каждого анодного импульса, уменьшая $grad C_{x \rightarrow 0}$ и скорость диффузии ионов к электроду. Однако, во время последующего катодного импульса ионы металла, только что образовавшиеся в ходе анодного растворения, вновь восстанавливаются на катоде.

При таком режиме реверса тока диффузионный слой состоит из нестационарной части, непосредственно примыкающей к электроду, $d_{нест}$, и стационарной части $d_{стац}$. В нестационарной части

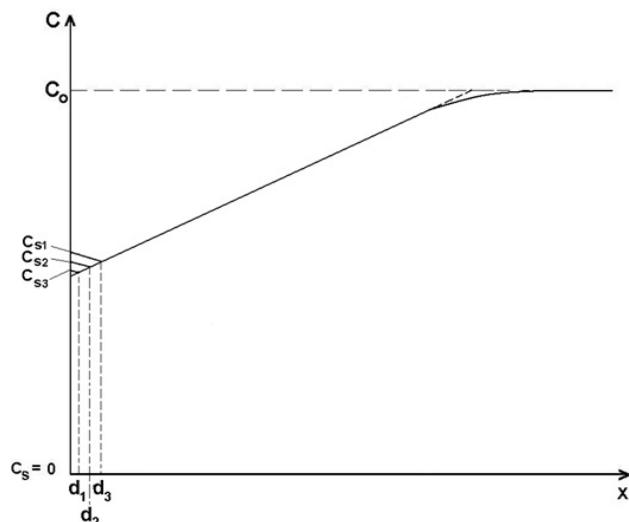


Рис. 2. Изменения концентрации разряжающихся ионов в приэлектродном слое раствора во время анодного импульса тока; C_{s1} , C_{s2} и C_{s3} – концентрация ионов у поверхности электрода спустя время t_1 , t_2 и t_3 после переключения тока с катодного на анодный; d_1 , d_2 и d_3 – соответствующие значения $d_{нест}$

Fig.2. Concentration of discharging ions in the diffusion layer changing during the anodic pulse; C_{s1} , C_{s2} and C_{s3} – concentration of discharging ions near the electrode surface during the anodic pulses at the moments t_1 , t_2 , and t_3 ; d_1 , d_2 and d_3 – corresponding d values

диффузионного слоя концентрация разряжающихся ионов непрерывно изменяется по циклическому закону. Толщина нестационарного слоя зависит от частоты изменения направления тока и приблизительно равна:

$$d_{нест} \approx \sqrt{\frac{D}{\omega}} = \sqrt{D(t_k + t_a)} \quad (5)$$

где t_k и t_a – длительность катодного и анодного импульсов, ω – частота реверса.

При многократном чередовании катодных и анодных периодов толщина осажденного слоя металла, которая непрерывно «пульсирует», тем не менее, постепенно увеличивается. Это означает, что диффузия ионов через внешнюю – стационарную часть диффузионного слоя протекает с постоянной скоростью, которая отвечает усредненной по времени скорости осаждения металла и выражается формулой, характеризующей скорость диффузии и плотность тока в стационарном режиме:

$$J = D \text{grad } C_{cm} \quad (6)$$

$$i = n F D \text{grad } C_{cm}, \quad (7)$$

где C_{cm} – концентрация ионов в стационарной части диффузионного слоя.

При этом максимальная скорость диффузии и соответствующая величина средней скорости осаждения металла будут абсолютно такими же, какими они были и в отсутствие реверса, а численное значение парциальной плотности тока, $i_{рев}$, будет больше чем плотность тока в отсутствие реверса, $i_{ст}$:

$$i_{рев} = i_{ст} \cdot \frac{t_k + t_a}{t_k - t_a} \quad (8)$$

При высоких частотах реверсирования суммарная плотность тока помимо фарадеевской составляющей будет включать также и емкостную составляющую, которая будет проявляться как эффект дополнительного снижения выхода металла по току по сравнению с его величиной в отсутствие реверса.

Поскольку глубина «проникновения» колебаний концентрации в стационарный диффузионный слой зависит от частоты переключения направления тока, то при длительности катодных и анодных импульсов менее 0,1 с пульсирующая часть диффузионного слоя составляет лишь некоторую долю того диффузионного слоя, в котором наклон кривой $C = f(x)$ не изменяется во времени, а обусловлен лишь той величиной градиента концентрации, которая отвечает усредненной по времени скорости осаждения металла и равной ей средней скорости диффузии ионов металла из глубины раствора (рис. 2). Поэтому такой режим реверса тока не ускоряет и не замедляет скорость доставки разряжающихся ионов металла к поверхности катода и не может увеличить или уменьшить максимальную скорость диффузии и соответствующую ей величину предельного тока.

Это означает, что применение реверса тока с частотой свыше нескольких Гц не дает возможности интенсифицировать процессы нанесения гальванических покрытий. Иными словами, при малой продолжительности цикла периодические колебания концентрации происходят лишь на очень малых расстояниях от поверхности электрода. В основной же части диффузионного слоя градиент концентрации ионов металла не испытывает периодических колебаний. Поэтому средняя скорость осаждения вообще не изменяется в результате реверса тока.

Картина процесса резко изменяется, если используется низкочастотный режим реверса тока, когда продолжительность цикла ($t_k + t_a$) измеряется секундами. В результате этого толщина «пульсирующей» части приближается к толщине

не стационарного диффузионного слоя. Во время каждого катодного или анодного импульса часть времени уходит на формирование стационарного

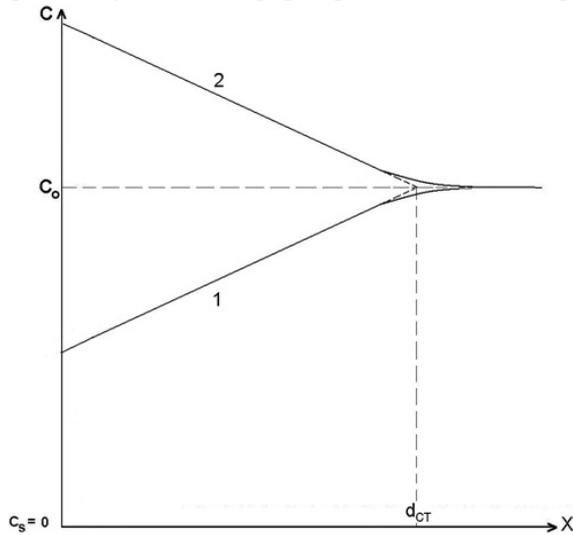


Рис. 3. Распределение концентрации разряжающихся ионов в приэлектродном слое раствора в конце каждого катодного (1) и анодного (2) импульса

Fig. 3. Distribution of the concentration of the discharging ions in the vicinity of the electrode by the end of every cathodic (1) and anodic (2) pulses

диффузионного слоя, когда концентрация ионов металла у поверхности электрода, C_s уменьшается (катодный импульс) или увеличивается (анодный импульс) (рис. 3).

После этого диффузия протекает в стационарном режиме вплоть до момента изменения направления тока. После переключения тока весь цикл повторяется. Скорость осаждения металла и плотность тока в катодных импульсах не может превышать тех значений, которые достигаются в стационарном режиме, т.к. часть времени катодный процесс протекает в стационарном режиме. С другой стороны, в анодных импульсах происходит частичное растворение покрытия. Поэтому в отличие от высокочастотного реверса, который не ускоряет, но и не замедляет процесс нанесения покрытия, низкочастотный реверс снижает производительность – для получения покрытия той же толщины требуется больше времени:

$$\tau_{рев} = \tau_{ст} \cdot \frac{t_k + t_a}{t_k - t_a} \quad (9)$$

где $\tau_{рев}$ и $\tau_{ст}$ – время, необходимое для нанесения покрытия данной толщины, соответственно в реверсивном и стационарном режимах.

Это означает, что производительность процесса нанесения гальванического покрытия неизбежно снижается в результате применения низкочастотного реверсивного тока. Тем не менее, как

высокочастотный, так и низкочастотный реверс при неравномерном распределении тока на поверхности покрываемых изделий иногда позволяет увеличить плотность тока не только в импульсах, но и среднюю плотность тока и, соответственно, среднюю скорость осаждения металла. Причина этого состоит в том, что в подобных случаях верхний предел допустимой катодной плотности тока приходится назначать в 2-3 раза ниже средней предельной плотности тока. Реверс иногда позволяет снизить этот коэффициент, поскольку может предотвратить появление «подгара» на участках поверхности с повышенными локальными значениями плотности тока благодаря первоочередному растворению зародышей микродендритов, образующихся во время катодных импульсов [2]. Дополнительным положительным эффектом может оказаться также благоприятное воздействие реверса на равномерность распределения средней скорости осаждения, а следовательно, и потока диффузии разряжающихся ионов на различных участках поверхности покрываемого изделия.

Выводы

1. Высокочастотный реверсивный ток не оказывает влияния на скорость процесса электроосаждения металла, если она контролируется стадией переноса разряжающихся ионов из глубины раствора к поверхности электрода.
2. Низкочастотный реверсивный ток (с частотой менее 1 Гц) уменьшает максимальную скорость процесса нанесения покрытия.
3. Наблюдаемое в некоторых случаях повышение верхнего предела допустимой плотности тока не связано с ускорением массопереноса при воздействии реверса тока.

Статья написана по инициативе профессора В.Н. Кудрявцева.

Литература/References

1. Бек Р.Ю., Пирогов Б. Я. К вопросу о влиянии реверсивного тока на скорость процессов, лимитируемых диффузией разряжающихся ионов. ЖПХ. – 1970, т. 43, № 6, 1396-1399. Bek R.Yu., Pirogov B. Ya. On the Effect of PR Current on the Rate of Processes Controlled by the Diffusion of Discharging Ions. J. Appl. Chem., 1970, vol. 43, No 6, p. 1396-1399.
2. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов. – «Янус-К». М., 1997. 384 с. Gamburg Yu.D. Electrochemical Crystallization of Metals. “Yanus-K”, M., 1997, 384 p.

3. Chandrasekar, M. S., Pushpavanam Malathy. Pulse and pulse reverse plating – Conceptual, advantages and applications. *Electrochimica Acta*, vol. 53, (2008), P. 3313-3322.

4. Гамбург Ю.Д., Какие формы импульсного тока целесообразно применять на практике. *Гальванотехника и обработка поверхности*. – 2003, т. 11, № 4, 60-65.

Gamburg, Yu. D. Which Types of Pulse Currents Are Recommended for Practical Use. *Electroplating & Surface Treatment*, 2003, vol. 11, No 34, 60-65.

Сведения об авторах

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

Некрасова Наталия Евгеньевна, доцент, к.т.н., каф.физической химии, тел.: 8-499-978-6184; e-mail: majerre@mail.ru

Кругликова Елена Сергеевна, доцент, к.т.н., МАМИ, Москва, 107023, Б.Семеновская ул., 38.

Information about authors

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

Nekrasova N.E., acc.prof., cand.Sci., Dept.of physical chemistry, tel.: 8-499-978-6184.

Kruglikova E.S., acc.prof., cand.Sci; Moscow auto-mechanical Institute, B.Semenovskaya Str., 38, e-mail: 1321260@mail.ru

РХТУ им. Д.И. Менделеева

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ УЧАСТОК (ЦЕХ) БЕЗ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ

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

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

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

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

- примерно 10-кратное снижение выноса в каждой точке технологической цепочки;
- дополнительное многократное разбавление за счет объединения разно родных стоков.

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

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

За дополнительной информацией и вопросам поставки обращаться к профессору Кругликову С.С. по адресу 125047, Москва, Миуская площадь, 9, РХТУ им.Д.И. Менделеева.

Тел. (8 499) 978-56-51, моб. 8-916-616-96-99, факс (8 495) 600-29-64.

Email: gtech@muotr.ru

УДК 621.357

Исследование процесса электроосаждения диоксида свинца из щелочных электролитов

Михайленко В.Г., Антонов А.В.

Ключевые слова: диоксид свинца, электроосаждение, аноды, биполярные электроды

Исследован процесс электроосаждения диоксида свинца из щелочного трилонатного электролита. Для предотвращения образования донных отложений предложено привести электролит в процессе осаждения в контакт с поверхностью металлического свинца. Для повышения стойкости покрытия предложено ввести в состав электролита добавку силиката натрия в концентрации 0,01...0,02 моль/дм³. Проведены успешные ресурсные испытания диоксидно-свинцового покрытия, осажденного без защитного подслоя непосредственно на нержавеющую сталь, в нейтральных и слабощелочных растворах сульфата и хлорида натрия. Полученное покрытие может использоваться в качестве анодного материала в нейтральных и слабощелочных средах

A Study of the Electrodeposition of Lead Dioxide from Alkaline Baths – Deposition Process and Coating Quality

Mykhaylenko V.G., Antonov A.V.

Key words: lead dioxide , electrodeposition, anodes, bipolar electrodes

Electrodeposition of lead dioxide from alkaline, acid and EDTA-based baths was studied (Figs.1-3, Tabl.1). Silicate additive included into the deposits in the amounts less than 1%, however, changes their structure (Fig.3). Bright, unstressed coatings were obtained at 333K and 50-200 A|m² (Fig.4). Unstressed coatings were not deposited from nitrate baths (Fig.5). Small additions of sodium silicate (0.015-0.02 M) improved also the quality of cathodic deposits of lead (Fig.6). The material of substrate for the anodic deposition of lead dioxide may be selected not only among materials with high oxygen overvoltage such as Pt and Ti, but also alloyed steel is suitable. Stability of PbO₂ coating in the course of an anodic etching is increased by 4-7.5 times due to the addition of 0.01-0.02M sodium silicate to EDTA bath. This bath (0.3M EDTA) has the highest throwing power (78%) as compared to the alkaline (75%) or nitrate (19%) baths (Fig.7). Contact of the solution with lead metal retards the formation of sludge, which is not formed at a certain ratio of cathode-to-anode surface. The latter is equal to 32 for the alkaline solution and to 6 for the EDTA one rising up to 6,35 in the presence of silicate additive. Bipolar anodes were prepared and tested successfully at a pilot-scale unit.

Введение

Электроосаждённый оксид свинца (IV) имеет ряд ценных свойств, которые позволяют использовать его в качестве заменителя платины

в изготовлении нерастворимых анодов для ряда процессов электрохимического синтеза [1]. К этим свойствам относят химическую стойкость в агрессивных растворах, высокую электропроводность металлического типа, способность к созданию

композиционных материалов, простоту получения. Замечено что диоксидносвинцовые аноды в сравнении с платиновыми являются конкурентоспособными, а в некоторых процессах неорганического и органического синтеза – даже более эффективными. В настоящее время есть острая потребность в биполярных электродах с односторонним покрытием анодной стороны оксидом свинца (IV) для электрохимической обработки водных растворов. Поэтому разработка технологии получения биполярных электродов с покрытием из оксида свинца (IV), которые были бы пригодны для электролиза щелочных, нейтральных и слабокислых водных растворов, является актуальной задачей, и результаты такой разработки могут применяться в водоподготовке, технологии неорганического и органического синтеза, технической электрохимии и очистке сточных вод.

Использованию диоксида свинца в качестве покрытия конструкционных материалов для получения инертных анодов посвящен ряд работ [2 – 4]. Показано, что данный материал обладает высокой химической стойкостью и имеет каталитические свойства по отношению к процессу выделения кислорода. Известно, что электроосаждением из кислых электролитов (нитратного и метансульфонового) возможно получить устойчиво работающее диоксидносвинцовое покрытие вентиляльных металлов (титана и др.), предварительно защищенных тонким подслоем благородных металлов или их оксидов. В то же время, щелочные электролиты позволяют осаждать компактные ненапряженные покрытия диоксида свинца, обладающие металлическим блеском, на основу из конструкционных материалов (никель, нержавеющая сталь) [5].

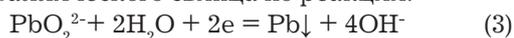
В щелочных растворах электросинтез плюмбат-анионов происходит в соответствии с реакцией:



Образовавшиеся плюмбат-анионы разлагаются на аноде с образованием диоксида свинца по реакции:

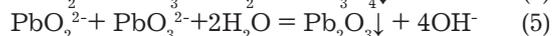
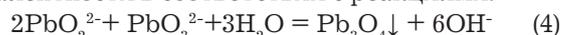


Одновременно на катоде происходит выделение металлического свинца по реакции:



Однако растворы для получения таких покрытий отличаются нестабильностью при электролизе. После протекания через щелочные электролиты 4...7 А·ч/дм³ электричества из раствора начинается выделение донных отложений кирпично-красного цвета, резко ухудшающих качество оксидного покрытия. Это происходит в результате неполного разложения плюмбатов с образованием диоксида свинца. Незначительное количество плюмбатов накапливается в электролите при

электролизе, вступая затем во взаимодействие с плюмбитом с образованием оксидов промежуточной валентности в соответствии с реакциями:



В исследованиях были использованы рентгенофазовое исследование структуры осадка, его сканирующая электронная микроскопия, стандартные методы исследования электрохимических процессов, катетометрическая методика определения внутренних напряжений в осадке диоксида свинца, а также авторская методика определения концентрации плюмбатов в щелочных электролитах в присутствии значительной концентрации плюмбитов [6].

Для изучения свойств электроосажденного диоксида свинца на лабораторной установке были наработаны образцы покрытия в соответствии с режимами, приведенными в табл. 1. Электроосаждение из всех растворов производилось при непрерывном перемешивании. В качестве подложки для электроосаждения использован титан, покрытый подслоем диоксида рутения. Размеры образцов составляли 1×1 см², покрытие осаждали до толщины 0,5 мм.

Полученные образцы значительно отличались по своему внешнему виду. Покрытие, полученное из нитратного электролита, имело трещиноватую поверхность и легко отслоилось от основы. Остальные образцы были гладкими, имели металлический блеск и хорошее сцепление с подложкой.

С помощью рентгенофазового анализа установлено, что в нитратных электролитах, происходит образование тетрагональной α -модификации оксида PbO₂, а в щелочных электролитах данное вещество осаждается на аноде в виде более стойкой орторомбической α -модификации, которая является мелкокристаллической и имеет значительно меньшую пористость. По результатами рентгеновских дифрактограмм установлено, что α -модификация образуется с многочисленными дефектами структуры, которые снижают перенапряжение при протекании электрохимических процессов.

Сканирующая электронная микроскопия показывает, что покрытие, осажденное из нитратного электролита, крупнокристаллическое, имеет крупные поры (рис. 1). Покрытие, осажденное из щелочных электролитов, мелкокристаллическое и имеет значительно меньшую пористость (рис. 2).

Проведены ресурсные испытания полученных лабораторных образцов анодов. Аноды из оксида свинца (IV), нанесенного толстым слоем на сталь 12Х18Н10Т, являются стойкими в нейтральной и слабощелочной среде, и могут использовать-

Таблица 1. Состав электролитов и режимы электроосаждения диоксидносвинцового покрытия
Table 1. Bath compositions and plating conditions for the electrodeposition of lead dioxide coatings

Наименование показателя Nome of the column	Тип электролита Bath type			
	Нитратный Nitrate	Плюмбитный Alkaline	Трилонатный EDTA	Трилонатный, модифицированный силикатом натрия EDTA+Na ₂ SiO ₃
Состав электролита, моль/дм ³ Bath component, mol/dm ³	Pb(NO ₃) ₂ – 0,76; Cu(NO ₃) ₂ – 0,16	NaOH – 1,2; этиленгликоль (ethylene glycol) – 0,07; PbO – до насыщения (up to saturation)	NaOH – 2,5; ЭДТА – 0,3; этиленгликоль (ethylene glycol) – 0,1; PbO – до насыщения	NaOH – 2,5; ЭДТА – 0,3; Этиленгликоль (ethylene glycol) – 0,1; Na ₂ SiO ₃ – 0,015; PbO – до насыщения (up to saturation)
Анодная плотность тока, А/м ² Anode current density, A/dm ²	2	2	1	1
Температура электролиза, К Bath temperature	333	333	333	333

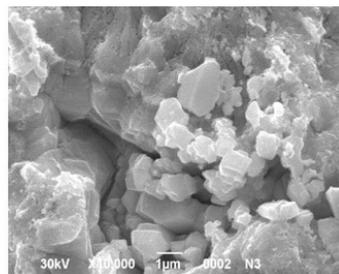
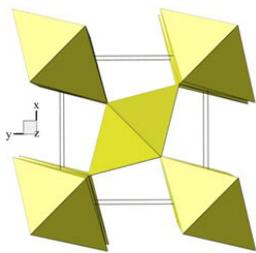


Рис. 1. Структура β-PbO₂ слева (Тип тетрагональный, пространственная группа симметрии P4₂/mnm, a=0.4955нм, b=0.3383нм). Справа – электронная микроскопия осадка

Fig.1. Structure of β-PbO₂ – to the left – tetragonal, symmetry group P4₂/mnm, a=0.4955nm, b=0.3383nm/ Total right – electron-microscopic photo

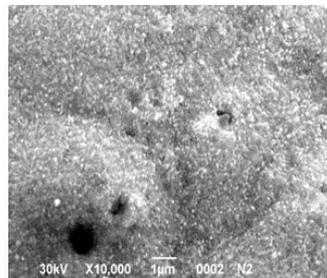
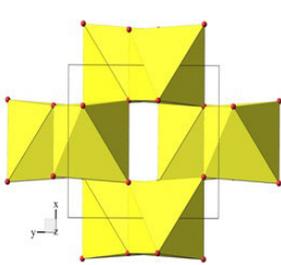


Рис. 2. Структура α-PbO₂ слева. (Тип структуры – ромбическая, пространственная группа симметрии Pbcn, a=0.49858нм, b= 0.59596нм, c=0.54626 нм.). Справа – электронная микроскопия полученного осадка

Fig.2. Structure of α-PbO₂ – to the left (rhombic, symmetry group Pbcn, a=0.49858nm, b= 0.59596nm, c=0.54626 nm). To the right – electron-microscopic photo

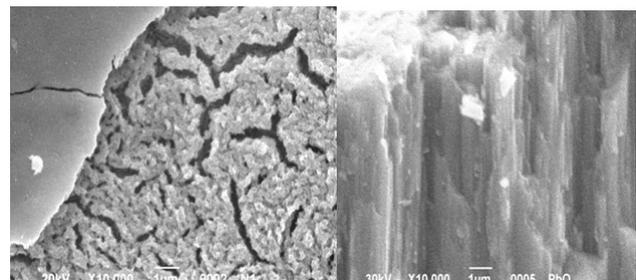


Рис. 3. Покрытие оксида свинца (IV), полученное из этилендиаминтетраацетатного электролита (слева), и из этилендиаминтетраацетатного электролита с добавкой 0,015 моль/дм³ силиката натрия (справа). Увеличение в 10000 раз

Fig.3. PbO₂ – coating deposited from EDTA bath (to the left) and from that with 0.015Mx1000

ся в процессах электролиза, производства гипохлорита натрия, также для обеззараживания и электрохимического умягчения воды. Добавление в электролит для электроосаждения оксида свинца (IV) силикатной добавки приводит к вытеснению с поверхности PbO₂ кислородсодержащих частиц за счет адсорбции силикатных ионов.

Благодаря этому при незначительном включении SiO₂ в покрытие (менее 1% масс.) происходит существенное улучшение его структуры, уменьшение дефектности, а также снижается способность проводить радикалы атомарного кислорода. Это приводит к значительному изменению микроstructures осадка, что было зафиксировано при помощи электронного микроскопирования (рис. 3) При этом активное покрытие анода становится

более стойким, что подтверждено ресурсными испытаниями.

Исследованы внутренние механические напряжения в покрытии оксида свинца (IV), который был получен из нитратного и щелочных электролитов. Установлено, что при анодной плотности тока 1...2 А/дм² образуются ненапряженные осадки оксидного покрытия из щелочных плюмбитного и комплексного трилонатного электролитов (рис. 4). Использование нитратного электролита не позволяет получить ненапряженные осадки PbO₂ (рис. 5). Добавление SiO₂ в количестве до 0,02 моль/дм³ не увеличивает механическую напряженность осадков оксида свинца (IV), не ухудшает рассеивающую способность электролитов, однако существенно улучшает технологические свойства катодного осадка металлического свинца, который образуется при электроосаждении PbO₂ в качестве отхода (рис. 6).

Путем снятия циклических вольт-амперных поляризационных кривых анодного процесса, установлено, что электроосаждение оксида свинца (IV) происходит непосредственно в результате электрохимического окисления на аноде ионов PbO₂²⁻. Материал токоподвода практически не влияет на процесс электроосаждения оксида свинца (IV). В ходе экспериментов установлено, что щелочные электролиты имеют высокую рассеивающую способность, которая для трилонатного электролита приближается к 80% (рис. 7).

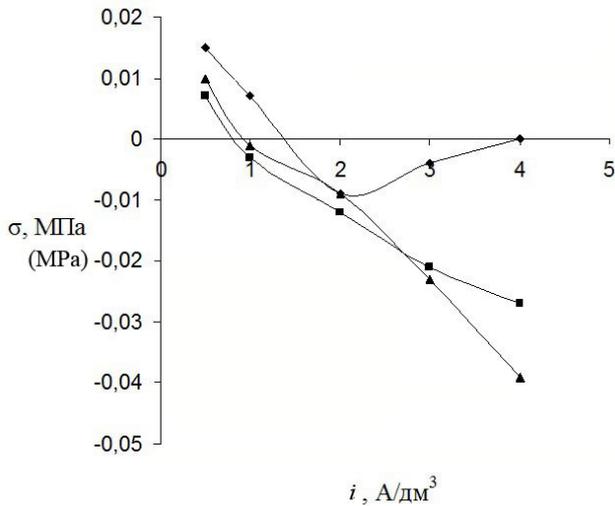


Рис. 4. Зависимость внутренних напряжений σ , МПа в осадках PbO₂, полученных из щелочных электролитов, от плотности тока i , А/дм². 1. – плюмбитный электролит; 2. – щелочной электролит на основе ЭДТА; 3. – щелочной электролит на основе ЭДТА с добавкой 0,015 М силиката натрия

Fig.4. Effect of current density, A/dm² on inner stress, σ (MPa) of PbO₂ deposited from alkaline baths: 1. – alkaline bath; 2. – EDTA bath; 3. – same as (2) with 0.015M sodium silicate

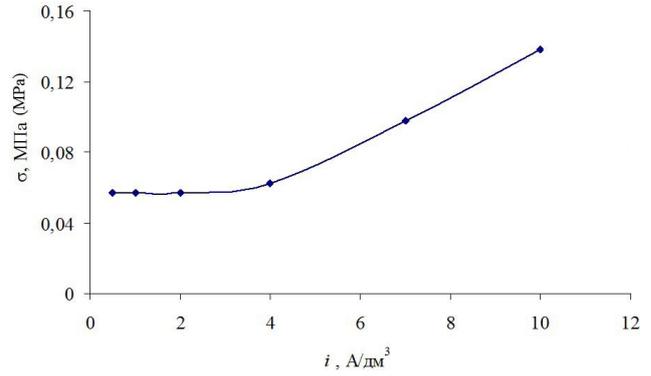


Рис. 5. Зависимость внутренних напряжений σ , МПа в осадках PbO₂, полученных из нитратного электролита, от плотности тока i , А/дм².

Fig.5. Effect of current density, i (A/dm²), on internal stress, MPa

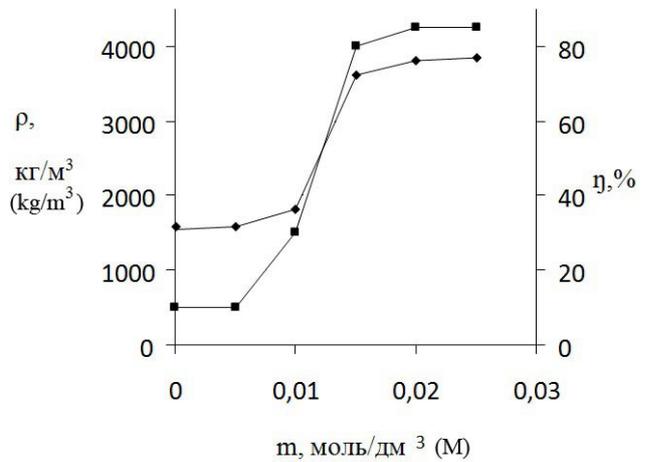
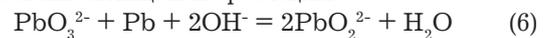


Рис. 6. Зависимость насыпной плотности ρ , кг/м³ (1) и выхода слитка свинца η (2), % при переплавке на воздухе катодного осадка от концентрации SiO₂, m , моль/дм³

Известно, что при электроосаждении оксида свинца (IV) из щелочных электролитов происходит образование донных отложений за счет накопления плюмбатов в электролитах. Растворенные соединения четырехвалентного свинца образуются на аноде при протекании электрического тока в процессе электроосаждения покрытия, а также попадают в электролит при подпитке его техническим оксидом свинца (II), содержащим определенное количество плюмбатов.

Установлено, что контакт плюмбитного и комплексного электролитов с поверхностью металлического свинца во время электроосаждения на аноде оксида свинца (IV) способен замедлять образование донных отложений. Это происходит в результате восстановления плюмбат-анионов металлическим свинцом по реакции:



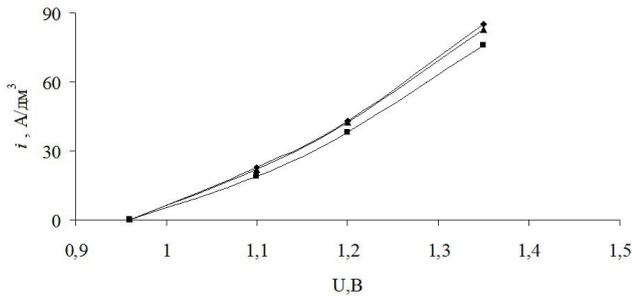


Рис. 7. Результаты экспериментов из определения рассеивающей способности щелочных электролитов. 1, 2 – плюмбитный электролит, межэлектродное расстояние соответственно 10 и 50 мм; 3 – этилендиаминтетраацетатный электролит, межэлектродное расстояние 10 и 50 мм

Fig.7. Throwing power of alkaline baths; 1,2. – inter-electrode spacing 10 mm and 50 mm respectively; 3. – EDTA bath, inter-electrode spacing 10 and 50 mm

Для оптимизации процесса электроосаждения исследована кинетика накопления плюмбатов в электролите во время электролиза в соответствии с реакцией 1 и их восстановления на поверхности металлического свинца в ходе реакции 6. Разработана математическая модель процесса и рассчитано соотношение поверхностей анода и металлического свинца, при котором донные отложения не образуются. Это соотношение является критерием стабильности электролита при электролизе и составляет: для плюмбитного электролита – 31,9, для трилонатного электролита – 5,99, для разработанного нами трилонатного электролита с силикатной добавкой – 6,35.

После завершения лабораторных исследований, позволивших установить основные механизмы процессов, происходящих при электроосаждении диоксида свинца, были проведены стендовые и опытно-промышленные испытания разработанной технологии.

Целью стендовых испытаний было подтвердить установленные технологические режимы и проверить отдельные аппаратно-технические конструктивные решения установки для получения биполярных электродов сложной формы с анодной стороной, покрытой слоем оксида свинца (IV). Процесс электроосаждения оксида свинца (IV) проводили в щелочном комплексном электролите с добавкой силиката натрия. Электролиз вели при рециркуляции электролита, которая обеспечивала перемешивание, а также непрерывное обновление электролита в электролизной ванне с целью подпитки электролита оксидом свинца (II). Температура процесса составляла 333 К, а плотность тока 1 А/дм². В соответствии с такими параметрами

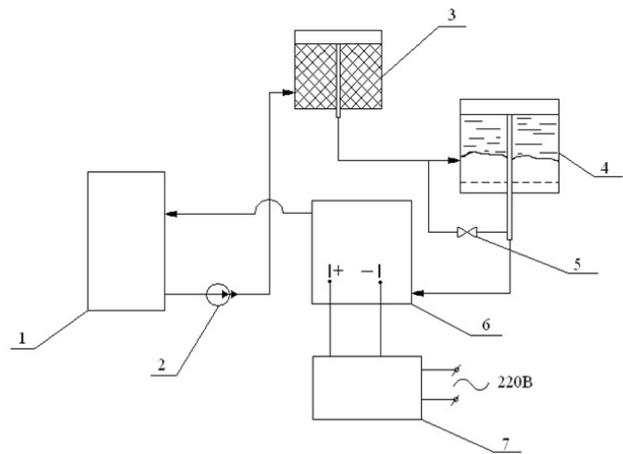


Рис. 8. Принципиальная схема стендовой установки для электроосаждения покрытия оксида свинца (IV) на металлическую подложку: 1. – сборник; 2. – насос; 3. – реактор; 4. – сатуратор; 5. – кран; 6. – ванна для электроосаждения; 7. – выпрямитель.

Fig.8. Principal flow-sheet of plating unit for the deposition of PbO₂ on a metal substrate; 1. – sump; 2. – pump; 3. – reactor; 4. – saturator; 5. – stopcock; 6. – plating tank; 7. – rectifier

рассчитывали оборудование стендовой установки. Был проведен расчет электролизной ванны, расчет сатуратора, и реактора, который был предназначен для восстановления соединений четырехвалентного свинца при контакте с поверхностью металлического свинца. Для щелочного электролита с добавлением силиката натрия соотношение поверхности анода и металлического свинца включая и катодный осадок, которое позволяет полностью избежать образования донных отложений, составляет 1 к 6,35. На рис. 8 приведена принципиальная схема стендовой установки для электроосаждения покрытия оксида свинца (IV).

Установка работает следующим образом. Электролит из сборника 1 насосом 2 подается в реактор 3. Реактор представляет собой цилиндрический сборник рабочей вместимостью 1,9 дм³. По центру реактора установлена переливная труба, которая поддерживает уровень раствора в аппарате на неизменном уровне. Рабочий объем реактора заполнен свинцовой стружкой и отходами катодного свинца. Электролит прокачивается через металлический свинец, при этом происходит почти полное восстановление плюмбатов. После обработки в реакторе раствор подается в сатуратор 4. Этот аппарат состоит из корпуса, переливной трубы, назначение которой – поддерживать уровень электролита. В нижней части аппарата установлено ложное днище, к ко-

тому прикреплена пластиковая сетка с мелкой ячейкой. Ложное днище с сеткой предназначено для поддержания слоя оксида свинца (II), который насыпается в сатуратор сверху. Для регулирования расхода электролита через сатуратор в контуре его подачи установлена система байпасных кранов 5. Насыщенный в сатураторе оксидом свинца (II) раствор самотеком стекает в ванну для электроосаждения анодного покрытия 6. В электролизной ванне установлены два катода из нержавеющей стали и два анода или биполярные электроды. Катодные стороны биполярных электродов устанавливаются навстречу друг к другу и защищаются от электроосаждения специальными прокладками из полипропилена. Выпрямитель 7 предназначен для питания ванны 6 постоянным током. В электролизной ванне реализовано гидродинамическое перемешивание раствора за счет его движения со скоростью 1 см/с вдоль анодных поверхностей сложной формы. При прохождении электролизной ванны концентрация плюмбита в электролите снижается, а плюмбата – немного растет. Раствор собирается в сливной карман ванны и дальше самотеком в сборник 1. Образованный в ходе электроосаждения катодный губчатый свинец загружают в реактор для восстановления плюмбатов, накапливающихся в электролите. Всего было получено 12 стендовых анодов. Эти аноды использованы для получения гипохлорита натрия в установке «Аква-50». Ресурс работы анодов превышает 1500 часов, а их электрохимические свойства не уступают таковым для новых оксидно-рутениевых титановых анодов.

Выводы

1. Установлено, что силикатная добавка в трилонатный электролит для осаждения PbO_2 , присутствуя в покрытии в малых количествах (меньше 1%), существенно изменяет его микроструктуру. Компактные ненапряженные покрытия оксида свинца (IV) с металлическим блеском получены при 333 К и плотности тока 50...200 А/м². Доказано, что материал подложки не играет значительной роли в механизме осаждения PbO_2 , и потому в качестве токоподвода можно использовать не только материалы со значительным перепадом напряжения выделения кислорода (Pt, Ti), но и доступный конструкционный материал – легированную сталь.

2. На основании результатов рентгенографического анализа покрытий показано, что до-

бавление силиката натрия к щелочному электролиту устраняет дефектность кристаллической решетки оксида свинца (IV) α -модификации, а электронная микроскопия показала, что эта добавка уменьшает пористость слоя PbO_2 , его внутренняя структура становится колоннообразной. Ресурсными испытаниями доказано увеличение износостойкости покрытия PbO_2 в 4,0...7,5 раз за счет введения 0,01...0,02 моль/дм³ силиката натрия в трилонатный электролит. Добавка силиката натрия также существенно улучшает свойства катодного свинца, превращая его в легко перерабатываемый попутный продукт.

3. Электрохимическими исследованиями установлено, что щелочной электролит с содержанием 0,3 моль/дм³ ЭДТА имеет наибольшую рассеивающую способность (78 %) в сравнении с плюмбитным (75 %) и нитратным (19 %). При плотности тока 90...120 А/м² образуются ненапряженные анодные покрытия оксида свинца (IV) из разработанного электролита.

4. Установлено, что образование донных отложений при электроосаждении PbO_2 из щелочных электролитов происходит за счет накопления плюмбатов, как во время электролиза, так и при корректировке электролитов твердым оксидом свинца (II). Показано, что контакт раствора с поверхностью металлического свинца замедляет образование донных отложений. Определены константы скоростей химического восстановления плюмбатов на поверхности свинца, разработана математическая модель процесса возобновления плюмбатов и рассчитан критерий стабильности электролита – соотношение поверхностей анода и свинца, при котором донные отложения не образуются. Эта величина составляет: для плюмбитного электролита – 31,9, для трилонатного электролита – 5,99, увеличиваясь при введении в этот электролит силикатной добавки до 6,35.

5. Длительные ресурсные испытания показали, что аноды с покрытием 3 мм слоем оксида свинца (IV), нанесенного непосредственно на сталь 12Х18Н10Т, являются стойкими в нейтральной и слабощелочной средах, и могут использоваться в процессах электролиза, производства гипохлорита натрия, а также обеззараживания и электрохимического умягчения воды.

6. Разработанная технология получения биполярных электродов сложной формы с анодным покрытием оксидом свинца (IV) успешно испытана на стендовой установке.

Литература/References

1. Тульский Г.Г. Электросинтез периодата натрия на композиционных анодах на основе диоксида свинца // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 2. – С 111–115.

Tulskiy G.G. Electrosynthesis of sodium periodate on composite anodes on lead-dioxide base. Problems in chemistry and chemical Technology, 2006, №2/ P.111-115.

2. Тульский Г.Г. Исследование совмещенных анодных процессов в сульфатных растворах на ОСТА // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. –Харків: НТУ “ХПІ”, – 2006. – № 12. – С. 122–128.

Tulskiy G.G. A study of combined anodic processes in sulfate solutions on OSTA electrodes. Transactions of National Technical University. Kharkov, NTU, 2006. - №12. P.122-128.

3. Величенко А.Б. Микромодифицированные диоксидносвинцовые электроды: Автореф. дис. д-ра хим. наук. Днепропетровск, 2002. –37 с.

Velichenko A.B. Micromodified lead-dioxide electrodes. Cand.Thesis. Dnepropetrovsk, 2002, 37 p.

4. Гиренко Д. В. Физико-химические свойства диоксида свинца, осажденного из метансульфонатного электролита / Д. В. Гиренко, Е. В. Груздева // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ. – 2011. – №4(1). – С. 129 – 132.

Girenko D.V. Physico-chemical properties of lead dioxide deposited from methyl-sulfonate bath. Problems of chemistry and Chemical Technology. Dnepropetrovsk, UGKhTU. -2011. - №4(1). P.129-132.

5. Джафаров Э.А. Электроосаждение, свойства и применение двуокиси свинца. – Баку: Изд-во АН Азерб. ССР, 1967. – 150 с.

Dzhafarov E.A. Electrodeposition of lead dioxide. Its properties and applications/ Baku: Acsd.Sci. Publishing House, 1967. – 150 p.

6. Тульский Г. Г. Розробка удосконалених методик для визначення концентрації плюмбуму

(IV) в етилендіамінтетраацетатному електроліті / Г. Г. Тульський, О. В. Антонов // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. Збірник наукових праць. Тематичний випуск “Хімія, хімічна технологія та екологія”. – Харків:НТУ ХПІ”. – 2008, №.33. – С. 7-11.

Сведения об авторах

Михаленко Владимир Григорьевич - Канд.

техн. наук, доцент, старший научный сотрудник, Отдел общетехнических исследований в энергетике, Институт проблем машиностроения им. А.Н. Подгорного НАН Украины, ул. Дм. Пожарского, 2/10, г. Харьков, Украина, 61046. Контактный тел+380(67)270-85-91 Kievstar; +380(95)018-48-46 МТС. E-mail: port34@inbox.ru

Антонов Алексей Валентинович - инженер III категории; Отдел главного металлурга Государственного предприятия «Харьковское агрегатно-конструкторское бюро»; ул. Сумская, 132, г. Харьков, Украина, 61023; Контактный тел. +380(97)914-30-89 Kievstar, +380(99)2615375 МТС. E-mail: drednouta1@rambler.ru

Information about authors

Mykhalenko Volodymyr - PhD, associate professor, senior researcher. Department for General Research in Power Engineering, A. M. Pidhorny Institute for Mechanical Engineering Problems NAS of Ukraine, Dm. Pozharsky st., 2/10, Kharkiv, Ukraine, 61046; tel.: +380(67)270-85-91 Kievstar; +380(95)018-48-46 МТС. E-mail: port34@inbox.ru

Antonov Aleksey - Engineer 3-kathegory; General metallurg department by State enterprise «Kharkov aggregate-construction bureau»; Sumskaya str., 132, Kharkiv, Ukraine, 61023. Tel.: +380(97)914-30-89 Kievstar, +380(99)2615375 МТС. E-mail: drednouta1@rambler.ru

УДК 541.135

Электроосаждение тонких металлических пленок, содержащих кобальт, на компоненты микроструктур

**Тураев Д.Ю., Гвоздев В.А., Ибрагимов Д.Р.,
Цуканова О.Ю., Валеев А.С., Кругликов С.С.**

Ключевые слова: электроосаждение металлических пленок, содержащих кобальт, микроструктуры, кобальтовый и медный подслои

Предложены электролиты на основе ацетата кобальта для электроосаждения тонких металлических пленок, содержащих кобальт, на зеркальный тонкий медный подслои. Показано, что из предложенных электролитов можно электроосадить тонкий металлический слой, содержащий кобальт, на медную подложку компонентов микроструктур.

Electrodeposition of thin Metal Layer Containing Cobalt on the Components of Microelectronic Structures.

**Turaev D.Yu., Gvozdev V.A., Ibragimov D.R., Tsucanova O.Yu.,
Valeev A.S., Kruglikov S.S.**

Keywords: electrodeposition of the metal films containing cobalt, microelectronic structures, a cobaltic and copper intermediate layer

Protection of copper conductors in microelectronic structures by thin metal antidiffusion layer on the basis of cobalt is used for the prevention of diffusion of copper atoms into silicon and insulating materials, and also for the prevention of breakages or short-circuiting of copper conductors. Good antidiffusion properties in relation to atoms of copper have metal films of cobalt containing some tungsten and phosphorus or only phosphorus. Pure cobalt have poor antidiffusion properties. Acetate-citrate electrolyte containing 50 ml/l of ethanol was used for the deposition of Co-W-P alloy. Total cathodic polarization curves (Fig. 1) have shown insignificant influence of ethanol on electropolarization process, however, alcohol reduced current efficiency, increases the content of tungsten and makes the deposits more smooth (Fig. 2).

Electrodeposition of three successive layers on the specimens with cobalt layer (Co-W-P)+Cu+(Co-W-P) (Fig. 3) can form a basis of a new, more rational technology of creation of copper conductors with all sides protected by antidiffusion layers. This technology can have advantages in the production of multi-level microcircuits in which the distance between the layer of conductors is much less than planar distance between them. High quality of three-layer coating, shown in Fig. 3, has allowed to use similar electrolyte for the deposition of cobalt-tungsten-phosphorus alloy on industrial specimens with microelectronic structure. Microphotos ($\times 350$) (Fig. 4) demonstrates high quality of the surface of copper conductors and the cobalt-tungsten-phosphorus films. Examination of samples made by means of an electronic microscope by a method of translucent electronic microscopy (Fig. 5-7) have shown, that copper has polycrystalline structure with crystals size about 50-100 nm. Crystallites are oriented in a direction, perpendicular to the substrate surface. The crystallites possessing identical orientation are located mainly as layers. Thin films of cobalt-phosphorus alloy were deposited from acetate electrolyte on a copper intermediate layer (Fig. 8). Copper layer consists of large crystals which are necessary for their subsequent thermal recrystallization. Similar results were obtained when thin cobalt films were deposited on copper intermediate layer (Fig. 9).

Введение

Использование меди в качестве электрических проводников при производстве микросхем встречает трудности - атомы меди склонны к электромиграции в кремниевую основу (подложку) и изолирующие материалы из диоксида кремния или органических полимеров, что приводит к обрывам проводников, коротким замыканиям и нарушению работы p-n переходов.

Для подавления электромиграции атомов меди в кремний или в изолирующие материалы на поверхности кремния, диоксида кремния или на поверхности самой меди необходимо создать противодиффузионный барьерный слой. Вакуумным методом получают тонкие слои титана (0,005 мкм) и нитрида титана (0,01 мкм), которые обладают хорошими противодиффузионными свойствами. В тоже время на титане и нитриде титана получить качественное медное покрытие методом электроосаждения невозможно, что приводит к невозможности получения качественных медных проводников, применяемых для электрического соединения уже имеющихся медных проводников. Для этих целей часто используют тонкие металлические пленки, содержащие кобальт, получаемые химическим осаждением из водных растворов при повышенной температуре [1]. Данные пленки содержат, кроме кобальта, фосфор или фосфор с вольфрамом.

Электрохимический метод получения тонких пленок на основе кобальта имеет ряд преимуществ, в том числе возможность осаждения металла только на металлических поверхностях.

Поперечное сечение микроканавок под будущие медные проводники составляет $0,3 \div 0,6$ мкм на $0,3 \div 0,6$ мкм, поэтому для минимизации электрических потерь толщина противодиффузионной пленки, окружающей медный проводник с боковых сторон, должна приближаться к толщине противодиффузионных пленок из титана (0,005 мкм) или нитрида титана (0,01 мкм). В то же время, при создании электрического соединения между нижним и верхним медными проводниками, толщина противодиффузионного слоя может быть увеличена до 0,1 мкм в силу возможности получения большой площади электрического контакта для снижения переходного сопротивления между двумя проводниками.

Поскольку подложку из кремния или диоксида кремния защищают от диффузии атомов меди из медного проводника с помощью слоя титана (0,005 мкм) и нитрида титана (0,01 мкм), то для улучшения сцепления с ним пленок меди или кобальта, нанесенных гальваническим методом, на нитрид титана вакуумным методом осаждают слой кобальта толщиной 0,05 мкм, который также

обладает противодиффузионными свойствами. Затем на слой кобальта в вакууме наносят 0,01 мкм нитрида титана для обеспечения высокого сцепления с последующим слоем органической пленки фоторезиста, в котором методом фотолитографии выполняют микроканавки прямоугольного поперечного сечения до слоя кобальта. В итоге дно каждой канавки состоит из слоя кобальта, причем все канавки электрически соединены друг с другом. Осаждением меди на кобальт электрохимическим методом можно заполнить канавки медью, т.е. получить медные проводники [2].

При создании многослойных микросхем, аналогично многослойным печатным платам, расстояние между соседними проводниками, лежащими в горизонтальной плоскости, может быть много больше, чем между скрещивающимися проводниками, т.е. между верхним и нижним проводниками. В этом случае медные проводники нижнего ряда должны иметь сверху на поверхности усиленную противодиффузионную защиту от атомов меди.

Электролит, используемый для электроосаждения кобальта на медный подслой, должен проникать до слоя меди, расположенного в узких микроканавках и не должен содержать какие-либо вещества, разрушающие медные проводники или материалы компонентов микроэлектронных структур. Желательно также, чтобы из него можно было осаждать кобальт на подслое из меди и кобальта, поскольку при изготовлении многослойных микроэлектронных структур в них могут находиться как участки с готовыми открытыми медными проводниками, так и участки со слоем кобальта.

В данной работе исследован ряд электролитов для получения тонких металлических пленок, содержащих кобальт, на компоненты микроэлектронных структур, содержащих подслои из меди или кобальта. Исследован состав и некоторые свойства полученных пленок.

Методика исследований

Для электроосаждения использовали электролиты на основе ацетата кобальта. В качестве основного комплексообразователя вводили также цитрат-анионы в виде лимонной кислоты или соответствующей аммониевой или натриевой соли. Для получения пленок, содержащих фосфор и вольфрам, в электролит добавляли, соответственно, гипофосфит натрия и вольфрамат аммония или натрия. pH электролита регулировали, добавляя концентрированный раствор аммиака.

Поляризационные кривые получали с помощью потенциостата ИРС-рго. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно хлорид-сереб-

рянного электрода ($E^0 \text{ Ag/AgCl} = +0,22 \text{ В}$), а затем пересчитывали относительно стандартного водородного электрода. Вспомогательным электродом служил платинированный ниобий.

Готовые образцы исследовали под оптическим и электронным микроскопом. Качественный анализ сплава проводили на рентгенофлуоресцентном приборе ReSPECT с энергодисперсионным спектрометре. Количественный анализ сплава проводили методом рентгеноспектрального микроанализа на установке Link (Англия). Морфология осадков была изучена методом сканирующей электронной микроскопии (SEM), с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-5300LV (Япония).

Результаты экспериментов

Для электроосаждения сплава Co-W-P использован электролит следующего состава (далее электролит №1): $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,3 М, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,2 М, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,1 М, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$ 0,4 М, аммиак до pH=7. В электролит №1 для снижения поверхностного натяжения и достижения хорошей смачиваемости образцов ввели 50 мл/л этилового спирта. С целью выяснения влияния этилового спирта на процесс электроосаждения сплава Co-W-P были сняты катодные поляризационные кривые, рис. 1.

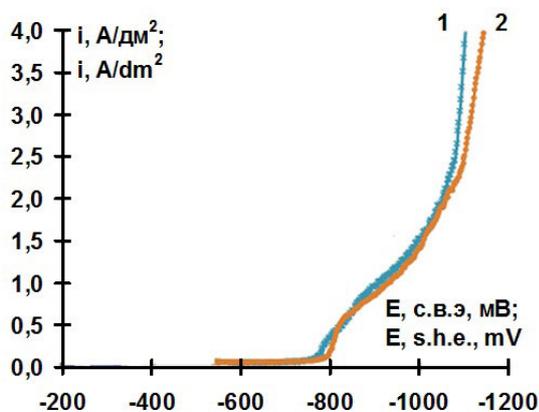


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые были сняты при 70°C в потенциодинамическом режиме ($vE=2 \text{ мВ/с}$) на медных образцах, предварительно покрытых слоем сплава Co-W-P. 1. - электролит №1; 2. - электролит №1 + 50 мл/л этилового спирта

Fig. 1. Cathodic polarization curves taken at 70°C (potentialdynamic 2 mv/sec) on copper specimens covered with Co-W-P alloy . 1. - electrolyte №1; 2. - electrolyte №1 + 50 ml/l of ethanol

Введение спирта в электролит №1 практически не влияет на ход поляризационной кривой.

Увеличение плотности тока с 0,4 до 1 А/дм² приводит к изменению состава сплава, в масс. %: Co с 93,9 до 94,1, W с 3,1 до 2,6, P с 3,0 до 3,3. При этом выход по току сплава уменьшается с 98,4% до 74,0%.

Хотя суммарные катодные поляризационные кривые идут достаточно близко друг к другу, введение спирта в электролит №1 заметно влияет на состав получающегося сплава и его выход по току. Так, при температуре 70°C и $i_k=1 \text{ А/дм}^2$ понижается содержание кобальта в покрытии с 94,1 до 88 масс. %, резко увеличивается содержание вольфрама с 2,6 до 8,2 масс. %, а содержание фосфора уменьшается с 3,9 до 3,3 масс. %. Введение этилового спирта уменьшает выход по току с 74,0 до 47,1 %.

При увеличении концентрации гипофосфита натрия с 0,2 М до 0,4 М при $t=70^\circ\text{C}$ и $i_k=1 \text{ А/дм}^2$ содержание в сплаве изменяется (масс. %): Co с 94,1 до 94,6, W с 2,6 до 1,4, P с 3,3 до 4. Одновременно происходит изменение выхода по току сплава с 74,0 % до 77,7%.

Увеличение катодной плотности тока с 0,4 до 1 А/дм² слабо сказывается на составе сплава, осажденного из электролита №1.

Введение в электролит этилового спирта позволяет не использовать кобальтовые аноды и отказаться от введения в электролит коррозионно-активных хлорид-анионов, необходимых для предотвращения их возможной пассивации. Вместо кобальтовых анодов можно использовать нерастворимый анод из платинированного ниобия. Введение спирта в электролит предотвращает образование на этом аноде черной пленки, содержащей соединения Co(III), а также уменьшает окисление гипофосфита натрия и цитрат-анионов.

Введение в электролит этилового спирта приводит к получению более гладких покрытий (рис. 2).

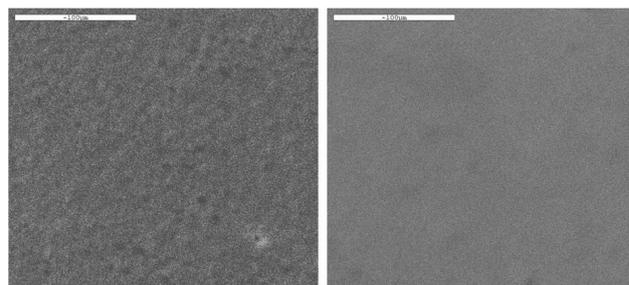


Рис. 2. Фотографии под сканирующем электронным микроскопом осадков сплава Co-W-P полученных из электролита №1 при $t=70^\circ\text{C}$ и $i_k=1 \text{ А/дм}^2$ (слева) без добавки спирта и с добавкой 50 мл/л этилового спирта (справа). Увеличение в 500 раз

Fig. 2. Photos taken with scanning electronic microscope for Co-W-P deposited from electrolyte №1 at $t=70^\circ\text{C}$ and $i_k=1 \text{ А/дм}^2$ (at the left) without alcohol and with ethanol 50 ml/l (on the right); x 500

Наряду с электролитом №1, содержащим этиловый спирт, который может вызвать деформацию (набухание) полимерного слоя, в котором методом фотолитографии выполнены микрока-

навки, была проведена серия опытов с электролитом следующего состава: $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,25 М, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,5 М, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,031 М, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ (цитрат-анион) – 0,28 М, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – 20 мл/л, аммиак до $\text{pH}=6$, который содержит дополнительно лаурилсульфат аммония – 1,0 г/л (далее электролит №2). Этот электролит использовался для получения противодиффузионных пленок Co-W-P защищающих тонкий слой проводниковой меди со всех сторон. Для визуального наблюдения за качеством получаемого покрытия осаждение проводили на крупных промышленных образцах в следующем порядке: сначала на зеркальный слой кобальта осаждали сплав Co-W-P толщиной 0,1 мкм из электролита №2 при t 20°C и i_k 0,2 А/дм². Затем на него осаждали слой меди толщиной 0,3 мкм из недавно разработанного электролита меднения [3], после чего на слой меди осаждали слой сплава Co-W-P толщиной 0,1 мкм. Внешний вид образца с покрытием показан на рис. 3.

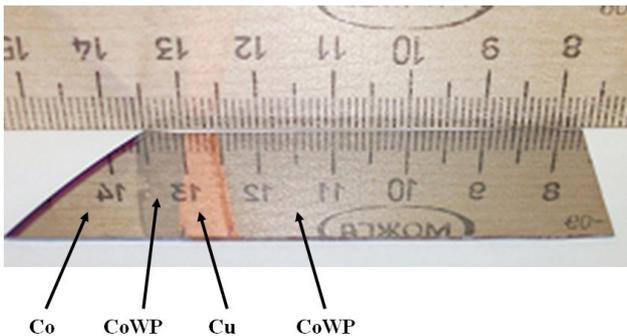


Рис. 3. Трехслойное зеркальное покрытие CoWP (0,1 мкм) – Cu (0,3 мкм) – CoWP (0,1 мкм) полученное на тонком (0,05 мкм) зеркальном кобальтовом слое, нанесенном на кремниевую пластину
Fig. 3. Three-layer coating Co-W-P (0,1 μm) + Cu (0,3 μm) + Co-W-P (0,1 μm) deposited on a mirror-bright silicon plate

Внешний вид полученного образца, приведенного на рис. 3, показывает, что зеркальный блеск, задаваемый подложкой из кобальта, сохраняется при получении трехслойного покрытия (Co-W-P)+Cu+(Co-W-P). Если на верхний слой Co-W-P нанести подходящий фоторезист и подобрать режимы травления металлических слоев до кремния, то данным способом можно сразу получать медные проводники защищенные сверху и снизу противодиффузионным слоем сплава Co-W-P.

Образец, показанный на рис. 3, демонстрирует сохранение высокой степени блеска поверхности при нанесении всех трех слоев покрытия. Для последующих экспериментов использовали промышленный образец. На него осаждали из электролита меднения [2] подслоя меди толщиной 0,44 мкм при i_k 0,6 А/дм², (рис. 4, слева). Далее, на этот же образец осаждали слой сплава

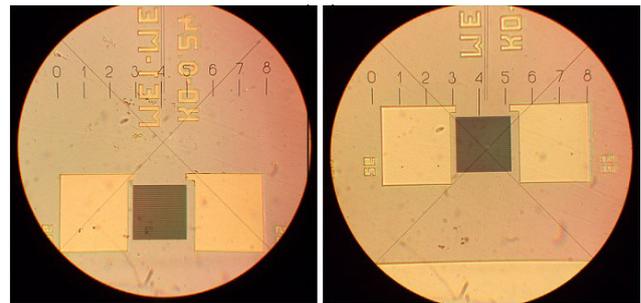


Рис. 4. Сплав Co-W-P осажденный на медный подслоя на производственном образце. Поверхность микроскопических квадратных площадок, имеющих размер 80 мкм, остается ровной после осаждения слоя меди толщиной 0,44 мкм (фото слева) и сплава Co-W-P толщиной 0,105 мкм (фото справа). После осаждения сплава Co-W-P розовый цвет меди при рассмотрении под оптическим микроскопом (x350) заметно бледнеет

Fig. 4. Co-W-P alloy on a copper under-layer. The surface of the microscopic square areas having the size of 80 microns, remains bright after the deposition of copper 0.44 microns (a photo at the left) and Co-W-P alloy 0.105 microns (a photo on the right). After the plating of Co-W-P alloy pink color of copper examined under an optical microscope (x350) changed to pale one

Co-W-P толщиной 0,1 мкм из электролита состава $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,25 М, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,25 М, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,125 М, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ 0,25 М, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 20 мл/л, лаурилсульфат натрия 1,0 г/л (электролит №3), $t=20-25^\circ\text{C}$ при i_k 1,0 А/дм² (рис. 4 справа).

Аналогичный образец с микроэлектронной структурой, содержащей полученные электроосаждением медные проводники, покрытые далее электрохимическим методом сплавом Co-W-P, был исследован под электронным микроскопом. Для этого электронно-микроскопические образцы, приготовленные в системе с фокусированным ионным пучком (ФИП) FEI FIB 200, имели толщину около 100 нм. В процессе электронно-микроскопических исследований на микроскопе Philips CM 30 при ускоряющем напряжении 200 кВ были получены изображения приготовленных образцов в светлом (рис. 5) и темном (рис. 7) полях, а также картины микродифракции (рис. 6).

Для ограничения анализируемых областей использовали селективную диафрагму минимальных размеров. В дифракционную картину образца, рис. 6, внесли вклад области, содержащие Pt, Co-W-P, Cu, Co и фоторезист. Картины микродифракции имеют кольцевой вид с ярко выраженными точечными рефлексиями. Сплошные кольца свидетельствует о наличии в исследуемых областях поликристаллического материала, размеры структурных элементов которого значительно меньше исследуемой области, а расположенные по окружностям яркие точечные рефлексии – о

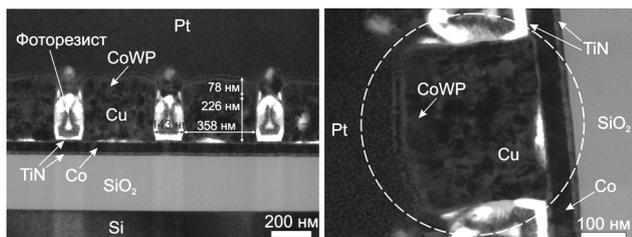


Рис. 5. Светлопольные электронно-микроскопические изображения сечений медной металлизации. Штриховыми контурами показана область, выделявшаяся селективной диафрагмой при получении дифракционной картины на рис. 6

Fig. 5. Bright-light the electron-microscopic images of sections of copper layer. By shaped contours the area which was examined is shown in Fig. 6

кристаллитах, находящихся в отражающем положении. Изучение полученных дифракционных картин свидетельствует о том, что исследуемый материал является поликристаллом без какой-либо выделенной ориентации кристаллитов.

Большинство дифракционных колец (рис. 6, кольца 2, 3, 5, 6) соответствовали межплоскостным расстояниям в кристаллах Co и Cu. По-видимому, остальные дифракционные кольца порождены соединением Co-W-P (рис. 6, кольца 1 и 4), однако данное предположение требует дальнейших исследований.

Различные части дифракционных колец (преимущественно наиболее яркие группы рефлексов) пропускали через объективную диафрагму для получения изображений в темном поле. На

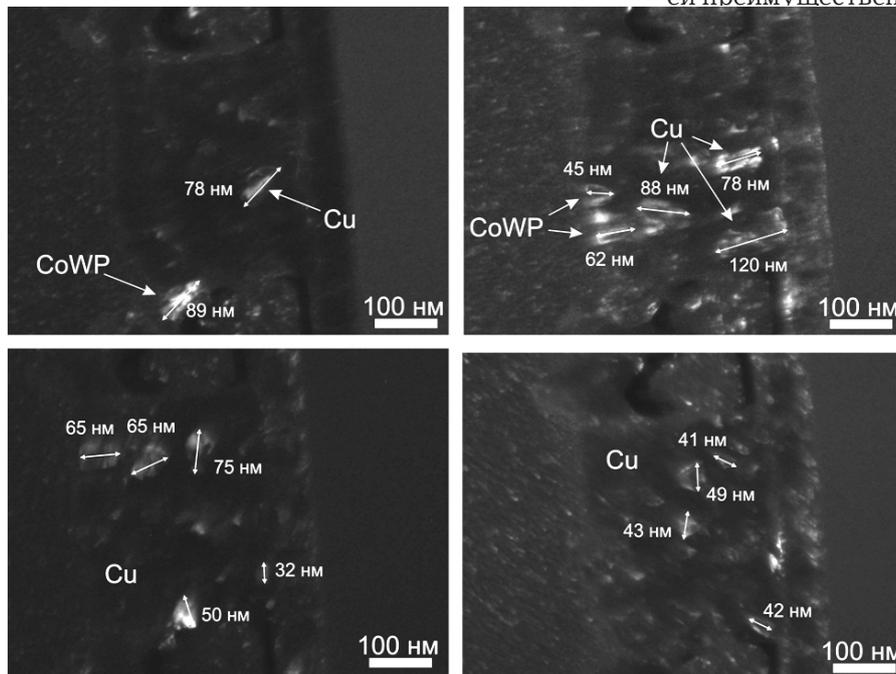


Рис. 7. Темнопольные изображения, выявляющие отдельные кристаллиты (размеры даны приблизительно)

Fig. 7. Dark-light images revealing individual crystallites (approximate sizes are given)

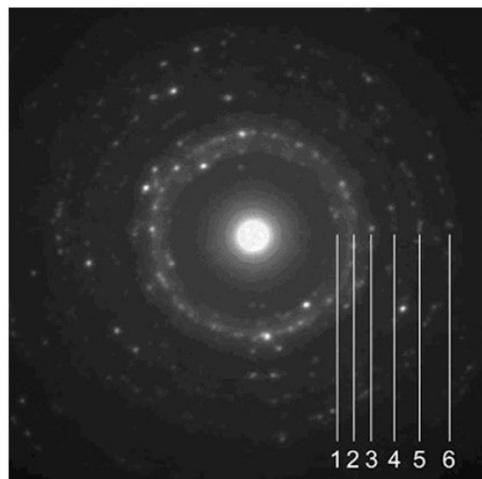


Рис. 6. Микродифракционная картина исследованного образца. 1-6 – обозначения дифракционных колец, соответствующих межплоскостным расстояниям: 1. – 2,443 Å (CoWP), 2. – 2,097 Å ([111] Cu, Co), 3. – 1,808 Å ([200] Cu, Co), 4. – 1,515 Å (CoWP), 5. – 1,286 Å ([220] Cu, Co), 6. – 1,102 Å ([311] Cu, Co)

Fig. 6. A micro-diffraction pattern of the investigated specimen. 1-6 - designations of the diffraction rings, correspond to distances: 1. - 2,443 Å ([111] Cu, Co), 2. - 2,097 Å ([200] Cu, Co), 3. - 1,808 Å ([200] Cu, Co), 4. - 1,515 Å (CoWP), 5. - 1,286 Å ([220] Cu, Co), 6. - 1,102 Å ([311] Cu, Co)

рис. 7 приведены такие изображения - светлые области соответствуют отдельным кристаллитам. Из их изучения следует, что кристаллиты вытянуты в направлении, перпендикулярном поверхности подложки. Кристаллиты с одинаковой ориентацией преимущественно располагаются друг над другом и образуют столбцы.

Медная металлическая разводка в исследованном образце (рис. 5-7) является поликристаллической с размером зерен около 50-100 нм. Кристаллиты вытянуты в направлении, перпендикулярном поверхности подложки. Кристаллиты, обладающие одинаковой ориентацией, преимущественно располагаются друг над другом в том же направлении.

Кроме сплава Co-W-P, противодиффузионными свойствами обладает сплав Co-P и, в меньшей степени, чистый кобальт. На рис. 8 представлена фотография под электронным микроскопом образца, имеющего кобальтовую подложку, покрытого медью из аммиачно-этиленди-

аминтетраацетатного электролита меднения на расчетную толщину 0,3 мкм, а затем сверху сплавом Co-P из электролита $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 1\text{M}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 0,5\text{ M}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - 20\text{ мл/л}$ (электролит №4), при $i_k = 1\text{ A/дм}^2$, на расчетную толщину 0,1 мкм. На данном снимке сложно увидеть границы двух слоев. В тоже время следует отметить, что расслоения слоев медь-сплав кобальт-фосфор не наблюдается даже при разламывании образца для получения поперечного среза, что говорит об их хорошем сцеплении друг с другом, что важно для практических целей. Сформировавшиеся кристаллы металлов крупные и имеют столбчатую структуру, что необходимо для последующих операций, направленных на снижение площади межкристаллических границ снижающих электропроводность.

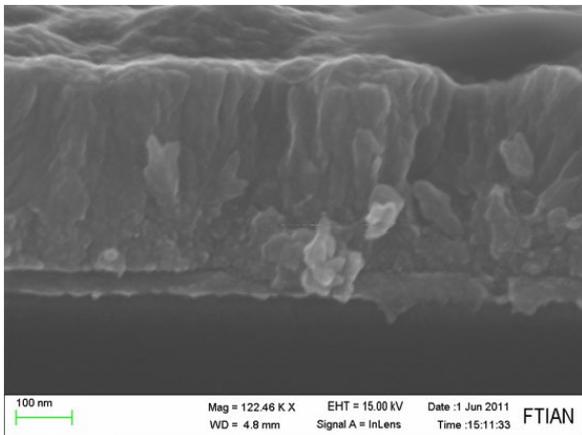


Рис. 8. Фотография под электронным микроскопом двухслойного покрытия Cu (0,3 мкм) + сплав Co-P (0,1 мкм)
Fig. 8. A photo under an electron microscope of two-layer coating Cu (0.3 microns) + Co-P alloy (0.1 microns)

Аналогичные фото образцов для медного слоя толщиной 0,22 мкм и со слоем кобальта на нем толщиной 0,025 мкм, полученного из электролита: $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 1\text{M}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - 20\text{ мл/л}$ (электролит №5), при $i_k = 0,2\text{ A/дм}^2$, приведены на рис. 9.

Так же, как и для образца, показанного на рис. 8, нет расслоения слоев медь – кобальт.

Выводы

Предложен ряд электролитов и режимов электролиза для получения тонких пленок, содержащих кобальт, используемых в качестве противодиффузионного барьера для защиты кремния и изоляционных пленок от атомов меди в микроэлектронных структурах.

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

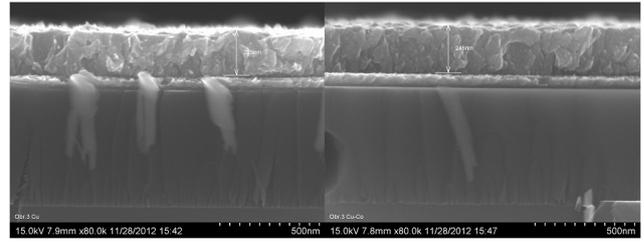


Рис. 9. Фотография под электронным микроскопом покрытия из Cu (0,22 мкм) (слева) и двухслойного покрытия Cu (0,22 мкм) + Co (0,1 мкм) (справа)

Fig. 9. A photo under an electron microscope of a coating Cu (0.22 microns) (at the left) and two-layer coating Cu (0.22 microns) + Co (0.1 microns) (on the right)

Авторы выражают благодарность работникам Центра коллективного пользования «Диагностика и модификация микроструктур и нанобъектов» (ЦКП ДММН) за электронно-микроскопические исследования кристаллической структуры медной металлизации и расшифровку полученных результатов.

Список литературы/ References

1. Вансовская К.М. Металлические покрытия нанесенные химическим способом Л. Машиностроение, 1985.
Vansovskaya K.M. Metal coatings deposited by a chemical process. L., Mashinostroenie, 1985.
2. Тураев Д.Ю., Гвоздев В.А., Бундина В.А., Валеев А.С., Кругликов С.С. Электроосаждение тонких слоев меди из комплексного электролита меднения на компоненты микроэлектронных структур. Гальванотехника и обработка поверхности. 2013, т.21, №3, стр. 50-54.
Turaev D.Yu., Gvozdev V.A., Bundina V.A., Valeev A.S., Kruglikov S.S. Electrodeposition of thin copper layers from a complex copper bath on the components of microelectronic structures. Electroplating and Surface Treatment. 2013. v.XXI, №3, p. 50-54.
3. Электролит и способ осаждения меди на тонкий проводящий подслой на поверхности кремниевых пластин. Кругликов С.С., Валеев А.С., Тураев Д.Ю., Гвоздев В.А., патент № 2510631, заявлено 25.12.2012, опубликовано 10.04.14, бюлл. №10.
Bath and deposition method for copper deposition on a thin conducting underlayer on the surface silicon plates. Kruglikov S.S., Valeev A.S., Turaev D.Yu., Gvozdev V.A. Patent № 2510631, applied on 25.12.2012, published on 10.04.14, bull. № 10.

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 - ведущий инженер – технолог; ОАО "НИИМЭ", 124460, Москва, Зеленоград, 1-й Западный проезд, д. 12. стр. 1., тел.: 229-72-75.

Ибрагимов Дамир Рузданович - студент, кафедра ТЭП, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь 9; gtech@muctr.ru, 8-495-978-56-51.

Цуканова Ольга Юрьевна – инженер; gtech@muctr.ru, 8-495-978-56-51.

Валеев Адиль Салихович - гл. н.с.; ОАО "НИИМЭ", 124460, Москва, Зеленоград, 1-й Западный проезд, д. 12. стр. 1., тел.: 229-72-75.

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

Information about authors

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

Gvozdev Vladimir Aleksandrovich, principal process engineer, MERI JSC 12/1, 1 st Zapadny pr., Zelenograd, Moscow, 124460, Russia, tel.: 229-72-75.

Ibragimov Damir Ruzdanovich, student, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miusskaya sq. 9, gtech@muctr.ru, 8-495-978-56-51.

Tsucanova Olga Yurevna, engineer, gtech@muctr.ru, 8-495-978-56-51.

Valeev Adil Salechovich, main scientist, MERI JSC 12/1, 1 st Zapadny pr., Zelenograd, Moscow, 124460, Russia, tel.: 229-72-75.

Dr. Sergey Sergeevich Kruglikov, professor, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miusskaya sq. 9., E-mail: skruglikov@mail.ru; mob.tel.: 8-916-616-96-99.



ООО «СОНИС»

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

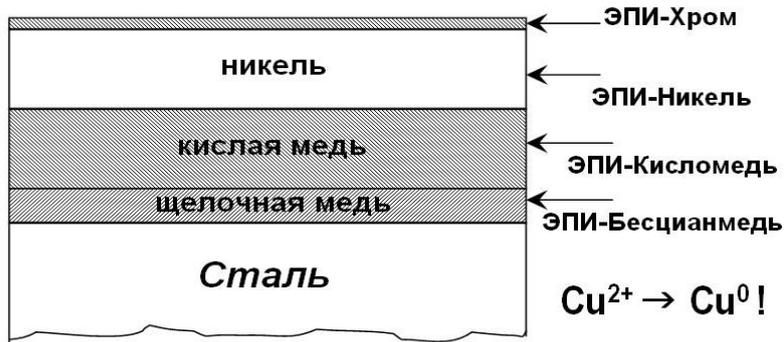
Бесцианистое щелочное меднение нового поколения

Процесс «ЭПИ-Бесцианмедь»!

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Руководитель предприятия
Главный технолог

Пальцев Владимир Алексеевич
Мазур Валентина Алексеевна

УДК 66.022.1

Электрохимическая обработка углеродного волокна на основе полиакрилонитрила с целью улучшения адгезии к эпоксидным смолам

**Губанов А.А., Плющий И.В., Страхов И.С., Седышев Д.В.,
Шаповалов Р.В., Коршак Ю.В., Ваграмян Т.А.,
Кривцов Д. И.**

Ключевые слова: углеродные волокна, электрохимическая обработка, окислительная полимеризация, предел прочности

Представлены экспериментальные результаты электрохимической обработки углеродных волокон, свидетельствующие об увеличении адгезии к эпоксидной матрице и улучшении механических свойств их композитов. Полученные результаты подтверждают перспективность такого подхода. Методами РФЭС (табл. 2) и СЭМ (рис. 5) показано, что электрополимеризация анилина вызывает образование нанослоев полианилина на поверхности углеродного волокна.

Electrochemical Treatment of Polyacrylonitril-based Carbon Fiber in Order to Improve Its Adhesion to Epoxy Resins

**Gubanov A.A., Plushiy I.V., Strakhov I.S., Sedyshev D.V.,
Shapovalov R.V., Korshak Yu.V., Vagramyan T.A., Krivtsov D.I.**

Key words: carbon fibre, electrochemical treatment, oxidizing polymerization, tensile strength

The processes of anodic oxidation of carbon fiber and process of the formation of conducting polymer layer on its surface are considered. The results of an electrochemical treatment show an improvement in both adhesion and mechanical strength. Considerable resistance of the material is responsible for a nonuniform treatment of the surface (Fig.2). Overall anodic polarization curves are given in Fig.3. Tensile strength of the carbon fibre is increased by 7% (Table 1). Using SEM and RFES (Table 2, Fig.5) electropolymerization of aniline was shown to cause the formation of polyaniline nanolayers on the surface of carbon fibres.

Введение

Углеродное волокно (УВ), получаемое термообработкой полиакрилонитрильного волокна, на последних стадиях процесса получения подвергается воздействию температур не ниже 1500°C в неокисляющей среде. Вследствие этого поверхность УВ содержит только атомы углерода, активность которых зависит от положения атома в середине или на краю графеновой плоскости.

В настоящее время в промышленном производстве в зависимости от целей и задач, связанных с конкретными условиями применения углеродных волокон, разработаны процессы модификации поверхности волокон для ее активации. При этом модификация может быть проведена как с изменением структуры поверхности, так и без ее существенного затрагивания [1].

Композиционные материалы на основе углеродных волокон и эпоксидной матрицы (т.н. углепластики) уже широко используются в авиакосмической промышленности в качестве конструкционных материалов. Из-за высокой удельной прочности углепластики повсеместно заменяют металл там, где это возможно: автомобилестроение, спортивный инвентарь и т.п.

Поверхность УВ часто покрыта пленкой продуктов коксования, образовавшихся в процессе карбонизации исходного волокна, которая сглаживает рельеф наполнителя [2]. Поэтому при разрушении композиционного материала, например с эпоксидной матрицей, происходит выкалывание упрочняющего материала из матрицы, не позволяющее реализовать всю заложенную в материал прочность.

Для повышения адгезии УВ к матрице их поверхности подвергают окислительному травлению. При этом происходит ряд параллельных процессов: увеличивается удельная поверхность, появляется рельеф, и растет количество функциональных кислородсодержащих групп [4–7]. Окисление УВ можно проводить газообразными или жидкими окислителями, а также электрохимически [1–2, 4–7, 9].

Электрохимическое окисление УВ проводится в растворах электролитов, как правило, в водных средах [1–7, 9]. Особенностью данного процесса является простота аппаратного оформления, малое время обработки и возможность встраивания в непрерывный производственный цикл [3].

Основные компоненты электролитов, используемые в современном производстве это серная, азотная и ортофосфорная кислота, а также их натриевые соли [4–7], которые представляют собой агрессивные вещества.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния природы различных электролитов на структуру поверхности УВ в процессе их электрохимической обработки и нахождение оптимальных значений параметров процесса, позволяющих повысить механические свойства эпоксидных углепластиков на основе модифицированных УВ.

Экспериментальная часть

В работе использовались углеродные волокна марки УКН 2.5К, полученные на основе ПАН-прекурсора на ООО «Аргон», г. Балаково (текс 110, плотность 1,76 г/см³, временное сопротивление разрушению 2,87 ГПа).

В качестве связующего использовалась композиция холодной пропитки 5-211Б, которая широко используется в авиационной промышленности. В состав композиции входят: эпоксидная смола марки ЭД 20, смола СФ-341А, спирт этиловый и ацетон.

Процесс изготовления микропластика заключался в следующем: углеродное волокно, после обработки в электролите, высушивали и погружали в ванну со связующим. Далее протягивали волокно со связующим через стеклянный капилляр определенного диаметра, снимая тем самым остатки смолы. Диаметр капилляра выбирается с расчетом, чтобы конечное отношение массы волокна к массе связующего в образцах было 60:40, т.к. при данном соотношении реализуется максимальная прочность композиционного материала. Затем с усилием наматывали образцы на металлическую рамку и ставили ее в сушильный шкаф при температуре 150°C в течение 5 часов. Отвержденные микропластики необходимой длины испытывали на прочность.

В качестве электролитов использовали водные растворы аммонийных солей (NH₄)HCO₃ / (NH₄)₂C₂O₄·H₂O при концентрациях от 0,01 до 0,8 моль/л. Максимальное время обработки составляло 180 сек. После обработки волокно промывалось дистиллированной водой и сушилось при температуре 150°C.

Исследования прочности микропластиков проводились согласно ISO 10618:2004 на разрывной машине Р-5М при скорости разрыва 3 мм/мин. Среднее значение временного сопротивления разрушению (предел прочности) определяли по формуле (1), коэффициент вариации среднего значения V рассчитывали по формуле $V = (S / X) \cdot 100$.

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X \quad (1)$$

Электрохимическое окисление УВ проводилось в представленной схематически ячейке на

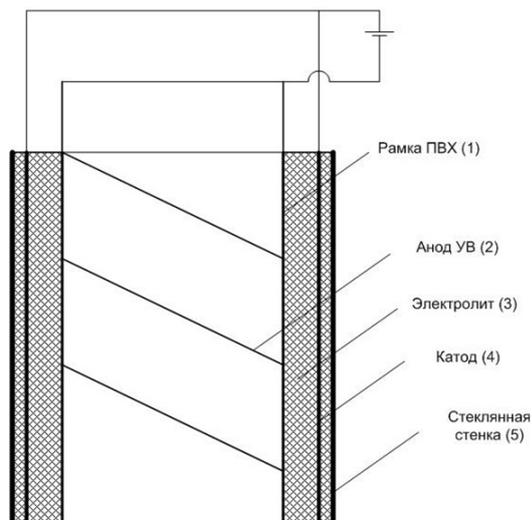


Рис.1. Принципиальная схема электрохимической ячейки:
1. - рамка из поливинилхлорида; 2. - анод УВ; 3. - электролит; 4. - катод; 5. - стеклянная стенка

Fig.1. Electrolytic cell: 1. - a PVC frame; 2. - carbon fiber; 3. - the solution; 4. - a cathode; 5. - glass wall

рис. 1. Углеродное волокно закреплялось на рамке из ПВХ $d=100$ мм. В качестве источника постоянного тока использовался Б5-50.

Результаты и их обсуждение

Разброс установленных практических значений прочности обработанного волокна (в среднем 15-20%) по сравнению с необработанным (5-10%) связан с неоднородностью обработки УВ в

данной ячейке. Установлено, что в процессе электрохимической обработки (ЭХО) углеродного волокна в водном растворе смеси гидрокарбоната аммония и оксалата аммония происходит падение потенциала по длине анода (рис.2). Рассчитанное значение удельного сопротивления УВ из приведенных данных составляет $1,25 \cdot 10^{-3}$ Ом·см, что коррелируется с литературными данными для углеродных волокон, обработанных при $t 1500^\circ\text{C}$, сопротивление которых лежит в пределах от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ Ом·см [3].

При потенциале выше 1000 мВ (рис.3) начинается выделение кислорода. При дальнейшем увеличении потенциала свыше 1200 мВ происходит активное выделение кислорода, сопровождающееся нарушением морфологических структур УВ и его деградацией.

В силу этого оптимальными значениями плотности тока, позволяющими сохранять внутреннюю структуру кристаллитов УВ и осуществлять активацию его поверхности, следует принять интервал от 0,07 а/м² до 0,2 а/м².

В ходе систематического исследования в водных растворах $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ удалось найти условия электрохимической обработки углеродного волокна, при которых наблюдалось увеличение предела прочности микропластика, как это видно из данных таблицы 1. Среднее значение предела прочности оказалось равным $X = 3006,82$ МПа, что составило увели-

Падение напряжения в зависимости от длины анода

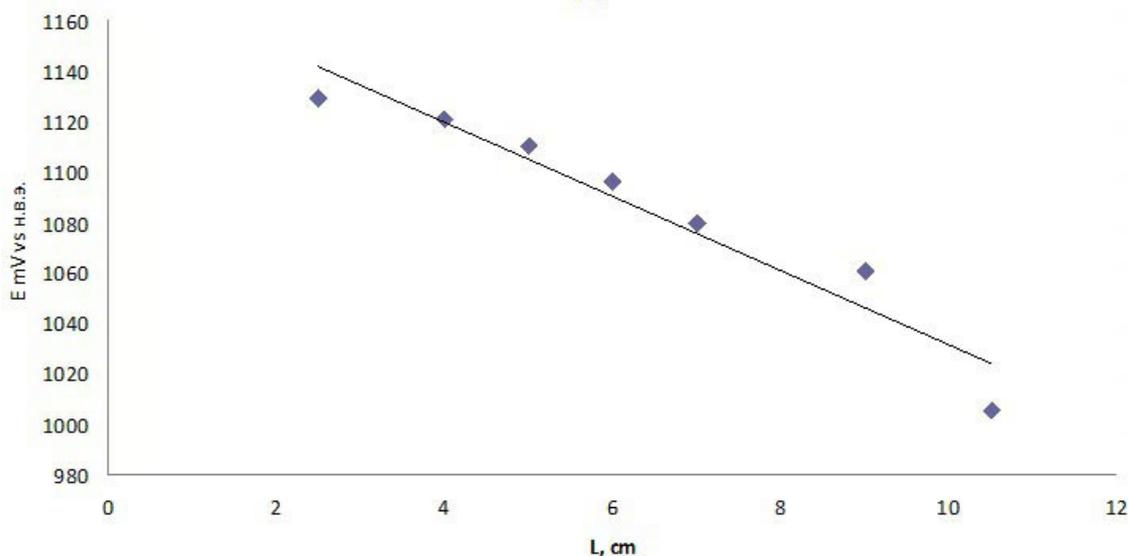


Рис.2. Распределение потенциала по длине УВ (анода) для водных растворов гидрокарбоната аммония и оксалата аммония

Fig.2. Distribution of the potential along the carbon fiber anode in the solution containing ammonium hydrocarbonate and ammonium oxalate

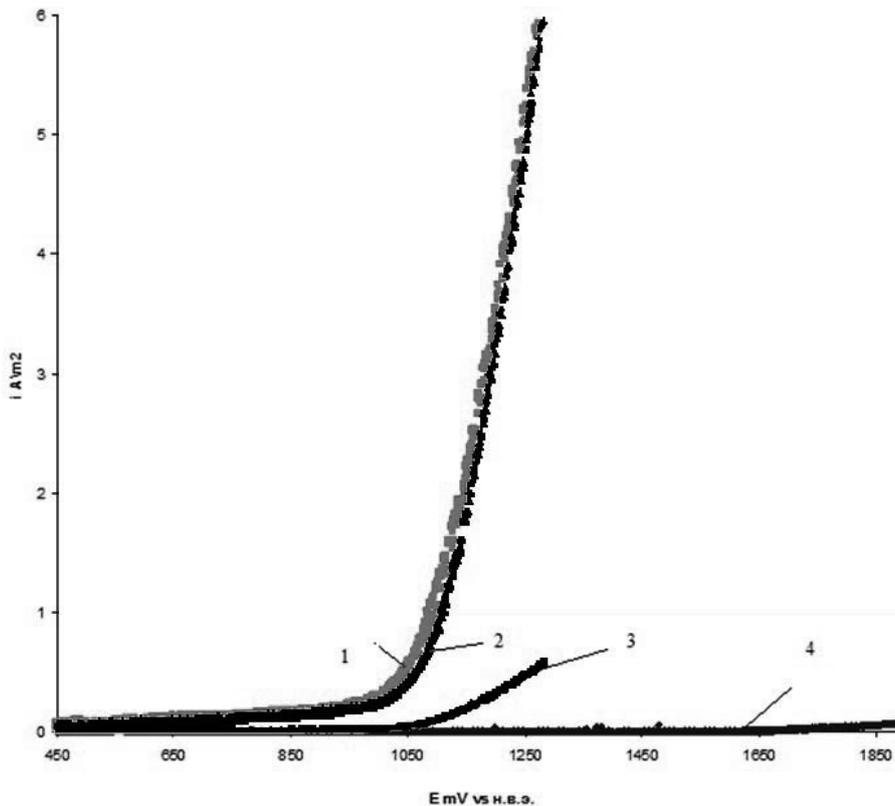


Рис.3. Поляризационные кривые для водных растворов гидрокарбоната аммония и оксалата аммония различных концентраций. 1. - избыток оксалата аммония; 2. – избыток гидрокарбоната аммония; 3. – молярное соотношение оксалата аммония и гидрокарбоната аммония 1:1; 4. – электролит, содержащий воду и аммиак, pH 8.86.

Fig.3. Polarization curves for aqueous solutions of ammonium hydrocarbonate and ammonium oxalate at different concentrations: 1. - an excess of ammonium oxalate; 2. – an excess of ammonium hydrocarbonate; 3. – molar ratio 1:1; 4. – aqueous solution pH 8,8

чение прочности примерно на 7% по сравнению с исходным, равным 2870 МПа.

Таким образом, в определенных условиях, непосредственное воздействие постоянного тока, в среде указанного электролита, позволяет проводить реакции модификации поверхности уг-

леродного волокна путем влияния на его морфологию, что приводит к увеличению прочности. Усиление адгезии между поверхностью углеродного волокна и эпоксидной матрицей может быть достигнуто также путем нанесения на поверхность УВ полимерных слоев, содержащих, например, аминные группы, которые могут принимать участие в процессах структурирования при отверждении эпоксидных смол. Хорошо известно, что при окислительной полимеризации анилина образуются полимерные цепи, содержащие фрагменты с аминными группами.

В литературе имеются многочисленные публикации, посвященные электрохимической полимеризации анилина, как в водных, так и не в водных средах [8]. В описанных случаях окислительная полимеризация анилина протекает на

аноде, который изготавливают из таких материалов, как платина, палладий или иные металлы. В нашем случае роль анода выполняло углеродное волокно, на котором происходила окислительная полимеризация анилина или его производных при прохождении постоянного тока через раствор,

Таблица 1. Результаты механического испытания образцов микропластика на основе углеродного волокна, подвергнутого электрохимической обработке в растворе $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$
Table 1. Results of mechanical tests of microplastic based on carbon fiber subjected to electrochemical treatment in $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ solution

Длина отрезка, м Length of a specimen, m	Масса отрезка, г Mass of aspecimen, g	Разрывное усилие, Н Tensile strength, N	Временное сопротивление разрушению, МПа Temporary break strength, MPa
0.131	0.01441	206	3277,27
0.135	0.01485	188	2990,91
0.134	0.01474	183	2911,36
0.131	0.01441	178	2831,82
0.133	0.01463	206	3277,27
0.134	0.01474	173	2752,27

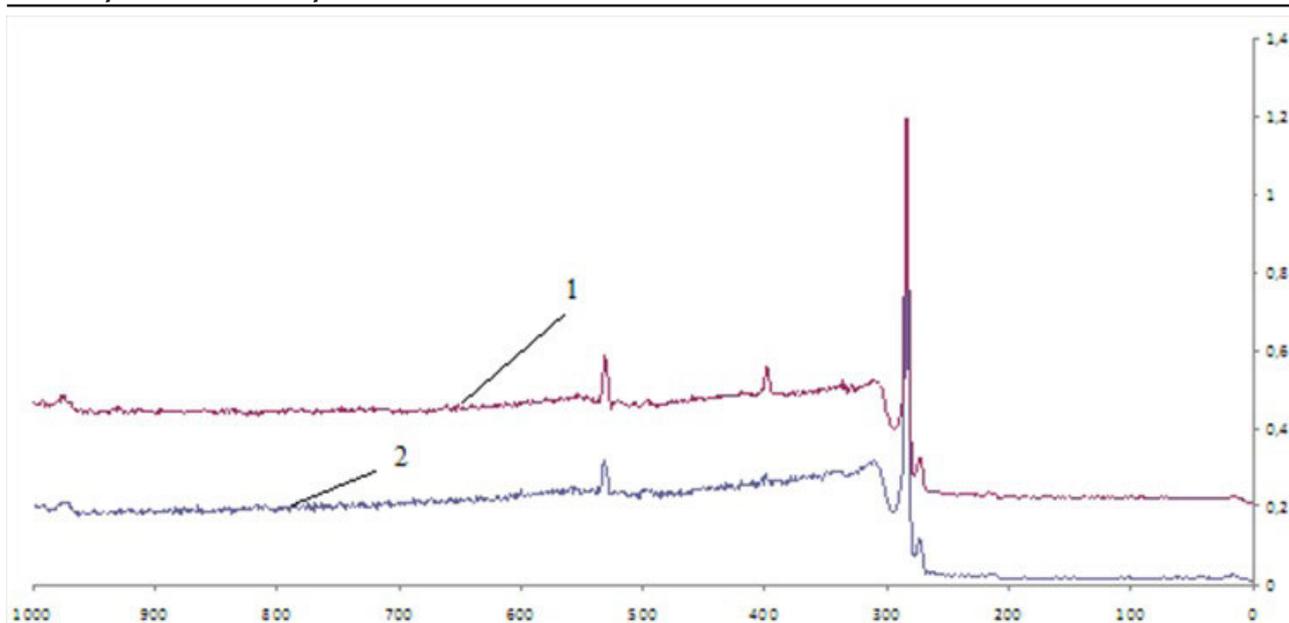


Рис.4. РФЭС исходного УВ (2) и после ЭХО в водном растворе анилина (1)
Fig.4. RFES of initial carbon fiber (2) and after treatment (1) in aniline aqueous solution

содержащий соль амина, с образованием слоев электропроводящих полимеров анилина (ПАНИ) различной толщины и плотности, покрывающих углеродные волокна.

Исследование поверхности углеродных волокон методом РФЭС позволило выявить наличие азотсодержащих структур ПАНИ на поверхности углеродного волокна после его ЭХО в водной среде анилина. На рис.4 приведены обзорные РФЭС спектры образцов до и после нанесения полианилина электрохимической полимеризацией мономера на поверхность УВ.

Данные РФЭС указывают на увеличения количества азота на поверхности углеродного волокна в процессе электрохимической полимеризации анилина по сравнению с исходными образцами. Результаты измерения содержания элементов (С, N, O) в исходных и модифицированных волокнах приведены в табл. 2.

В процессе электрохимической полимеризации анилина начинают образовываться ло-

кальные области полианилина на поверхности волокна, которые хорошо просматриваются при использовании сканирующей электронной микроскопии (рис. 5 а,б). При потенциалах положительней 700мВ начинается активный процесс полимеризации анилина из раствора с образованием нерастворимых полимеров, которые адсорбируются на поверхности анода.

При попытке повторного нанесения полианилиновой пленки такой картины не наблюдается, что связано, по-видимому, с изменением поверхности полианилина, которая в этих условиях может подвергаться дальнейшему окислению с образованием непроводящего слоя т.н. черного анилина. Это подтверждается измерением сопротивления компенсационным (ir) методом в растворе между анодом и электродом сравнения. В процессе осаждения полианилина на УВ можно увидеть постепенное увеличение сопротивления, что вполне может быть объяснено пассиваци-

Таблица 2. Данные РФЭС анализа поверхности необработанного и обработанного углеродного волокна в растворе $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и обработанного в анилине

Table 2. RFES analysis of the surface for an initial and anodically treated carbon fiber in $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ solution and treated with aniline

Линия спектра элемента Spectrum line	Исходное волокно Initial fiber		$\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_4$	Обработанное анилином Treated with aniline
	Положение линии, эВ Position of the line	%	%	%
C1s	285,0	91,74	94,48	89,34
N1s	401,6	0,88	1,05	4,90
O1s	532,9	7,38	4,46	5,76

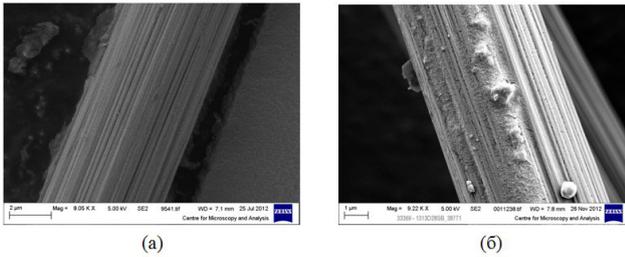


Рис.5. СЭМ исходного углеродного волокна (а) и после ЭХО в оптимальном режиме в присутствии анилина (б).

Fig.5. SEM for an initial carbon fiber (a) and that after electrochemical treatment under optimum conditions in the presence of aniline (б)

ей анода в связи с образованием полианилиновых слоев на аноде (рис. 6).

Поляризационные кривые, отражающие вольт-амперные характеристики системы УВ – полианилин в процессе нанесения электрохимическим путем полимерных слоев на поверхность УВ приведены на рис. 7.

Исходя из вышеприведенных кривых можно сделать следующие выводы:

- Граница потенциалов, при которых происходит необходимая нам реакция электрополимеризации анилина, лежит в пределах от 900 мВ до 1850мВ;

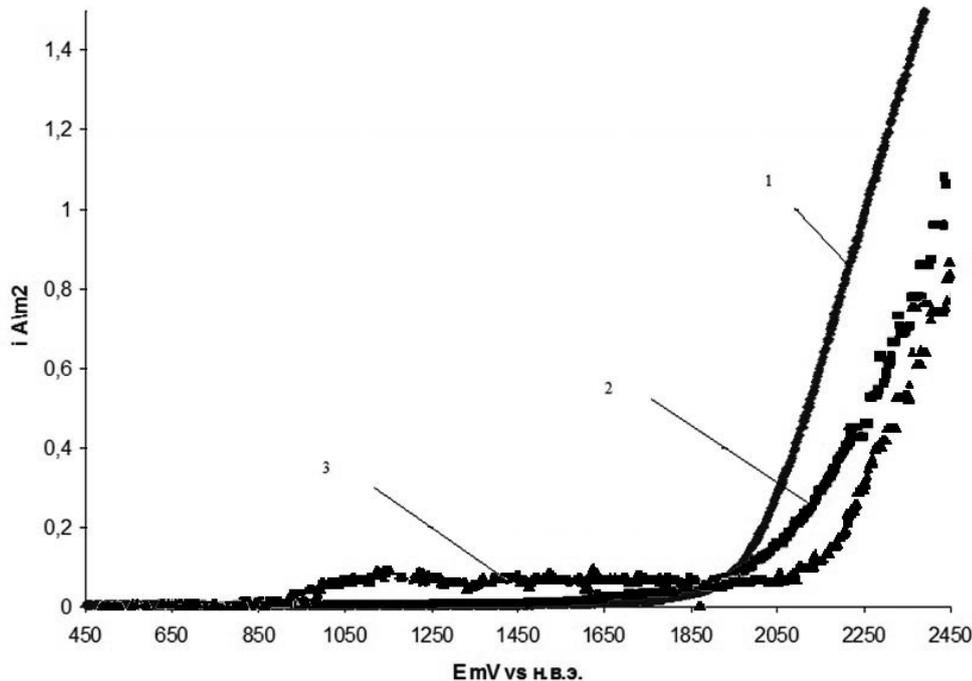


Рис.7. Поляризационные кривые, снятые потенциодинамическим методом для различных систем: 1. – исходное УВ в водном растворе pH 1,31, 2. – повторная полимеризация анилина на волокне, содержащем слой полианилина при pH 1,31, 3. - первоначальная полимеризация анилина на исходном волокне

Fig.7. Potentiodynamic polarization curves: 1. – initial carbon fiber in aqueous solution at pH 1,31; 2. – second stage of aniline polymerization on the carbon fiber, containing a layer of polyaniline at pH 1,31; 3. – first stage polymerization of aniline on initial fiber

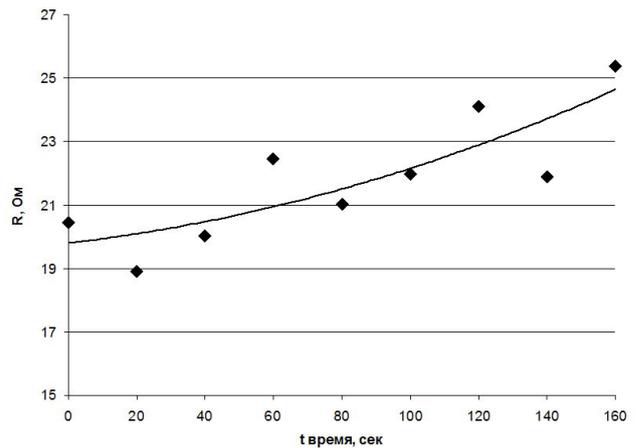


Рис.6. Изменение сопротивления углеродного волокна (анода) R в процессе электрохимического осаждения полианилина во времени, измеренное компенсационным методом. Сплошная линия построена по усредненным значениям

Fig.6. Changing resistance of carbon fiber (an anode) during the electrochemical deposition of polyaniline measured by the compensation method. Solid line represent average values

- Выше 1850 мВ начинается выделение кислорода на аноде;

- Повторное нанесение анилина не приводит к желаемому результату, т.к. проводимость обработанного волокна падает, а при повышенном потенциале полимер на поверхности окисляется.

Проведенная электрохимическая обработка углеродного волокна в присутствии анилина позволила увеличить прочность микропластика на 6–9% в зависимости от времени обработки и параметров тока. Так, среднее значение для обработанного волокна по массиву данных составило $X=3070,5$ МПа. Стандартное отклонение (S) для полученных данных составило: $S = 188,82$ МПа, коэф-

коэффициент вариации среднего значения $V = (S/X) \cdot 100 = 6,15\%$.

Выводы

1. Показано, что электрохимическая обработка углеродного волокна на основе ПАН в растворах аммонийных солей приводит к увеличению прочности микропластиков с использованием активированного углеродного волокна в качестве армирующего материала в эпоксидном связующем. Найдены оптимальные параметры для концентраций и плотностей тока обработки УВ.

2. Показана возможность образования полианилина на поверхности углеродного волокна в процессе электрохимического окисления в электролите, содержащем солянокислый анилин, приводящая к увеличению прочности конечного углепластика на 6,15%.

Литература/References

1. Варшавский В.Я. Углеродные волокна.// М. Варшавский, 2007 стр. 264- 273
Varshavski Carbon Fibers. // М. Varshavski
2. Фитцер Э. Углеродные волокна и углекомпозиаты.//М. Мир, 1988 стр. 30-39
Fitcher Carbin fibers and carbon composites M. Mir
3. Симамура С. Углеродные волокна.//М. Мир, 1987 стр. 36-39.
Simamyra Carbon fibers.//М. Mir
4. Ma Y.J., Wang J.L., Cai X.P. The effect of electrolyte on surface composite and microstructure of carbon fiber by electrochemical treatment.// international journal of electrochemical science. 2013, 8, pp. 2806-2815.
5. Gulyas J., Foldes E., Lazar A., Pukanszky B., Electrochemical oxidation of carbon fibers: surface chemistry and adhesion.// Composites: Part A. 2001, 32, pp. 353-360
6. Drzal L.T., Rich M.J., Lloyd P.F., Adhesion of graphite fibers to epoxy matrices: I The role of fiber surface treatment.// Journal of adhesion. 2011, 16, pp. 1-30.
7. Бэйзер М.М. Органическая электрохимия.//М. Химия, 1988 стр. 423-451
Beizer Organic electrochemistry M. Khimia, 1988 P. 423-451
8. Sapurina I., Stejskal J. // Polymer International 2008; 57(12): 1295-1325.
9. Страхов И.С., Губанов А.А., Устинова М.С., Кривцов Д. И., Варшавский В.Я., Ваграмян Т.А., Плющий И. В., Коршак Ю.В. «Электрохимическая модификация поверхностных свойств углеродного волокна на основе полиакрилонитрила».// Наука и образование МГТУ им. Баумана сентябрь №9 2013, DOI 10.7463\0913.0620998

Strahov I.S., Gubanov .A.A. Ustinova M.S. Krivcov D.I., Varshavski Vagramyan Plyshi Korhak Y.V. Electrochemical modification surface properties of carbon fibers PAN based Nauka I obrazovanie MGTU im. Baumana.

Сведения об авторах

Губанов Александр Алексеевич - аспирант, кафедра Композиционные материалы и технология защиты от коррозии; Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9; тел.: 8 (903) 199-72-36; e-mail: agubanov@hotmail.ru

Плющий Иван Владимирович – студент, тел.: 8 (903) 295-45-43; e-mail: 12345bob@mail.ru

Страхов Игорь Сергеевич – аспирант; тел.: 8 (916) 038-85-87

Седышев Дмитрий Владимирович – магистр; раб.тел.: 8 (967) 118-13-99; e-mail: chih-pih@mail.ru

Шаповалов Ростислав Вячеславович – магистр, тел: 8 (926) 720-14-06; e-mail: rostik-04@mail.ru

Коршак Юрий Васильевич – профессор; д.х.н.; тел.: 8(926) 495-32-76; e-mail: yukorshak@yandex.ru

Ваграмян Тигран Ашотович - профессор, зав. кафедрой; раб.тел.: 8(499) 978-95-42; e-mail: vagramyan@muctr.ru

Кривцов Дмитрий - ХК «Комполит»; раб. тел.: 8 (916) 417-01-03

Information about authors

Gubanov Alexander A. – post graduate student, Composite materials and technologies of protection against corrosion Dept., Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, 125047, Miuskaya Sq., 9; agubanov@hotmail.ru

Plushiy Ivan V. – student; tel.: +7(903) 295-45-43; e-mail: 12345bob@mail.ru

Strakhov Igor S. – post graduate student

Sedyshev Dmitriy V. – master of Sci.; e-mail: chih-pih@mail.ru

Shapovalov Rostislav V. – master of Sci.; e-mail: rostik-04@mail.ru

Korshak Yu. V. – professor, Doctor of Sci.; tel.: 8(926) 495-32-76; e-mail: yukorshak@yandex.ru

Vagramyan Tigran A. – professor, Doctor of Sci., Head of Dept.; tel.: 8(499) 978-95-42; e-mail: vagramyan@muctr.ru

Krivtsov Dmitriy – “Composit” Co., tel. +7-916-4170103

УДК 661.665

Исследование композиционных электрохимических покрытий никель — нанокарбонитрид хрома

Ширяева Л.С., Ноздрин И.В., Галевский Г.В., Руднева В.В.

Ключевые слова: нанокарбонитрид хрома, композиционные электрохимические покрытия, свойства покрытий, электроосаждение

Исследованы свойства композиционных электрохимических покрытий на основе никеля и возможности их повышения. Установлена технологическая целесообразность применения нанопорошка карбонитрида хрома состава $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ в качестве упрочняющей фазы на основе сравнения достигаемых свойств композиционных покрытий с микропорошками. Применение карбонитрида хрома способствует снижению концентрации электролита - суспензии, повышению катодной плотности тока и микротвердости покрытий.

Study of Composite Electrochemical Coatings Nickel-Chromium Nanocarbonitride

Shiryayeva L.S., Nozdrin I.V., Galevskiy G.V., Rudneva V.V.

Keywords: chromium nanokarbonitrid, composite electrochemical coatings, coating properties, electrodeposition

Phase and granulometric characteristics of chromium nanocarbonitride powders are given in Table 1. The use of these powders instead of micro powders of the same tipe for the strengthening of nickel coatings turned to be efficient. The results of micro-X-ray spectral analysis of the distribution of basic elements in the coating are shown in Fig.1. The distribution of Cr, C, O in Ni coating 30 μm thick turmed to be uniform one. Results of the measurements of internal stress and corrosion currents are given in Table 2. Increasing plate thickness results in smaller stress. For the coatings 40 μm thick cor-rosion currents decrease by 2,65 times due to the use of micropowder compared with pure Ni and by 16,6 times due to the use of nanopowder. These results confirm the absence of pores in the coatings in the latter case and agrees also with the results of thermooxidizing stability of the coatings under at-mospheric conditions. The data on wear resistance are given in Fig.3 and demonstrates best quality of this coating in comparison with other materials.

The use of the powder allows to reduce nickel salt concentration, operation at higher current densities and produce coatings with higher microhardness.

Введение

В технологии композиционных электрохимических покрытий (КЭП) кристаллизация металла (никеля, хрома, железа, меди и др.) осуществляется из электролитов-суспензий, содержащих в качестве добавки модификатор, представляющий собой, как правило, вещество в порошкообразном состоянии, частицы которого включаются в формирующуюся на поверхности изделия металлическую матрицу. По данным [1] для улучшения характеристик КЭП необходимо повышать уровень дисперсности упрочняющей фазы и в пределе использовать её с частицами наноразмерного уровня. Это позволяет улучшить качество гальванических осадков за счёт снижения пористости и микрошероховатости; способствует формированию матрицы с равновесной субзеренной структурой и равномерным содержанием частиц; позволяет повысить уровень физико-механических свойств покрытий в результате реализации эффекта дисперсионного упрочнения и снижения внутренних напряжений; расширяет технологические возможности процесса получения КЭП из-за незначительной седиментации наноразмерных частиц в электролитах – суспензиях и повышенной адсорбции ионов и других добавок. Эти обстоятельства определяют постоянное стремление специалистов, работающих в обла-

сти технологии КЭП, к использованию в качестве упрочняющей фазы материалов высокой дисперсности, в том числе и наноматериалов.

Целью настоящей работы является изучение физико-механических свойств композиционных электрохимических покрытий на основе никеля, достигаемых с применением нанокарбонитрида хрома состава $Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$. Для сравнения также исследованы покрытия с нано- и микропорошками карбида хрома.

Методическая часть

Для модифицирования никелевой матрицы использовался нанопорошок карбонитрида хрома, обозначаемый в дальнейшем как НП $Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$, и порошки карбида хрома Cr_3C_2 трех видов: нанопорошок карбида хрома, полученный отжигом в аргоне карбонитрида хрома при температуре 1273 К (НП Cr_3C_2); особо тонкий микропорошок карбида хрома, полученный отжигом в аргоне карбонитрида хрома при температуре 1373 К (МП Cr_3C_2 (1)); микропорошок карбида хрома Cr_3C_2 , полученный измельчением в мельнице с твердосплавными шарами и футеровкой порошка карбида хрома стандартной гранулометрии (-63 мкм) в течение 80 часов (МП Cr_3C_2 (2)).

Характеристики фазового и гранулометрического составов используемых порошков приве-

Таблица 1. Основные характеристики порошков карбонитрида и карбида хрома
Table 1. Major characteristics of powders of chromium carbonitride and carbide

Характеристика Properties	НП $Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$	НП Cr_3C_2	МП Cr_3C_2 (1)	МП Cr_3C_2 (2)
Химический состав основной фазы Chemical composition of basic phase	$Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$	Cr_3C_2	Cr_3C_2	Cr_3C_2
Содержание основной фазы, % масс. Content of basic phase.%	93,45	94,90	95,73	95,54
Содержание примесей, % масс. Content of impurities.%				
свободного хрома (free Cr)	1,80	1,54	1,32	0,31
свободного углерода (free C)	1,10	0,21	0,18	0,80
оксида хрома (III)* Cr_2O_3	3,00	2,88	2,61	3,20
Летучие (volatile)	0,60	0,47	0,16	0,15
Удельная поверхность, м ² /кг Specific surface area, m ² /kg	32000-37000	10000-12000	1400-1700	400
Размер частиц, мкм Size of particles	0,02-0,08	0,03-0,10	0,20-0,80	3-5
Форма частиц Shape of particles	Шаровидная Spherical	Дендритная Dendritic	Дендритная Dendritic	Осколочная не- правильная Irregular broken
Коррозионная стойкость в растворах электролитов Resistance against corrosion in the solutions of electrolytes	Устойчивы в щелочных и слабокислых электролитах Stable in alkaline and weak acid solutions			
* Определялось по содержанию кислорода. Determined from the oxygen content				

дены в таблице 1. Можно видеть, что все порошки однофазны и содержат примеси, обусловленные способами получения. Нанопорошок карбонитрида хрома, синтез которого подробно описан в работе [2], представлен глобулярными частицами достаточно широкого размерного диапазона – от 20 до 80 нм. Нанопорошок карбида хрома, синтез и эволюция дисперсности которого описана в работе [3], имеет удельную поверхность, в 3 раза меньшую по сравнению с нанопорошком карбонитрида и представлен частицами размером от 30 до 100 нм дендритной формы. Для особо тонкого микропорошка и микропорошка характерны размерные диапазоны 0,2 – 0,8 и 3 – 6 мкм соответственно, с преобладанием дендритной и неправильной осколочной форм частиц.

Осаждение КЭП Ni – НП $Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$ осуществляли из слабокислого сульфатного электролита, содержащего различные добавки, состава, кг/м³: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 245, H_3BO_3 – 30, NaCl – 20, NaF – 6 [4] при концентрации нанопорошка в электролите 5 – 10 г/л, значениях pH 5,0 – 5,5, катодной плотности 10 А/дм², температуре 323 К и постоянном перемешивании электролита. При осаждении КЭП Ni – НП Cr_3C_2 концентрация микропорошка в электролите составляла 60 – 80 г/л, катодная плотность тока 7 А/дм². Для осаждения «чистых» никелевых покрытий использовали электролит такого же состава, не содержащий дисперсной фазы. КЭП всех видов осаждали на стальную основу (сталь 3).

Для определения элементного состава образцов КЭП использовался метод энергодисперсионной спектроскопии на растровом электронном микроскопе JSM-6480 LV с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии INCA [5]. Данный метод в сочетании с растровой электронной микроскопией позволяет проводить количественный элементный анализ в интервале от В до U в объеме порядка 1 – 3 кубических мкм. Чувствительность метода составляет 0,1 % ат. Относительная погрешность измерения равна 5 % отн.

Микротвердость покрытий измерялась на микротвердомере ПМТ-3 [4] методом статического вдавливания перпендикулярно слою покрытия индентора при нагрузке 0,49 Н. Микротвердость покрытий определялась на образцах толщиной 40 мкм по 5 – 6 измерениям диагонали отпечатка. Внутренние напряжения покрытий измеряли методом деформации гибкого катода [6] и рассчитывали по формуле

$$\sigma = \frac{E \cdot d_{\epsilon} \cdot a}{3 \cdot l_{\epsilon}^2 \cdot d_n}, \quad (1)$$

где: E – модуль упругости металла катода; d_{ϵ} – толщина катода; d_n – толщина покрытия; a – от-

клонение нижнего конца катода; l_{ϵ} – длина участка катода с покрытием.

Анодами служили никелевые пластины размером 0,08 x 0,1 м, заключенные в чехлы из ткани типа «хлорин». Выход по току определялся гравиметрическим методом с помощью последовательно подключенного к электролизеру медного кулонометра.

Содержание карбонитрида и карбида хрома в композиционных покрытиях определялось весовым методом после растворения покрытия в 10 %-ном растворе HNO_3 (ГОСТ 5744-94 с изм.). Процент включения карбонитрида и карбида в матрицу рассчитывался как отношение массы нерастворимого остатка к массе покрытия.

Прочность сцепления покрытий со стальной основой оценивали методом сдвиговых нагрузок [7], для чего образцы склеивали (клей ВК-9, площадь склеивания $0,35 \cdot 10^{-4}$ м², толщина слоя $0,5 \cdot 10^{-3}$ м) и после высыхания в течение 24 часов испытывали на разрывной машине модели Р-0,5. Защитную способность покрытий оценивали по величине токов коррозии между покрытием и основой в нейтральном электролите и по скорости газовой коррозии образцов при нагревании на воздухе [8]. Токи коррозии определяли методом Розенфельда. Скорость окисления покрытий определяли непрерывным взвешиванием образцов, помещенных в вертикальную трубчатую печь. Износостойкость образцов толщиной 40 мкм определяли в условиях сухого трения [6]. В качестве контртела использовался стальной шар диаметром 0,014 м, выполненный из стали ШХ15 и закаленный до твердости 40 HRC, вращающийся под нагрузкой 0,8 Н со скоростью 2 об/с.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Анализ рентгеновских энергодисперсионных спектров КЭП подтверждает присутствие в них Ni, O и Ni, Cr, C, O. Так, по данным рентгеновского энергодисперсионного микроанализа содержание $Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$ в покрытии составляет 0,87 % масс., а по данным определения весовым методом, т.е. по величине нерастворенного осадка – 0,79 – 0,81 % масс. При этом для определяемых элементов характерно достаточно равномерное распределение в покрытии толщиной 30 мкм (рис. 1), что подтверждает его композиционный характер.

Микротвердость покрытий с нанопорошком карбонитрида хрома составляла 4,40 – 4,50 ГПа при содержании второй фазы 0,79 – 0,81 % масс., а с микропорошком карбида хрома – 3,60 – 3,70 ГПа при 2,97 – 2,99 % масс. Микротвердость никелевой матрицы изменялась в пределах 2,36 – 2,48 ГПа.

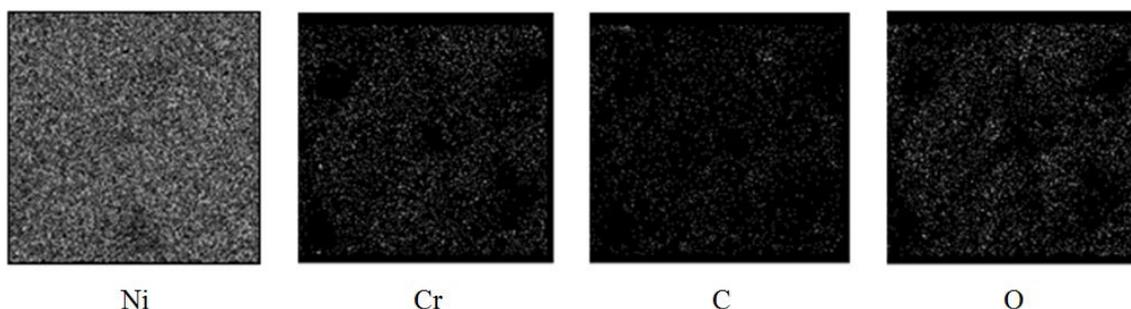


Рис.1. Результаты микро-рентгеноспектрального анализа распределения основных элементов в КЭП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$
Fig.1. Results of micro-X-ray spectral analysis of the distribution of basic elements in the composite coatings Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$

Прочность сцепления КЭП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ со стальной основой составляет 29,8 – 32,1 МПа. Результаты измерения внутренних напряжений покрытий и коррозионных токов приведены в таблице 2.

Можно видеть, что с увеличением толщины осадков внутренние напряжения в них уменьшаются. Включение дисперсных частиц в покрытие также приводит к снижению внутренних напряжений, особенно при использовании нанопорошка карбонитрида хрома. Так, если при толщине 40 мкм композиционное покрытие с микропорошком Cr_3C_2 имеет внутренние напряжения в 2,18 раза меньше, чем у чистого никеля, то с наночастицами – в 4,45 раза. Этот эффект, по-видимому, объясняется образованием более мелкозернистой структуры растущего осадка за счет равномерно распределенных в нем частиц дисперсной фазы. Внедрение большего количества частиц микропорошка по сравнению с НП приводит к неравномерной деформации матрицы, захватывающей большие группы зерен, и, как следствие этого, к повышению внутренних напряжений и к снижению коррозионных характеристик.

Коррозионные свойства оценивались по величине токов коррозии в системе «композиционное покрытие – сталь» и скорости газовой коррозии при нагревании на воздухе. Величина токов коррозии, возникающих в композиционных покрытиях, намного меньше, чем в никеле-

вой матрице (таб. 2). При толщине покрытия 40 мкм, полученного при использовании микропорошка карбида, значение токов коррозии в нем в 2,65 раза меньше, чем в чистом никеле, а в случае применения нанопорошка карбонитрида хрома – меньше в 16,7 раза, что свидетельствует об образовании практически беспористых КЭП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$, обеспечивающих высокие защитные свойства. Это подтверждается результатами исследования термоокислительной устойчивости покрытий на воздухе, приведенными на рис. 2 а, б. Ход кривых зависимости увеличения массы образцов от времени как никеля, так и композиционного покрытия, описывается параболическим законом. Это можно объяснить образованием на поверхности образцов сплошной защитной оксидной пленки, приводящей с увеличением времени к снижению скорости окисления (рис. 2 б). Жаростойкость композиционных покрытий, включающих нанопорошок карбонитрида хрома, значительно превосходит жаростойкость никелевой матрицы. Увеличение массы никелевых покрытий через 1,5 часа при температуре 873 К в 3,45, при 973 в 4,75 и при 1073 К в 2,04 раза больше, чем для КЭП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ (рис. 2 а).

С увеличением температуры до 1173 К скорость окисления для всех исследуемых материалов увеличивается, причем для композиционных покрытий зависимость более крутая (рис. 2 б). Однако даже в этом случае при температуре 1173 К

Таблица 2. Основные характеристики порошков карбонитрида и карбида хрома
Table 2. Major characteristics of powders of chromium carbonitride and carbide

Толщина покрытия, мкм Plate thickness, μm	Внутренние напряжения, МПа Internal stress, MPa			Токи коррозии, мкА/см ² Corrosion current, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$		
	Ni	Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$	Ni – НП Cr_3C_2	Ni	Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$	Ni – НП Cr_3C_2
5	9,72	3,69	5,81	0,304	0,088	0,191
10	7,06	1,71	3,12	0,265	0,069	0,171
20	3,74	0,61	1,57	0,205	0,039	0,142
30	1,36	0,50	0,78	0,173	0,020	0,105
40	1,07	0,24	0,59	0,167	0,010	0,063

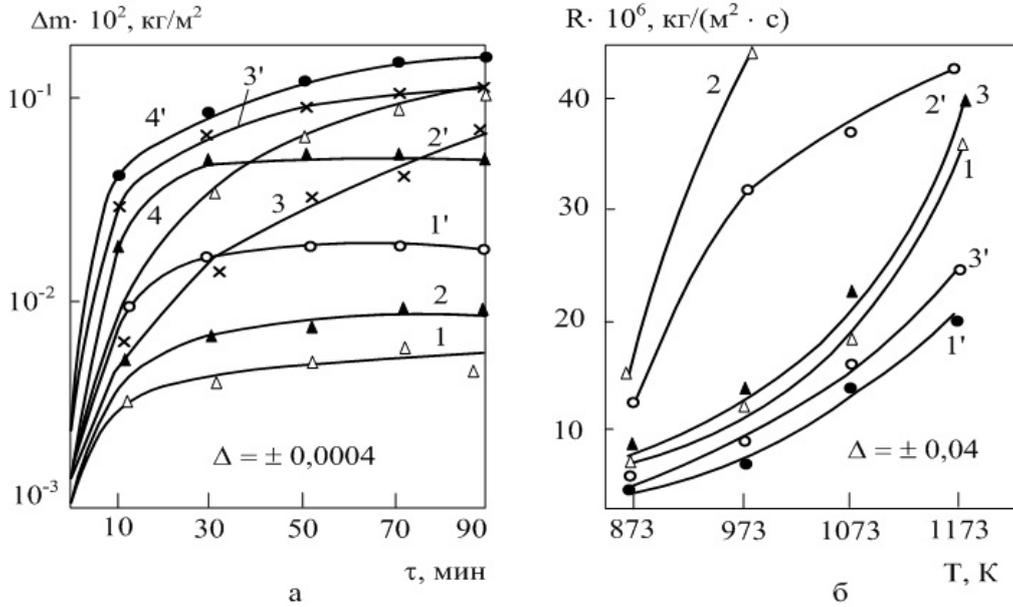


Рис.2. Жаростойкость покрытий на воздухе: а. – увеличение массы образцов при нагревании на воздухе КЭП Ni – НП Cr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂ (1, 2, 3, 4) и Ni (1', 2', 3', 4') при температуре соответственно 873, 973, 1073, 1173 К; б. – зависимость скорости окисления на воздухе от температуры КЭП Ni – НП Cr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂ (1, 1'), Ni (2, 2') и КЭП Ni – НП Cr₃C₂ (3, 3') соответственно через 10 и 30 минут

Fig.2. Thermal resistance of coatings in the atmosphere: а. – mass increase after heating composite coatings 1,2,3,4 at 873,973, 1073 and 1173K correspondingly; 1', 2', 3', 4' - same for pure Ni coatings; б. – oxidation rates for composite 1, 1'; nickel 2, 2'; Ni – Cr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂ (3, 3'); 1,2,3 – after 10 min.; 1', 2', 3' - after 30 min

через 0,5 часа скорость окисления для композиционного покрытия с нанопорошком карбонитрида хрома в 2,33 раза меньше, чем у никеля и в 1,34 раза меньше, чем у КЭП Ni – НП Cr₃C₂, что свидетельствует о более высокой устойчивости его к газовой коррозии. Для КЭП Ni – НП Cr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂ зависимость скорости окисления от температуры описывается уравнением вида

$$R = \{5,4 \cdot [0,0033 (T - 705)]^{2,5} + 3,7\} \cdot 10^{-6} \quad (2)$$

(при значениях критерия Фишера $F/F_{0,95} (3,10) = 0,171/3,7$), где R – скорость окисления, кг/(м²·с); T – температура, К.

Результаты исследования износостойкости покрытий приведены на рис. 3, из которого следует, что КЭП Ni – НП Cr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂ превосходит по износостойкости остальные сравниваемые материалы и имеет более высокие эксплуатационные характеристики.

Анализ результатов комплексных исследований свойств КЭП Ni – НП Cr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂, НП Cr₃C₂, НП Cr₃C₂ свидетельствует о целесообразности использования в качестве упрочняющей фазы нанокарбонитрида хрома.

Полученный комплекс свойств КЭП Ni – НП Cr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂ позволяет рекомендовать их, в соответствии с предложенной в [9] классификацией, к использованию в следующих областях:

- для антикоррозионной защиты деталей, работающих в агрессивных средах;

- для упрочнения деталей, работающих на износ в условиях трения скольжения при средних окружных скоростях (1,5 – 2,5 м/с) и невысоких удельных нагрузках (5 – 6 МПа): валы, втулки, опоры скольжения, шпиндели и др.

Выводы

Изучены физико-механические свойства композиционных гальванических покрытий Ni – НП Cr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂.

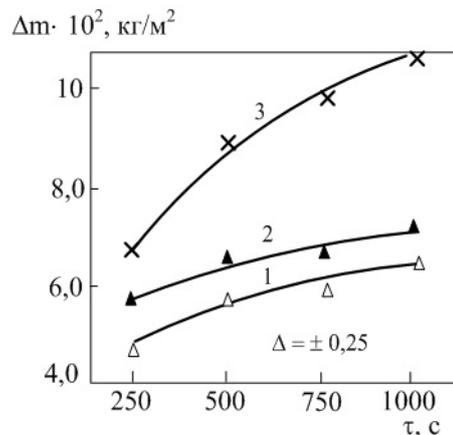


Рис.3. Износостойкость КЭП: 1 – КЭП Ni – НП Cr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂; 2 – КЭП Ni – НП Cr₃C₂, 3 – Ni.

Fig.3. Wear resistance: 1. – for Ni- Cr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂; 2. – for Ni- Cr₃C₂; 3. – for Ni

Установлено:

-прочность сцепления КЭП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ со стальной основой составляет 29,8 – 32,1 МПа;

-внутренние напряжения при толщине композиционного покрытия 40 мкм составляют в КЭП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ 0,24 МПа, в КЭП Ni – НП Cr_3C_2 0,59 МПа, в никелевом покрытии 1,07 МПа, т.е. при включении в покрытие нано- и микрочастиц внутренние напряжения снижаются в 4,46 и 1,81 раза соответственно;

- микротвердость КГП определяется содержанием в них упрочняющей фазы и уровнем ее дисперсности и составляет для покрытий Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ 4,40 – 4,50 ГПа при содержании карбонитрида 0,79 – 0,81 % масс., Ni – НП Cr_3C_2 4,0 – 4,1 ГПа при 0,90 – 0,92 % масс., Ni – НП Cr_3C_2 (1) 3,6 – 3,7 ГПа при 1,39 – 1,41 % масс., Ni – НП Cr_3C_2 (2) 3,6 – 3,7 ГПа при 2,97 – 2,99 % масс.; микротвердость КЭП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ в 2,2 раза выше, чем у никелевой матрицы, в 1,23 раза выше, чем у КЭП Ni – НП Cr_3C_2 , в 1,45 раза выше, чем у КЭП Ni – НП Cr_3C_2 ; для КЭП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ зависимость микротвердости H от содержания в покрытии карбонитрида а описывается уравнением вида $H = 2,973a + 2,051$;

- износостойкость КЭП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ в 1,5 раза выше износостойкости КЭП Ni – НП Cr_3C_2 , в 1,7 раза – никелевых покрытий;

- токи коррозии при толщине композиционного покрытия 40 мкм составляют в КЭП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ 0,010 мкА/см², КЭП Ni – НП Cr_3C_2 0,063 мкА/см², в никелевом покрытии 0,167 мкА/см², т.е. при включении в покрытие нано- и микрочастиц токи коррозии снижаются в 16,7 и 2,65 раза соответственно;

- жаростойкость КЭП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ значительно превосходит жаростойкость никелевой матрицы: скорость их окисления при температуре 1173 К в 2,33 раза ниже, чем у никелевых покрытий и в 1,34 раза ниже, чем КЭП Ni – НП Cr_3C_2 , зависимость скорости окисления R от температуры T для КЭП Ni – НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ описывается уравнением вида $R = \{5,4 \cdot [0,0033 (T - 705)]^{2,5} + 3,7\} \cdot 10^{-6}$.

Литература/ References

1. Руднева В.В. Особенности электроосаждения и свойства композиционных покрытий с наноконпонентами / В. В. Руднева, Г.В. Галевский // Изв. Вузов. Чёрная металлургия. – 2007. – № 3. – С. 39-43.

Rudneva V.V. Some features of electrodeposition process and composite coatings properties for the process of using nanopowders. Trans.of

Educational Institutions. Iron metallurgy. – 2007. – № 3. С. 39-43.

2. Ноздрин И.В. Плазменный синтез и физико-химическая аттестация нанокарбида хрома / И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева // Изв. Вузов. Чёрная металлургия. 2012. – № 12. – Р. 3-8.

Nozdrin I.V. Plasma synthesis and physical-chemical attestation of chrome nanocarbide. 2012. № 12. – Р. 3-8.

3. Ноздрин И.В. Синтез и эволюция дисперсности боридов и карбидов ванадия и хрома в условиях плазменного потока / И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, Л.С. Ширяева // Изв. Вузов. Чёрная металлургия. – 2011. – № 10. – С. 12 – 17. Nozdrin I.V. Synthesis and evolution of dispersion quality for vanadium carbides and borides under the conditions of plasma flow. Trans.of Educational Institutions. Iron metallurgy. 2011. № 10, P. 12-17.

4. Агеенко Н.С. Влияние ультрадисперсных порошков на процесс электроосаждения и свойства композиционных никелевых покрытий / Н.С. Агеенко, Г.В. Галевский // Рук. деп. в ОНИ-ИТЭХИМ, Черкассы. – 1986. – № 338-ХП-86.

Ageenko N.S. Effect of ultradispersed powders on the electrodeposition and properties of composite nickel coatings. Manuscript stored at ONIITENIM, Cherkassy. 1986. – № 338-ХП-86.

5. Научно-исследовательский центр коллективного пользования «Материаловедение и металлургия». – М.: МИСиС. – 2006. – 32 с. Research Center for Collective Use “Material Sci.&Metallurgy”. М., MISiS. 2006. 32 p.

6. Плазмометаллургическое производство карбида кремния для композиционного никелирования и хромирования : монография / О.А. Полях, В.В. Руднева; науч. ред. Г.В. Галевский. – М. : Флинта : Наука, 2006. – 188 с.

Plasma metallurgy production of SiC for composite nickel and chrome plating. М., Nauka, 2006. 188 p.

7. Сайфуллин Р.С. Исследования в области создания композиционных электрохимических покрытий (КЭП) с дисперсной фазой микро- и наночастиц / Р.С. Сайфуллин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. КГТУ: Казань, 2009. – № 6. – С. 80 – 90.

Study of electrodeposition of composite coatings with micro- and nanoparticles. Trans. of Kazan Tech. University. Kazan. 2009, №6. P.80-90.

8. Пат. 2169798 МПК C25D3/22, C15D15/00. Способ получения композиционных покрытий на основе никеля / Лунг Бернгард [и др.]. № 2000104907/02; заявл. 21.02.2000; опублик. 27.06.2001. – 7 с.

Russ.Pat. 2169798 МПК C25D3/22, C15D15/00. Process for the preparation of nickel-based composite coatings. 7 p.

9. Руднева В.В. Развитие теории и нанотехнологии электроосаждения композиционных покрытий // Вестник РАЕН: Проблемы развития металлургии в России. 2006. – Т. 6. – № 3. – С. 63-68.

Rudneva V.V. Advances in the theory and nanotechnology of the electrodeposition of composite coatings. Proc. RAEN. Problems of the evolution of Russian metallurgy. 2006. v.6, № 3, P.63-68.

Сведения об авторах

Ширяева Людмила Сергеевна – ведущий инженер; ФГБОУ ВПО "Сибирский государственный индустриальный университет", Институт металлургии и материаловедения, кафедра металлургии цветных металлов и химической технологии. 654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42. E-mail: kafcmet@sibsiu.ru; тел./факс: 8-384-3-46-58-83; служебный адрес

Ноздрин Игорь Викторович – к.т.н., доцент. E-mail: kafcmet@sibsiu.ru; тел./факс: 8-384-3-46-58-83.

Галевский Геннадий Владиславович – директор, Институт металлургии и материаловедения; e-mail: kafcmet@sibsiu.ru; 8-384-3-74-89-13

Руднева Виктория Владимировна – д.т.н., профессор. E-mail: kafcmet@sibsiu.ru; тел./факс: 8-384-3-46-58-83.

Information about authors

Shiryayeva L.S. – Engineer, Siberian State Industrial University, Institute of Metallurgy and Materials Science, Department of Non-Ferrous Metallurgy and Chemical Engineering. E-mail: kafcmet@sibsiu.ru; tel./fax: 8-384-3-46-58-83; business address 654007, Novokuznetsk, Kirov Street, 42.

Nozdrin I.V. - Candidate of Technical Sciences, associate professor. E-mail: kafcmet@sibsiu.ru; tel./Fax : 8-384-3-46-58-83

Galevsky G.V.- Professor, Head of Non-Ferrous Metallurgy and Chemical Engineering, Director of the Institute of Metallurgy and Materials. E-mail: kafcmet@sibsiu.ru; tel.: 8-384-3-74-89-13.

Rudneva V.V. - Doctor of Technical Sciences, Professor. E-mail: kafcmet@sibsiu.ru; Tel./Fax: 8-384-3-46-58-83.

ГРАНИТ-М
СОВРЕМЕННОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ
ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

Наш адрес:
392462, Тамбовская обл., г. Уварово,
ул. Большая Садовая, 29
Тел./факс: (47558) 4-67-17, 4-68-98

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



Отчет
о работе 11-ой Международной научно-практической
конференции «Покрытия и обработка поверхности.
Последние достижения в технологиях,
экологии и оборудовании»
18-20 февраля 2014 г., Москва, СК «Олимпийский»



Научно-практическая конференция состоялась в Москве в рамках 11-ой Международной Выставки «Покрытия и обработка поверхности». Всего в конференции приняло участие 73 специалиста, среди которых – 14 слушателей курсов повышения квалификации по гальванотехнике. На конференцию приехали представители из городов России, Украины, Белоруссии, Казахстана, Литвы, Дании, Молдавии, Германии, США.

Участники конференции представляли научные организации, Высшую школу, промышленные предприятия и малый бизнес. Среди предприятий и организаций, приславших своих представителей, были: ОАО «Ритм» ТПТА (г. Тверь, Россия); АО «Усть-Каменогорский арматурный завод» (Казахстан); ОАО ААК «Прогресс» (г. Арсеньев, Россия); АО «Мотор Сич» (г. Запорожье, Украина); АО «Сумский завод «Насосэнергомаш» (г. Сумы, Украина); АО «Северский трубный завод» (Свердловская обл., Россия); ОАО «Воткинский завод» (Удмуртия, Россия); ОАО «Северсталь» (г. Череповец, Россия), ООО «Арбат» (г. Тольятти), ЗАО «Константа» (г. С-Петербург), ООО «Атотех-Хемета» (Германия-Литва-Россия), Ise-Tech (Дания) и др.

О высоком уровне конференции свидетельствует ее состав: технические директора и главные инженеры, главные технологи, начальники гальванических цехов, начальники технологичес-

ких и технических отделений, начальники бюро гальвано-химических покрытий и т.д.

Открыли конференцию ректор РХТУ им. Д.И. Менделеева, профессор Колесников В.А. и профессор университета Кругликов С.С.

Конференция почтила Минутой Молчания недавно ушедшего из жизни заведующего кафедрой ТЭП, профессора университета Кудрявцева Владимира Николаевича, главного редактора и основателя журнала «Гальванотехника и обработка поверхности», основателя сайта Российского общества гальванотехников, первого и бессменного председателя ежегодных научно-практических конференций «Покрытия и обработка поверхности», проводимых в рамках Международных выставок ExpoCoating.

Кругликов С.С. рассказал о творческом пути своего коллеги и соратника - Кудрявцева В.Н., отметил его неоценимый вклад в развитие науки и отечественной гальванотехники.

На конференции было заслушано 20 докладов.

В двух докладах представителей компаний из Санкт-Петербурга (Пальцев В.А., ООО «Предприятие «Радан»; Григорьева А.Н., ООО ТД Элма) затрагивались вопросы, связанные с организацией очистных сооружений, а также процессов фильтрации, циркуляции и перемешивания в производстве гальванопокрытий. Подрядов Д.А. (ООО «Рехлинг Инжиниринг Пластикс», С-Петербург) представил современные материалы для гальванического производства.

Два доклада (Катраев С.Л., ООО «Химсинтез», г. Дзержинск Нижегородская обл.; Ивкин А.Е., ЗАО «Константа», С-Петербург) были посвящены методам контроля процессов электроосаждения сплавов и качества гальванопокрытий.

Еще два доклада были посвящены проблемам коррозионной защиты покрытий (Ислангулов Р.Р., ООО «Атотех-Хемета», Германия-Литва-Россия; Поляков Н.А., ЗАО «Ассоциация «КАРТЭК», Москва).

Представители зарубежных фирм (Тилберг Б.М., «Коламбия Кемикал», США и Ю.Даукшас, ООО «Атотех-Хемета») осветили технологические тенденции и возможности применения цинк-содержащих и цинк-ламельных покрытий.

Докладчик от компании IceTech (Дания) рассказал о технологии очистки сухим льдом. Установка этой фирмы была представлена на Выставке.

Были представлены интересные доклады о современных возможностях технологии анодирования (Суслов А.Ю., ООО «СурТек», Россия-Германия) и подготовке алюминиевых сплавов для нанесения покрытий (Гаврилин Г.О., ООО НПП «СЭМ.М»)

На конференции были представлены научные доклады из РХТУ им. Д.И.Менделеева: применение реверсивного тока в гальванотехнике (Кругликов С.С.); конверсионные оксидно-циркониевые нанопокрyтия (Абрашов А.А.); процесс электрохимической модификации поверхности углеродного волокна с целью увеличения адгезии (Губанов А.А.); новые электролиты кадмирования и свинцевания (Смирнов К.Н.); фосфатирование (Григорян Н.С.); легирование медью химических покрытий (Скопинцев В.Д.) и ИФХЭ РАН - наводороживание хромовых покрытий (Паутов Д.В.); определение концентрации различных добавок в электролитах (Солодкова Л.Н.).

Конференция прошла в атмосфере взаимного профессионального интереса авторов докла-



дов и участников. Возникавшие вопросы и дискуссии обсуждались как непосредственно после заслушивания докладов, в перерывах и после конференции.

Одновременно с выставкой «ExpoCoating – Покрытия и обработка поверхности» проходила 13-я Международная выставка "NDT Russia - Неразрушающий контроль и техническая диагностика в промышленности". Участники конференции имели возможность посетить эти выставки, что дало им возможность ознакомиться с новинками - современными методами и приборами контроля качества покрытий.

*МХО им. Д.И.Менделеева, РХТУ
им. Д.И.Менделеева*

REPORT

on the 11th International Conference “Theory and Practice of Electroplating and Surface Treatment. Recent Advances in the Processes, Equipment and Environment Protection”, February, 18-20, 2014, Moscow, “Olympic Center”

The conference was attended by specialists from Russia, Ukraine, Belorussia, Kazakhstan, Lithuania, Denmark, Moldova, Germany and USA. Among them were managers, leading specialists, scientists.

In the opening session Dr. V.A.Kolesnikov, the Rector of the Mendeleev University, and Prof. S.S.Kruglikov commemorated Prof. V.N.Kudryavtsev - the creator of the “Electroplating and Surface Treatment” journal, Russian Electroplater’s Society and its Web-site, major organizer of annual conferences on plating and surface treatment.

Twenty papers were presented at the conference sessions. The scope of problems discussed included various plating processes – both conventional and new ones, methods of control, new equipment for both plating and waste treatment. A number of papers were devoted to the theory of plating, corrosion, etc.

All attendees of the conference have visited the specialized exhibition which took place simultaneously and at the same place.

Mendeleev Chemical Society, Moscow Branch; Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

Георгий Иосифович Медведев (03.09.1941 – 24.04.2014)

24 апреля 2014 года на 73-м году жизни скоропостижно скончался профессор кафедры Технологии керамических и электрохимических производств Новомосковского института (филиала) Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева, доктор химических наук, профессор **Медведев Георгий Иосифович**.

Из жизни безвременно ушел крупный специалист в области прикладной гальванотехники, человек большого трудолюбия и скромности.

Медведев Г. И. родился в г. Клинцы Брянской области. После окончания средней школы, год работал слесарем на механическом заводе, а в 1960 году поступил на кафедру Технологии электрохимических производств факультета ТНВ МХТИ имени Д.И. Менделеева. После окончания института по специальности инженер-технолог электрохимических производств, с 1966 по 1969 год работал старшим инженером-технологом завода «ТекМаш» имени М.И. Калинина в г. Клинцы.

В 1969 году Г. И. Медведев поступает в аспирантуру МХТИ имени Менделеева, на кафедру Технологии электрохимических производств и в 1972 успешно защищает диссертацию на соискание ученой кандидата химических наук. С 1972 года до последнего дня жизни научная и педагогическая деятельность Г. И. Медведева была связана с Новомосковским филиалом МХТИ имени Д.И. Менделеева (НИ РХТУ имени Д.И. Менделеева). Здесь он прошел путь от ассистента до доцента, а затем профессора кафедры Технологии электрохимических производств.



Настойчивая и плодотворная научно-исследовательская деятельность увенчалась защитой диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук в 2004 году.

Все годы педагогической работы Г. И. Медведев уделял большое внимание организации научных исследований студентов старших курсов, дипломников. Руководил работой аспирантов.

Научный и организационный потенциал Г.И. Медведева проявился в 1989-1992 гг. во время

работы деканом факультета повышения квалификации работников электронной промышленности, руководителем центра профориентации в НИ РХТУ.

Георгий Иосифович зарекомендовал себя как крупный специалист по проблемам получения гальванопокрытий – сплавов с регулируемой характеристикой, обоснованию выбора органических добавок в сульфатных электролитах и другими смежными темами. Результаты научной и учебно-методической работы профессора Медведева Г.И. отражены в 160 публикациях и 9 патентах и изобретениях.

Последние годы Г. И. Медведев активно работал в составе диссертационного совета Д 212.204.06 в РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Профессор Медведев Г. И. прожил яркую творческую жизнь, оставаясь преданным выбранной профессии, и запомнится коллегам и выпускникам добрым, трудолюбивым и целеустремленным человеком.

Коллектив кафедры Технологии керамических и электрохимических производств НИ(ф) РХТУ им. Д.И. Менделеев

To the memory of G.I. Medvedev (03.09.1941 – 24.04.2014)

Dr. George I. Medvedev, Professor at the Dept. Ceramics and Electrochemical Engineering passed away on April 24, 2014 being 72 years old. He was born in Klintsy- small town in Bryansk region. After the graduation from a school he was working as a worker at a factory for one year, then started his study at the Novomoskovsk Branch of the Mendeleev Institute of Chemical Technology in Moscow at the Dept. of Electrochemical Engineering. After the graduation he joined "Tekmash" factory in Klintsy. In 1969 he returned to the Mendeleev institute for the post-graduate study. In 1972 he presented his thesis and got a degree of a Candidate of Sci. Since then he had been continuously working at the Dept of Electrochem. Engineering, Novomoskovsk branch

of the Mendeleev Institute (later – Mendeleev University). Results of his research at the Dept. were summarized in his thesis which he presented successfully in 2004 and got a degree of Dr. Sci.

Dr. George Medvedev is known as a prominent scientist in the field of plating processes with particular attention to the electrodeposition of alloys. For a long time he was a member of the Council at the Mendeleev University. Results of his numerous research were published in 160 papers and 9 patents. His colleagues and pupils will remember him as a prominent scientist and charming personality.

Colleagues, friends; Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Novomoskovsk branch

Благодарственное письмо профессорско-преподавательскому составу курсов повышения квалификации в области гальванотехники и гальвано-химической обработки поверхности металлов, 10-21 февраля 2014 г.

Участники курсов повышения квалификации в области гальванотехники и гальвано-химической обработки поверхности металлов, прошедших в МОО МХО им. Д.И. Менделеева в период 10-21 февраля 2014 г., выражают глубокую благодарность всему профессорско-преподавательскому составу, принявшему участие в работе курсов – профессорам Виноградову С.С., Кругликову С.С., Попову А.Н., Цупак Т.Е.; доцентам Григорян Е.С., Космодамианской Л.В., Скопинцеву В.Д., Смирнову К.Н.; внс, директору Технопарка Вараксину С.О.; начальнику отдела ООО «Элстат» Савенкову Н.В.; к.т.н. Гаврилину О.Н.; к.х.н. Солодковой Л.Н. – за высокий образовательный уровень курсов; многообразие поднятых тем от технологии процессов и оборудования гальванического производства, рационального водопотребления до очистки воздуха и сточных вод; грамотную структурированность и содержательность лекций и практического занятия по применению ячейки Хулла для контроля



В первом ряду слева направо: Чмыриков А.М. (АО «Усть-Каменогорский арматурный завод», г. Усть-Каменогорск, Казахстан), Крохмаль Н.В. (АО «Мотор Сич», г. Запорожье, Украина), Шафигуллина Р.З. (АО «Усть-Каменогорский арматурный завод», Казахстан), проф. Кругликов С.С., доц. Григорян Е.С., доц. Смирнов К.Н., Ковальчук О.А. (ОАО «НПО НИИИП-НЗиК», г. Новосибирск).
Во втором ряду слева направо: Лубенец И.В. (ФГУП «РНИИРС», г. Ростов-на-Дону), Петкевичус Р.С. (ОАО «Волгограднефтемаш», г. Волгоград), Малашина О.В. (ОАО «ЭЛАРА», г. Чебоксары), Максимов А.С. (ОАО «Ритм» ТПТА, г. Тверь), Новицкий В.В. (ОАО ААК «ПРОГРЕСС», г. Арсеньев), Никитина А.В. (АО «Мотор Сич», г. Запорожье, Украина), Хатунцева Л.Н. (ОАО «Импульс», г. Москва), Головатов А.А. (ОАО «Волгограднефтемаш», г. Волгоград), Орехова Е.С. (каф. ТЭП РХТУ, г. Москва), Зрелова Ю.М. и Синева Н.И. (ФГУП «ГНПРКЦ «ЦСКБ-Прогресс», г. Самара)

гальванических производств; талант наставников излагать доступно даже сложные темы; за доминанту их благородства интеллектуального и душевного. Эрудированность, ум и дальновзоркость, искреннее сопереживание преподавателей участникам курсов в желании разобраться в проблемах, возникающих на производствах, помогли найти ответы на многие сложные вопросы. Творческая атмосфера на занятиях, благоприятствующая дискуссии и обмену опытом, обогатила участников курсов ценными идеями о новых начинаниях, проектах и верными способами их исполнения.

Отдельные слова благодарности выражаем сотрудникам кафедры технологии электрохимических производств РХТУ им. Д.И. Менделеева Ореховой Е.С. и ведущему специалисту МХО им. Д.И. Менделеева Цветковой А.С., виртуозно исполнившим роли ответственных координаторов и участливых людей в решении организационных и ряда др. вопросов.

Стоит особо отметить крайне разумное решение организаторов курсов пригласить всех участников к работе 11-ой Международной конференции «Покрывтия и обработка поверхности» под председательством Ваграмяна Т.А., Окулова В.В., Винокурова Е.Г., прошедшей в СК «Олимпийский», г. Москва, в период 18-20 февраля 2014 г. Доклады и лекции помогли выявить приоритетные направления в технологиях, экологии и оборудовании электрохимических производств; узнать о последних достижениях в указанных областях.

Участники курсов повышения квалификации желают профессорско-преподавательскому составу и всем специалистам в области гальванотехники и гальвано-химической обработки поверхности металлов доброго, долгого и счастливого пути в науке и в преподавании, верных друзей и коллег, способных учеников, благополучия и счастья всем близким.

ACKNOWLEDGEMENT

Specialist from numerous plating shops who attended lectures and practical classes from February 10 to 21, 2014 express their satisfaction on the quality of training courses and the selection of topics. The event turned to be especially successful, as it was organized just before the 11th International Conference on Plating and the Exhibition on electroplating and Surface Treatment.

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

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.



ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ
ТЕХНОЛОГИИ

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

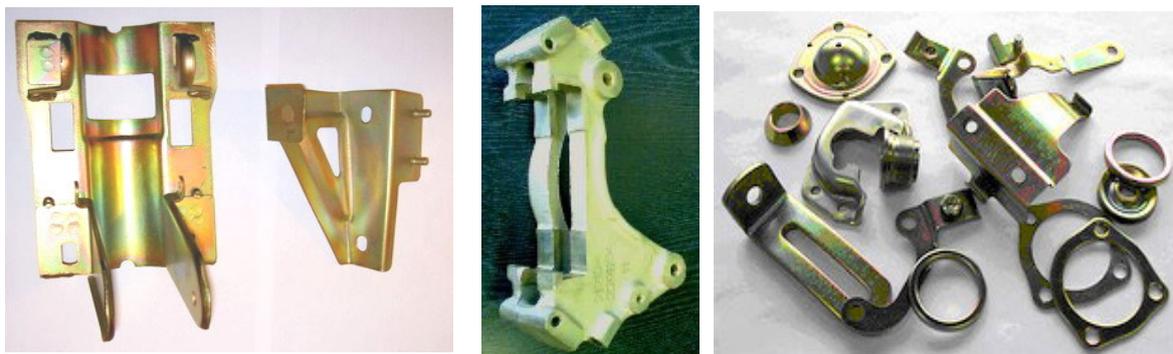
www.galvanotech.ru

ООО «АРБАТ»

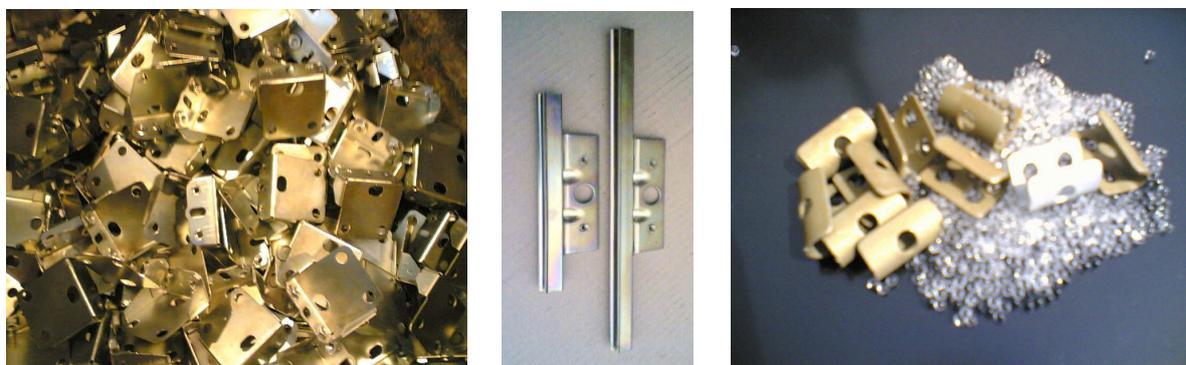
445017, г. ТОЛЬЯТТИ, Молодежный бульвар 22-110,
тел/факс 8482-254632, факс 8482-220352

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ, БЛЕСКООБРАЗУЮЩИЕ ДОБАВКИ, ХИМИЧЕСКАЯ ПРОДУКЦИЯ ДЛЯ ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ

Примеры гальванических покрытий для автомобилестроения:



Цинкование в щелочном и слабокислом электролитах



Хромирование без Cr(VI)

Механическое цинкование

Наша химическая продукция:

НТЦ-Р - блескообразующая добавка для щелочного цинкования,

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

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

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

Смесь БФЦ-А для хроматирования алюминия;

Фосфатирующие концентраты

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

Другие химические продукты для машиностроения - более 30 видов

Свыше 40 предприятий применяют продукцию фирмы «АРБАТ»

Подробнее на: www.galvanicrus.ru



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

КОРИАН – 3

АНАЛИЗАТОР ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК В ЭЛЕКТРОЛИТАХ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

АНАЛИЗАТОР «КОРИАН-3» ПРЕДНАЗНАЧЕН ДЛЯ:

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

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

В КОМПЛЕКТ АНАЛИЗАТОРА ВХОДЯТ:

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

НАЗНАЧЕНИЕ ПРИБОРА «КОРИАН-3»:

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

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНАЛИЗАТОРА ПОЗВОЛИТ:

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

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

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

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

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

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>

Календарь выставок, конференций и семинаров 2014 года Exhibitions, Conferences, Seminars

1. Научно-Практическая конференция «Покрытия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях, экологии и оборудовании», 1-3 октября 2014 года, Санкт-Петербург Организатор: ООО «Примэкспо», тел. (812) 380-60-17; 380-60-01. E-mail: coating@ptimexpo.ru; www.exprocoating.ru .

2. 12-я Международная выставка и конференция «Покрытия и обработка поверхности» 17-19 февраля 2015 года, Москва, КРОКУС ЭКСПО.

По вопросам участия в Выставке обращаться в ООО «Примэкспо», тел. (812) 380-60-17; 380-60-01. E-mail: coating@ptimexpo.ru; www.exprocoating.ru .

По вопросам выступления на конференции и публикации тезисов докладов по адресу: 125047, Москва, Миусская пл., д.9, РХТУ им.Д.И.Менделеева, кафедра ТЭП. Тел. (499)978-59-90; факс: (495)609-29-64. E-mail: gtech@muctr.ru

По вопросам посещения конференции, проживания и оплаты Оргвзноса и тезисов: МОО МХО им.Д.И.Менделеева, Богачев Николай Николаевич, e-mail: mxo@asvt.ru; www.mmho.ru Тел.: (495) 625-86-00; 742-04-22; (495) 302-80-00 – Ябурова Галина Алексеевна

3. 13-е Международное научно-практическое совещание «Оборудование цехов гальванического производства, очистка сточных вод, технологические процессы нанесения покрытий», ноябрь 2014 г., ООО «Гранит-М», 392036, г.Тамбов, ул.Лаврова, 5, тел./факс 8(4752)72-97-52.

4. 15-е Научно-техническое совещание «Современное оборудования для гальванических покрытий, комплексы очистки стоков, вентиляционные системы. Технологические процессы. Проектирование цехов», октябрь 2014 года. ОАО «Тамбовгальванотехника имени С.И.Лившица», г.Тамбов, 392030, Моршанское шоссе, 21. Тел. 8(4752) 53-25-03; 53-70-03; факс: (4752) 55-04-14; e-mail: market>tagat.ru

КНИГИ Books

Виноградов С.С. Организация гальванического производства. Оборудование, расчет производства, нормирование. Изд. 2-е, переработанное и дополненное. Под ред. В.Н. Кудрявцева. - М.: «Глобус», 2005. - 248 с. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Электронная версия. Цена - 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., Акимова Е.Ф., Ваграмян Т.А. Фосфатирование

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

Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н. Никелирование.

Изд. центр РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. - 192с. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Цена - 240 рублей.

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

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

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, драгметаллов 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 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 № 34 (КГ - 34)	13 октября – 17 октября	15400 – 00
Группа № 35 (КГ - 35)	10 ноября – 14 ноября	15400 – 00

Курсы повышения квалификации специалистов в области аналитического контроля

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 14 (АКГ - 14)	20 октября – 24 октября*	15300-00

** Посещение 6-ой Международной выставки аналитического и лабораторного оборудования, лабораторной мебели и посуды, химических реактивов («ХИМ-ЛАБ-АНАЛИТ»)

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.mmxo.ru>

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

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

Правила подготовки рукописей статей, направляемых в журнал "Гальванотехника и обработка поверхности"

Научные статьи должны быть оригинальны и не опубликованы в других журналах.

Статью необходимо представлять в электронном виде на диске (3,5" или CD) с распечаткой в одном экземпляре шрифтом Times New Roman (12-14 кегль), интервал между строками 1.5 - 2.0, или переслать по электронной почте: st.ceram@rctu.ru (просим отправлять файлы размером не более 1 МБ).

Текст статьи должен быть набран в редакторе Microsoft Word и сохранен в формате *.doc или *.rtf (Microsoft Word v. 6.0, 2000, XP, 2003) или *.docx (Microsoft Word 2007).

Статья не должна быть перегружена рисунками, формулами и литературными ссылками.

Ключевые слова (на русском и английском языке) приводятся в начале статьи.

Математические и химические формулы - предельно четкие, чтобы легко можно было отличить прописные буквы от строчных, русские от латинских и греческих, показатели степени от сомножителей. Все буквенные обозначения, приведенные в тексте статьи и в формулах, должны быть расшифрованы.

Формулы размещают отдельной строкой с расстояниями между ними и текстом не менее 10 мм.

Не допускается обозначать разные понятия одинаковыми символами.

Единицы физических величин указывают в соответствии с международной системой (СИ).

Графический материал (графики, схемы, чертежи, диаграммы, логотипы и т.п.), представленный в электронном виде, выполняют в графических редакторах: Adobe Illustrator и сохраняют в форматах *.eps (Adobe Illustrator CS2), *.ai (Adobe Illustrator CS2).

Фотографии, коллажи и другие материалы сохраняют в формате *.tif, *.psd, *.jpg (качество "8 - максимальное") или *.eps (Adobe Photoshop от v. 6.0 до CS2) с разрешением не менее 300 dpi.

Список литературы (ГОСТ Р 7.0.5-2008) приводится в конце статьи в порядке последовательности ссылок в тексте.

В списке литературы при ссылке на статью, опубликованную в журнале «Гальванотехника и обработка поверхности», необходимо после ссылки на статью на русском языке привести под тем же номером ссылку на английском. Например:

1. Солинов В.Ф., Каплина Т.В., Гороховский А.В. Влияние параметров формования на термомеханические свойства листового силикатного стекла // Стекло и керамика. 1992. № 5. С.7-8.

Solinov V. F., Kapkina T. V., Gorokhovskii A. V. Relationship between thermomechanical properties and shaping parameters for sheet silicate glass // Glass and Ceram. 1992. V. 49. N 5-6. P. 215-217.

Реферат (на русском и английском языках) - краткое изложение основного содержания статьи (со ссылками на рисунки и таблицы) - прилагается на отдельной странице.

Каждая статья должна содержать сведения обо всех авторах: фамилию, имя и отчество (полностью), место работы (полное и сокращенное название учреждения), должность, ученую степень, адрес с почтовым индексом (служебный и/или домашний), номера телефонов (служебный и домашний).

К статье должны быть приложены сопроводительное письмо и экспертное заключение.

Статья должна быть подписана всеми авторами.

Факт получения статьи редакцией означает передачу ей всех прав на опубликование статьи на русском и английском языках, включая их электронные версии.

На авторах статьи лежит ответственность за достоверность приведенных данных, точность формулировок, имен и пр., а также за неразглашение сведений, запрещенных законом к открытой публикации.

К статье может быть приложена рецензия либо выписка из решения научно-технического совета или заседания секции.

Неправильно оформленные статьи не рассматриваются.

Статьи, поступившие в редакцию, авторам не возвращаются.

**Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности»
К сведению подписчиков!**

Подписка на журнал производится через местные почтовые отделения.

Журнал включен в Объединенный каталог «Пресса России» 2014/1; каталог стран СНГ 2013/2;
Каталог Украины 2014/1; адресный каталог «Библиотечный каталог» 2013/2.

Агентство АРЗИ. Индекс 87867.

В редакции также можно приобрести:

Журнал "Гальванотехника и обработка поверхности" и книги	Цена, руб
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
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. Электронная версия.	100
Никелирование. Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н.	240

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. И.о. гл. редактора **Кругликов С.С.**

Тел: (499) 978-59-90; **Факс:** (4 95) 609-29-64; **E-mail:** gtech@muctr.ru

Интернет-сайт журнала: www.galvanotekhnika.info

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

Банк плательщика

Московский банк Сбербанк России ОАО, г.Москва Банк получателя	БИК Сч.№	044525225 30101810400000000225
ИНН 7707284783 КПП 770701001 ООО «Гальванотех» Получатель	Р/с	40702810838320101984
Назначение платежа: и Полный почтовый адрес предприятия (для рассылки)		

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

Адреса организаций и фирм, поместивших рекламу

ООО "АРБАТ" (стр. 63)
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. 62)
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

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

ЗАО "ГАЛЬВАНОХРОМ" (стр. 16)
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. 57)
393462 г.Уварово, Тамбовской обл.,
ул.Б.Садовая, 29, тел/факс (47558) 467-17; 468-98;
г.Тамбов тел/факс (4752) 72-97-52

РОПОВ Consulting (стр. 12)
Официальный дилер компании SERFILCO
International LTD., Англия; тел/факс 8(499)259-24-
55; popov@popovconsulting.com;
www.serfilcoequipment.popovconsulting.com

НАВИКОМ (ПУЛЬСАР)(стр. 9)
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. 43)
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

Компания "СОНИС" (стр. 8, 42)
109240, Москва, ул. Яузская, 8, стр.2
тел:(495)545-76-24, 517-46-51; факс:
8(499)272-24-08; E-mail:bmb@sonis-co.ru; www.
sonis-co.ru

НПП СЭМ.М (стр. 66)
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. 14)**
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.рф; 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. 64)
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

НПП "ЭКОМЕТ" (стр. 15)
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. 65)
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. 13)
420030, г.Казань, ул. Набережная, 4.
тел: (843)214-52-25; E-mail: info@chemp.ru, www.
chemp.ru

ТД "Элма" (стр. 16)
Тел.: +7(812)490-75-03, +7(812)921-48-02;
e-mail: info@td-elma.ru; www. info@td-elma.ru

РХТУ им. Д.И. Менделеева (стр. 28)
Москва, Миусская пл., д.9; тел/факс (499)
978-56-51, моб. 8-916-616-96-99; E-mail:gtech@
muctr.ru

Информация для авторов журнала "Гальванотехника и обработка поверхности" размещена на сайте
www.galvanotekhnika.info

Заказ № 13267. 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

1-3 ОКТЯБРЯ 2014

Место проведения:

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
ВК «ЛЕНЭКСПО»**

СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЙ РАЗДЕЛ

**ПОКРЫТИЯ И ОБРАБОТКА
ПОВЕРХНОСТИ**

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ
КОНФЕРЕНЦИЯ

**ПОКРЫТИЯ И ОБРАБОТКА
ПОВЕРХНОСТИ.
ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ
В ТЕХНОЛОГИЯХ, ЭКОЛОГИИ
И ОБОРУДОВАНИИ**

В рамках:



**XVIII МЕЖДУНАРОДНОГО ФОРУМА
«РОССИЙСКИЙ ПРОМЫШЛЕННИК»**



Запросите условия
участия на сайте:
www.expocoating.ru

Организаторы:



primexpo



ITE GROUP PLC

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

При участии:



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

EXPO Coating

12-Я МЕЖДУНАРОДНАЯ
ВЫСТАВКА И КОНФЕРЕНЦИЯ

17-19
ФЕВРАЛЯ 2015

Место проведения:

МОСКВА
КРОКУС ЭКСПО



ПОКРЫТИЯ И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

- ОЧИСТКА, ОСУШКА И ЗАЩИТА ПОВЕРХНОСТИ
- ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ
- ОБОРУДОВАНИЕ, СЫРЬЕ И МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЛКМ
- ПОКРЫТИЯ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Забронируйте стенд на сайте: www.exposcoating.ru

Организаторы:  primexpo  ITE GROUP PLC

При участии:  РХТУ им. Д.И. Менделеева
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева
Московское химическое общество им. Д.И. Менделеева
Российское общество гальванотехников

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

0+