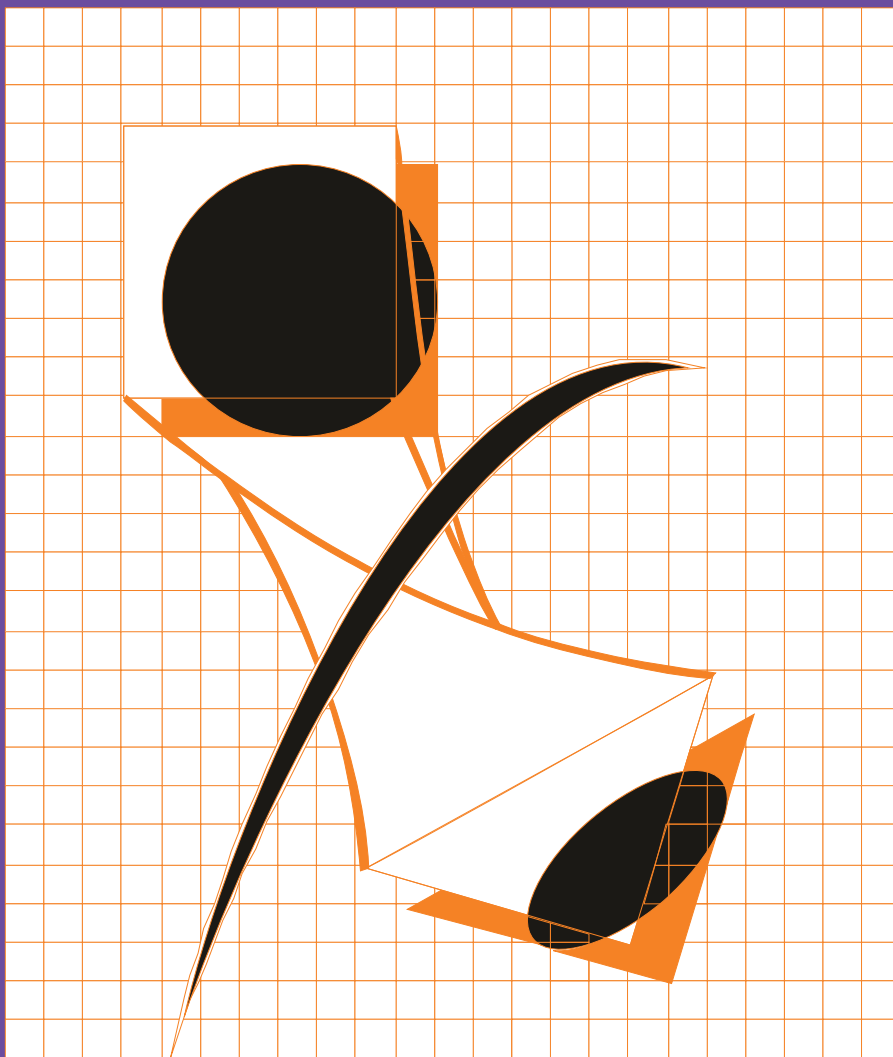


ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

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 рефератов - 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.

№ 1

2015 год

том XXIII

Содержание

<i>Ответы на вопросы читателей</i>	Особенности коррозионно-стойких цинковых покрытий, получаемых из слабокислых электролитов с органическими добавками разных производителей	4
	О минимальном расстоянии между электродами при хромировании. Материал и толщина анодов	5
	О различии в паяемости химического никеля, нанесенного разными производителями	5
	Рекомендации по процессу никелирования латунных деталей	6
	О невозможности нанесения никеля на покрытие никасилом	7
	Рекомендации о составе травления для подготовки поверхности деталей из электротехнической стали	7
	<i>Электроосаждение металлов и сплавов</i>	Разработка технологии свинцевания анодной оснастки для хромирования каналов оружейных стволов Лебедев А.М., Панков В.Л., Крамков И.С., Архипов Е.А., Смирнов К.Н.
Электроосаждение металлов группы железа в поры трековых матриц для получения нанопроволок Коротков В.В., Кудрявцев В.Н., Кругликов С.С., Загорский Д.Л., Сульянов С.Н., Бедин С.А.		24
Прогнозирование влияния реверса тока на распределение металла на катодной поверхности Кругликов С.С., Некрасова Н.Е.		34
<i>Композиционные материалы</i>	Совместное электроосаждение на катоде олигомерных соединений и никеля Квасников М.Ю., Романова О.А., Крылова И.А., Уткина И.Ф., Смирнов К.Н., Королёв Ю.М., Киселёв М.Р., Антипов Е.М.	39
<i>Печать платы</i>	Изучение процесса химического никелирования как стадии ENIG-процесса Зоткин В.В., Зайцев А.Г., Гаврилин Г.О., Архипов Е.А., Смирнов К.Н.	47
<i>Экология</i>	Электрофлотационное извлечение ионов металлов, находящихся в составе многокомпонентных систем, из сточных вод гальванического производства Колесников В.А., Крючкова Л.А., Ильин В.И., Колесников А.В.	51
<i>Хроники</i>	Отчет о работе 12-ой Международной научно-практической конференции «Покрyтия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях, экологии и оборудовании»	60
<i>Информация</i>	Учебник «Теоретическая электрохимия»	65
	Курсы повышения квалификации	72-73
	Выставки, конференции, семинары. Книги	71

Интернет-сайт Российского общества гальванотехников
www.galvanicrus.ru

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT

Published since 1992

№ 1

2015

v. XXIII

Contents

<i>Answers for reader questions</i>	Have zinc coatings deposited from weakacid baths different corrosion resistance, if the baths used contain different additives? Is their any difference in mechanical characteristics?	4
	What is a minimum distance between the cathodes and anodes in chromium plating tank?	5
	What is the cause of differences in the solderability of two nickel coatings from different manufacturers?	5
	Why nickel coating deposited from the bright nickel bath with naphthalene disulfonic acid on brass substrate is not lustrous and has finger prints?	6
	Is it possible to repair scratched nickel seal coatings by plating on of fresh nickel layer?	7
	What kind of pickling solution is recommended for steel?	7
<i>Electroplating of metals and alloys</i>	Electrodeposition of Lead in the Preparation of Anodes for Chromium Plating of Inner Surface of Rifle Channels <i>Lebedev A.M., Pankov V.L., Kramkov I.S., Arkhipov E.A., Smirnov K.N.</i>	18
	Electrodeposition of Metals of Iron Group into the Pores of Track Membranes for the Preparation of Nanowires <i>Korotkov V.V., Kudryavtsev V.N., Kruglikov S.S., Zagorskii D.L., Sul'yanov S.N., Bedin S.A.</i>	24
	Theoretical Evaluation of the Effects of PR Current on Metal Distribution on the Cathode Surface <i>Kruglikov S.S., Nekrasova N.E.</i>	34
<i>Composition materials</i>	Joint electrodeposition on the cathode oligomeric compounds and nickel <i>Kvasnikov M.Yu., Romanova O.A., Krylova I.A, Utkina I.F, Smirnov K.N, Korolev Yu.M., Kiselev M.R, Antipov E. M.</i>	39
<i>PC boards</i>	Study of Electroless Nickel Plating Process as a Stage in ENIG Process <i>Zotkin V.V., Zaitsev A.G., Gavrilin G.O., Arkhipov E.A., Smirnov K.N.</i>	47
<i>Environmental problems</i>	Recovery of Metal Ions from Multicomponent Systems Contained in Waste Water from Plating Shops <i>Kolesnikov V.A., Kruchkova L.A., Il'in V.I., Kolesnikov A.V.</i>	51
<i>Chronicle</i>	Report on the 12th International Conference "Theory and Practice of Electroplating and Surface Treatment. Recent Advances in the Processes, Equipment and Environment Protection"	60
<i>Information</i>	On the training courses for plating engineers	72-73
	Congressess, Conferences, Meetings	71

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

Ответы на вопросы

Особенности коррозионно-стойких цинковых покрытий, получаемых из слабокислых электролитов с органическими добавками разных производителей

Have zinc coatings deposited from weak-acid baths different corrosion resistance, if the baths used contain different additives? Is there any difference in mechanical characteristics?

ВОПРОС: Насколько велико различие в коррозионной стойкости цинковых покрытий, получаемых из слабокислых электролитов цинкования с органическими добавками разных производителей? Насколько велики их различия в плане влияния на механические характеристики покрываемых металлов? В каких случаях требуется проверка влияния цинковых покрытий на механические свойства покрываемых металлов и требуется ли вообще? Насколько обоснованы требования головной организации о проведении подобных работ с целью замены электролитов цинкования со столярным клеем и декстрином?

ОАО "НПО Наука"

ОТВЕТ:

1. Коррозионная стойкость.

Полагаю, что в коррозионном поведении цинковых покрытий из слабокислых электролитов с блескообразующими добавками от различных поставщиков больших различий нет. Однако покрытия, осажденные из щелочных (цинкатных) электролитов, обладают несколько более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с покрытиями из слабокислых электролитов, что объясняется природой добавки.

Надо исходить из того, что на коррозионное поведение цинка существенное, а зачастую, решающее, влияние оказывает последующее хроматирование покрытия. Качество хроматной пленки, в свою очередь, зависит от самого цинкового покрытия – равномерности, блеска и способности к хроматированию без «сползания» пленки и других дефектов.

До недавнего времени для хроматирования широко применяли растворы на основе шестивалентного хрома – главным образом бихроматов натрия или калия. Такие растворы в процессе хроматирования взаимодействуют с цинковым покрытием и органическими включениями в нем,

обеспечивая высокую коррозионную стойкость покрытия.

В связи с запретами на применение шестивалентного хрома по экологическим соображениям, были разработаны различные растворы хромитирования на основе трехвалентных соединений хрома для пассивирования цинковых покрытий. Хромитные пленки, как правило, усиливают дополнительными средствами типа «силеры» и другими «топовыми» покрытиями, достигая более высоких показателей по коррозионной стойкости комплексного покрытия, чем с шестивалентными хроматными пленками.

Ещё один аспект следует учитывать – это коррозионная стойкость конкретной оцинкованной детали, а не покрытия как такового. Добавки к электролитам цинкования могут оказывать различное влияние на рассеивающую и кроющую способность электролитов. Соответственно, на коррозионную стойкость сложно профилированных деталей также будут влиять и эти факторы.

Таким образом, при оценке коррозионной стойкости покрытия, следует учитывать всю технологию цинкования в целом.

2. Механические свойства.

Физико-механические свойства покрываемого металла могут меняться в зависимости от наводороживания в процессе цинкования. Высокопрочные и закаленные стали чувствительны к наводороживанию в отличие от малоуглеродистых сталей. Наводороживание приводит к охрупчиванию металла и потере его прочностных свойств.

Слабокислые электролиты «работают» с выходом по току свыше 90%, поэтому наводороживаемость в них невелика, однако, следует учитывать водород, выделяющийся на поверхности металла при его травлении и катодном обезжиривании. В любом случае, для закаленных углеродистых сталей операция обезводороживания деталей после цинкования обязательна. На эту тему есть множество публикаций, некоторые из них можно найти и на нашем сайте.

3. Требование головной организации о проведении работ по замене электролитов со столярным клеем и декстрином обоснованно, даже если исходить из того, что все добавки ведут себя примерно одинаково, и Вы сами в этом убедитесь, когда проведете исследования. А мы будем ждать

результатов Ваших исследований для публикации на сайте и в журнале для пользы всех, кто заинтересован в этом.

К.т.н. В.В. Окулов

О минимальном расстоянии между электродами при хромировании. Материал и толщина анодов

What is a minimum distance between the cathodes and anodes in chromium plating tank?

ВОПРОС: Какое минимальное расстояние должно быть между анодом и катодом при хромировании? Какие аноды лучше взять (материал и толщина) для покрытия углубленных мест, и какое расстояние должно быть между анодом и покрываемой деталью?

ОТВЕТ: Расстояние между катодом и анодом является очень существенным фактором из-за плохой рассеивающей способности электролитов хромирования и определяется составом электролита формой и размером хромируемых деталей. Как правило, аноды (свинец или его сплавы с 7-8% сурьмы и (или) сурьмы и 4-5% олова) для хромирования наружных поверхностей деталей имеют форму полосы шириной 5-8см и толщиной 3-6мм. При покрытии внутренней поверхности цилиндра анодам придают форму цилиндра. Для цилиндров небольшого диаметра (50-60мм) применяют литые цилиндрические аноды из сплава свинца с сурьмой и оловом. При хромировании цилиндров большого диаметра (80-800мм и более) аноды делают пустотелыми цилиндрическими. Основа - стальная труба оцинкованная. При хромировании пресс-форм со сложной конфигурацией требуется применение фигурных анодов. Расстояние между катодом и анодом стремятся сократить до 1-1,5см. Иногда фигурные аноды делают с отверстиями для выхода газа, сопровождающего процесс. Короче говоря, в каждом конкретном случае решается своя конкретная задача для получения равномерного покрытия. Еще очень важно расположение детали в ванне. В книге "Электролитическое хромирование" Л.Н.Солодковой и В.Н.Кудрявцева дается ряд рекомендаций по расположению деталей в ванне при хромировании.

К.т.н. Солодкова Л.Н.

О различии в паяемости химического никеля, нанесенного разными производителями

What is the cause of differences in the solderability of two nickel coatings from different manufacturers?

ВОПРОС: Имеется две детали (втулки) материал деталей одинаковый Д16Т покрытие одинаковое - хим. никель 2-3 мкм, но изготовители разные. Одна деталь паяется олово-свинным припоем замечательно, несмотря на долгое хранение в обычной атмосфере, а другая деталь практически не паяется! В чем причина?

ОТВЕТ: Причин, которые приводят к низкой паяемости, несколько. Одна из вероятных причин заключается в различной концентрации фосфора в химически осажденном никеле. Дело в том, что в зависимости от содержания фосфора химический никель имеет различную структуру. Так, при содержании фосфора до 7% покрытие представляет собой пересыщенный твёрдый раствор фосфора в никеле и имеет явное кристаллическое строение. При большем содержании фосфора (от 7 до 12%) структура никелевого слоя приобретает аморфную форму. По мере дальнейшего увеличения фосфора в покрытии могут образовываться фосфиды никеля Ni_3P и Ni_2P , которые имеют плохую паяемость - припой не смачивает поверхность фосфидов и скатывается с нее.

Содержание фосфора в химическом никеле зависит состава раствора химического никелирования и режимов нанесения покрытия.

Для установления истинной причины плохой паяемости изделий одного из производителей необходимо провести соответствующие анализы и сопоставить результаты. Помимо анализа кристалло-химического строения покрытия нужно проверить толщину никелевого покрытия и его пористость.

Если при никелировании алюминиевого сплава применялась цинкатная обработка, то при наличии пористости никеля или его слишком тонком слое цинк может диффундировать в припой, что очень опасно для оловянных покрытий.

Для повышения паяемости химически осажденных никелевых покрытий в электронной промышленности (производство печатных плат) поверх химического никеля наносят тонкий слой (~ 0,1 мкм) иммерсионного золота, палладия, се-

ребра или олова. Иммерсионные покрытия имеют защитную функцию. В процессе нанесения иммерсионного покрытия в результате контактного обмена поверхность никеля растворяется и активируется. Взамен растворившегося никеля на поверхности осаждается защитный слой контактного металла. В процессе пайки тонкий, контактно осаждённый слой, растворяется в припое. В этом случае при пайке припой смачивает чистую активную (не окислённую) поверхность никеля, не имевшего контакта с атмосферой.

К.т.н. Мамаев В.И.

Рекомендации по процессу никелирования латунных деталей

Why nickel coating deposited from the bright nickel bath with naphthalene disulfonic acid on brass substrate is not lustrous and has finger prints

ВОПРОС:

1. Почему после никелирования латунных деталей покрытие обхватывается руками и не блестит даже после добавления в ванну максимального количества блескообразующей добавки нафталиндисульфокислоты - 4 г/л (добавляли постепенно по 1,3 г/л).

Состав ванны по ОСТу: никель сернокислый 200-300 г/л, борная кислота 25-30 г/л, натрий хлористый 3-15 г/л (на практике заменили на никель двуххлористый), нафталиндисульфокислота 2-4 г/л, формалин 1-1,5, t 18-25°C, плотность тока 0,8-2 А/кв.дм.

Результаты анализа ванны: никель сернокислый 226г/л, борная кислота 25,4 г/л, натрий хлористый 4 г/л. рН электролита 5,2. Режим нанесения: плотность тока 0,8 А/дм², температура электролита 20°C.

Подготовка латунных деталей: электрохимическое обезжиривание, травление в смеси концентрированных H₂SO₄ и HNO₃ и NaCl. Раньше наносили покрытие на те же детали по тем же режимам, в том же составе, кроме рН (от 5,5 до 6,0) детали не обхватывались руками и блестели.

2. Прорабатываем ванну на гофрированном катоде. Может ли присутствие примесей меди, цинка быть причиной уменьшения блеска покрытия и захватывания покрытия руками?

3. При каком рН лучше покрывать детали в электролите данного состава? По ОСТу рН 5,8-

6,2, что приводит к зашлачиванию прикатодного слоя. Какая концентрация никеля двуххлористого должна быть, если его применять взамен натрия хлористого?

Технолог, г.Киров

ОТВЕТ: В первом вопросе не понятно, что вкладывается в термин «обхватывается руками». Наверное, имеется ввиду, что на деталях остаются нестираемые отпечатки пальцев. На никелированных деталях, как правило, такого не должно быть, так как высушенное никелевое покрытие находится в глубоко пассивном состоянии и поэтому жир (жирные кислоты) в коррозионном отношении на пассивный никель не могут действовать. На практике такое возможно только в том случае, если свежепокрытые, влажные, ещё незапассивировавшиеся детали детали перебирать грязными руками.

На вашем предприятии состав никелевого электролита, как бы помягче сказать, очень древний. Блескообразующая добавка 50-х годов низкоэффективная, низкая температура и высокое значение рН, а по этой причине низкая плотность тока и, как следствие, - низкая производительность. Плотность тока 0,8 А/дм² даже для вашего электролита очень мала - это одна из причин низкого блеска. Из-за очень высокого значения рН Вы не можете работать на высоких плотностях тока, так как прикатодный слой будет зашлачиваться и в осадок будут включаться гидроксиды, которые также снижают блеск и приводят к охрупчиванию покрытия.

Присутствие примесей меди и цинка приводят к потемнению осадков, снижению блеска. Нужно внимательно следить, чтобы детали не падали на дно ванны. Латунные детали нельзя удалить со дна ванны магнитом, поэтому нужно чаще перекачивать электролит в запасную ванну с целью удаления упавших на дно деталей и чистки ванны.

Еще одной из причин снижения блеска и шероховатости покрытия является отсутствие фильтрации. Электролит никелирования в идеале должен фильтроваться непрерывно или, в крайнем случае, периодически. Электролит никелирования всегда должен быть идеально прозрачен. О необходимости фильтрации можно узнать, если перемешиваемый (взмученный) электролит зачерпнуть в стеклянный стакан и посмотреть на свет. Прозрачность должна быть идеальна. Мутность электролита, как правило, свидетельствует

о наличии в электролите гидроксидов. Прежде чем фильтровать электролит его нужно подкислить для растворения гидроксидов.

Концентрация хлоридов должна обеспечивать активное состояние анодов при плотностях тока до 5 А/дм². Замена хлорида натрия на хлорид никеля сделана правильно. Концентрация хлорида никеля должна быть в пределах 40-50 г/л. Температура электролита должна быть не менее 50°C, оптимально 60°C. При работе на повышенных плотностях тока перемешивание электролита обязательно.

В современных электролитах рН находится в диапазоне от 4 до 5. Оптимальным обычно считается 4,6, но конкретные цифры зависят от многих факторов. В вашем электролите недостаточная буферная ёмкость, так как концентрация борной кислоты мала. Оптимальной концентрацией борной кислоты считается 30-40 г/л.

Ещё одной из причин может быть низкое качество нафталиндисульфокислоты или вышедший срок годности. Она у Вас не прошлым столетии приобретена? Для гальванических целей она, наверное, сейчас уже не выпускается.

В настоящее время промышленностью выпускается большое разнообразие очень эффективных блескообразующих добавок, которые при правильной эксплуатации гарантируют высокий блеск, высокую производительность. Рекомендовать конкретные добавки через сайт я не могу, так как это будет элемент рекламы.

К.т.н. Мамаев В.И.

О невозможности нанесения никеля на покрытие никасиллом

Is it possible to repair scratched nickel seal coatings by plating on of fresh nickel layer?

ВОПРОС: Можно ли сверху поцарапанного никасила нанести слой никеля для склеивания микротрещин никасила.

ОТВЕТ: Нет нельзя. Никасил – это очень твёрдое износостойкое композиционное никелевое покрытие, которое в своём составе содержит очень мелкие частицы сверхтвёрдого карбида кремния (размер частиц составляет ≈3 мкм.). Высокая износостойкость покрытия обусловлена очень высокой твёрдостью карбида кремния. Толщина такого композиционного покрытия, наноси-

мого, как правило, на внутреннюю поверхность цилиндров внутреннего сгорания, составляет от 100 до 200 микрон.

Данное покрытие считается практически вечным и выход его из строя возможен лишь при механических повреждениях связанных, например, с поломкой поршня.

Наносить никель на это твёрдое покрытие нельзя по следующим причинам:

1) Обычное никелевое покрытие в десятки раз менее твёрдое, чем никасил, поэтому износ его будет неизбежен в течение очень короткого времени.

2) Дополнительное никелевое покрытие уменьшит диаметр цилиндра двигателя, а поршни ремонтного размера для таких двигателей не производятся.

3) Осаждённый слой никеля будет очень пористым, так как в покрытии никасил содержится большое количество неэлектропроводных частиц карбида кремния (никель не осадится на диэлектрик).

4) Будет очень трудно достичь качественного сцепления никеля со старым слоем композиционного никеля.

Существует два пути решения проблемы:

1) полное удаление старого поцарапанного покрытия методом шлифования или расточки цилиндра и осаждение нового слоя никасил;

2) замена блока цилиндров.

Реальным и целесообразным является только второй путь, так как осаждение нового качественного слоя никасил возможно только в заводских условиях того предприятия, где блоки цилиндров производятся.

К.т.н. Мамаев В.И.

Рекомендации о составе травления для подготовки поверхности деталей из электротехнической стали

What kind of pickling solution is recommended for steel?

ВОПРОС: На нашем участке металлопокрытий проектируется новая линия подготовки поверхности деталей из электротехнической стали.

Детали сначала обезжириваются в УЗВ установке с применением моющего средства «электрин-м». Затем детали подвергаются термической

обработке (вакуумному отжигу или в электропечах) при t 900-1100°C. После всех операций деталь поступает на участок металлопокрытий, где основной задачей перед покрытием служит качественная подготовка поверхности деталей, т.е. удаление окалины и оксидных пленок, образующихся после отжига. Для покрытия деталей используются сернокислый электролит никелирования и электролит цинкования с применением калий хлористого.

Планируем для подготовки поверхности использовать электрохимическое обезжиривание и травление. При старой технологии мы применяли для травления: соляную техническую кислоту; для электрохимического обезжиривания: соду - 40 г/л, тринатрийфосфат- 40 г/л, каустик - 10г/л.

При такой технологии мы столкнулись с проблемой некачественного травления деталей и как следствие некачественное травление и плохая адгезия никелевого и цинкового покрытий (несоответствия: шелушения, вздутия).

Какой состав для травления Вы могли бы порекомендовать? Согласно ГОСТу есть два варианта:

1) Серная техническая:(150-250)г/л, $t=(40-80)^\circ\text{C}$, и ингибитор.

2) Серная техническая: (15-20)г/л, соляная техническая (35-40)г/л, t 40-50°C, анодная плотность тока 7-10 А/дм². Катоды - графит.

**Технолог гальванического участка
Камышловского электротехнического
завода**

ОТВЕТ: Электротехнические стали легированы кремнием (содержание кремния от 1 до 5%). Кремний повышает электросопротивление и понижает потери на индукционные токи Фуко.

Травление кремнистых сталей сопровождается значительными трудностями, связанными с тем, что ферросилиций (основная фаза электротехнической стали) является весьма кислотостойким соединением. По этой причине травление в сернокислотных растворах нужно проводить при повышенных температурах (75-90°C). Кроме того, в травильный раствор желателно добавлять соляную кислоту или 50-60 г/л NaCl. Введение хлорида натрия предпочтительнее, так как соляная кислота летуча и при высоких температурах сильно дымит.

В процессе травления электротехнической стали сернокислотный раствор насыщается кремнием, в результате чего вблизи поверхности металла образуется нерастворимая в воде крем-

невая кислота, которая тормозит процесс травления, так как затрудняет подвод новых порций серной кислоты к поверхности металла. При последующей промывке нерастворимая кремниевая кислота плохо смывается и остаётся на поверхности металла, что является одной из причин (а зачастую и основной причиной) плохого сцепления покрытия с основой и шелушения покрытия. Желательно не допускать накопления кремниевой кислоты в травильном растворе и периодически её удалять.

С целью интенсификации процесса травления и отведения геля кремниевой кислоты при травлении электротехнических сталей на некоторых металлургических предприятиях применяют ультразвук.

При работе с горячекатанной сталью, на поверхности которой может быть достаточно толстый слой окалины, травление целесообразно совмещать с механическим воздействием с целью разрыхления окалины и её частичного удаления.

Для травления электротехнической стали разработаны растворы на основе азотной кислоты:

Кислота азотная	5-6 мас.%
Пероксид водорода (30%)	6-7 мас.%
Триэтанолламин	0,8-1 мас.%
Натрия нитрид	0,5-0,7 мас.%
Изоамиловый спирт	1,5-2,0 мас.%

Процесс травления проводится при воздействии ультразвука. Широкого распространения такие растворы не нашли, так как состав их довольно сложен.

Для отработки технологии подготовки каждой марки электротехнической стали целесообразно провести лабораторные эксперименты путём последовательного исключения всех вероятных факторов, влияющих на качество. Например, провести травление в свежем растворе серной кислоты, повысить температуру, добавить NaCl, добавить ультразвуковую вибрацию, добавить механическое воздействие, поменять состав травильного раствора и т.д.

Необходимо иметь в виду, что плохое сцепление покрытия с основой может быть не только вследствие некачественной подготовки поверхности. Например, никелевые покрытия шелушатся и становятся хрупкими вследствие загрязнения электролита значительными количествами железа.

К.т.н. Мамаев В.И.

ВЫПРЯМИТЕЛИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ



ПУЛЬСАР СМАРТ

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

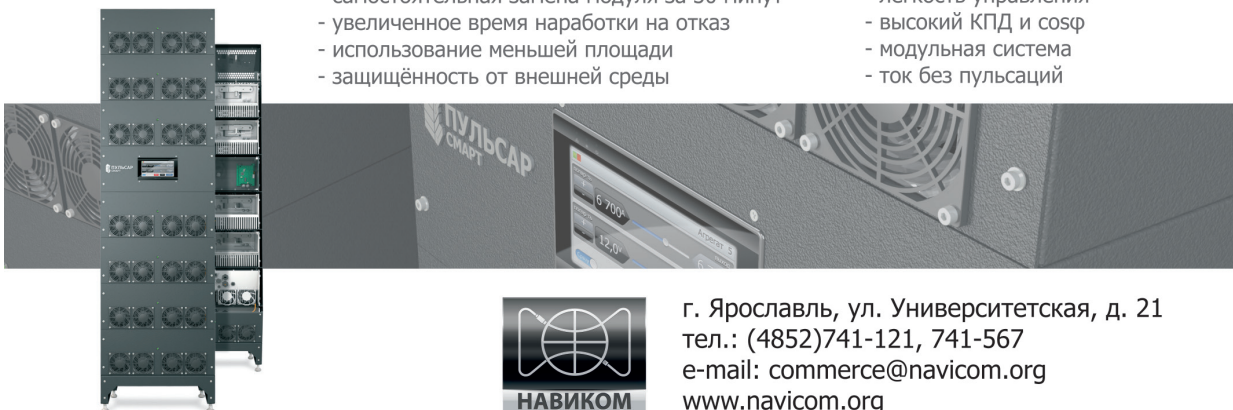
- равномерное нанесение
- ровная форма тока



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



umicore
Electroplating

The world of noble
and functional surfaces

Для нее
- это удобная «молния».



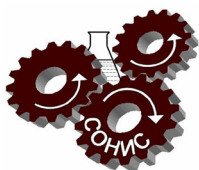
Для нас
- это функциональное покрытие.

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



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

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

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

За дополнительной информацией и вопросам поставки обращаться к профессору Кругликову С.С. по адресу 125047, Москва, 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@muctr.ru

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-олова и медь-олово-цинк в качестве защитного и декоративного покрытия с целью замены никелевого покрытия.
- **NIRUNA®** - процесс нанесения на печатные платы химического никеля и иммерсионного золота. Химически осажденные покрытия никеля и золота отличаются оптимальной защитой от коррозии, хорошо подвергаются паянию и бондеризации.
- **AURUNA-FORM®** - процесс гальванопластики при изготовлении ювелирных изделий
- **PLATINODE®** - специальные фигурные аноды, стойкие в коррозионных средах для электроосаждения драгоценных металлов, платинированные молибденовые ленты и проволоки для светотехнической промышленности.



ТЕПЛОЭЛЕКТРОНАГРЕВАТЕЛИ

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



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



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

ГАЛЬВАНОХРОМ
GALVANOCHROME
Санкт-Петербург

- ТВЕРДОЕ ИЗНОСОСТОЙКОЕ ХРОМИРОВАНИЕ
- БЕСПОРИСТОЕ ХРОМИРОВАНИЕ
- МНОГОСЛОЙНОЕ ХРОМИРОВАНИЕ

Технологии и оборудование «под ключ»

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

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



Нестандартные задачи и их решение - это наш профиль!



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

**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 оральные 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

УДК 669.587

Разработка технологии свинцевания анодной оснастки для хромирования каналов оружейных стволов

**Лебедев А.М., Панков В.Л., Крамков И.С., Архипов Е.А.,
Смирнов К.Н.**

Ключевые слова: хромирование, анодная оснастка, свинцевание, пористость, кроющая способность, рассеивающая способность, дендритообразование.

Проведены исследования технологических характеристик метилсульфонового и борфтористоводородного электролитов свинцевания и свойств полученных из них покрытий. Показаны преимущества метилсульфонового электролита. В лабораторных условиях установлены оптимальные толщины свинцовых покрытий для устойчивой работы анодов в электролите хромирования.

Electrodeposition of Lead in the Preparation of Anodes for Chromium Plating of Inner Surface of Rifle Channels

**Lebedev A.M., Pankov V.L., Kramkov I.S., Arkhipov E.A.,
Smirnov K.N.**

Key words: chromium plating, lead coated anodes, lead plating, porosity, covering power, throwing power, dendrites' growth.

Compositions of various lead-plating baths are given and are evaluated for a particular application. As a result of this flourborate and methylsulfonic baths were selected for further investigation. Characteristics of these baths and coatings obtained are given and compared. Methylsulfonic bath was found the best: low to be coatings at minimum coating thickness, high covering and throwing power (Table 2). Lead coating thickness which is optimum for a particular application is recommended (Tables 3, 4).

Введение

Электролитическое свинцевание находит применение при изготовлении анодной оснастки для хромирования каналов оружейных стволов. При хромировании малых калибров (например 7,62 мм) большое значение имеет компактность (мелкокристалличность), высокая коррозионная стойкость свинцового покрытия и отсутствие на нем дендритов. Эти требования предъявляются для того, чтобы избежать операции калибрования покрытия и обеспечить минимально возможную его толщину и, соответственно, максимальный межэлектродный зазор.

Наиболее широкое применение в промышленности имеют фторборатные электролиты [3,6]. Состав фторборатного электролита и режим работы следующие:

- фторборат свинца 180-200 г/л;
- борфтористоводородная кислота 40-45 г/л;
- столярный клей 0,5-1,0 г/л;
- температура электролита 15-25°C;
- плотность тока 2 А/дм².

В качестве анодов используется чистый свинец. Катодный и анодный выходы по току близки к 100 %.

Фторборатный электролит обладает низкой рассеивающей и кроющей способностью, а также склонностью к дендритообразованию. Кроме того возможно образование крупнокристаллического осадка при пониженном содержании свободной кислоты и/или клея в электролите. Из-за наводороживания поверхности деталей перед покрытием может иметь место плохое сцепление свинца с металлом основы. Высокая плотность тока и избыток свободной кислоты вызывают наросты на краях и значительное газовыделение на катодах при электролизе.

Существует также сульфаминовый электролит свинцевания [6], состоящий из сульфамата свинца $Pb(SO_3NH_2)_2$ и такого количества сульфаминовой кислоты, которое обеспечивает pH~1,5. Как свинцовая соль, так и кислота находятся в твердом состоянии, что наряду с их хорошей растворимостью в воде, весьма удобно для транспортировки. Хотя при определенных условиях сульфаматные электролиты достаточно устойчивы, при чрезмерно высокой температуре электролит может подвергаться гидролизу с потерей некоторого количества свинца. Так как такие примеси, как висмут, сурьма, серебро и мышьяк плохо растворимы в сульфаминовой кислоте, этот электро-

лит дает очень хорошие результаты при электролитическом рафинировании свинца.

Хорошей рассеивающей способностью обладает фенолсульфоновый электролит, но в приготовлении он довольно сложен. Состав и режим работы электролита следующие:

- фенолсульфоновокислый свинец 140-160 г/л;
- фенолсульфоновая кислота 30-40 г/л;
- клей столярный 0,5-1 г/л;
- температура 15-25°C;
- катодная плотность тока - до 1 А/дм²;
- выход по току 90-95%.

Простотой приготовления и высокой рассеивающей способностью отличается щелочной электролит, но он менее устойчив, чем кислые электролиты и обладает склонностью к образованию губчатых покрытий. Состав электролита по исходным компонентам и режим его работы следующие:

- уксуснокислый свинец 70-80 г/л;
- едкий натр NaOH 180-200 г/л;
- сегнетова соль 40-50 г/л;
- канифоль 4-5 г/л;
- температура 60—70°C;
- катодная плотность тока 1-2 А/дм²;
- выход по току 95%.

Для свинцевания особо сложных по рельефу деталей рекомендуется пиррофосфатный электролит состава:

- свинец (в пересчете на металл) 10-15 г/л;
- пиррофосфат калия 95-100 г/л;
- закрепитель "Устойчивый-2";
- температура раствора 60°C;
- катодная плотность тока 0,5-1,0 А/дм².

Невысокая катодная плотность тока и повышенная температура являются факторами, ограничивающими применение пиррофосфатного электролита свинцевания.

Еще менее распространен электролит на основе трилона А (нитрилтриуксусная кислота), который также имеет высокую рассеивающую способность и дает возможность получать гладкие и беспористые (при толщине 5-8 мкм) осадки свинца. Оптимальный состав и режим электролиза следующие:

- свинец (в пересчете на металл) 60-80 г/л;
- нитрилтриуксусная кислота (трилон А) 150-170 г/л;
- препарат ОС-20 1 г/л;
- полиокс-100 4,5-5,5 г/л;
- желатина 1 г/л;
- pH = 6;

Таблица 1. Составы электролитов и условия эксплуатации.
Table 1. Bath composition and operating conditions.

Компонент Component	Состав электролита, г/л Bath composition, g/l	
Свинец (по металлу) Lead (as metal)	115	100
Кислота метилсульфоновая свободная Methylsulfonic free acid	10	-
Кислота борфтористоводородная Fluoroboric acid	-	40
Клей мездровый/ glue	-	1
Добавка ЦКН-45А, мл/л TsKN-45A, ml/l	30	-
Добавка ЦКН-45Б, мл/л TsKN-45B, ml/l	30	
Условия эксплуатации/Operating conditions		
Температура, °С Temperature, °С	20	20
Катодная плотность тока, А/дм ² Cathode current density, A/dm ²	2	1

• катодная плотность тока при перемешивании 1-2 А/дм² [1-9].

На сегодняшний день на производстве ОАО «Завод им. В.А. Дегтярева» применяется борфтористоводородный электролит свинцевания для нанесения свинца на анодную оснастку при хромировании каналов стволов стрелкового оружия. Склонность электролита к дендритообразованию при больших толщинах приводит к необходимости последующей калибровки. При калибровке возможно неравномерное снятие металла, приводящее к локальным уменьшениям толщины слоя и разрушениям его во время работы анода, а также размазывание отдельных дендритов по поверхности анода, что при его эксплуатации может привести к частичному отслоению и поднятию чешуйки свинца и, соответственно, росту дендрита на хромовом покрытии напротив поднятой чешуйки.

С целью совершенствования технологии свинцевания анодной оснастки необходимо разработать процесс свинцевания, позволяющий наносить компактные равномерные мелкокристаллические покрытия, не склонные к дендритообразованию при больших толщинах.

В результате предварительных исследований был разработан состав метилсульфонового электролита свинцевания и определены опти-

мальные условия его эксплуатации. Его состав, а также состав электролита для сравнения и условия эксплуатации представлены в таблице 1.

В качестве контролируемых критериев при оценке свинцового покрытия и технологических свойств электролита были выбраны:

- пористость покрытия;
- склонность к дендритообразованию;
- кроющая и рассеивающая способность электролита;
- устойчивость покрытия в электролите хромирования.

Методики исследований

Пористость свинцовых покрытий изучали методом наложения фильтровальной бумаги, смоченной 2%-ным раствором красной кровяной соли на стальных (сталь 3) образцах размером 0,2 дм² с нанесенным на них свинцовым покрытием.

Склонность к дендритообразованию оценивалась по количеству дендритов, визуально наблюдаемых с применением лупы с 10-и кратным увеличением на тестовых пластинах, покрытых свинцом в ячейке Хулла (ЯУ-270) в течение 1, 2 и 3 часов при токовой нагрузке 1 А.

Кроющую способность электролитов оценивали по скорости образования сплошного слоя свинца в области низких катодных плотностей тока при нанесении покрытия на медные тестовые

Таблица 2. Свойства электролитов и покрытий
Table 2. Characteristics of baths and coatings

Электролит Bath	Пористость, пор/см ² Porosity, pores.sm ²	Рассеиваю- щая спо- собность, % Throwing power,%	Кроющая способ- ность, сек. Covering power, sec.	Дендриты Dendrites		
				1 час/hr	2 часа/hr	3 часа/hr
МСК	1 μm - 2 3 μm - 0	16	25	0	0	3
БФВ	3 μm - 15 5 μm - 8 10 μm - 3 15 μm - 0	9,5	70	4	7	28

пластины в ячейке Хулла (ЯУ-270) при токовой нагрузке 1 А.

Рассеивающую способность электролитов определяли в щелевой Ячейке Моллера с пяти-секционным разборным катодом при 1 А/дм².

Для определения оптимальной толщины свинцового покрытия в лабораторных условиях была исследована его устойчивость в электролите хромирования двумя методами – гравиметрическим и вольтаметрическим. По первому методу фиксировалась убыль массы (толщины) свинцового покрытия в процессе его анодной обработки в заданных режимах. По второму фиксировалось время до скачка (резкого уменьшения) напряжения на ячейке, связанного с пробоем свинцового покрытия до медной основы.

Гравиметрический метод:

Для гравиметрического метода применялись медные образцы размером 1×1 см общей площадью 2 см² с изолированными полипропиленовой лентой ножками. Образцы тщательно обезжиривали средством «ПЕМОЛЮКС», промывали в проточной воде, активировали в 10%-ном растворе серной кислоты и снова промывали в проточной воде.

Нанесение свинцового покрытия толщиной 0,3 мм на образцы осуществлялось из метилсульфонового свежеприготовленного электролита с добавками ЦКН при катодной плотности тока 2 А/дм² и механическом перемешивании электролита.

Для сравнения были взяты образцы из металлургической свинцовой фольги толщиной 0,5 мм и медные образцы, покрытые свинцом (0,3 мм) из свежеприготовленного борфтористоводородного электролита с добавкой мездрового клея при

катодной плотности тока 1 А/дм² при механическом перемешивании электролита.

Подготовленные образцы подвергались анодной обработке при температуре 75±2°С и анодной плотности тока 250 А/дм² на прямом токе в электролите хромирования состава:

- хромовый ангидрид 200 г/л;
- серная кислота свободная 4 г/л;
- трехвалентный хром 4 г/л.

Вольтаметрический метод:

Для вольтаметрического метода применяли цилиндрические омедненные стальные образцы диаметром 4 мм длиной 100 мм. Образцы тщательно обезжиривали средством «ПЕМОЛЮКС», промывали в проточной воде, активировали в 10%-ном растворе серной кислоты и снова промывали в проточной воде.

Нанесение свинцового покрытия толщиной 0,15 мм на образцы осуществлялось из метилсульфонового свежеприготовленного электролита с добавками ЦКН при катодной плотности тока 2 А/дм² при механическом перемешивании электролита.

Для сравнения были взяты аналогичные образцы, покрытые свинцом (0,15 мм) из свежеприготовленного борфтористоводородного электролита с добавкой мездрового клея при катодной плотности тока 1 А/дм² при механическом перемешивании электролита.

После свинцевания образцы изолировали полипропиленовой лентой так, чтобы открытыми оставались участки площадью 2 см².

Подготовленные образцы подвергались анодной обработке в электролите хромирования состава:

- хромовый ангидрид 200 г/л;

Таблица 3. Гравиметрический метод.
Table 3. Gravimetric method

Время анодной обработки, мин Time of anodic treatment, min	Убыль массы/толщины образца, мг/мкм Weight decrease/thickness decrease, mg/ μ m		
	Покрытие/Coating МСК эл-лит/ bath	Покрытие/coating БФВ эл-лит/bath	Металлургич. Свинец/Lead
30	24/13,2	37/16,3	35/15,4
100	75/33,1	182/80,3	137/60,4
150	180/79,4	300/132,4	240/105,9
210	307/135,4	450/198,5	350/154,4
250	425/187,5	540/238,2	475/209,6
300	512/225,9	652/287,6	590/260,3

Таблица 4. Вольтаметрический метод.
Table 4. Voltametric method

Электролит Bath	Время до скачка напряжения, мин Time for voltage jump, min.	
	Прямой ток/DC	Реверсивный режим/PR current
БФВ	180	275
МСК	245	380

- серная кислота свободная 4 г/л;
- трехвалентный хром 4 г/л.
Режимы обработки:
- температура $75 \pm 2^\circ\text{C}$;
- анодная плотность тока 250 A/dm^2 на прямом режиме;
- с периодическим реверсированием (плотность тока 200 A/dm^2 в основном анодном режиме в течении 10 мин и плотность тока 200 A/dm^2 в катодном режиме с течением 10 сек).

Экспериментальные результаты

Исследование свойств электролитов и покрытий.

В таблице 2 представлены экспериментальные данные о технологических свойствах метилсульфонового (МСК) и борфтористоводородного (БФВ) электролитов свинцевания и получаемых покрытий.

Приведенные данные показывают существенное преимущество метилсульфонового электролита свинцевания по сравнению с борфтористоводородным.

Исследование устойчивости свинцовых покрытий.

Результаты эксперимента представлены в таблицах 3 и 4.

Полученные экспериментальные данные показывают, что при условии равномерной анодной коррозии свинцового покрытия достаточной толщиной для метилсульфонового электролита можно считать 150–180 мкм, а для борфтористоводородного электролита – 220–250 мкм.

Данные, полученные вольтаметрическим методом до некоторой степени коррелируют с результатами гравиметрического метода, однако, толщины покрытия 150 мкм недостаточно для работы анода в реверсивном режиме в течение 7 часов. Экстраполируя полученные данные можно предположить, что для устойчивой работы освинцованного анода толщина покрытия должна составлять около 200 мкм для метилсульфонового электролита и порядка 300 мкм для борфтористоводородного.

Выводы

1. Метилсульфоновый электролит с добавками ЦКН по всем исследуемым критериям имеет

преимущества по отношению к применяемому в настоящее время.

2. В условиях лабораторного эксперимента определены оптимальные толщины свинцового покрытия для устойчивой работы анодов в электролите хромирования в условиях прямого и реверсивного тока.

3. Результаты проведенных лабораторных исследований показали целесообразность опытно-промышленных испытаний метилсульфонового электролита свинцевания с добавками ЦКН-45А, ЦКН-45В в условиях производства ОАО «Завод им. В.А. Дегтярева», поскольку в лабораторных условиях нет возможности провести достоверные испытания анодной оснастки с покрытиями различной толщины на устойчивость в электролите хромирования.

Литература References

1. Б. Бертфай. Справочник гальваностега. 1960. V. Bertfai. Plating dictionary. 1960
2. Блащук Е.Ф., Лаворко П. К. Гальванотехника. 1961. V. Kashuk E.F., Lavorko P.K. Plating, 1961.
3. Ильин В.А. Цинкование, кадмирование, лужение и свинцевание. Л., «Машиностроение», 1977. Ilyn V.A. Zinc, cadmium, tin and lead plating. L., Mashinostroenie, 1977.
4. Вячеславов П. М., Волянюк Г. А. Электролитическое формование, Л., 1979. Vyacheslavov P.M., Volyanuk G.A. Electrolytic machining. L., 1979.
5. Гальванические покрытия в машиностроении, под ред. М.А. Шлугера, т.1, М., 1985.; Plating in machine building. Ed. Shluger M.A. M., 1985.
6. Гальванотехника. Справочник, под ред. А.М. Гинберга, М., 1987; Plating dictionary, ed. A.M. Grinberg, M., 1987.
7. Кудрявцев Н. Т., Электролитические покрытия металлами, М., 1979; Kudryavtsev N.T. Metals electroplating. M., 1979.
8. Лайнер В.И. Современная гальванотехника. М.: «Металлургия», 1967;

Layner V.I. Modern electroplating. M. Metallurgy, 1967.

9. Ямпольский А.М. Ильин В.А. Краткий справочник гальванотехника. Л.:

«Машиностроение», 1988.

Yampol'skii A.M., Ilyn V.A. Brief platters dictionary. L., Mashinostroenie, 1988.

Сведения об авторах

Лебедев Александр Михайлович, начальник бюро покрытий ОАО «Завод имени В.А.Дегтярева», 601900 Россия, Владимирская обл., г. Ковров, ул. Труда, д. 4, +7(920) 929-6726, e-mail: a-m-lebedev@yandex.ru

Панков Владимир Леонидович, заместитель главного металлурга, +7(910) 676-4543, e-mail: pankov_vl@zid.ru

Крамков Иван Сергеевич, главный специалист-технолог ЗАО «Евроэко-пласт», 127006 Москва, ул. Садовая-Триумфальная, д. 16, стр. 3, e-mail: feyun@inbox.ru

Архипов Евгений Андреевич, генеральный директор ООО Научно-производственное предприятие «СЭМ.М», 119049 Москва, Крымский вал, 8, +7(903) 773-6723, e-mail: npp-semm@yandex.ru

Смирнов Кирилл Николаевич, к.т.н., ведущий технолог, +7(916) 697-1362, e-mail: npp-semm@yandex.ru

Information about authors

Lebedev Alexander M., Head of plating Div., "V.A.Degtyarev Plant", Kovrov, Vladimirskiy Region, ul. Truda, 4; tel.: +7(920) 929-6726, e-mail: a-m-lebedev@yandex.ru

Pankov Vladimir L., Deputy, Chief Metallurgist, tel.: +7(910) 676-4543, e-mail: pankov_vl@zid.ru

Kramkov Ivan S., Chief Technologist, "Euroekoplast" Co., Russia, Moscow, Sadovo-Triumfal'naya Str., 16/3

Arkhipov Evgenii A. – general director, NPP "SEM.M", Moscow, Russia, 119049, Ul. Krymskii Val, 8; e-mail: npp-semm@yandex.ru, tel.: 8 (495) 978-94-42/

Smirnov Kirill N. – Ass. Prof., Ph.D., Leading technologist, tel.: +7(903) 773-6729, e-mail: npp-semm@yandex.ru

УДК 669.587

Электроосаждение металлов группы железа в поры трековых матриц для получения нанопроволок

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

Ключевые слова: трековые мембраны, матричный синтез, электроосаждение, кобальтирование, никелирование, железнение, нанопроволоки, потенциостатический режим.

Микро- и наноразмерные проволоки из железа, кобальта и никеля получены с помощью электроосаждения из растворов сернокислых солей в порах (диаметр 100–500 нм) полиэтилентерефталатных матриц. Исследован процесс заполнения пор металлом в потенциостатических условиях и рассчитаны скорости роста нанопроволок. Обнаружен и объяснён эффект нелинейного изменения тока при заполнении каналов пор. Наблюдаемое значительное снижение плотности тока при выходе растущего металла за пределы поры (т.н. рост «шляпок») объяснено смещением катодного потенциала в положительном направлении. Получены электронно-микроскопические изображения массивов нанопроволок. Методом рентгеноструктурного анализа на синхротронном источнике исследован фазовый состав и структура нанопроволок.

Electrodeposition of Metals of Iron Group into the Pores of Track Membranes for the Preparation of Nanowires

**Korotkov V.V., Kudryavtsev V.N., Kruglikov S.S.,
Zagorskii D.L., Sul'yanov S.N., Bedin S.A.**

Preparation of Co, Ni and Fe nanowires by means of filling of pores in the polymer matrix 100 to 500 nm in diameter and 10 nm deep has been studied. Electrodeposition was carried out under potentiostatic conditions from sulfate-type baths (Table 1). Chronoamperograms (Figs 1,3,5,6,7) have three parts: initial reduction of current caused by changing concentration inside the pores, then gradual growth of metal wires at nearly constant magnitude of current, and the third part – fast rise of current related with the formation of metal deposit on the external surface outside the pores (Fig.12). An evaluation of cathode current density has shown that in spite of a steep rise in the current in the third part of the chronoamperogram, the magnitude of the cathode current density is several times lower than that in the first and second of parts of the curves. The reduction of current density is caused by a sharp increase in the voltage drop across the cathode layer (≈ 1 mm thick).

Electron-microscope images of nanowires (Figs. 2, 4, 8) were obtained after the dissolution of the matrix. The structure and phase composition were also studied by X-Ray analysis (Figs. 9, 10, 11).

Введение

В настоящее время получение, исследование и применение наноматериалов является одним из основных направлений науки и технологии. Среди большого количества методов синтеза наноматериалов особое место занимает так называемый матричный синтез [1]. Суть подхода состоит в использовании матрицы – системы с наноразмерными порами, которые созданы определённым методом. Поры в этой матрице заполняются требуемым веществом и при этом формируются слепки, реплики пор. Матрицы, вещества и способы заполнения могут быть самыми разными. Важно то, что на каждом этапе параметры процесса можно контролируемо изменять, что, в свою очередь, даёт возможность направленного регулирования параметров получаемых матриц и реплик. Метод, в частности, даёт возможность получать массивы идентичных столбиков – нанопроволок (НП) с малым диаметром и большой длиной (т.е. с высоким аспектным отношением). Эти массивы могут использоваться как после выделения из матрицы, так и внутри неё.

Во многих работах в качестве матриц применяют полимерные трековые мембраны (ТМ), поры которых заполняют металлами, для чего используют электрохимический метод. Матрицы для этих целей получают путём облучения тонкой (10–20 мкм) полимерной плёнки (чаще всего – полиэтилентерефталатной) ускоренными частицами – тяжёлыми ионами, получаемыми на ускорителе, или осколками деления ядер, получаемыми на реакторе (реже). Сам по себе метод облучения полимера, первоначально использовавшийся для детектирования частиц в ядерной физике, в настоящее время широко используется для получения т.н. трековых мембран – плёнок со сквозными микро- или наноразмерными отверстиями [2,3]. Основное использование последних – тонкая фильтрация [4]. Другое направление – вышеупомянутый матричный синтез [1,5]. Следует, однако, отметить, что для матричного синтеза применение трековых мембран, приготовленных для фильтрации, не является оптимальным: требуемые плотности пор, их ориентация в пространстве различны для фильтрации и для матричного синтеза. Вследствие этого в последнее время для матричного синтеза все чаще применяются специально приготовленные матрицы, чаще всего – с достаточно малой плотностью пор и их параллельной ориентацией в пространстве. Поэтому более правильным, на наш взгляд, является термин «трековые матрицы».

Получение массивов нанопроволок из различных металлов вышеупомянутым способом широко использовалось различными авторами.

Однако лишь немногие авторы детально описывают условия электролитического осаждения. Зачастую условия электроосаждения просто не приводятся в работах. Это затрудняет и возможность повторения экспериментов, и их интерпретацию. Детальное исследование процесса электроосаждения, его режимов и зависимости от различных параметров позволило бы устранить этот недостаток, кроме того, оно, очевидно, интересно и с научной точки зрения, поскольку процессы, происходящие в ограниченном пространстве (в микро- и наноразмерных порах), исследованы недостаточно.

В настоящей работе изучены условия получения НП из металлов группы железа методом матричного синтеза. Получению НП из этих металлов уделялось меньше внимания, чем, например, из традиционно применяемой меди или серебра. Из сравнительно немногочисленных статей можно отметить [6] – получение железных НП, [7] – получение НП из кобальта, [8] – рост никелевых НП. В то же время НП из металлов группы железа представляют большой интерес из-за особых магнитных свойств этих материалов (например, у них обнаружена высокая коэрцитивная сила и гигантское магнетосопротивление), обуславливающих возможности применения их в качестве сенсоров и создания устройств для магнитной записи с высокой плотностью. Следует отметить особенности электроосаждения металлов группы железа: большие перенапряжения при катодном осаждении из растворов на основе простых солей и высокая чувствительность катодного процесса к изменению pH в прикатодной зоне электролита. Высокое перенапряжение обуславливает совместное выделение металла и водорода с преобладанием последнего при низких плотностях тока. С другой стороны, повышение плотности тока вызывает рост pH прикатодного слоя, который сопровождается перестройкой аквакомплексов и, в конце концов, ведёт к гидролизу с образованием нерастворимых гидроксидов и прекращению процесса осаждения металла на катоде. Эти обстоятельства должны учитываться при разработке процессов осаждения этих металлов в узких поровых каналах, где полностью исключён конвективный перенос компонентов электролита. В данной работе были изучены условия такого электроосаждения и влияние ряда параметров на этот процесс.

Методика экспериментов

Характеристики используемых матриц.

В работе в качестве заготовок для матриц использовали полимерные ТМ из полиэтилентерефталатной плёнки толщиной 10–15 мкм, с диа-

Таблица 1. Растворы для электроосаждения трёх металлов
Table 1. Solutions used for the deposition of three metals

Состав Composition	Электролит кобальтирования, г/л: Co bath, g/l: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 320$; $\text{H}_3\text{BO}_3 - 40$	Электролит никелирования, г/л: Ni bath, g/l: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 200$; $\text{H}_3\text{BO}_3 - 30$; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 20$	Электролит железнения, г/л: Fe bath, g/l: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 200$; $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 50$ аскорбиновая кислота/ ascorbic acid - 2
pH	3,5–3,8	4,4–4,7	2,4–2,5
t, °C	40–45	50–55	18–20

метрами пор 100, 200, 300 и 500 нм. Применялись как промышленные трековые мембраны (полученные в ОИЯИ, г. Дубна), так и специально приготовленные для целей настоящего исследования матрицы-мембраны. В последнем случае заготовку – полимерную плёнку с латентными треками (после облучения тяжёлыми ионами, также в ОИЯИ) протравливали в 3 н растворе NaOH при температуре 30–40°C в течение 10–40 минут до достижения требуемого диаметра пор.

Роль как токоподвода, так и подложки-основы для формирования НП выполнял слой меди, нанесение которого проводили по следующей схеме:

1. На одну из сторон пористой полимерной плёнки наносили тонкий слой меди методом вакуумного напыления для создания проводящего слоя. Операцию проводили на установке ВУП-4, слой меди толщиной несколько нанометров наносили путем термического распыления на вращающуюся плёнку.

2. На напылённый слой меди осаждали гальванический слой меди толщиной 2–10 мкм из электролита состава: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 200$ г/л; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 50$ г/л.

Режим электроосаждения.

Электроосаждение кобальтовых, никелевых и железных НП проводили в трёхэлектродной ячейке с хлорид-серебряным электродом сравнения при фиксированной разности потенциалов между катодом и электродом сравнения. Потенциостатический режим электроосаждения был выбран как обеспечивающий наибольшую стабильность свойств проволок по длине. Все значения потенциалов в статье указаны относительно стандартного водородного электрода.

Регистрацию силы тока в зависимости от времени осуществляли потенциостатом-гальваностатом Elins P30 либо IPC-Pro с частотой одна точка в секунду. Для получения хроноамперограмм процесс электроосаждения продолжали и после заполнения пор до формирования сплошного металлического слоя на поверхности мембраны. Хроноамперограммы приведены для образцов 1

см²; с учётом пористости мембран 5–10%, площадь катодной поверхности при осаждении в порах составляла 5–10 мм².

Для электроосаждения кобальта, никеля и железа были использованы растворы указанных в таблице 1 составов. Выбор электролитов был сделан на основе соображений из книги [9]. Применимость алюминия в составе электролита железнения впервые указана в трудах [10].

В отличие от процесса электроосаждения кобальта и никеля, осаждение железа идёт с относительно низким выходом по току и сопровождается выделением водорода, пузырьки которого прилипают к поверхности мембраны и экранируют расположенные под ними поры. Один крупный пузырёк может экранировать сразу большое число пор. Возникающие в результате этого неравномерности роста заметны даже невооружённым глазом. Для решения этой проблемы в работе применяли механическое удаление пузырьков импульсным перемешиванием с частотой 0,03–0,05 Гц. Непрерывное перемешивание не применяли т.к. оно ускоряло выделение водорода.

Исследование полученных микро- и нанопроволок

Микроскопические исследования в данной работе проводили и для аттестации полимерных ростовых матриц (как полученных в настоящей работе, так и приобретаемых трековых мембран), и для исследования полученных НП. Использовали электронный микроскоп TESLA BS-340 (режим вторичных электронов, ускоряющее напряжение 30 кВ, увеличение 500–4000 крат).

Для получения электронно-микроскопических изображений синтезированные массивы НП были выделены из ростовых матриц путем растворения полимера в щелочном растворе.

Рентгенодифракционные измерения были выполнены на станции Белок на источнике синхротронного излучения НИЦ “Курчатовский институт” в геометрии на отражение. Использовали двумерный детектор Marresearch CCD Rayonix SX165, 2048×2048. Интервал углов дифракции со-

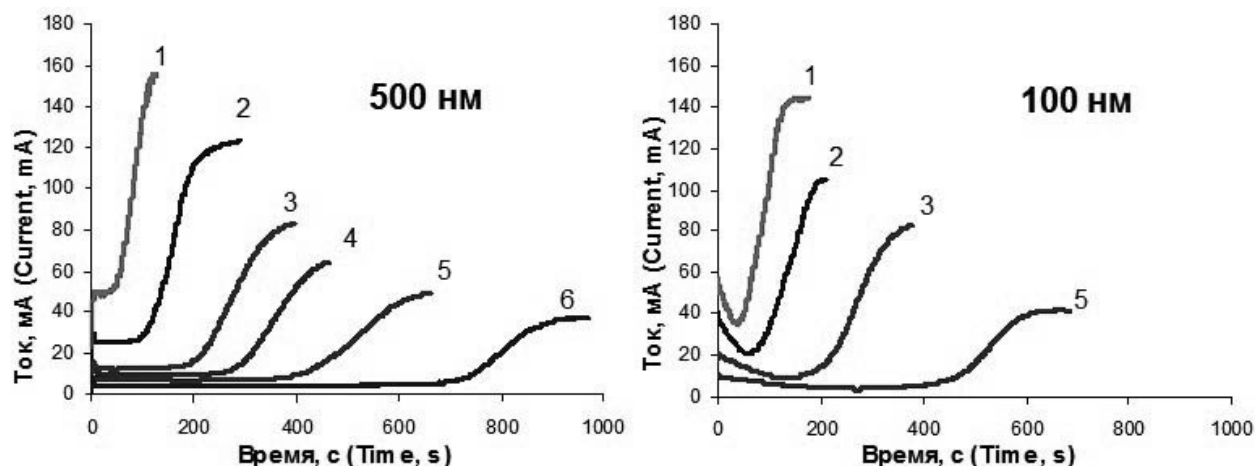


Рис. 1. Хроноамперограммы осаждения кобальта в поры с диаметром 500 нм и 100 нм при заданных потенциалах: 1, -680 мВ; 2, -630 мВ; 3, -580 мВ; 4, -555 мВ; 5, -530 мВ; 6, -505 мВ (из работы [11])

Fig.1. Chronoamperograms for Co deposition into the pores 500 nm (left) and 100 nm (right) in diameter at following potentials: 1. -680 mV, 2. -630 mV, 3. -580 mV, 4. -555 mV, 5. -530 mV, 6. -505 mV (data from [11])

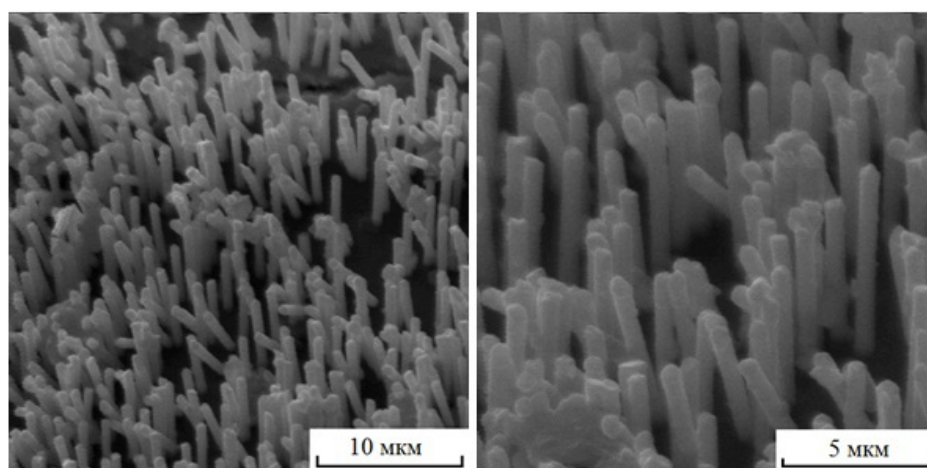


Рис. 2. СЭМ-изображения полученных кобальтовых нанопроволок
Fig.2. SEM image of Co wires

ставлял $2\theta = 5^\circ \dots 60^\circ$. Длина волны рентгеновского излучения $\lambda = 0.9886 \text{ \AA}$.

В большинстве случаев для этих исследований массивы полученных НП не выделялись из ростовой полимерной матрицы, т.к. последняя проницаема для рентгеновского излучения и даёт легко отделяемые фоновые рефлекссы.

Экспериментальные результаты

Формирование кобальтовых НП

Были получены хроноамперограммы при задаваемом постоянном потенциале в интервале от -505 до -680 мВ. При -505 мВ время заполнения пор кобальтом составляло более 10 минут, при -680 мВ – менее одной минуты. Средняя скорость роста кобальтовых НП составляла около 10 $\mu\text{м/мин}$ и 0,8 $\mu\text{м/мин}$ при задаваемых потенциалах -680 и -505 мВ соответственно. Первые результаты, полученные для кобальта, опубликованы в [11]. На рис.1 приведены данные для матриц с по-

рами диаметром 500 и 100 нм. Электронно-микроскопические изображения полученных кобальтовых НП диаметром 500 нм приведены на рис. 2.

Формирование никелевых НП

Хроноамперограммы электроосаждения никеля, полученные при постоянном задаваемом потенциале в интервале от -500 до -700 мВ, представлены на рис. 3. При -500 мВ время заполнения пор никелем составляет более получаса (скорость роста порядка 0,3 $\mu\text{м/мин}$), а при -700 мВ – около минуты ($\approx 10 \mu\text{м/мин}$). СЭМ изображения массивов никелевых НП приведены на рис. 4.

Формирование железных НП

На рис. 5 показаны хроноамперограммы осаждения железа в поры диаметром 200 нм при различных значениях потенциала при комнатной температуре. Влияние температуры на ход кривых показано на рис. 6.

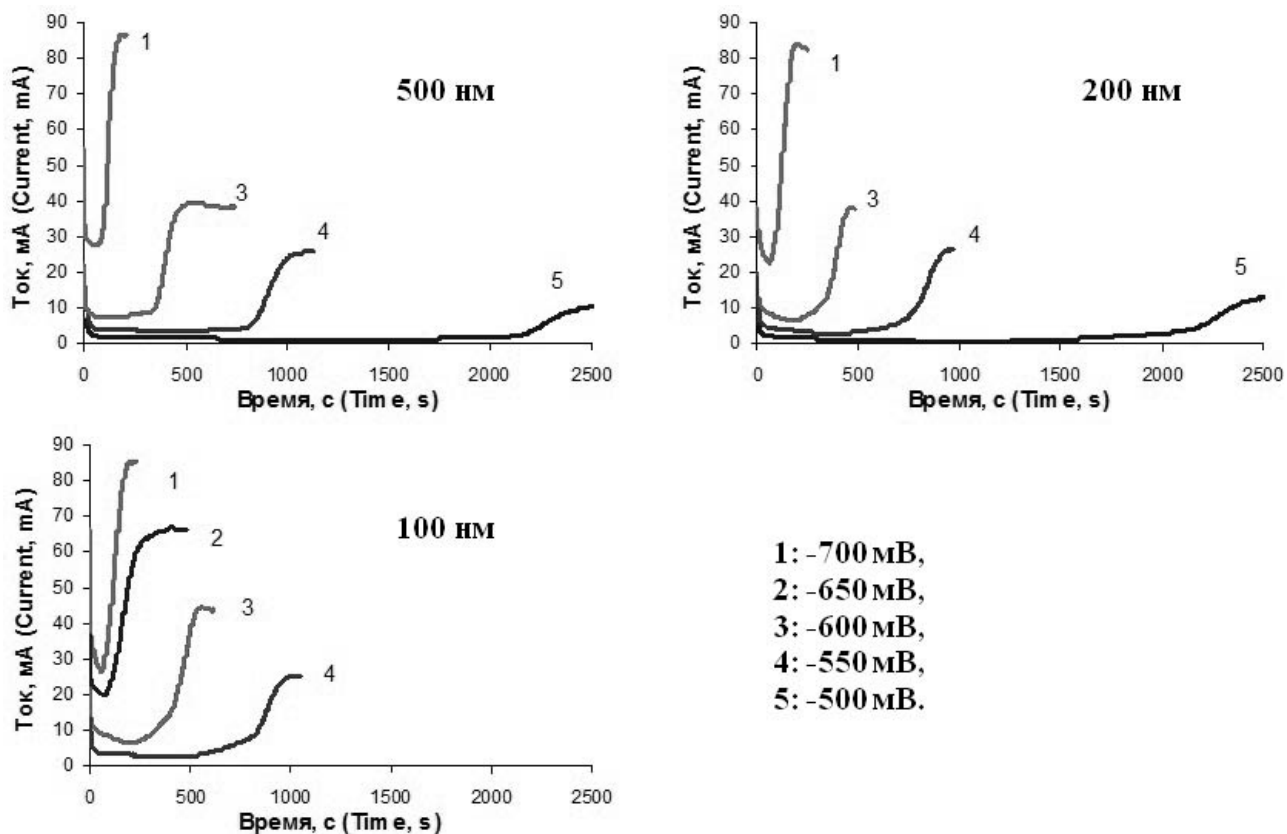


Рис. 3. Хроноамперограммы осаждения никеля в поры с диаметром 500 нм, 200 нм и 100 нм

Fig.3. Chronoamperograms for Ni deposition into the pores with diameters 500, 200 and 100 nm at different potentials, mV

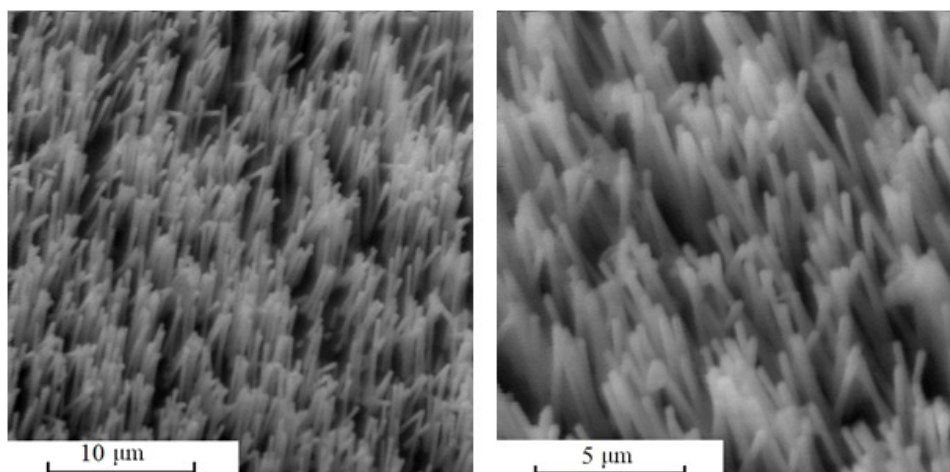


Рис. 4. СЭМ-изображения полученных никелевых нанопроволок

Fig.4. SEM image of Ni wires

Температуры 20°C, 40°C и 60°C указаны на графике.

Кривые, иллюстрирующие влияние перемешивания, представлены на рис. 7. Без перемешивания хроноамперограмма представляет собой гладкую кривую (как для кобальта или никеля), однако рост металла при этом происходит неравномерно из-за экранирования пузырьками нахо-

дящихся под ними пор. Удаление пузырьков перемешиванием сглаживает неравномерности роста НП, что подтверждается данными электронной микроскопии. Электронномикроскопические изображения полученных железных НП представлены на рис. 8.

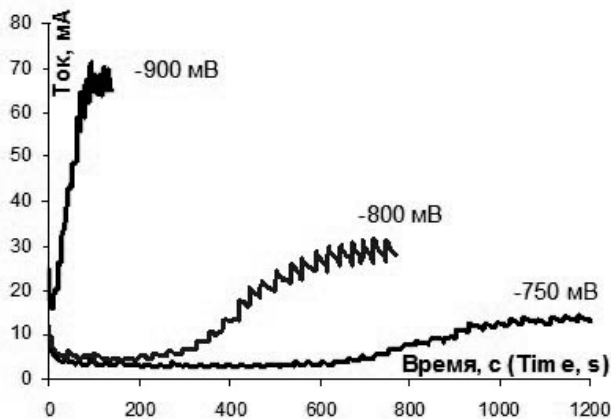


Рис. 5. Хроноамперограммы осаждения железа при комнатной температуре. Диаметр пор 200 нм, потенциалы электроосаждения:

-750, -800 и -900 мВ (указаны на графике)

Fig.5. Chronoamperograms for iron deposition into the pores of 200 nm in diameter at room temperature: -750, -800 and -900 mV

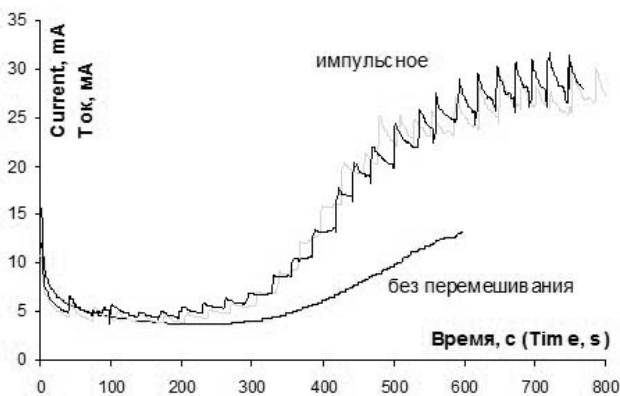


Рис. 7. Влияние перемешивания на вид хроноамперограмм при электроосаждении железа. Диаметр пор 200 нм, потенциал -800 мВ, температура 20°C). Верхние кривые – с импульсным перемешиванием раствора, нижняя кривая – без перемешивания

Fig.7. Deposition of iron with agitation (upper curves) and without agitation (lower curve) Pores diameter 200 nm, -800 mV potential, 20°C

Рентгеноструктурный анализ

Результаты рентгеноструктурного анализа полученных НП приведены на Рис 9-11. Преобразование двумерной дифракционной картины в зависимость $I = f(2\theta)$ интенсивности от угла дифракции выполнялось с помощью методики, описанной в [12]. На рисунках 10 и 11 приводятся кривые для образцов, изготовленных при различных потенциалах электроосаждения. На всех рисунках видны как линии меди (от медной подложки – как правило, более интенсивные), так и линии от металлических НП.

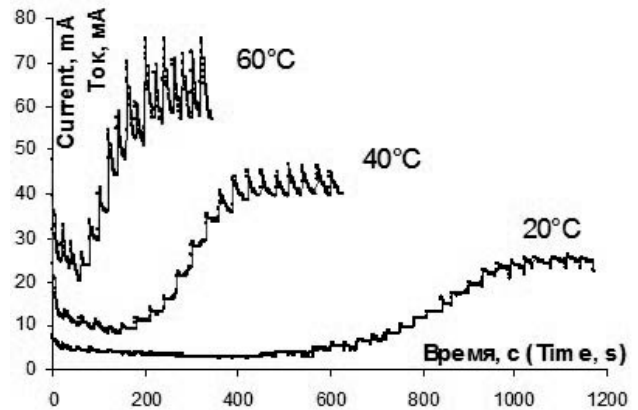


Рис. 6. Хроноамперограммы осаждения железа при различных температурах. Диаметр пор 100 нм, потенциал -750 мВ

Температуры 20°C, 40°C и 60°C указаны на графике

Fig. 6. Chronoamperograms for iron deposition into the pores 100 nm in diameter at -750 mV and different temperatures

Для никеля и железа представлены спектры образцов, полученных при различных потенциалах, а также данные для контрольного образца – металла, нанесенного гальваническим способом на плоскую медную подложку. Для образцов, полученных при наименьших скоростях роста, вычислены параметры ячейки: для кобальта (гексагональная ячейка) $a = 2.5066(7) \text{ \AA}$, $c = 4.072(2) \text{ \AA}$), для никеля (кубическая решетка) $a = 3.5246 \text{ \AA}$, для железа (кубическая структура α -железа) $a = 2.8657 \text{ \AA}$.

Сравнение рентгеноструктурных данных с условиями электроосаждения показывает, что рост при малых перенапряжениях (и, соответственно, при низких скоростях) позволяет получить НП с большим кристаллическим совершенством (видно, что спектры образцов, полученных при менее отрицательных потенциалах, состоят из чётких интенсивных линий). В то же время, рост на более высоких скоростях (при более отрицательных потенциалах) приводит к уменьшению интенсивности линий (возможно и из-за их уширения) и их исчезновению. Например, рост железа при потенциалах ниже -1 вольта приводит к практически полному исчезновению линий железа в спектре, что свидетельствует об отсутствии α -железа в НП.

Применение СИ позволяет за малое время получать данные с высокой статистической значимостью, что обеспечивает лучшую чувствительность и надёжность данных. Отметим, что синхротронное излучение (СИ) для исследования массивов НП этого типа применялось впервые.

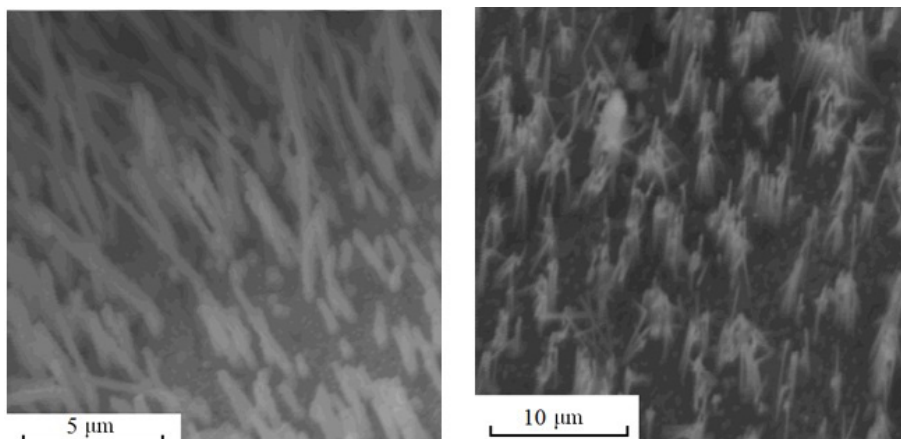


Рис. 8. СЭМ изображения нанопроволок из железа
Fig.8. SEM image of iron wires

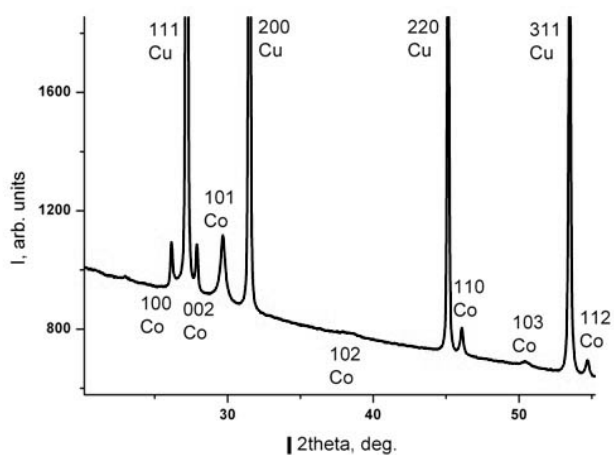


Рис. 9. Рентгеноструктурные данные для кобальта
Fig.9. X-Ray data for Co

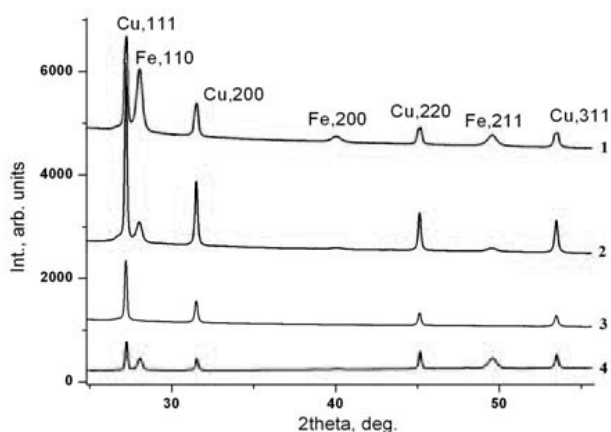


Рис. 11. Рентгеноструктурные данные для железа в порах $\varnothing = 100$ нм: 1, -750 мВ; 2, -900 мВ; 3, -1050 мВ и 4 – контроль
Fig.11. X-Ray data for Fe: 1. -750 mV, 2. -900 mV, 3. - 1050 mV and 4. - blank

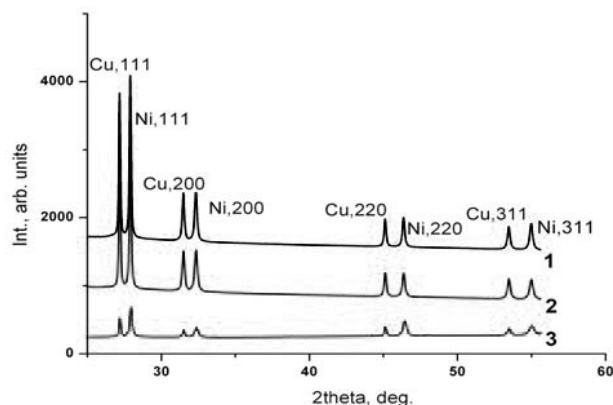


Рис. 10. Рентгеноструктурные данные для никеля в порах $\varnothing = 100$ нм: 1, -750 мВ; 2, -550 мВ; 3, контроль (на плоской поверхности)
Fig.10. X-Ray data for Ni: 1. -750 mV, 2. -550 mV, 3. - blank

Обсуждение результатов

Сходство общего вида хроноамперограмм роста всех трёх металлов говорит о том, что их электроосаждение подчиняется одним и тем же закономерностям. Стадии заполнения пористой матрицы разными металлами также одинаковы, и каждую стадию роста можно соотнести определённому участку кривой. Зависимость величины тока от потенциала соответствует общим законам электроосаждения: при более отрицательных потенциалах наблюдаются более высокие значения силы тока. Вместе с тем, обнаружены интересные эффекты: плотность тока в порах значительно превышает таковую на поверхности. Этот эффект был нами обнаружен и опубликован ранее [11], в настоящей статье мы приводим его объяснение. На основе совокупности полученных экспериментальных данных можно не только объяснить наблюдаемые явления, но и сделать

выводы об особенностях происходящего электрохимического процесса.

Электрохимическая и геометрическая картина этапов роста металла сквозь поры

Наблюдение за хроноамперограммой в реальном времени позволяет отслеживать, на какой стадии находится процесс в данный момент. На рис. 12 представлена зависимость электроосаждения кобальта (одна из кривых с рис. 1, представленная в изменённом масштабе).

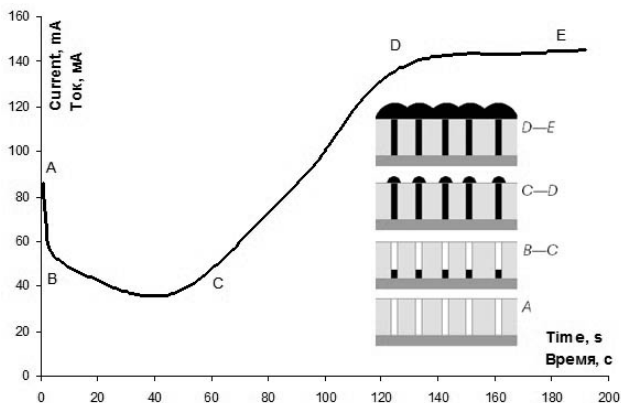


Рис. 12. Общий вид хроноамперограммы заполнения пор металлом на примере осаждения кобальта в поры 0,1 мкм при $E = -680$ мВ. Справа представлена схема заполнения пор на различных этапах электроосаждения
Fig.12. General view of chronoamperograms. Deposition of Co into pores 100 nm in diameter is taken as an example. The stages of the process are shown in the right

Наибольшей величины ток в порах достигает в первый момент (т. А). Резкое уменьшение силы тока (А—В) происходит в результате концентрационных изменений в зоне роста металлического осадка. В прикатодной зоне концентрационные изменения проявляются двояким образом – через снижение электропроводности раствора в порах, а также через рост диффузионного перенапряжения вследствие концентрационных изменений и уменьшения концентрации разряжающихся ионов металла. Оба эти эффекта проявляются в снижении силы тока в течение нескольких первых секунд электроосаждения.

В дальнейшем изменение силы тока происходит значительно медленнее. Его характер зависит от диаметра пор и, в меньшей степени, от потенциала. В порах наибольшего диаметра ток практически остаётся постоянным, немного увеличиваясь при высоких перенапряжениях. Это явление может быть связано с уменьшением сопротивления электролита в порах за счёт сокращения высоты столбика электролита, заполняющего пору, и вытеснения его растущим металлом (сопротивление которого, по сравнению

с раствором, пренебрежимо мало), а также облегчением диффузии. При заполнении пор малого диаметра ток проходит через минимум (участок В—С). Такое поведение тока возможно связано с отклонением формы пор от строго цилиндрической. Уменьшение поперечного сечения к середине поры наиболее существенно для пор малых диаметров, что объясняет наблюдаемую зависимость от диаметра пор. Аналогичные эффекты и их объяснения были отмечены в работе [13]. В настоящее время в нашем распоряжении нет инструментальных методов для достаточно точного измерения геометрии малых пор или их реплик.

Таким образом, минимум тока на рисунке не соответствует массовому выходу проволок к поверхности, в этот момент осаждение всё ещё идёт внутри пор. Увеличение силы тока после минимума (внутри пор) и его дальнейший рост после выхода металла на внешнюю поверхность являются двумя разными эффектами, которые чётко различимы для пор диаметрами 200–300 нм, и даже 100 нм при малых скоростях роста, хотя при высоких скоростях роста эти два эффекта сливаются, что видно на рис. 12. Вследствие различий скорости роста соседних проволок [11] момент прорастания несколько размыт, и представляет собой не точку, а скорее некоторый интервал вблизи точки С. Дальнейший существенный рост силы тока (С—D) отвечает уже росту площади катодной поверхности за счёт бокового разрастания металла над устьем каждой поры в виде «шляпок».

С этого момента начинает проявляться эффект снижения истинной катодной плотности тока в результате значительного смещения катодного потенциала в положительном направлении. Изменение потенциала в зоне раствора, примыкающей к мембране, а в дальнейшем – к формирующимся на её поверхности металлическим «шляпкам», происходит из-за того, что связанная с ростом силы тока (и плотности тока – не на самом катоде, а в приэлектродной зоне раствора) омическая составляющая разности потенциала между катодом и электродом сравнения существенно возрастает. Это, в свою очередь, ведёт к соответствующему сдвигу катодного потенциала в положительную сторону относительно заданного, т.е. к снижению катодной поляризации. Окончательным результатом этого является существенное снижение катодной плотности тока по сравнению с теми значениями, которые имели место в процессе заполнения пор металлом. Таким образом, суммарный процесс заполнения металлом пор и формирования дальнейшей поверхности происходит в квазипотенциостатическом режиме, т.е. в действительности не в потенциостатических условиях, а при непрерывном дрейфе катодного

потенциала в положительном направлении. Величина смещения потенциала в положительном направлении возрастает по мере увеличения силы тока. На участке D—E это смещение потенциала достигает максимума и стабилизируется, как и ток.

Потенциостатический режим фактически соблюдается только при одновременном выполнении двух условий: (1) постоянная сила тока и (2) постоянная площадь катодной поверхности.

Контроль процесса электроосаждения

Анализ полученных результатов позволяет предположить существование трёх факторов, контролирующих электрохимический процесс формирования НП: катодный потенциал, массоперенос компонентов раствора и электрическое сопротивление раствора в околокатодном пространстве.

1) Катодный потенциал. Для всех трёх металлов скорость процесса сильно зависит от задаваемого потенциала катода во всём исследованном диапазоне потенциалов. Характер зависимости, как было отмечено, соответствует законам электроосаждения.

2) Массоперенос – ограничение скорости разряда ионов скоростью их доставки к поверхности катода. Диффузионные ограничения проявляются в резком уменьшении силы тока в течение первых секунд после начала процесса. Дополнительным подтверждением роли массопереноса является влияние перемешивания, эффект которого демонстрирует рис. 7. Можно предположить, что роль перемешивания в транспорте ионов внутри поры существенна лишь на последнем этапе её заполнения металлом, а на начальной стадии пренебрежимо мала. Эту гипотезу подтверждает вид двух кривых на рис. 7 – на первом этапе они практически сливаются, в то время как в конце процесса наблюдается их существенное различие.

3) Электрическое сопротивление раствора. Сравнение процесса роста металла внутри пор с ростом металла за пределами порового пространства (рост «снаружи», образование «шляпок») показывает, что ток возрастает непропорционально росту площади катодной поверхности. При росте площади примерно в 20 раз, ток увеличивается только в 3–5 раз. Этот эффект может быть объяснён только смещением катодного потенциала в положительную сторону из-за возрастания омической разности потенциала в растворе в прикатодной области.

Одновременное и однонаправленное изменение воздействия трёх вышеупомянутых факторов может быть проиллюстрировано влиянием

температуры на ход процесса (рис. 6). Повышение температуры влияет на все три фактора в одинаковом направлении – в сторону ускорения процесса: снижается перенапряжение, то есть возрастает скорость электрохимической реакции, ускоряется массоперенос за счёт возрастания коэффициента диффузии, а также возрастает электропроводность, влияющая на омическую разность потенциала. Таким образом, значительное влияние температуры на скорость роста объясняется синергизмом влияния всех трёх факторов.

Свойства полученных НП

Исследования методами СЭМ показали, что полученные НП в целом хорошо воспроизводят форму пор и их наклон. Вместе с тем, наблюдается разброс НП по длине, наиболее существенный для высоких скоростей роста. Очевидно, это связано с тем, что процесс становится менее контролируемым. Поведение НП малого диаметра имеет определенные особенности: так, на рис. 7 видно, что НП из железа (диаметр 0,1 мкм) группируются в пучки (сливаются, слепляются). Это явление, отмечавшееся в литературе ранее для НП малого диаметра из других металлов, может быть связано как с магнитным взаимодействием соседних НП, так и с влиянием поверхностного натяжения растворителя на этапе выделения их из полимерной матрицы.

Данные РСА хорошо коррелируют с кривыми осаждения и электронно-микроскопическими изображениями. Подтверждается, в частности, основной вывод о том, что НП с высоким кристаллическим и малым разбросом по длинам можно получить при малых перенапряжениях (при менее отрицательных потенциалах).

Выводы

1. Получены нанопроволоки из Co, Ni, Fe и разработаны условия их получения.

2. Предложено объяснение наблюдаемого для всех трёх металлов эффекта – существенного снижения катодной плотности тока по окончании процесса заполнения пор металлическим осадком.

3. Показано, что стадии формирования электролитического осадка соотносятся с определёнными участками хроноамперограмм.

4. Показано, что рост металла при минимальном перенапряжении даёт нанопроволоки с достаточно совершенной кристаллической структурой, кристаллографические параметры которой оказались весьма близкими к значениям для объёмных кристаллов. В то время как повышение скорости роста приводит в целом к уменьшению интенсивности рентгеновских линий.

Работа выполнялась при поддержке грантов РФФИ 13-08-01448 и ОФН РАН «Физика новых материалов и технологий». Авторы благодарны д.х.н. П.Ю. Апелю (ОИЯИ, г. Дубна) за предоставление образцов и полезные обсуждения.

**Литература
References**

1. Martin C.R. Nanomaterials – A Membrane-Based Synthetic Approach // Science, 1994. – V.266, p.1961-1966.
2. Дюрани С., Балл Р., Твердотельные ядерные детекторы: пер.с англ. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 264 с.
Durani S., Ball P. Solid-phase nuclear detectors. M., 1990.
3. Avasthi D.K., Mehta G.K. Swift heavy ions for materials engineering and nanostructuring. // Springer, 2011. P. 280.
4. Брок Т. Мембранная фильтрация. – Москва, 1987. – 465 с.
Brock T. Membrane filtration. M, 1987, -465 p.
5. Chakarvarti S.K., Vetter J. Template synthesis. // Nucl. Instrum. Meth. 1991.V. B 62. p. 109–114.
6. Dobrev D., Vetter J., Angert N., Neumann R. Growth of iron single crystals in the etched ion tracks of polymer foils // Appl. Phys. A. 2001. V.72, P. 729-733.
7. Sharma S., Barman A., Sharma M., Shelford L.R., Kruglyak V.V., Hicken R.J.. Structural and magnetic properties of electrodeposited Cobalt nanowire arrays // Solid State Commun. 2009. Vol.149. P. 1650-1653.
8. Bentley A.K., Farhoud M., Ellis A.B., Lisensky G.C., Nickel A.-M., Crone W.C. Template Synthesis and Magnetic Manipulation of Nickel Nanowires // Journal of Chemical Education. 2005. V.82, P.765-768.
9. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами (учебное пособие). – М.: Химия, 1979. – 351 с.
Kudryavtsev N.T. Metals electroplating (text book). M., 1979. – 351 p.
10. Кудрявцев Н.Т., Яковлева Л.А. Труды МХТИ им. Менделеева, 1956, вып. 22, с.135-136.
Kudryavtsev N.T., Yakovleva L.A. Trans. of Mendeleev Institute. 1956, 22, p.135-136.
11. Коротков В.В., Кудрявцев В.Н., Загорский Д.Л., Бедин С.А. Особенности электроосаждения кобальта в микро- и наноразмерные поры в трековых мембранах. //Гальванотехника и обработка поверхности.–2011.– Т. XIX, № 4. – С. 23-28.
Korotkov V.V., Kudryavtsev V.N., Zagorskiy, Bedin S.A. Electrodeposition of cobalt in micro- and nano-sized pores of polymer ion-track

membranes // Electroplating and Surface Treatment. 2011. v. XIX, №4, P. 23-28.

12. Sulyanov S.N., Popov A.N., Kheiker D.M. Using a two-dimensional detector for X-ray powder diffractometry. // J.Appl. Cryst. 1994, 27, p. 934-942.

13. Lindeberg M. High aspect ratio microsystem fabrication by ion track lithography. Ph.D. thesis. Uppsala University, 2003. ISBN 91-554-5515-8.

Сведения об авторах

Коротков Виктор Владимирович – аспирант, РХТУ им. Д.И. Менделеева; ИК РАН, инженер; тел. 8-(916)-200-15-57, e-mail: vk-1@yandex.ru

Кудрявцев Владимир Николаевич – д.х.н., профессор, РХТУ им. Д.И. Менделеева

Кругликов Сергей Сергеевич – д.х.н., профессор кафедры ТЭП, тел.8-916-616-96-99, e-mail: skruglikov@mail.ru.

Загорский Дмитрий Львович – к.ф.-м.н., Российский государственный университет нефти и газа им. Губкина; Институт кристаллографии РАН, 119333, Москва, Ленинский пр.,59; тел. 8-(499)-135-99-71, e-mail: dzagorskiy@gmail.com

Сульянов Сергей Николаевич – к.ф.-м.н., с.н.с., ИК РАН

Бедин Сергей Александрович – к.ф.-м.н., ИК РАН; Московский педагогический государственный университет, 119991, Москва, ул. Малая Пироговская, 1; e-mail: bserg5@gmail.com

Information about authors

Korotkov V.V. – post-graduate student, Electrochemical Eng. Dpt., Mendeleev University of Chemical Technology, 125047 Moscow, Miusskaya sq. 9; tel.: +7499-978-59-90; e-mail: vk@yandex.ru

Kudryavtsev V.N. – professor, Doctor of science.

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

Zagorskii D.L. – Cand.of Phys-Math. Sci., Moscow Oil and Gas University; Institute of Crystallography, Russian Acad. of Sci., RF, Moscow, 119333, Leninskii Pr., 59. tel.: (499)135-99-71

Sul'yanov S.N. – Cand.of Phys-Math. Sci., Institute of Crystallography, Russian Acad. of Sci., RF, Moscow, 119333, Leninskii Pr., 59. tel.: (499)135-99-71.

Bedin S.A. - Institute of Crystallography, Russian Acad. of Sci., RF, Moscow, 119333, Leninskii Pr., 59. tel.: (499)135-99-71; e-mail: bserg5@gmail.com

Прогнозирование влияния реверса тока на распределение металла на катодной поверхности

Кругликов С.С., Некрасова Н.Е.

Ключевые слова: реверс тока, электроосаждение металлов, равномерность распределения покрытия

Обсуждается влияние реверса тока на равномерность распределения покрытий на поверхности покрываемых изделий. Сформулированы условия, при которых распределение становится более равномерным, остается неизменным или ухудшается.

Theoretical Evaluation of the Effects of PR Current on Metal Distribution on the Cathode Surface

Kruglikov S.S., Nekrasova N.E.

Key words: electrodeposition of metals, PR electrolysis, distribution of the metal on the cathode surface

Using Wagner's number as a criterion which plays determining role in the type of current and metal distribution the effects of PR electrolysis are considered. A difference between the slopes of cathodic and anodic polarization curves is a major factor influencing the results of the PR electrolysis: if the anodic curve is steeper than the cathodic one, PR should improve the metal distribution. In the opposite case the distribution will be worsened by PR. Thus on the basis of Volmer's equation it is possible to predict the effect of PR electrolysis for the symmetrical regime (equal cathodic and anodic current pulses), Fig. 1-3. If the current source allows to use unequal pulses, it will be possible to use high anodic and low cathodic pulses, thus improving metal distribution even under unfavorable conditions, i.e. in the cases, where the slopes of cathodic and anodic polarization curves are equal

Одной из актуальных задач современной гальванотехники является улучшение равномерности распределения электроосажденного металла на катоде со сложным профилем поверхности, например, при металлизации сквозных и глухих отверстий в производстве изделий электронной техники.

В литературе [1,2] неоднократно отмечалось, что нестационарные и, в частности, импульсные режимы с использованием униполярных импульсов (чередование катодных импульсов и пауз) всегда ухудшают равномерность распределения покрытия. Чередование

катодных и анодных импульсов [3,4] может как улучшить, так и ухудшить равномерность распределения металла.

В данной статье обсуждается возможность использования критерия электрохимического подобия Вагнера [4] для прогнозирования влияния реверса тока на равномерность распределения толщины гальванических покрытий на поверхности покрываемых изделий.

Общие положения

Характер и степень влияния реверса тока на равномерность распределения толщины

гальванического покрытия на поверхности покрываемых деталей зависят от кинетических характеристик катодного и анодного процессов, от формы и абсолютных размеров деталей, а также от удельной проводимости раствора. В обобщенной форме это влияние можно выразить, используя число Вагнера (критерий электрохимического подобия):

$$W = \frac{|dE/di|_k}{L}, \quad (1)$$

где: E – электродный потенциал; i – парциальное значение катодной или анодной плотности тока; k – удельная проводимость раствора; L – так называемая «характеристическая длина».

Параметр L зависит от формы и абсолютных размеров системы: формы электродов, их размеров, взаимного расположения в конкретной ванне с раствором электролита. Одновременно параметр L выполняет функцию масштабного фактора – в любых геометрически подобных системах его численное значение изменяется прямо пропорционально изменению геометрического масштаба.

В качестве примера можно привести процессы нанесения гальванических покрытий в производстве печатных плат. Так, например, для цилиндрических сквозных отверстий:

$$L = k \frac{h^2}{r} = k \cdot (h/r) \cdot h, \quad (2)$$

где: k – постоянный коэффициент; h – толщина печатной платы; r – диаметр отверстия. Безразмерное отношение (h/r) – так называемое «аспектное отношение» в выражении (2) характеризует геометрическую форму участка катодной поверхности, в то время как множитель h характеризует ее масштаб¹.

Парциальную плотность тока, i связывает с суммарной плотностью тока, i_Σ , следующее соотношение:

$$i = i_\Sigma \frac{BT}{100}, \quad (3)$$

где BT – выход по току в процентах.

Необходимо отметить, что при использовании реверса тока по мере увеличения его частоты будет расти емкостная составляющая суммарной плотности тока и соответственно снижаться та доля фарадеевской составляющей, которой отвечает парциальная плотность тока разряда ионов металла или анодной ионизации его атомов.

Для конкретной гальванической ванны, в которой размещены вспомогательные электроды

– аноды и покрываемые детали – катоды, результат чередования катодных и анодных импульсов тока будет зависеть от соотношения между значениями числа Вагнера для катодного, W_k , и анодного, W_a , процессов, от отношения длительности катодных и анодных импульсов и от отношения парциальных плотностей тока в катодных и анодных импульсах. При этом знак эффекта реверса – улучшение или ухудшение равномерности распределения покрытия – определяется исключительно соотношением между значениями критерия Вагнера для катодного и анодного направления тока. В соответствии с этим ниже рассмотрены три возможных случая: (1) $W_k > W_a$; (2) $W_k = W_a$ и (3) $W_k < W_a$, реализующиеся в условиях, когда значения тока в катодных и анодных импульсах одинаковы и имеет место только периодическое изменение направления тока.

Анализ частных случаев

1. $W_k > W_a$. Улучшение равномерности распределения покрытия

При рассмотрении конкретной гальванической ванны с фиксированными параметрами (геометрическими характеристиками, составом электролита, формой, размером и расположением деталей) соотношение между W_k и W_a можно заменить соотношением между значениями поляризуемости для катодного и анодного направления тока:

$$|dE/di|_k \text{ и } |dE/di|_a \quad (4)$$

Для конкретизации обсуждаемых положений целесообразно рассмотреть типичный случай разряда ионов металла на катоде и образования их на аноде при 100%-ном выходе по току с участием двух электронов, а в качестве кинетического уравнения использовать уравнение Фольмера:

$$i = i_o \left(e^{\frac{\alpha F \eta}{RT}} - e^{-\frac{\beta F \eta}{RT}} \right), \quad (5)$$

где: i – плотность тока на электроде (катодная – со знаком плюс и анодная – со знаком минус); i_o – ток обмена; F – число Фарадея; R – универсальная газовая постоянная; T – температура (К); α и β – кажущиеся коэффициенты переноса; η – перенапряжение. Перенапряжение непосредственно связано с электродным потенциалом:

$$\eta = E - E_p, \quad (6)$$

где E – потенциал под током, E_p – равновесный потенциал.

¹ Из соотношений (1) и (2) непосредственно следует важный для практики вывод: при постоянном отношении толщины платы к диаметру отверстий и в отсутствие существенных диффузионных ограничений (т.е., например, при покачивании плат в направлении перпендикулярном их поверхности) распределение медного покрытия в сквозных отверстиях становится более равномерным по мере уменьшения масштаба, т.е. пропорционального уменьшения всех линейных размеров

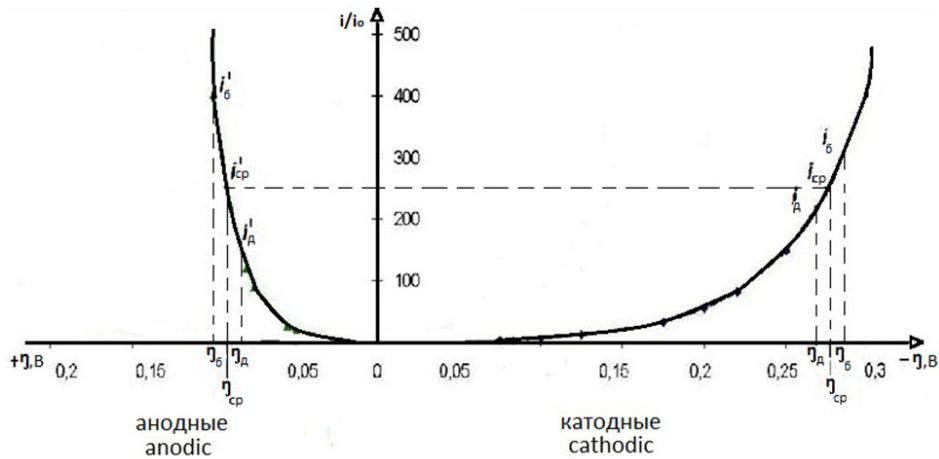


Рис. 1. Теоретические поляризационные кривые для случая $|dE/di|_k > |dE/di|_a$
Fig. 1. Theoretical polarization curves for $|dE/di|_c > |dE/di|_a$

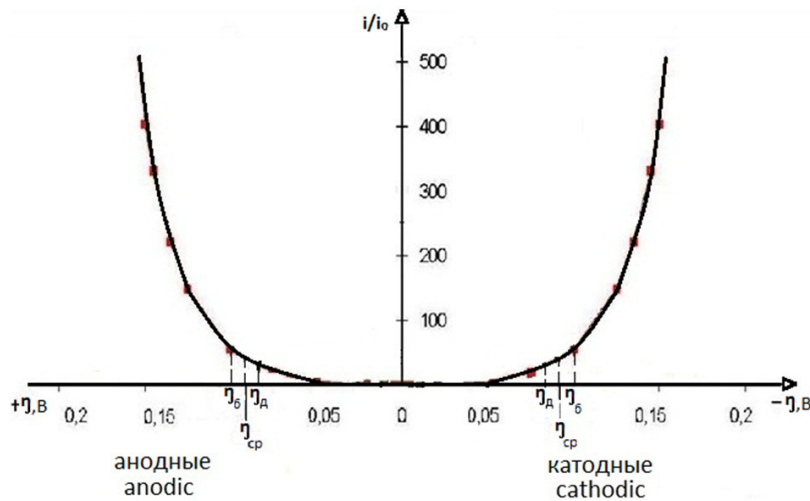


Рис. 2. Теоретические поляризационные кривые; $|dE/di|_k = |dE/di|_a$
Fig. 2. Theoretical polarization curves; $|dE/di|_c = |dE/di|_a$

Для электродных реакций с последовательным переносом двух электронов

$$\alpha + \beta = 2, \quad (7)$$

Если лимитирующей стадией является перенос первого электрона в катодном направлении, то можно принять: $\alpha = 0,5$; и $\beta = 1,5$.

$$(8)$$

Соответствующие данному случаю расчетные поляризационные кривые представлены на рис. 1.

Поскольку в рассматриваемой системе реализуется соотношение, $|dE/di|_k > |dE/di|_a$, то есть $W_k > W_a$, то реверс тока будет увеличивать отношение толщины покрытия на участках поверхности с пониженной плотностью тока (например, в глубине отверстия) к толщине на участках с повышенной плотностью тока (в устье отверстия). В результате, реверс тока будет улучшать распределение металла на катодной поверхности. Для

конкретного значения $\frac{|dE/di|_k}{|dE/di|_a}$

можно выполнить оценку величины отношения t_k/t_a , при котором можно ожидать приближительного равенства локальной толщины покрытия на двух конкретных участках поверхности. См.раздел (5).

2. $W_a = W_k$. Отсутствие влияния реверса

Для рассматриваемого примера соотношение $|dE/di|_k = |dE/di|_a$ реализуется, когда лимитирующей стадией является одновременный перенос двух электронов. Для этого случая: $\alpha = 1$; $\beta = 1$. (10)

На рис. 2. можно видеть, что при одинаковой плотности тока, то есть при симметричном режиме реверса тока, наклоны катодной и анодной поляризационной кривых одинаковы. Поэтому использование симметричного реверса тока в этом случае не должно оказывать влияния на распределение металла на катодной поверхности.

3. $W_k < W_a$. Ухудшение равномерности распределения металла

В рассматриваемой модели условие

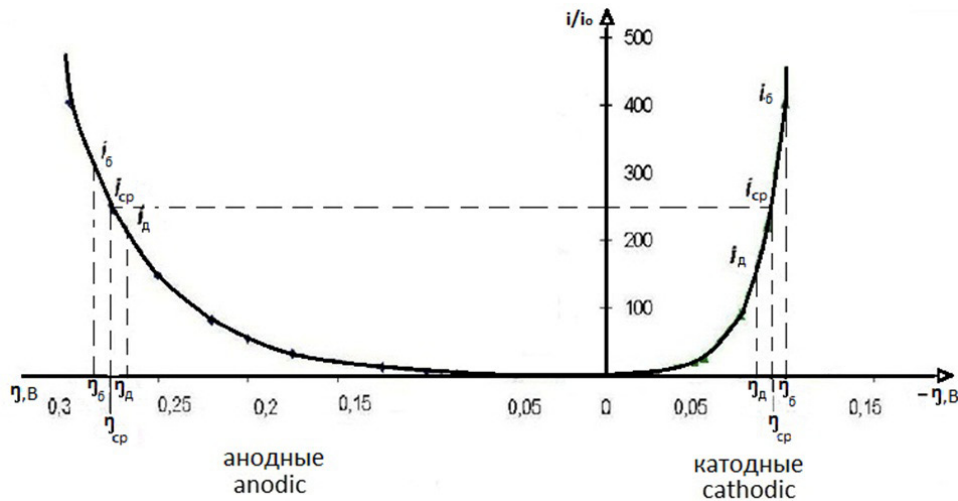


Рис. 3. Теоретические поляризационные кривые; $|dE/di|_к < |dE/di|_а$
Fig. 3. Theoretical polarization curves; $|dE/di|_c < |dE/di|_a$

$$|dE/di|_к < |dE/di|_а \quad (11)$$

реализуется, если лимитирующей стадией является перенос второго электрона в катодном направлении. Для этого случая: $\alpha = 1,5$; $\beta = 0,5$. (12)

На графике видно, что анодная поляризационная кривая в данном случае более пологая, чем катодная. Следовательно, реверс тока будет только ухудшать и без того неравномерное распределение металла.

4. Несимметричный режим реверса тока

В настоящее время ассортимент доступных промышленных источников тока для гальванотехники включает и такие, которые позволяют осуществлять несимметричный режим реверса, например, чередовать низкие катодные и высокие анодные импульсы. Используя рассмотренную выше модель и соответствующие поляризационные кривые на рис. 1-3, можно констатировать, что даже в самом неблагоприятном варианте (рис. 3) чередование катодных импульсов с амплитудой до 10 единиц и анодных с амплитудой 400-500 единиц позволит получить положительный эффект от реверса тока. Применение этого же приема для процесса, в котором $\alpha = 0,5$, а $\beta = 1,5$ (рис. 1) значительно усилит положительный эффект реверса. Можно предполагать, что именно по этой причине в современной технологии меднения сквозных отверстий в производстве печатных плат применяется реверс тока с относительно низкими катодными и высокими анодными импульсами [5].

5. Прогнозирование эффекта реверса

Используя поляризационные кривые, можно сформулировать условия, при выполнении которых можно ожидать, что толщина слоя металла на двух произвольно выбранных участках поверхности покрываемого изделия может быть одинаковой. Поскольку приведенные ниже расчеты основаны на поляризационных кри-

вых для стационарных режимов процесса и без учета их нелинейной формы, то, оценку влияния реверса на распределение металла можно рассматривать как количественную только для низких частот реверса (менее 0,1 Гц) и для участков с близкими значениями плотности тока. По мере увеличения частоты будут все сильнее сказываться эффекты, связанные с нестационарностью процесса в каждом катодном и анодном импульсах, а также емкостная составляющая суммарного тока, а при большом различии между плотностями тока будет сказываться нелинейность поляризационной кривой.

В последующих расчетах принимается, что для катодного и анодного направления процесса выход по току равен 100%, а емкостная составляющая суммарного тока пренебрежима.

Пусть i_{cp} - средняя плотность тока на электроде, одинаковая для катодного и анодного импульсов. Тогда ввиду различия между величинами падения потенциала в растворе для двух произвольно выбранных участков поверхности электрода величина разности между локальным и средним значением потенциала будет составлять:

$$\Delta E = |E_{к,б}| - |E_{cp,к}| = |E_{к,д}| - |E_{cp,к}| = |E_{а,б}| - |E_{cp,а}| = |E_{к,а}| - |E_{cp,а}|, \quad (13)$$

где индексы «б» и «д» соответствуют участкам поверхности, в которых локальная плотность тока выше или ниже среднего значения. Тогда локальные значения плотности тока будут отвечать четырем точкам, показанным на кривых 1 и 3.

Условие равенства локальной толщины слоя металла в этих четырех точках после одного или нескольких циклов реверса может быть сформулировано следующим образом:

$$h_б = h_д, \quad (14)$$

где $h_б$ и $h_д$ - толщина слоя металла на ближнем, $h_б$, и дальнем, $h_д$, участках.

Это же выражение можно представить в следующем виде:

$$(i_{cp} + \left. \frac{dE}{di} \right|_k) t_k - (i_{cp} + \left. \frac{dE}{di} \right|_a) t_a = (i_{cp} - \left. \frac{dE}{di} \right|_k) t_k - (i_{cp} - \left. \frac{dE}{di} \right|_a) t_a. \quad (15)$$

Из уравнения (14) следует:

$$\frac{t_k}{t_a} = \frac{\left. \frac{dE}{di} \right|_k}{\left. \frac{dE}{di} \right|_a} \quad (16)$$

Из соотношения (16) следует, что для рассматриваемой теоретической модели и значениях $\alpha = 0,5$; $\beta = 1,5$ отношение, обеспечивающее равномерное распределение покрытия, равно 3:1.

Аналогичные расчеты для несимметричного режима реверса приводят к следующей формуле:

$$\frac{t_k}{t_a} = \frac{\left. \frac{dE}{di} \right|_k \cdot i_a}{\left. \frac{dE}{di} \right|_a \cdot i_k} \quad (17)$$

В заключение необходимо отметить, что при использовании уравнения Фольмера для прогнозирования распределения скорости осаждения металла был сделан ряд допущений:

1. Не принимали во внимание емкостную составляющую тока, снижающую долю фарадеевского процесса.

2. Не учитывали эффект накопления промежуточных продуктов (например, в случае меди – ионов Cu^+), который будет сказываться все сильнее по мере роста частоты реверса.

3. Не учитывали влияние нестационарных режимов на протекание диффузионных процессов.

Ввиду этого можно ожидать более близкого количественного соответствия ожидаемых и наблюдаемых результатов по мере снижения частоты реверса.

Выводы

1. Реверс тока может улучшить распределение металла на катодной поверхности или ухудшить его, в зависимости от наклона парциальных катодной и анодной поляризационных кривых при амплитудных значениях плотности тока в катодных и анодных импульсах.

2. Улучшение распределения осажденного металла достигается только в том случае, если абсолютная величина производной dE/di больше для катодного направления процесса чем для

анодного. В противном случае распределение металла будет ухудшаться.

Литература References

1. Chandrasekar, M. S., Pushpavanam Malatghy. Pulse and pulse reverse plating – Conceptual, advantages and applications, // *Electrochimica Acta*, vol. 53, (2008), P. 3313-3322.
2. Кругликов С.С., Ярлыков М.М., Юрчук Т.У. Влияние реверсивного тока на рассеивающую способность сернокислого электролита меднения. // *Электрохимия*, 1991, Т. № 36 С. 298-203. S.S. Kruglikov, M.M. Yarlykov, T.Yu. Yurtchuk. On the effect of pulse reverse current on the throwing power of copper plating sulphate electrolyte. // *Electrochemistry*, 1991, № 3, P. 298-203.
3. Гамбург Ю.Д., Какие формы импульсного тока целесообразно применять на практике. // *Гальванотехника и обработка поверхности*. – 2003, т. 11, № 4, 60-65. Gamburg Yu.D. What shape of current pulses are should be used in practice? // *Electroplating and surface finishing*. – 2003, V. 11, № 4, P. 60-65.
4. Kruglikov S. S. On The role of Macro- and Microdistribution Factors in the Plating of Electronic Components. Proc. Asia- Pacific Interfinish (APIC) 2010, Oct. 20-22, 2010, Singapore, SSFS, CD Proc.
5. Медведев А.М. Технология производства печатных плат. «Техносфера». М., 2005. Medvedev A.M. Production of PCBs. “Technosfera”, M. 2005.

Сведения об авторах

Кругликов Сергей Сергеевич, профессор, д.х.н. кафедра 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

Information about authors

Dr. Sergey S. Kruglikov, professor, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miuskaya 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.

УДК: 667.6, 544.654.2, 54

Совместное электроосаждение на катоде олигомерных соединений и никеля

**Квасников М.Ю., Романова О.А., Крылова И.А.,
Уткина И.Ф., Смирнов К.Н., Королёв Ю.М., Киселёв М.Р.,
Антипов Е.М.**

Ключевые слова: полиэлектролиты, электролитическое осаждение металлов, наноразмерные частицы, электрофорез.

Впервые предложен новый оригинальный метод получения металлополимерных покрытий (Пк) сочетанием в одном технологическом процессе электроосаждения на катоде олигомерных электролитов и никеля. Изучены свойства, структура и морфология образующихся Пк. Показано, что полученные металлополимерные Пк обладают уникальными защитными антикоррозионными свойствами.

Joint electrodeposition on the cathode oligomeric compounds and nickel

**Kvasnikov M.Yu., Romanova O.A., Krylova I.A, Utkina I.F,
Smirnov K.N, Korolev Yu.M., Kiselev M.R, Antipov E. M.**

Key words: polyelectrolytes, electrolytic deposition of metals, nanoscale particles electrophoresis.

A new way to obtain metal-polymeric coatings by means of the combination of the electrodeposition of nickel and the oligomer was proposed [11]. The properties, structure and morphology of the resulting coatings were examined. It was found that the novel metal-polymeric coating exhibit unique properties such, as unusually high materials hardness exceeding that of the coating from the neat metal and elevated, at least by an order, the protective anti-corrosive capability (Table 2, Figs. 3,4).

Введение

Широкое распространение в промышленности за последние 50 лет приобрёл метод получения лакокрасочных покрытий (ЛКП) на основе электролитов-плёнообразователей [1,2]. Образование покрытий при этом методе происходит за счет осаждения на электроде под действием постоянного тока водорастворимых полиэлектролитов-плёнообразователей. Этот способ распространён в промышленности для получения однослойных полимерных Пк. Практически все автомобили в мире грунтуются этим методом. При этом примерно за 2 минуты формируется полимерное Пк, обладающее наилучшими защитными свойствами на удельную толщину.

Метод технологически похож на гальванический процесс осаждения металлов, однако имеет и принципиальные отличия. Он основан на способности полиэлектролитов менять свою растворимость в зависимости от pH среды. Для электроосаждения на катоде в качестве полимерного плёнообразователя используют аминоксодержащие олигомеры. В водорастворимое состояние олигомер переводится за счет взаимодействия с кислотой (обычно уксусной или муравьиной) с образованием водорастворимых четвертичных аммониевых солей. Основным электрохимическим процессом при электроосаждении полимерных электролитов является электролиз воды, в результате которого прикатодное пространство подщелачивается. При высоких значениях pH аммониевые основания переходят в аминоксодержащие группы, при этом олигомер теряет растворимость и осаждается на катоде. Осаждение пигментов и наполнителей, имеющих в лакокрасочном материале, а также процесс уплотнения осадка происходит за счет электрофореза, осмоса и синерезиса.

Преимущества метода электроосаждения состоят в том, что это безотходный, взрыво- и пожаробезопасный автоматический процесс, позволяющий получать тонкие, равномерные по толщине Пк на изделиях сложной конфигурации, которые по антикоррозионным свойствам не уступают ряду гальванических Пк.

Сначала этот метод развивался по пути анодного электроосаждения карбоксилсодержащих олигомерных плёнообразователей. В связи с распространением в последнее десятилетие метода катодного электроосаждения, обеспечивающего лучшую антикоррозионную защиту, возникла идея сочетания этого процесса с электролити-

ческим осаждением металлов с целью получения металлополимерных покрытий. Известно, что металлополимеры сочетают такие преимущества полимеров, как эластичность, с характерными для металлов прочностью, антифрикционными свойствами тепло- и электропроводностью [3], поэтому представляет интерес использование их в качестве Пк [4-6]. Однако, несмотря на хорошие свойства получаемых покрытий, до настоящего времени этот способ не нашёл широкого промышленного применения. Это связано с такими недостатками этого метода, как кинетическая и агрегативная неустойчивость смешанного электролита, трудности корректировки электролита. В отличие от электроосаждения полиэлектролитов, этому методу получения покрытий присуща меньшая равномерность по толщине покрытий на изделиях сложной конфигурации. Водные растворы полиэлектролитов, в отличие от водных полимерных дисперсий, являются термодинамически однофазными, устойчивыми системами. Привлекательным является также то, что катодные осадки металлов в присутствии полимеров или ПАВ образуют наноразмерные золи металлов [7]. Последнее должно проявиться в структуре и свойствах получаемых металлополимерных Пк.

Цель работы - получение никель-полимерных Пк сочетанием в одном технологическом процессе (in situ) электроосаждения на катоде аминоксодержащего олигомерного плёнообразователя и никеля из их общего электролита и изучение свойств получающихся покрытий.

Методика эксперимента

В качестве олигомерного компонента использовался промышленно выпускаемый плёнообразователь лакокрасочного материала для катодного электроосаждения, представляющий собой эпоксиаминный аддукт, модифицированный блокированным изоцианатом и переведённый в водорастворимое состояние взаимодействием с уксусной кислотой [8,9]. Массовая концентрация его в растворе составляла 3-3,2% по сухому остатку, средняя молекулярная масса 900-1200. Образование полимерного Пк на катоде связано с потерей растворимости олигомера за счет регенерации аминных групп в щелочной среде прикатодного слоя. Последующее термоотверждение при 180°C приводит к формированию шитого полимерного Пк за счет взаимодействия разблокированных изоцианатных групп с гидроксильными и аминными группами [9].

В качестве металла для получения металлополимерного Пк был выбран никель, так как он отличается устойчивостью в кислых и щелочных средах. Мы посчитали, что на первоначальном этапе лучше не применять традиционные многокомпонентные электролиты и использовали для электроосаждения ацетат никеля в виде водного раствора с концентрацией 1 моль/л. К тому же известны ацетатные электролиты никелирования [10].

Электроосаждение проводили в лабораторной ванне объемом 0,5 л при постоянном напряжении на электродах 120-220 В и температуре раствора 27-32°C. Катодом служили предварительно обезжиренные пластинки из стали 08 КП площадью 0,2 дм². Использовался традиционно применяемый в электроосаждении полимеров нерастворимый анод из нержавеющей стали 08Х10Н20Т2 (АISI 303).

Состав смешанного электролита и условия электроосаждения подбирались таким образом, чтобы получались равномерные бездефектные Пк толщиной до 25 мкм [11], удовлетворяющие по внешнему виду ГОСТ 9.032, ГОСТ Р 51691-2008.

Изучались защитные и физико-механические свойства металлополимерных Пк в сравнении с полимерными Пк, полученными электроосаждением из чистого пленкообразователя, и никелевыми Пк, полученными гальваническим методом как из раствора ацетата никеля, так и из стандартного сернокислого никелевого электролита Уоттса. Для измерения толщины, адгезии, прочности на изгиб, сопротивления быстрой деформации, а также для ускоренных коррозионных испытаний использовались стандартные методы, принятые в лакокрасочной и гальванической технологии в соответствии с ГОСТ 9.032-80, ГОСТ Р 51694-2000, ГОСТ 9450, ГОСТ Р 52740-2007, ГОСТ Р 53007-2008, ГОСТ Р 9.905-2007.

Были проведены также физико-химические исследования полученных металлополимерных покрытий. Элементный состав покрытий определяли методом энергодисперсионного рентгеновского анализа на приборе Quanta 650 с модулем EDAX. Кристаллическую структуру металлической фазы покрытий изучали методом РСА с помощью порошкового дифрактометра ДРОН-2 со специальной коллимацией первичного и диафрагмированного пучков в режиме «на отражение» в угловом диапазоне $2\theta = 40-900$ (CuK α , $\lambda = 0.154$ нм, Ni-фильтр). Морфологию покрытия устанавливали с помощью АСМ на приборе Adviserscap

«Brucker» в контактном режиме с использованием зонда NSG-10.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Главной трудностью при выборе состава смешанного электролита и условий совместного электроосаждения полиэлектролита и металла являются отличия технологии и физико-химического механизма электроосаждения полиэлектролитов и металлов, что приводит к значительному различию показателей их индивидуального электроосаждения (Таблица 1).

Из табл.1 видно, что электроосаждение полиэлектролитов происходит при большом напряжении и малой силе тока, а для гальванического осаждения металлов, наоборот, требуется малое напряжение и большая сила тока. Время формирования Пк одинаковой толщины отличается на порядок. Различен и механизм образования Пк. При электроосаждении полимерных электролитов Пк формируются за счет химических превращений пленкообразователя в приэлектродном пространстве, а при гальваническом процессе главное это электрохимический процесс восстановления металла на катоде. Тем не менее, нам удалось найти условия их совместного электроосаждения, которые позволяют получать бездефектные Пк из смешанного электролита. Для решения этой задачи пришлось снизить скорость осаждения олигомера за счет понижения его концентрации по сравнению с принятой в промышленности.

Поскольку матрицей покрытий является олигомер, оптимальные условия электроосаждения смешанного электролита приближались к условиям электроосаждения олигомера, а именно: рН 5,5-5,6; t 28-32°C; продолжительность варьировалась от 60 до 180 секунд, напряжение при потенциостатическом режиме варьировалось в диапазоне 150-220 В.

В гальваностатическом режиме был определен эквивалент электроосаждения композиционного Пк, который составил для смешанного электролита 5,5 мг/Кл.

На рис. 1 представлена зависимость прироста массы металлополимерного Пк от продолжительности электроосаждения в гальваностатическом режиме $U=200$ В.

Видно, что в начальный момент кривая зависимости $m=f(t)$ имеет «ступеньку», по-видимому, связанную с преимущественным осаждением

Таблица 1. Технологические особенности процессов электроосаждения по-лиэлектролитов и гальванического осаждения металлов

Table 1. Technological features of the electrodeposition process of polyelectrolytes and galvanic deposition of metals

Показатели Indicators	Электроосаждение полимерных электролитов Electrodeposition of polymeric electrolytes	Гальваническое осаждение металла (никеля) Galvanic deposition of metal (nickel)
рН	5-5,8	3-5,5
Электропроводность, мкСм/см Conductivity, мкСм/см	до 2000 below 2000	от 4500 over 4500
Время процесса, мин (до толщины Пк 20-25 мкм) Process time, min (to a thickness of 20-25 μm)	2-3	от 20
Температура, °С Temperature, °С	28-32	50-60
Напряжение, V Voltage, V;	240	3-5
Плотность тока, А/дм ² Current density, A/dm ²	0,2	0,5-5
Концентрация, масс% Concentration, mass.%	16-18	3-6 (Ni ²⁺)
Эквивалент осаждения, мг/Кл Equivalent, mg/Cl	19	0,3

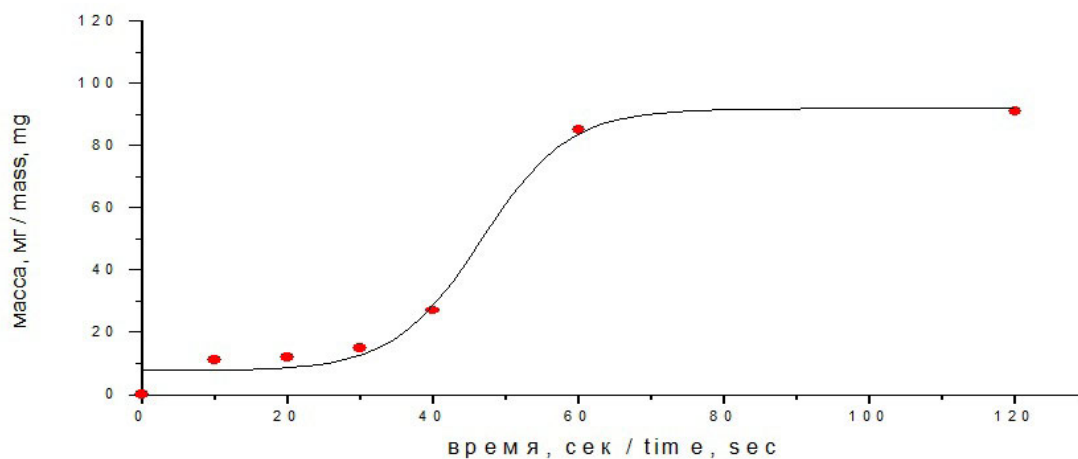


Рис. 1. Зависимость прироста массы металлополимерного Пк от продолжительности электроосаждения

Fig.1. Dependence of weight gain metal-coating on the duration of the electrodeposition

никеля и водорода, а далее, при достижении необходимой концентрации ионов ОН, кривая переходит в традиционную форму, присущую процессу осаждения полимера.

Зависимость силы тока от времени («токовая кривая») процесса электроосаждения для полимерных и смешанных металлополимерных электролитов приведена на рис. 2.

Видно, что при получении металлополимерного Пк токовая кривая существенно изменяется по сравнению с осаждением полимерного электролита. При осаждении полиэлектролита из-за образования полимерного осадка сила тока быстро падает за счет изоляции электрода (кривая 2). При получении металлополимерного Пк наблюдается сложная зависимость (кривая 1), свя-

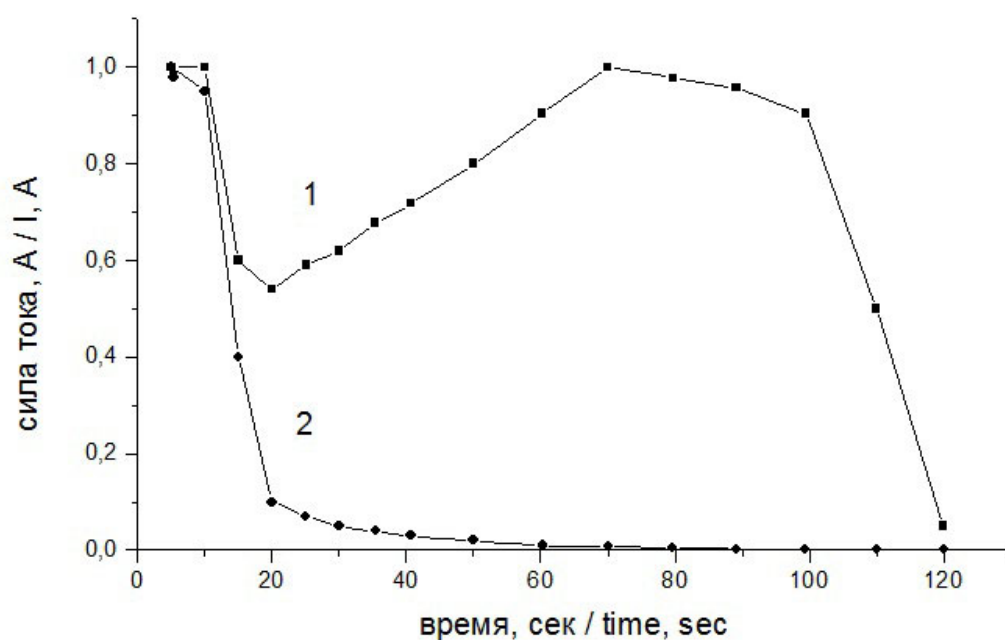


Рис. 2. Зависимость силы тока от времени («токовая кривая») процесса электроосаждения для полимерных (2) и смешанных металлополимерных электролитов (1)
Fig.2.The dependence of the current time ("current curve") electrodeposition process for polymer (2) and metal-mixed electrolytes (1)

занная, очевидно, с тем, что в начальный момент времени происходит в присутствии выделяющегося водорода преимущественное осаждение никеля, предположительно, в виде наноразмерных частиц, затем происходит совместное электроосаждения полимера с металлом. После примерно 70 секунд заканчивается осаждение металла, происходит резкое уменьшение проводимости пленки за счет формирования преимущественно полимерной пленки.

Такая сложная токовая кривая может свидетельствовать о вхождении металла в состав Пк и о возможной послойно-неоднородной структуре Пк.

Для изучения свойств полученных покрытий проводились сравнительные испытания металлополимерного, полимерного покрытий и гальванического никелевого Пк. Использовались стандартные методы испытания принятые в лакокрасочной и гальванической промышленности. В табл. 2 представлены результаты испытаний.

Из представленных в табл. 1 данных видно, что при неизменной хорошей адгезии, по сравнению с полимерным Пк, металлополимерные Пк имеют большую эластичность.

Еще более интересными оказались сравнительные коррозионные испытания. На рис. 3 пред-

ставлены фотографии образцов после коррозионных испытаний в течение 1500 часов. Видно, что металлополимерное Пк не показало признаков коррозии, в то время как полимерное и никелевое Пк давно сняты с испытаний.

Для выяснения причин таких удивительных свойств совместно с ИФ-ХиЭ РАН и ИНХС РАН были проведены физико-химические исследования металлополимерных покрытий в сравнении с полимерными Пк.

Элементный анализ электроосажденного осадка показал, что металлополимерное Пк, содержит в своем составе до 5-7% Ni и 4-6% Fe. Полимерное Пк без Ni также содержит Fe, даже в большем количестве (до 10%). Последнее не является странным, так как известно, что при катодной поляризации в кислой среде независимо от потенциала, имеет место химическое растворение железного катода. При электроосаждении на катоде полиэлектролитов было обнаружено, что катод не является полностью пассивным, и электроосажденные пленки содержат Fe. Это является причиной его сопутствующего электролитического осаждения [2]. Удивительным в данном случае является большое количество железа. Хотя это может быть связано с влиянием стальной под-

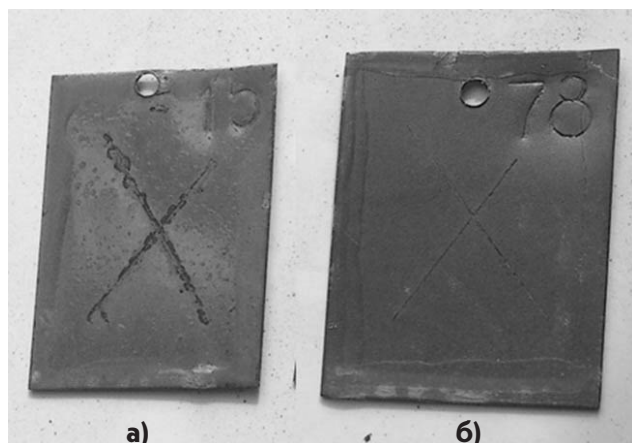


Рис. 3. Образцы покрытий после испытаний через 1500 часов выдержки в 5% р-р NaCl по ГОСТ 9.401, а) – полимерное; б) никель-полимерное

Fig. 3. Samples of the coatings after the tests through 1500 hours of exposure to 5% solution of NaCl a) - polymer; b) nickel-polymer

ложки при применяемом методе определения элементного состава.

На рис. 4 представлена микроструктура Ni-полимерных покрытий.

Видно, что в Ni-полимерном Пк содержатся неправильной формы агрегаты наноразмерных металлических частиц размера 80-200 нм.

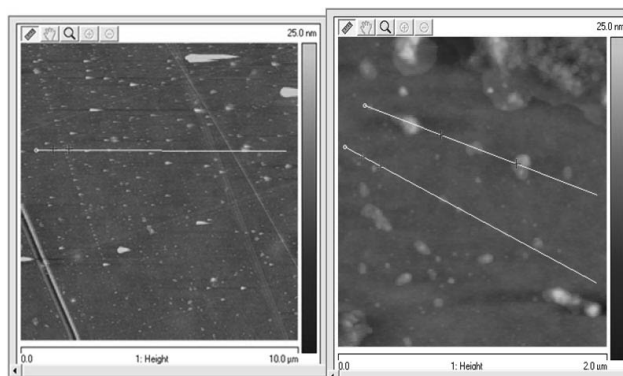


Рис. 4. Микрофотография никель-полимерного Пк при увеличении в 1×10^7 раз

Fig.4. Micrograph of polymer-nickel coating. Magnification in 1×10^7

Самые удивительные результаты были получены при рентгеноструктурном анализе Пк. Было обнаружено, что в Ni-полимерном Пк содержится не чистый Ni, а интерметаллид Ni-Fe, причем состав его полностью соответствует составу метеорита “MountJoy” (США, Пенсильвания, 1887г). Расчетный анализ структуры полученного в Пк интерметаллида показал, что он также как и метеорит, состоит из четырех систем параллельных камаситовых пластин (по-разно-

Таблица 2. Свойства покрытий
Table 2. Properties of coatings

Свойства Properties	Полимерное Пк Polymer coating	Никелевое Пк Nickel coating	Никель-полимерное Пк Nickel-polymer coating
Толщина, мкм (ГОСТ Р 51694-2000) Thickness, μm (ISO 2808-97)	23-25	9-17	27-31
Адгезия, балл (ГОСТ 15140) Adhesion, score (ISO 2409)	1	1-2	1
Прочность на изгиб, мм (ГОСТ 6806) Flexural strength, мм (ISO 1519)	2	6	1
Сопротивление удару, кг*с/см (ГОСТ 4765) Impact resistance, кг*f/cm (ASTMD2794, ISO 6272)	70	30	90
Поверхностная твердость, баллы ГОСТ Р 54586-2011 Surface hardness (ISO 15184), point	2H	6H	8H
Солестойкость, часы (ГОСТ 9.401-91) Salt resistance, hrs	240	96	Более 1500 Over 1500
Удельное электросопротивление Пк, Ом/м The electrical resistivity, Om/m	9×10^8	$7,20 \times 10^{-6}$	4×10^6

му ориентированных) с прослойками, состоящими из тэнита, на фоне из тонкозернистой смеси камасита и тэнита. Данная структура до настоящего времени не воспроизведена в земных условиях [12] (!) Этот факт удивительного строения полученного интерметаллида требует дополнительных исследований. Возможно именно образование подобного «метеоритного» железа является причиной необычных свойств полученных Ni-полимерных покрытий, а именно: высокой эластичностью, очень высоким уровнем антикоррозионных свойств.

Выводы

1. На примере Ni-полимерного Пк предложен новый метод получения металлополимерных покрытий сочетанием электроосаждения на катоде аминоксодержащих полимерных пленкообразователей с электролитическим осаждением металлов.

2. Установлено, что полученные Ni-полимерные Пк по сравнению с полимерными Пк обладают эластичностью, в 2 раза лучшими защитными свойствами при неизменной адгезии.

3. Установлено, что полученные Ni-полимерные покрытия являются послойно неоднородными по составу, причём нижним слоем является композит, содержащий никель-железный сплав («метеоритное» железо).

4. Получение покрытий совместным электроосаждением на катоде полиэлектролитных пленкообразователей с электролитическим осаждением металлов даёт перспективы для дальнейших совместных исследований специалистам по гальваническим и полимерным покрытиям.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы», шифр проекта «2014-14-576-0050-79»

Литература References

1. Krylova I.A. Painting by electrodeposition the eve of 21-st century //Progress in Organic Coatings//2001,v.42.P.120-131.
2. Квасников М.Ю., Крылова И.А. Окраска методом электроосаждения. Часть 1-3// Лакокрасочные материалы и их применение. 2001. № 4-6. С.10-15, С.24-39, С.26-31.

Kvasnikov M, Krylova I. Colouring by electrodeposition. Part 1-3 // Coating materials and their application. 2001. № 4-6. p.26-31.

3. Помогайло А.Д., Севостьянов В.С. Металлсодержащие мономеры и полимеры и их смеси. М. Химия. 1988. 384с.

Pomogailo A, Sevostyanov V. The metal-containing monomers and polymers and mixtures thereof. 1988. 384 p.

4. Дейнега Ю.Ф., Ульберг З.Р. Электрофоретические композиционные Пк. М. Химия. 1989г. 238с.

Deynega Y, Ullberg Z. Electrophoretic composite coatings. 1989. 238p.

5. Кузнецова Е.В. Электроосаждение никеля, модифицированного полимером// Журнал прикладной химии. 1993г. вып.5. С.1155-1158.

Kuznetsova E. Electrodeposition of nickel modified polymerase rum // Journal of Applied Chemistry. 1993. Issue 5. p.1155-1158.

6. Тетерина Н.М., Халдеев Г.В. Композиционные никель-политетрафторэтиленовые Пк.// Журнал прикладной химии. 1994г. вып.9. С.1528-1531.

Teterina N, Chaldev G. Ni-PTFE composite cover// Journal of Applied Chemistry. 1994. v.9. p.1528-1531.

7. Помогайло А.Д., Розенберг А.Н., Уфлянд В.К. Наночастицы металлов в полимерах. М.Химия.2000. 672с.

Pomogailo A, Rosenberg A., Uflyand V. Metal nanoparticles in polymers. 2000. 672 p.

8. Квасников М.Ю., Камедчиков А.В., Киселёв М.Р., Цейтлин Г.М. Новые химстойкие лакокрасочные Пк, получаемые методом электроосаждения на катоде//Химическая промышленность сегодня. 2010. №11. С.17-21

Kvasnikov M, Kamedchikov A, Kiselev M, Zeitlin G. New chemical resistant paints Pc, obtained by electrodeposition on the cathode // Chemical industry today. 2010. v.11. p.17-21

9. Квасников М.Ю., Штакин М.М., Силаева А.А., Павлов А.Н., Талагаева Н.Г. Новые Пк на основе полимерно-олигомерных композиций, получаемые методом электроосаждения на катоде//Успехи химии и химической технологии. 2012. Сборник научных трудов. том XXXI. №3. С.114-118.

Kvasnikov M., Shtakin M., Silaeva A., Pavlov A. A new PC-based polymer-oligomer compositions obtained by electrodeposition on the cathode // Russian Chemical and Chemical Technology.

2012. Collection of scientific works. that XXXI. №3.p.114-118.

10. Коптева Н.И., Певзнер В.А., Цупак Т.Е., Восхинкина О.Н., Бахчисарайская Н.Г.//Труды МХТИ им. Менделеева. 1988. вып.150. С.78-84

Kopteva N., Pevzner V., Tsupak T., Voskhinkina O., Bakhchisaray N.// Proceedings D. Mendeleev University. 1988. v.150., p.78-84

11. Квасников М.Ю., Уткина И.Ф., Крылова И.А., Романова О.А., Смирнов К.Н. // Химическая промышленность сегодня. 2014. №2. С.51-56/

Kvasnikov M., Utkina I., Krylova I., Romanova O., Smirnov K. // Chemical industry to-day. 2014. №2. p.51-56

12. Бусарев В.В. Докторская диссертация "Изучение астероидов методами спектроскопии" МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012г.

Busarev V. Doctoral thesis "Study of asteroids methods "mass spectrometry" Moscow state University, 2012.

Сведения об авторах:

Квасников Михаил Юрьевич, д.т.н, проф., Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, г.Москва, 125047 г.Москва, Миусская пл. 9, +7(495) 969-31-67, e-mail: kvasnikovm@mail.ru

Крылова Инна Александровна, д.х.н, проф., генеральный директор ЗАО «ОИФ-компания», +7 (496) 532-16-17, e-mail: oif-kompania@mail.ru

Уткина Ирина Федоровна, к.х.н, научный сотрудник, Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, г.Москва 125047 г.Москва, Миусская пл. 9 +7 (926) 736-51-64, e-mail: utkina56@mail.ru

Романова Ольга Алексеевна, аспирант, +7(90) 561-29-39, e-mail: lelya-25@bk.ru

Смирнов Кирилл Николаевич, к.т.н., ведущий технолог ООО Научно-производственное предприятие «СЭМ.М», 119049 Москва, Крымский вал, 8, +7(903) 773-6729, e-mail: npp-semm@yandex.ru

Королёв Юрий Митрофанович, д.х.н, проф., ст.н.с., Институт нефтехимического син-

теза РАН им.А.В.Топчиева, 119991 г.Москва, Ленинский проспект 29 +7(495) 955-42-42

Антипов Евгений Михайлович, д.х.н. проф, зав.кафедрой, РХТУ им. Д.И.Менделеева,. 9 +7 (910) 424-32-63 e-mail: antipov@ips.ac.ru

Киселёв Михаил Романович к.х.н, ст. н.с., Институт физической химии и электротехники РАН им.А.Н.Фрумкина, 119071 г.Москва, Ленинский проспект 31, корп. 4 +7 (495) 955-44-41e-mail: kisselev@phyche.ac.ru

Information about the authors:

Kvasnikov Mikhail, Doctor of Technical Sciences, prof., D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047 Moscow, Russia, Miusskaya Sq. 9 +7 (495) 969-31-67, e-mail: kvasnikovm@mail.ru

Inna Krylova, Doctor of Science, prof., General Director of "OIF-company", +7 (496) 532-16-17, 141200 Pushkino, Moscow Region., Moscow Avenue., 52-5- 11, e-mail: oif-kompania@mail.ru,

Utkin Irina, Doctor of Science, Researcher, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow 125047 Moscow, Miusskaya Sq. 9 +7 (926) 736-51-64, e-mail: utkina56@mail.ru

Olga Romanova, a graduate student; 9 7 (90) 561-29-39, e-mail: lelya-25@bk.ru

Smirnov Kirill, Ph.D., Senior Technologist, Research and Production Enterprise "SEM.M", 119049 Moscow, Krimsky Val, 8, 7 (903) 773-6729, e-mail: npp-semm@yandex .ru

Korolev Yuri, Doctor of Science, prof., Senior Researcher, Institute of Petrochemical Synthesis RAS im.A.V.Topchieva, 119991 Moscow, LeninskyProspekt 29 +7 (495) 955-42-42

Antipov Evgeny, D.Sc. Professor, Head of Department, D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia; +7 (910) 424-32-63 e-mail: antipov@ips.ac.ru

Kiselev Mikhail, Doctor of Science, Art. NS, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences im.A.N.Frumkina, 119071 Moscow, Russia, LeninskyProspekt 31, Bldg. 4 +7 (495) 955-44-41e-mail: kisselev@phyche.ac.ru

УДК 621.357

Изучение процесса химического никелирования как стадии ENIG-процесса

**Зоткин В.В., Зайцев А.Г., Гаврилин Г.О., Архипов Е.А.,
Смирнов К.Н.**

Ключевые слова: печатные платы, финишные покрытия, химическое никелирование, паяемость, окисление, ENIG-процесс

В данной работе сделаны выводы о наиболее вероятной причине такого дефекта ENIG-процесса, как «черная контактная площадка», приводящего к ухудшению паяемости никелевого покрытия. При помощи рентгенофлуоресцентного анализа исследована скорость окисления кислородом воздуха поверхности химически осажденного никеля и установлена ее взаимосвязь с химическим составом покрытия и его способностью к пайке.

Study of Electroless Nickel Plating Process as a Stage in ENIG Process

**Zotkin V.V., Zaitsev A.G., Gavrilin G.O., Arkhipov E.A.,
Smirnov K.N.**

Key words: Pcb, top coatings, electroless nickel plating, solderability, oxidation, ENIG-process

Possible cause of poor solderability of electroless nickel top layer. As the oxidation of nickel surface by atmospheric oxygen is suggested to be the most probable cause of loss of soldering. This suggestion has been confirmed by the results of the determination of the amount of oxygen contained at the surface of the coating. Nickel coatings containing about 10% of phosphorous were found as most resistant against oxidation (Tables 1-3)

Введение

С развитием на предприятиях Российской Федерации технологий поверхностного монтажа электронных компонентов все большее внимание при изготовлении печатных плат (ПП) уделяется финишным покрытиям, наносимым на различные элементы печатного рисунка. Такие покры-

тия защищают поверхность медных проводников от окисления и обеспечивают требуемые условия для сварки и пайки электронных компонентов, такие как:

- хорошую смачиваемость припоем поверхности;
- сохранение способности к пайке и сварке длительное время (минимум 6 месяцев);

- сохранение прочности пайки и сварки в процессе эксплуатации готового изделия.

В настоящее время в ЗАО «ЦПТА» применяются следующие технологии бестоковых защитных покрытий:

- HASL-процесс - горячее облуживание плат с последующим выравниванием расплава струями горячего воздуха;
- ImSn-процесс - покрытие иммерсионным оловом;
- ENIG-процесс - нанесение на медную фольгу подслоя химического никеля (3 – 5 мкм) с последующим иммерсионным золочением (0,05 – 0,15 мкм).

Данная работа посвящена одной из стадий технологии нанесения защитного ENIG-покрытия на ПП - химического никелирования.

Производители ПП в РФ, работающие с технологией ENIG, используют, как правило, готовые импортные растворы и оборудование. Типовая схема процесса следующая:

1. Кислая очистка заготовки ПП.
2. Микротравление.
3. Активация.
4. Химическое осаждение никеля.
5. Иммерсионное золочение.

Практика промышленного применения ENIG-процесса показала, что последующая пайка на химическое никелевое покрытие может быть неудовлетворительной по следующим причинам:

- низкая адгезия покрытия никель-фосфор к медной подложке, когда паяное соединение отрывается по границе медь - никель; чаще всего низкая адгезия связана с некачественной обработкой поверхности или недостаточной ее промывкой после предшествующих химическому никелированию операций;

- плохая смачиваемость припоем поверхности покрытия никель-фосфор и ухудшение этой характеристики со временем из-за изменения свойств поверхности; внешне поверхность темнеет, из-за чего явление получило название «черный никель» или «черная контактная площадка» [3].

Причиной «черной контактной площадки», и, как следствие, ухудшения паяемости, считается смесь фосфидов никеля, выпадающая отдельной фазой на поверхности покрытия.

Данный механизм маловероятен, так как для образования фосфидов никеля содержание фосфора в химически осажденном никеле должно быть меньше 8% [2]. Если фосфора больше, то фосфиды не образуются, а фосфор образует с никелем твердый раствор. Следовательно, фосфида никеля на поверхности может образоваться не больше 8%. Если бы дело обстояло так, то паяемость ухудшилась бы на такие же 8%, так как фосфид никеля размещен равномерно и в объеме,

и на поверхности покрытия. В случае «черной контактной площадки» наблюдается практически полная блокировка поверхности.

Нами замечено, что сразу после осаждения покрытие паяется удовлетворительно. Однако, с течением времени способность к пайке теряется и через 6 месяцев сводится к нулю, на что ссылается стандарт IPC-4552 [4]. Из этого следует, что, либо фосфид никеля образуется не сразу при осаждении и за 6 месяцев две твердые фазы (никель и фосфор) каким-то образом вступают в реакцию; либо фосфид никеля образуется сразу при осаждении. Но тогда он должен целенаправленно диффундировать из объема покрытия к поверхности, и полностью перекрывать ее. Энергия активации реакции образования фосфида никеля довольно высокая. На практике фосфид никеля в покрытии образуется при температуре не менее 300°C, т.е., при температуре хранения это невозможно. А его диффузия невозможна термодинамически, т.к. положение на поверхности покрытия не является энергетически более выгодным, чем в объеме.

Имеет место также другая гипотеза, согласно которой причиной «черной контактной площадки» является коррозия никеля, спровоцированная межкристаллитными прослойками. При этом веществом прослойки предполагается фосфор. Но фосфор в покрытии может существовать только в виде твердого раствора с никелем. В межкристаллитном пространстве фосфор - как отдельная фаза - может присутствовать только в виде интерметаллидов Ni_2P и Ni_3P , которые не только не являются причиной зарождения очагов коррозии, но обладают выраженным антикоррозионным действием [1].

При испытании коррозионной стойкости Гутцайт и Мапп обнаружили интересную особенность в поведении покрытия. Появляющиеся на поверхности пятна не распространяются по поверхности даже при длительной выдержке образца в коррозионной среде. Следовательно, механизм распространения коррозии от центров зарождения в случае химического никелирования, не соответствует действительности [1].

С нашей точки зрения потемнение покрытия и ухудшение его паяемости связано с тем, что на поверхности из-за недостаточного количества фосфора в сплаве (менее 8%) образуется оксид никеля, который и препятствует смачиваемости поверхности припоем. При этом окисление происходит равномерно по всей поверхности, и то, что паяемость ухудшается со временем, говорит в пользу именно этого механизма. Что касается защитного золотого покрытия, то хорошо известно свойство газов диффундировать в металлы, и тонкий слой золота (0,05-0,15 мкм), которым никель

защищен от воздействия среды, хотя и замедляет процесс окисления, серьезным препятствием не является. Кроме того известно, что аморфную структуру никель имеет при содержании в нем фосфора 8-14%, а коррозионная стойкость такого аморфного никеля значительно выше и его окисление, влекущее ухудшение пайки, должно происходить намного медленнее.

Для подтверждения нашего предположения необходимо исследовать процесс окисления поверхности химических никелевых покрытий, полученных из различных растворов и проверить соответствующие образцы на способность к пайке.

Методика эксперимента

Для исследования было покрыто по 28 образцов (размер 2×5 см), изготовленных из фольгированного диэлектрика, в 3-х выбранных нами растворах химического никелирования:

- 1 - по ГОСТ 9.303-84 (ацетатный раствор);
- 2 - раствор химического никелирования SurTec 857 производства компании из Германии;
- 3 - раствор химического никелирования производства российской компании «СЭМ.М» НСА-10.

Содержание фосфора в покрытии и наличие кислорода в поверхностном слое определялось при помощи рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). РФА является элементным анализом и не показывает наличия того или иного соединения, но позволяет качественно обнаружить и количественно определить элементный состав вещества.

Способность к пайке проверялась на свежеосажденных образцах и образцах после хранения методом растекающейся капли припоя. На поверхность образца наносился неактивный (безкислотный) спирто-канифольный флюс, сверху помещался шарик припоя ПОС-61 весом 0,15±0,05 г. Система подвергалась нагреву при 205±5°C в течение 5 минут. После охлаждения образца измеряли площадь растекания капли припоя в квадратных сантиметрах. Способность к пайке считалась неудовлетворительной, если площадь растекания составляла менее 1 см².

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В таблицах 1, 2 и 3 приведены результаты анализа и испытаний покрытий химическим никелем для трех исследованных растворов.

Таблица 1. Раствор химического никелирования по ГОСТ 9.303-84
(содержание фосфора в покрытии 5,4-5,6%)

Table 1. Standart electroless nickel plating bath (ST 9.303-84). Phosphorous content 5,4-5,6%

Месяц/Number of months	0	2	4	6	8	10	12
Количество кислорода % Amount of oxygen,%	-	5,82	8,24	10,1	11,9	13,03	13,11
Площадь растекания припоя, см ² Surface area covered with solder, cm ²	1,2	1,2	0,8	0,6	0,6	0,5	0,6

Таблица 2. Раствор химического никелирования SurTec 857 (содержание фосфора в покрытии 7,6-7,9%)
Table 2. Standart electroless nickel plating bath SurTec 857. Phosphorous content 7,6-7,9

Месяц/Number of months	0	2	4	6	8	10	12
Количество кислорода % Amount of oxygen,%	-	-	3,5	5,1	5,82	7,03	8,24
Площадь растекания припоя, см ² Surface area covered with solder, cm ²	1,2	1,2	1,1	1,0	1,0	0,9	0,8

Таблица 3. Раствор химического никелирования НСА-10 (содержание фосфора в покрытии 10,1-10,7%)
Table 3. Standart electroless nickel plating bath NSA-10. Phosphorous content 10,1-10,7

Месяц/Number of months	0	2	4	6	8	10	12
Количество кислорода % Amount of oxygen,%	-	-	0,2	0,35	0,82	1,03	1,31
Площадь растекания припоя, см ² Surface area covered with solder, cm ²	1,3	1,4	1,2	1,2	1,2	1,2	1,1

Для покрытия из раствора (табл.1) наблюдается настолько высокая скорость окисления поверхности, что способность к пайке становится неудовлетворительной уже после 3-4 месяцев хранения, что недопустимо отраслевыми стандартами.

Покрытия из раствора (табл. 2) соответствуют требованиям отраслевого стандарта, а сниженные способности к пайке ниже установленного нашей методикой уровня происходит только после 8 месяцев хранения.

Покрытия из раствора (табл.3), содержащие приблизительно 10% фосфора показали наиболее высокую стойкость к окислению, а хорошая способность к пайке сохраняется в течение года, а вероятно, и более.

Результаты экспериментов подтверждают наше предположение о причине появления такого дефекта, как «черная контактная площадка», при осуществлении ENIG-процесса.

Выводы

1. Наиболее вероятной причиной так называемой «черной контактной площадки» и плохой паяемости химических никелевых покрытий является их окисление кислородом воздуха.

2. Для успешного осуществления ENIG-процесса необходимо обеспечить стабильность химического состава осаждаемого никелевого слоя.

3. Химические никелевые покрытия, содержащие приблизительно 10% фосфора, наиболее устойчивы к окислению и более года сохраняют способность к пайке.

4. В настоящее время на производственной базе ЗАО "ЦПТА" осуществляются опытно-промышленные испытания раствора химического никелирования, позволяющего получать стабильное содержание фосфора в покрытии в пределах 10-12%.

Литература References

1. Горбунова К.М., «Физико-химические основы процесса химического никелирования», Наука, 1964 г.

Gorbunova K.M. Physico-chemical Fundamentals of Electroless Nickel Plating. Nauka, 1964.

2. Шалкаускас М.И., Вашкялис А.И., «Химическая металлизация пластмасс». 3-е издание, перераб. – Л.: Химия, 1985. – 144 с.

Shalkauskas M.I., Vashkyalis A.I. Plating of Plastiks. 3rd ed., Khimia, 1985. -144 p.

3. Финишные покрытия печатных плат, Элинформ, 2007.

Top Coatings in Manufacture of PCBs. 2007. (http://www.elinform.ru/articles_68.htm).

4. SaM Pepe. Tech tips... Black Pad/Empfasis – October, 2007.

5. ГОСТ 9.303-84.

Сведения об авторах

Зоткин Валерий Витальевич – заместитель генерального директора ЗАО "ЦПТА", 115230, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 42, корп. 2; +7 (917) 507-8350; head@cpta.ru

Зайцев Александр Гурьевич – руководитель технологического отдела ЗАО "ЦПТА", 115230, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 42, корп. 2; +7 (916) 444-6168; 4446168technolog@cpta.ru

Гаврилин Глеб Олегович – специалист; ООО «КБ «Химникель»; 105484 г. Москва, Сиреневый бульвар, 83. Тел. (926) 812-4043, e-mail: chemnikel@yandex.ru

Архипов Евгений Андреевич – генеральный директор ООО Научно-производственное предприятие «СЭМ.М», 119049 Москва, Крымский вал, 8, +7(903) 773-6723, e-mail: npp-semm@yandex.ru

Смирнов Кирилл Николаевич – к.т.н., ведущий технолог; +7(916) 697-1362, e-mail: npp-semm@yandex.ru

Information about authors

Zotkin Valerii V. – assistant of general director, TsPTA Co., 115230, Moscow, Varshavskoe Ave., 42, k.2, tel: +7 (917) 507-8350; e-mail: head@cpta.ru

Zaytsev Alexander G. – head of technological department, tel.: +7 (916) 444-6168; 4446168technolog@cpta.ru

Gavrilin Gleb O. – specialist, ООО КБ "Chemnickel", 105484, Moscow, Sirenevyy Bul., 83; tel.: (926) 812-4043, e-mail: chemnikel@yandex.ru

Arhipov Evgenii A. – general director, NPP "SEM.M", Moscow, Russia, 119049, Ul. Krymskii Val, 8; e-mail: npp-semm@yandex.ru , tel.: 8 (495) 978-94-42/

Smirnov Kirill N. – Ass. Prof., Ph.D., Leading technologist, tel.: +7(903) 773-6729, e-mail: npp-semm@yandex.ru

УДК 66.02, 544.6, 546.76

**Электрофлотационное извлечение ионов металлов,
находящихся в составе многокомпонентных систем,
из сточных вод гальванического производства**

**Колесников В.А., Крючкова Л.А., Ильин В.И.,
Колесников А.В.**

Ключевые слова: Электрофлотационное извлечение, многокомпонентные смеси, ионы никеля, меди, хрома, цинка, железа, алюминия, свинца, сточные воды

В работе представлены результаты исследований по электрофлотационному извлечению ионов никеля, меди, хрома, цинка, железа, алюминия и других металлов из многокомпонентных смесей. Определены оптимальные условия процесса электрофлотации смеси, состоящей из 2 металлов (рН среды, соотношение извлекаемых ионов металлов, их концентрация и анионный состав среды). Установлены направления повышения эффективности электрофлотационного процесса очистки сточных вод, содержащих многокомпонентные системы 2-3 металлов.

**Recovery of Metal Ions from Multicomponent Systems
Contained in Waste Water from Plating Shops**

Kolesnikov V.A., Kruchkova L.A., Il'in V.I., Kolesnikov A.V.

Key words: electroflotation recovery, multicomponent system, waste water

Recovery of Ni, Cu, Cr, Zn, Fe, Al, etc. ions from multicomponent mixtures was studied. High efficiency was demonstrated. Degree of recovery of sparingly soluble compounds of non-ferrous metals approaches 95-99%, recovery time being 5 to 10 min. Optimum conditions for the electroflotation process were found for binary systems composed of two metals: with close pH values of hydroxides formation; with different pH values of hydroxides formation. Residual concentrations of metal ions after the electroflotation are about 1 to 0,5 mg/l under optimum conditions. Selective recovery of metal ions from waste water as well as the recovery of Zn and Pb ions in the presence of Al and Fe (III) hydroxides was studied at pH values close to 7. Complex technical approach has been realized in 2010-2014 at a number of plants, which allowed to dispose purified waste water into the town sewage system or to return it into rinsing tanks.

Введение

В практике очистки промывных и сточных вод гальванохимических производств редко встречаются системы, содержащие один ион металла. Практически всегда в сточных водах присутствуют ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , а также, в зависимости от характера производства, ионы Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Ni^{2+} и другие металлы в различных соотношениях. Промывные воды часто обрабатываются в общем стоке и содержат, как минимум, три иона металла [1-3]. Анализ показал, что при извлечении ионов металлов из многокомпонентной системы возможны следующие варианты многокомпонентных систем:

1) Ионы металлов образуют нерастворимые гидроксиды при близких значениях pH, т.е. величины pH минимальной растворимости pH_{\min} индивидуальных гидроксидов металлов существенно не отличаются. Примерами таких смесей служат следующие системы: (Cu^{2+} – Zn^{2+} ; $\text{pH}_{\min}=9-10$), (Cr^{3+} – Fe^{3+} – Al^{3+} ; $\text{pH}_{\min}=6,5-7,5$), (Ni^{2+} – Fe^{2+} – Cd^{2+} ; $\text{pH}_{\min}=10-10,5$).

2) Ионы металлов образуют нерастворимые гидроксиды при различных значениях pH, при этом значение pH_{\min} индивидуальных соединений существенно отличаются друг от друга на 2-3 единицы pH. К таким системам можно отнести: (Cr^{3+} – Cu^{2+} , Ni^{2+}) – (I), (Cr^{3+} – Fe^{2+} , Ni^{2+} – Cd^{2+}) – (II), (Fe^{3+} – Cu^{2+} , Zn^{2+}) – (III), (Fe^{3+} – Ni^{2+} , Cd^{2+}) – (IV), (Al^{3+} – Cu^{2+} , Zn^{2+}) – (V), (Al^{3+} – Fe^{2+} , Cd^{2+}) – (VI).

Величина pH_{\min} растворимости зависит от исходной концентрации металлов, наличия фоновых электролитов (NaCl , Na_2SO_4 , NaNO_3 и др.), комплексообразователей (тарtrat, пирофосфат, NH_3 и др.).

Так, в случае систем I, III и V различие величин pH_{\min} составляет 2,5 единицы pH, для систем (II, IV, VI) – 3-4 единицы pH. В этом случае при низких значениях pH один из металлов системы присутствует в ионном виде, другой – в дисперсном состоянии. Например, для системы Cr^{3+} – Ni^{2+} при $\text{pH}=6-7$ никель при низких концентрациях находится в виде ионов Ni^{2+} , тогда как ионы Cr^{3+} в виде гидроксида $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

3) Ионы металлов образуют труднорастворимые соединения, но один из металлов обладает низкой флотационной активностью, как например, смеси на основе соединений свинца.

Таким образом, при разработке технологии электрофлотации систем, содержащих несколько

ионов металлов, важной и непростой задачей является выбор оптимальных условий.

Установлено, что скорость процесса и остаточная концентрация ионов металлов в воде при флотации смеси, состоящей из 2-3 металлов, зависят, в первую очередь, от pH среды, природы и соотношения извлекаемых ионов металлов, их концентрации и анионного состава среды.

В данной работе представлены результаты исследований, иллюстрирующие различные случаи, имеющие место на практике при очистке сточных вод гальванохимических производств.

Методическая часть

Процесс электрофлотационного извлечения трудно растворимых соединений меди, никеля, цинка, хрома, железа, алюминия и свинца из водных растворов проводили в непроточных аппаратах объемом 1,0 л с нерастворимыми электродами. Анод – титановая пластина с покрытием ОРТА, катод – сетка из нержавеющей стали.

В работе исследовали модельные растворы, содержащие в качестве загрязняющих компонентов ПАВ различной природы: анионные ПАВ – NaDBS ; неионогенные – АЛМ-10, полиэтиленоксид ПЭО-1500; катионные – Катамин АБ, Катапав, заданных концентраций.

Анализ на содержание ионов металлов ($C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{кон}}$) проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре марки «КВАНТ-АФА». Содержание органических компонентов определяли бихроматным методом по Лейте и оценивали в единицах химического потребления кислорода (ХПК). Эффективность очистки оценивали по формуле: $\alpha = ((C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}) / C_{\text{исх}}) * 100\%$, где α – степень извлечения.

Аналитический контроль кислотности среды осуществляли на pH-метре марки «И-160МИ».

Определение дисперсного состава и электрокинетические измерения ζ -потенциала проводили с помощью лазерного анализатора характеристик частиц субмикронного и нано-диапазона методом МЗ-PALS (Phase Analysis Light Scattering).

Отработку оптимального режима (время пребывания в камере, токовые нагрузки) очистки проводили в проточном электрофлотационном аппарате на промышленных предприятиях. Опытные испытания проводили на ЭФ производительностью 5 и 10 м³/час на промышленных объектах.

Аналитический контроль основных характеристик выполнен на оборудовании Цен-

тра коллективного пользования РХТУ им. Д.И.Менделеева.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Извлечение 2-х компонентной системы с близкими значениями рН гидратообразования

Рассмотрим процесс электрофлотации системы Cu-Zn. Величины pH_{min} составляет для Cu – 9,8, а для Zn – 9,9. Величина рН оптимального извлечения pH_{opt} для индивидуальных соединений в виде гидроксидов составляет 9,5.

Исследования проводили в растворах, содержащих ионы цинка и меди, в различных соотношениях при суммарной концентрации металлов 100 мг/л. Токовая нагрузка составляла 100 А/м².

Установлено, что степени извлечения – индивидуальных компонентов Cu(OH)₂ и Zn(OH)₂ – составляют 97%. Стационарные значения степени извлечения – достигаются за 10 минут. Извлечение же смеси гидроксидов характеризуется более низкими остаточными концентрациями ионов металлов, не превышающими 1 мг/л. Для индивидуальных гидроксидов эта величина составляет около 2,5 мг/л.

При исследовании системы Zn-Ni установлено, что скорость извлечения никеля в присутствии цинка несколько возрастает при концентрации цинка более 30 мг/л. До указанной концентрации влияние Zn²⁺ на извлечение никеля не наблюдается. Скорость извлечения гидроксида никеля в 3-4 раза ниже, чем для индивидуального гидроксида цинка. Так, для достижения величины $\alpha=80\%$ для ионов цинка время электрофлотации составляет 2 минуты, для никеля – 6 минут.

Проведенные исследования системы Cu-Ni при рН=9-10 показали, что указанные ионы практически не оказывают существенного влияния

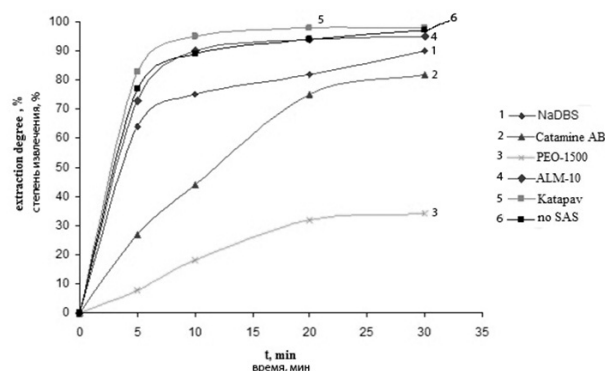


Рис. 1. Электрофлотационное извлечение гидроксида цинка из смеси металлов в присутствии ПАВ

Fig. 1. Electroflotation extraction of zinc hydroxide from metallic mixture including SAS

друг на друга, в первую очередь, на остаточную концентрацию. В то же время в присутствии ионов меди при рН 9-10 и соотношении Ni:Cu=10:1 скорость процесса извлечения никеля снижается на 5-10%, т.е. сказывается эффект торможения, характерный для чистого гидроксида меди.

Изучен процесс извлечения ионов цинка из смеси металлов (Ni²⁺, Cu²⁺) в присутствии поверхностно-активных веществ, таких как NaDBS, Катамин АБ, ПЭО-1500, АЛМ-10 и Катапав в количестве 50 мг/л. Экспериментальные данные представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Как видно из рис. 1, наличие ионов никеля и меди в присутствии NaDBS тормозит процесс извлечения ионов цинка и снижает степень очистки до 90 %.

Таблица 1. Электрофлотационное извлечение гидроксида цинка из смеси металлов (Cu, Ni, Zn) в присутствии ПАВ различной природы

Table 1. Electroflotation extraction of zinc hydroxide from metallic mixture (Cu, Ni, Zn) including different SAS

τ, мин/min	α Zn ²⁺ , %					
	NaDBS	Катамин АБ Catamine AB	ПЭО-1500 PEO-1500	АЛМ-10 ALM-10	Катапав Katapav	без добавок no additives
0	0	0	0	0	0	0
5	64	27	8	73	83	77
10	75	44	18	90	95	89
20	82	75	32	94	98	94
30	90	82	34	95	98	97

Условия эксперимента: Zn²⁺ 25мг/л, Ni²⁺ 25мг/л, Cu²⁺ 25мг/л, ПАВ 50 мг/л, Na₂SO₄ 1 г/л; iv 0,4 А/л; pH 9,5; * - система без ПАВ.

Conditions of experiment: Zn²⁺ 25mg/L, Ni²⁺ 25mg/L, Cu²⁺ 25mg/L, SAS 50 mg/L, Na₂SO₄ 1 g/L; iv 0,4 A/L; pH 9,5; * - no SAS system.

Таблица 2. Степень извлечения органических примесей
Table 2. Extraction degree of organic impurities

Вид ПАВ/ Type of SAS	$\alpha_{\text{ПАВ}}/\alpha_{\text{SAS}}, \%$
NaDBS	32
Катамин АБ	19
ПЭО-1500	16
АЛМ-10	26
Катапав	23

Условия эксперимента: $\text{Me}^{2+} 50 \text{ мг/л}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 1 \text{ г/л}$, ПАВ 50 мг/л , $i_v 0,4 \text{ А/л}$; pH 9,5
Conditions of experiment: $\text{Me}^{2+} 50 \text{ mg/L}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 1 \text{ g/L}$, SAS 50 mg/L , $i_v 0,4 \text{ A/L}$; pH 9,5

Аналогичное влияние на степень извлечения гидроксида цинка при электрофлотации оказывает и Катамин АБ – ионы цинка извлекаются до 82%. Процесс извлечения гидроксида цинка из смеси металлов (Ni^{2+} , Cu^{2+}) в присутствии ПЭО-1500 затруднен, как видно из рисунка, степень очистки равна 34%. Поэтому для данных модельных растворов электрофлотационный процесс нельзя считать эффективным, чтобы использовать его в промышленности. Наличие же в модельном растворе АЛМ-10 не оказывает влияния на электрофлотационный процесс извлечения гидроксида цинка по сравнению с модельным раствором, содержащим только ионы цинка, и степень очистки равна 95%. Присутствие в растворе Катапав интенсифицирует процесс извлечения гидроксида цинка из смеси металлов. В первые 5 - 10 минут флотации степень очистки увеличилась, α равна 95 %, остаточная концентрация ионов цинка после 30 минут обработки раствора составляет 0,4 мг/л.

Эффективность извлечения примесей ПАВ из исследуемых растворов при значении pH 9,5 представлено в табл. 2.

Как видно из табл. 2 степени извлечения NaDBS - 32%, Катамина АБ - 19%, ПЭО-1500 извлекается на 16%, АЛМ-10 – 26% и Катапав – 23, что свидетельствует о формировании монослоя КПАВ на поверхности дисперсной фазы. Катамин АБ и Катапав стабилизируют процесс извлечения дисперсной фазы гидроксида цинка при флотации, однако, сами извлекаются недостаточно эффективно.

Степень извлечения NaDBS из модельных растворов – 32 %, что говорит об адсорбции АПАВ на дисперсной фазе. При наличии НПАВ в растворе, таких как ПЭО-1500 и АЛМ-10, степень очистки составляет 16 и 26 % соответственно.

Невысокое значение α говорит о том, что извлечение ПАВ происходит только за счет пенооб-

разования пузырьками газа, а не за счет сорбции на дисперсных частицах.

Извлечение 2-х компонентной системы с различными значениями pH гидратообразования

Наибольший практический интерес представляют следующие смеси: $\text{Ni}^{2+}-\text{Cr}^{3+}$, $\text{Cu}^{2+}-\text{Cr}^{3+}$, $\text{Ni}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$, $\text{Cu}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$, которые часто встречаются при очистке сточных вод гальванического производства.

Проведённые исследования показали, что гидроксиды $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ эффективно извлекаются при pH~7, при этом минимальная растворимость этих соединений практически совпадает с величиной $\text{pH}_{\text{опт}}$. В то же время, как отмечалось ранее, для гидроксидов меди, никеля, цинка $\text{pH}_{\text{опт}}=9,5-10$.

Рассмотрим электрофлотационное извлечение указанных выше смесей, в частности $\text{Ni}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$, при различных значениях pH.

Установлено, что в области pH 9-10, где эффективно индивидуально извлекается $\text{Ni}(\text{OH})_2$, присутствие ионов Fe^{3+} отрицательно сказывается на скорости извлечения ионов никеля. Так при соотношении $\text{Ni}:\text{Fe}=10:1$ эффективность процесса снижается на 20-30%, время электрофлотации увеличивается в 1,5-2 раза. В этом случае наблюдаются сильный коагулирующий эффект гидроксида железа и перезарядка поверхности гидроксида никеля с "+" на "-" за счёт адсорбции на его поверхности железа в области pH 9-10.

В то же время, переход к более кислым значениям pH приводит к обратному эффекту, резкому возрастанию скорости процесса электрофлотационного извлечения $\text{Ni}(\text{OH})_2$. В этом случае гидроксид железа выступает как флокулирующая добавка. Вероятно, что в этой области pH смесь $[\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3]$ обладает минимальным положительным зарядом, что важно для процесса

электрофлотационного извлечения. Аналогичные эффекты по влиянию Fe^{3+} наблюдаются для систем $\text{Cu}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$, $\text{Zn}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ в области $\text{pH}=8$.

Иначе ведёт себя система $\text{Ni}^{2+}-\text{Cr}^{3+}$. Вследствие низкой флотоактивности гидроксида хрома процесс извлечения ионов Ni^{2+} в присутствии Cr^{3+} значительно подавляется во всех исследованных областях pH даже при низком соотношении компонентов в растворе как $\text{Ni}:\text{Cr}=10:1$. Увеличение содержания Cr^{3+} в смеси до соотношения 3:1 и 5:1 приводит к ещё более сильному подавлению процесса электрофлотационного извлечения гидроксида никеля.

Аналогичные явления наблюдаются для систем $\text{Zn}^{2+}-\text{Cr}^{3+}$, $\text{Cu}^{2+}-\text{Cr}^{3+}$, $\text{Cd}^{2+}-\text{Cr}^{3+}$.

Как показали исследования в 3-5-ти компонентных системах типа Cu-Ni-Zn-Cd-Cr , эффективность процесса значительно возрастает вследствие наличия флотоактивных гидроксидов цинка, кадмия, меди.

Селективное выделение из сточных вод ионов металлов

Одной из важнейших задач в гальваническом производстве является выделение из сточных вод ионов металлов с целью их утилизации. Исследования по селективному выделению ионов металлов проводили в растворах, содержащих два иона металла Me_1 и Me_2 с различными значениями pH гидратообразования. В качестве иона

металла Me_1 использовались ионы Fe^{3+} и Al^{3+} , а в качестве иона металла Me_2 – ионы Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} . Очистке подвергались растворы, содержащие следующие пары металлов: $\text{Fe}^{3+}-\text{Zn}^{2+}$, $\text{Fe}^{3+}-\text{Cu}^{2+}$, $\text{Fe}^{3+}-\text{Ni}^{2+}$, $\text{Al}^{3+}-\text{Zn}^{2+}$, $\text{Al}^{3+}-\text{Cu}^{2+}$, $\text{Al}^{3+}-\text{Ni}^{2+}$. Исходная концентрация иона металла в растворе составляла 20 мг/л.

В рассматриваемом процессе различают две стадии: 1) исходный раствор, содержащий ионы металла Me_1 и Me_2 , нейтрализуют до величины pH , при которой не происходит образование гидроксида Me_2 и наиболее полно происходит образование гидроксида металла Me_1 , который извлекают из раствора электрофлотацией; 2) раствор нейтрализуют до величины pH , при которой наиболее полно происходит образование гидроксида металла Me_2 , который извлекают из раствора электрофлотацией.

Система $\text{Fe}^{3+}-\text{Zn}^{2+}$. На первой стадии очистки в интервале pH 4–7 происходит 95–97% электрофлотационное извлечение железа в пенный продукт в виде гидроксида. Извлечение цинка не происходит. На второй стадии очистки из раствора, содержащего 20 мг/л цинка и 0,6–1 мг/л железа, в интервале pH 9–10 происходит 85–90% электрофлотационное извлечение цинка в пенный продукт в виде гидроксида и 99% извлечение железа.

Система $\text{Fe}^{3+}-\text{Cu}^{2+}$. На первой стадии очистки в интервале pH 4–5 происходит 96% электрофлотационное извлечение железа в пенный

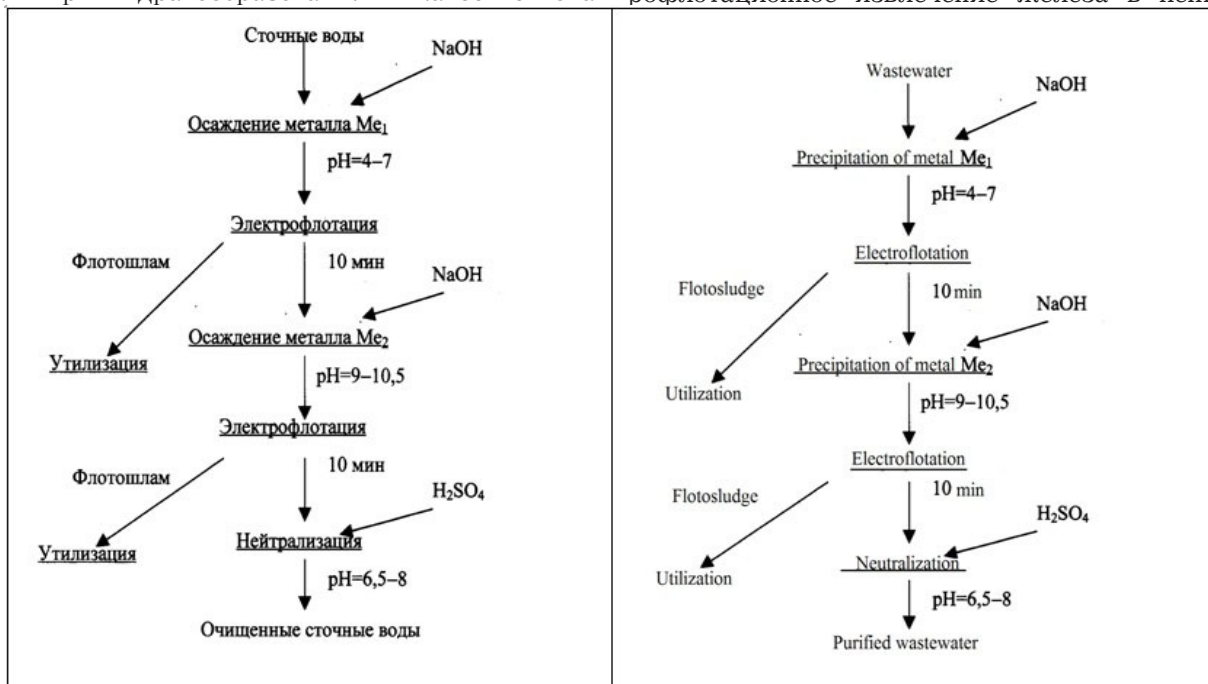


Рис. 2. Схема селективного выделения ионов металлов из сточных вод с использованием электрофлотации
Fig. 2. Plan of selective extraction of metal ions from wastewater by electroflotation

Таблица 3. Оптимальные показатели процесса селективного выделения из сточных вод ионов металлов с использованием электрофлотации

Table 3. The best rates of selective extraction of metal ions from wastewater by electroflotation

Me ₁	Me ₂	Первая стадия/ First stage			Вторая стадия/ Second stage				
		pH	Степень извлечения/ Extraction degree of Me ₁ , %	Степень извлечения/ Extraction degree of Me ₂ , %	Состав флотошлама/ Composition of flosludge Me ₁ :Me ₂ , % wt	pH	Степень извлечения/ Extraction degree of Me ₂ , %	Степень извлечения/ Extraction degree of Me ₁ , %	Состав флотошлама/ Composition of flosludge Me ₂ :Me ₁ , % wt
Fe ³⁺	Zn ²⁺	7	97	0	100:0	10	90	99	96:4
	Cu ²⁺	5	96	0	100:0	9	95	99	96:4
	Ni ²⁺	6	93	0	100:0	10,5	94	99	94:6
Al ³⁺	Zn ²⁺	7	83	0	100:0	10	96	85	97:3
	Cu ²⁺	5	60	0	100:0	10	91	99	70:30
	Ni ²⁺	5	83	0	100:0	10,5	92	98	85:15

продукт в виде гидроксида. Извлечение меди не происходит. На второй стадии очистки из раствора, содержащего 20 мг/л меди и 0,8 мг/л железа, в интервале pH 8–10 происходит 93–95% электрофлотационное извлечение меди в пенный продукт в виде гидроксида и 99% извлечение железа.

Система Fe³⁺–Ni²⁺. На первой стадии очистки в интервале pH 4–6 происходит 93% электрофлотационное извлечение железа в пенный продукт в виде гидроксида. Извлечение никеля не происходит. На второй стадии очистки из раствора, содержащего 20 мг/л никеля и 1,4 мг/л железа, в интервале pH 10–10,5 происходит 92–94% электрофлотационное извлечение никеля в пенный продукт в виде гидроксида и 99% извлечение железа.

Система Al³⁺–Zn²⁺. На первой стадии очистки в интервале pH 5–7 происходит 70–83% электрофлотационное извлечение алюминия в пенный продукт в виде гидроксида. Извлечение цинка не происходит. На второй стадии очистки из раствора, содержащего 20 мг/л цинка и 3,4–6 мг/л алюминия, в интервале pH 9–10 происходит 93–96% электрофлотационное извлечение цинка в пенный продукт в виде гидроксида и 85% извлечение алюминия.

Система Al³⁺–Cu²⁺. На первой стадии очистки при pH 5 происходит 60% электрофлотационное извлечение алюминия в пенный продукт в виде гидроксида. Извлечение меди не происходит. На второй стадии очистки из раствора, содержащего 20 мг/л меди и 8 мг/л алюминия, в интервале

pH 9–10 происходит 86–91% электрофлотационное извлечение меди в пенный продукт в виде гидроксида и 99% извлечение алюминия.

Система Al³⁺–Ni²⁺. На первой стадии очистки при pH 5 происходит 83% электрофлотационное извлечение алюминия в пенный продукт в виде гидроксида. Извлечение никеля не происходит. На второй стадии очистки из раствора, содержащего 20 мг/л никеля и 3,4 мг/л алюминия, в интервале pH 9–10,5 происходит 75–92% электрофлотационное извлечение никеля в пенный продукт в виде гидроксида и 98% извлечение алюминия.

В табл. 3 приведены оптимальные показатели процесса селективного выделения из сточных вод ионов металлов с использованием электрофлотационного метода.

Для промышленной реализации рекомендуется схема селективного выделения ионов металлов из сточных вод, представленная на рис. 2, все процессы которой достаточно изучены и апробированы на реальных растворах.

Данная схема даёт возможность получить металлы в виде товарных продуктов, а очищенную воду использовать в водообороте.

С точки зрения решения задачи очистки сточных вод, указанная схема трудно реализуема. С другой стороны, при больших объемах сточных вод (более 50 м³/час) указанная схема может представлять экономический интерес.

Таблица 4. Зависимость степени извлечения α и остаточной концентрации ионов цинка от их исходной концентрации и природы флотоконцентрата
Table 4. Effect of initial concentration and type of flocculant of zinc ions on their extraction degree α and residual concentration

С _{исх} Zn ²⁺ , мг/л mg/l	Fe(OH) ₃		Al(OH) ₃	
	α , %	Сост Zn ²⁺ , мг/л	α , %	Сост Zn ²⁺ , мг/л
5	10	4,5	16	4,2
10	61	3,9	35	6,5
20	51	9,8	68	6,4
50	39	30,5	87	6,5
100	15	85	84	16

$C_{Al,Fe}=100 \text{ mg/l}, i_s=15 \text{ mA/sm}^2, t=10 \text{ min}$

Таблица 5. Зависимость степени извлечения α и остаточной концентрации ионов свинца от их исходной концентрации и природы флотоконцентрата
Table 5. Effect of initial concentration and type of flocculant of lead ions on their extraction degree α and residual concentration

С _{исх} Pb ²⁺ , мг/л mg/l	Fe(OH) ₃		Al(OH) ₃	
	α , %	Сост Pb ²⁺ , мг/л, mg/l	α , %	Сост Pb ²⁺ , мг/л, mg/l
5	54	2,3	59	2,9
10	73	2,7	59	2,7
20	85	3	64	7,2
40	90	4	72	11,2
50	92	4	72	14
100	94	6	76	24

$C_{Al,Fe}=100 \text{ mg/l}, i_s=15 \text{ mA/sm}^2, t=10 \text{ min}$

Извлечение ионов цинка и свинца в присутствии гидроксидов алюминия и железа (III) в нейтральной области pH

Большое применение в очистке сточных вод от ионов металлов находят неорганические коагулянты, такие как Fe(OH)₃, Al(OH)₃. Действие их основано на высоких адсорбционных свойствах, а также на сосаждении гидроксидов других металлов с образованием в некоторых случаях гомогенной фазы. Были проведены исследования по извлечению ионов Zn²⁺ и Pb²⁺ в присутствии Fe(OH)₃, Al(OH)₃ при pH=6. Данная величина pH соответствует минимальной растворимости гидроксида алюминия и железа и их высокой флотоактивности, но при ней существование гидроксида цинка и свинца в индивидуальном виде невозможно. Концентрация ионов алюминия и железа (III) составляла 100 мг/л, $i_s=15 \text{ mA/cm}^2$, время обработки – 10 минут. Исходную концентрацию ионов цинка и свинца варьировали в пределах от

5 до 100 мг/л. Результаты электрофлотационного извлечения цинка в присутствии гидроксидов Fe(OH)₃ и Al(OH)₃ представлены в таблице 4.

Если в отсутствие Fe(OH)₃ и Al(OH)₃ ионы цинка при pH 6 не извлекаются, то в присутствии гидроксидов железа при соотношении 10:1 степень извлечения составляет 61%, в дальнейшем степень извлечения снижается. При соотношении Zn²⁺:Fe³⁺=1:1 и pH 6 степень извлечения не превышает 15%. Более высокими сорбционными свойствами обладает флотоконцентрат на основе Al(OH)₃. Степень извлечения при соотношении 1:1 достигает 84%.

Невысокая степень извлечения ионов цинка связана с тем, что при данных концентрациях цинка и значении pH образование дисперсной фазы Zn(OH)₂ не происходит, а адсорбционная ёмкость гидроксидов металлов не велика.

Как показали дальнейшие исследования, эффект очистки значительно возрастает при увеличе-

нии рН до 7-10 в присутствии $\text{Fe}(\text{OH})_3$, в то же время, для $\text{Al}(\text{OH})_3$ в области рН=8-10 наблюдаются высокие остаточные концентрации ионов Al^{3+} вследствие растворения осадка и эффект очистки снижается.

Рассмотрим результаты экспериментов по электрофлотационному извлечению ионов свинца в присутствии гидроксида алюминия и железа, проведенных при различных исходных концентрациях ионов свинца. Концентрации ионов алюминия и железа 100 мг/л, $i_s=150 \text{ А/м}^2$ и рН=6. Данная величина рН соответствует минимальной растворимости гидроксида алюминия и железа и высокой флотоактивности осадков. Следует отметить, что при данном значении рН гидроксид свинца в свободном виде не образуется. Извлечение, в данном случае, обуславливается сорбцией ионов свинца на гидроксидах алюминия или железа.

В табл. 5 приведены результаты экспериментов по извлечению ионов свинца в присутствии гидроксида железа и алюминия.

Как уже отмечалось выше, рН=6 соответствует максимальной коагуляционной активности гидроксида железа, в то же время в этих условиях не происходит образования гидроксида свинца. Поэтому было исследовано влияние рН на эффективность электрофлотационного извлечения ионов свинца. Эксперименты проводили в растворах, содержащих ионы свинца в концентрации 10 и 25 мг/л в присутствии ионов железа (III) – 100 мг/л, плотность тока 150 А/м².

Установлено, что остаточная концентрация ионов свинца снижается с ростом рН. Это связано со снижением количества свинца, находящегося в ионном виде, и эффектом соосаждения гидроксидов. При рН=10 остаточная концентрация ионов свинца соответствует 1-1,5 мг/л. Вместе с тем, при различных исходных концентрациях ионов свинца (10 мг/л, 25 мг/л) его остаточные концентрации имеют близкие значения, что свидетельствует о том, что в обоих случаях присутствует значительный избыток флотоконцентрата $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Заключение

Проведенные научные исследования по электрофлотационному извлечению труднорастворимых соединений цветных металлов в составе многокомпонентных систем показали высокую эффективность процесса. Степень извлечения достигает 95-99%, время извлечения – 5-10 минут. Для каждой системы существует оптимальное значение рН раствора, зависящее от природы металла.

Остаточные концентрации ионов металлов в случае электрофлотации гидроксидов при оптимальных условиях составляют 1-0,5 мг/л.

Опираясь на проведенные исследования, специалисты Технопарка РХТУ им. Д.И. Менделеева реализовали в 2010-2014 гг. комплексные технические решения, позволяющие обеспечить сброс очищенных сточных вод в систему городской канализации до норм ПДВ или вернуть часть воды в гальваническое производство на следующих объектах: ОАО Авиацционная корпорация "Рубин", г. Балашиха; Авитек, г. Киров; ОАО "Северный пресс", г. Санкт-Петербург; ОАО «Завод Топаз» и ОАО "НПП "САЛЮТ", г. Москва; ОАО НИИДАР, г. Саранск; ОАО "Прогресс" г. Протвино; ОАО МКБ «Искра», г. Химки; ФГУП «Торий» и ФГУП НПП «Геофизика-Космос», г. Москва и др.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00194) Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева.

Литература

References

1. Бродский В.А., Ильин В.И., Колесников В.А. Подходы к интенсификации электрофлотационного процесса извлечения труднорастворимых соединений Ni из сточных вод гальванических производств // Гальванотехника и обработка поверхности. - №3, Т.18. 2010. - с. 41-47. Brodskiy V.A., Il'in V.I., Kolesnikov V.A. Approach to the Intensification of Electroflotation Process for the Recovery of Sparingly Soluble Compounds. // Electroplating and Surface Treatment. №3, V.XVIII, 2010. P. 41-47.
2. Перфильева А. В., Ильин В. И., Колесников В.А. Повышение эффективности очистки сточных вод от соединений свинца с применением электрофлотации // Химическая промышленность сегодня. – 2009. – № 11. – С. 45–47. Perfil'eva A.V., Il'in V.I., Kolesnikov V.A. Increasing Efficiency of the Purification of Waste Water Containing Lead Using Electroflotation. Chem.Ind.Today. 2009, № 11, P. 45-47.
3. Ильин В.И., Кузнецова Е.А., Колесников В.А. Роль среды и природы дисперсной фазы в электрофлотационном процессе извлечения соединений меди из водных растворов // Химические технологии. – 2008, Т.9, - № 6. – с. 280-286. Il'in V.I., Kuznetsova E.A., Kolesnikov V.A. On the Role of Dispersion Phase in the Recovery

of Copper Compounds from Aqueous Solutions. Chem.Technol. -2008, V.9, - № 6, P.280-286.

4. Ильин В.И., Колесников В.А. Селективное выделение из сточных вод гальванических производств ионов тяжелых и цветных металлов электрофлотацией // Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России. - 2008. - № 2. - С.87-88.

Il'in V.I., Kolesnikov V.A. Selektive Recovery of Ions of Heavy Metals from Waste Water of Plating Shops Using Electroflotation.// Defense Complex – for Technical Progress in Russia. -2008, - №2, P.87-88.

5. Колесников В.А., Бродский В.А., Ильин В.И., Губин А.Ф., Кисиленко П.Н. Использование экспериментального электрофлотомембранного стенда с волновой установкой для разработки технологий очистки сточных вод промышленных предприятий от ионов тяжёлых и цветных металлов, нефтепродуктов и поверхностно-активных веществ // Химическая промышленность сегодня, 2012. – № 11. С. 44–50.

Kolesnikov V.A., Brodskiy V.A., Il'in V.I., Gubin A.F., Kisilenko P.N. The Use of Experimental Electroflotation Stand with Wave Unit for the Development of the Purification of Industrial Waste Water from the Ions Heavy and Nonferrous Metals, Oils and Surfactants. Chem.Ind.Today, 2012. - №11, P.44-50.

6. Колесников В.А., Ильин В.И., Бродский В.А., Губин А.Ф. Электрофлотационный метод извлечения из водных сред дисперсной фазы малорастворимых соединений цветных и тяжелых металлов. Влияние состава водной среды на эффективность извлечения. // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева), 2013 – т. LVII, № 1, с. 60-68.

Kolesnikov V.A., Il'in V.I., Brodskiy V.A., Gubin A.F. Recovery of Dispersed Sparingly Soluble Compounds of Heavy and Nonferrous Metals by Electroflotation. Effects of the Composition of Aqueous phase on the Recovery Efficiency. Russian Chem.J. 2013, v. LVII, № 1, P. 60-68.

7. Колесников А.В., Харламова Т.В., Бродский В.А., Кондратьева Е.С. Перспективные электрохимические процессы в технологиях очистки сточных вод // Гальванотехника и обработка поверхности. 2013. № 1. Т. 21. С.54-61.

Kolesnikov A.V., Kharlamova T.V., Brodskiy V.A., Kondratieva E.S. Perspective Electrochemical Processes in the Technologies of Purification. //

Electroplating and Surface Treatment. 2013, №1, V.XXI, P.54-61.

8. Колесников А.В., Воробьева О.И., Капустин Ю.И. Электрофлотационная очистка сточных вод от ионов меди и никеля в присутствии поверхностно-активных веществ и нефтепродуктов // Химическая технология. № 8. 2010. С. 505. Kolesnikov A.V., Vorob'eva O.I., Kapustin Yu.I. Electroflotation purification of wastewater from copper and nickel ions in the presence of surface-active compounds and oil products // Theor. Found. Chem. Eng. 2011. V. 45. № 5. P. 794.

Сведения об авторах

Колесников Владимир Александрович,

ректор, профессор, д.т.н., кафедра технологии электрохимических процессов; РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047 г.Москва, РФ, Миусская пл., д.9. Тел. 8 (495) 978-87-33; rector@muctr.ru

Крючкова Лариса Анатольевна, главный специалист, к.т.н., Технопарк «Экохимбизнес 2000+» РХТУ им. Д.И. Менделеева, 8 (495) 978-49-59 kruchkova@muctr.ru

Ильин Валерий Иванович, ведущий научный сотрудник, к.т.н., кафедра технологии электрохимических процессов, (495) 978-61-70; lera@muctr.ru

Колесников Артем Владимирович, старший научный сотрудник, к.т.н.; Технопарк «Экохимбизнес 2000+» РХТУ им. Д.И. Менделеева, (985) 243-46-46; artkoles@list.ru

Information about authors

Kolesnikov Vladimir A., Dr.of Sci., Professor, Rector, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,125047, Moscow, Miusskaya Sq., 9; E-mail: rector@muctr.ru

Kruchkova Larisa A., general specialist, Cand. of Sci, Tekhnopark «Ecochembuisness-2000+», D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miusskaya Sq., 9. Tel: 8(985)243-46-46.

Il'in Valery Ivanovich - senior researcher, Cand.of Sci, Dept. of Electrochemistry, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,125047, Moscow, Miusskaya Sq., 9; tel: 7(499)978-61-70; lera@muctr.ru

Kolesnikov Artem V., researcher, Tekhnopark «Ecochembuisness-2000+», D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miusskaya Sq., 9. Tel: 8(985)243-46-46

Отчет о работе 12-ой Международной научно-практической конференции «Покрyтия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях, экологии и оборудовании» 17-18 февраля 2015 г., Москва, МВЦ «Крокус Экспо»

Научно-практическая конференция состоялась в Москве в рамках 12-ой Международной Выставки «Покрyтия и обработка поверхности».

В этом году изменился формат конференции. Кроме традиционной секции «Гальванотехника» появились две новые: «Подготовка и окраска поверхности» и «Защита от коррозии». Всего в конференции приняло участие 46 специалистов, среди которых – 8 слушателей курсов повышения квалификации по гальванотехнике. На конференцию приехали представители из городов России, Украины, Белоруссии, Литвы, Германии, США.

В конференции участвовали представители научных организации, Высшая школа, промышленные предприятия и малый бизнес, том числе:

Участники конференции представляли научные организации, Высшую школу, промышленные предприятия и малый бизнес. Среди предприятий и организаций, приславших своих представителей, были: ОАО «ФНПЦ «ННИИРТ», АО «ОКБМ Африкантов» (г. Нижний Новгород, Россия); АО «Сумский завод «Насосэнергомаш» (г. Сумы, Украина); ФГУП «Комбинат «Электрохимприбор» (Свердловская обл., Россия); ЗАО «Хромтех» (г. Вильнюс, Литва); АО «ГРЦ Макеева» (Челябинская обл., Россия); ОАО «ОмПО «Иртыш», ФГУП «НПП «Прогресс» (г. Омск, Россия); ПАО НПО «Искра» (г. Пермь, Россия); ООО «Камышинский машзавод» (Волгоградская обл., Россия); ЗАО «Техника-Сервис» (г. Воронеж, Россия); ООО «ГАЛС» (Удмуртия, Россия); ООО «Промтехмет» (г. Екатеринбург, Россия), а также предприятия из Москвы: ОАО «ВНИИРТ», АО «ЦНИИАГ», ОАО «Концерн «Автоматика», ОАО «ГИПРОНИИАВИАПРОМ», ООО Предприятие Остек

О высоком уровне конференции также свидетельствует состав слушателей, в числе которых были технические директора и главные инженеры, главные технологи, начальники гальванических цехов, начальники технологических 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 **Ваграмян Т.А.**



На конференции было заслушано 33 доклада. Из них: 23 – по гальванотехнике, 6 – по подготовке и окраске поверхности, и 7 – по защите от коррозии.

Секция «Гальванотехника»

Современные процессы, технологии и требования в области цинкования и фосфатирования были освещены в выступлениях представителей компании *ООО Атотех-Хемета, Германия-Литва-Россия – Ю. Даукшаса и П. Юзикаса*, а также **Ермолаевой Г.Б.** - представителя *ООО «Гальванические технологии», Н. Новгород.*

Разработки новых технологических процессов химического осаждения покрытий никель-фосфор были освещены в докладах **Абрамова А.М.** (ОАО «НПО «Эркон», НГТУ, Нижний Новгород) и **Гаврилина Г.О.** (ООО «КБ Химникель» Москва), а совместного электроосаждения никель-полимерных покрытий - в докладе **Квасникова М.Ю.** (ЗАО «ОИФ-компания, Москва).

В докладах представителей компаний из Санкт-Петербурга (**Пальцев В.А.**, ООО «Предприятие «Радан»; **Стрельцов В.В.**, ООО НПО Процесс); Литвы (**Будиловскис Ю.**, ИНЕКО-РЕКИН, г. Вильнюс), Москвы (**Сабуров К.**, ООО Банг и Бонсомер; **Кругликов С.С.**, РХТУ им. Д.И. Менделеева) освещались вопросы, связанные с организацией очистных сооружений, а также снижения затрат на их строительство и эксплуатацию; методов очистки стоков и рекуперации ценных компонентов в производстве гальванопокрытий.



Чумаков В.И., (ООО «Химсинтез», г. Дзержинский), **Архипов Е.А.** (ООО ПК «НПП СЭМ.М») и **Красавин А.С.** (ЗАО «Плакарт») из Москвы представили современные методы, новые разработки и импортозамещающие технологии для гальванического производства.

Были представлены интересные доклады о современном оборудовании для гальванических производств (**Бородулин А.А.**, ООО «РТС Инжиниринг», **Руденко В.И.**, «ООО АНЕКС Инжинириг», Москва; **Рубан Д.А.**, ООО ТД «Элма, С-Петербург).

На конференции были представлены научные доклады, освещающие новые разработки РХТУ им. Д.И. Менделеева и ИФХЭ РАН: (**Абрашов А.А.**, **Ануфриев Н.Г.**, **Паутов Д.В.** и др.).

Секция «Подготовка и окраска поверхности»

Черепович Ф.Ф., ООО Крафтлог», Москва и **Григорьева А.Н.** (ТД «Элма», С-Петербург) представили оборудование для струйной обработки поверхности перед окрашиванием. В до-

кладах представителей из Москвы (**Осипенко А.**, «Хенкель Рус»; **Савченко Д.В.**, «Хеметал») были освещены требования к подготовке поверхности, новые инновационные технологии и опыт их применения. **Петрусенко Е.В.**, ООО «Газпром ВНИИГАЗ» поделился опытом компании по контролю очистки поверхности продукции.

Секция «Защита от коррозии»

Доклады этой секции были посвящены современным технологиям в антикоррозионных покрытиях (**Бочаров В.А.**, НИЦ Антиккоррозионной защиты, **Полькин В.И.**, Центр по развитию цинка, **Харитоновна Т.А.**, ППГ Индастриз - Москва; **Черкасов Н.М.**, ООО НИЦ «Поиск», г. Уфа); новым антикоррозионным добавкам (**Вечерский И.В.**, Силикон-ГлобалРус, Москва) и антикоррозионным системам защиты (**Усачев И.Н.**, ОАО «НИИЭС, Москва).

Конференция прошла в атмосфере взаимного профессионального интереса докладчиков и слушателей. Ответы на вопросы и дискуссии по докладам имели место непосредственно после докладов, в перерывах, а также после конференции.

Одновременно с выставкой «ExpoCoating – Покрытия и обработка поверхности» проходила 14-я Международная выставка "NDT Russia - Неразрушающий контроль и техническая диагностика в промышленности". Участники конференции имели возможность посетить одновременно обе выставки, что дало им возможность ознакомиться с новинками - современными методами и приборами контроля качества покрытий.

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

REPORT

on the 12th International Conference "Theory and Practice of Electroplating and Surface Treatment. Recent Advances in the Processes, Equipment and Environment Protection", February, 17-18, 2015, Moscow, "Crocus Expo"

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. Kolesnikov V.A., the Rector of the Mendeleev University, and Prof. Vagramyan T.A.

Thirty three papers were presented at the conference sessions which represented three sections: 1) Electroplating; 2) Surface Pretreatment and Organic Coatings; 3) Corrosion Protection. 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 University of Chemical
Technology of Russia;
Mendeleev Chemical Society,
Moscow Branch*

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ЗАО "БМТ" 
г. Владимир

Технологические решения:

- Очистка сточных вод от тяжелых металлов до требуемых нормативов ПДК для слива в канализацию
- Глубокая очистка сточных вод до нормативных показателей ГОСТ 9.314-90, кат.1 «Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования» для создания экологически чистого производства с замкнутым циклом по воде
- Обезвреживание гальванических шламов
- Регенерация отработанных травильных растворов кислот и электролитов
- Переработка СОЖ, очистка моющих и обезжиривающих растворов

Внедрено более 50 локальных и комплексных сооружений очистки сточных вод гальванических производств



Свидетельства НП СРО ОПВО и ОСВО на допуск к строительно-монтажным и проектным работам

Россия, 600033, Владимир, ул. Элеваторная 6
Тел.: (4922) 52-23-43, Тел./Факс: (4922) 52-23-52
E-mail: vladimir@vladbmt.ru
www.vladbmt.com



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



ГРАНИТ-М

СОВРЕМЕННОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ
ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

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

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



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 родных стоков.

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

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

За дополнительной информацией и вопросам поставки обращаться к профессору Кругликову С.С. по адресу 125047, Москва, 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@muctr.ru

«Предприятие «РАДАН» (ООО)

190103, г. Санкт-Петербург, ул. 8-я Красноармейская, 20а, лит.А (а/я 179)

т. +7 (812) 251-4917, т/ф +7 (812) 251-1348

т. +7 (911) 916-0706 +7 (911) 233-7916

E-mail: info@radan.su & radan2000@mail.ru Url: www.radan.su

Предприятие «РАДАН» является инжиниринговой компанией и более 23 лет специализируется на выполнении комплекса работ по техническому перевооружению, новому строительству производственных мощностей предприятий от проектирования до ввода в эксплуатацию:

- **Гальвано-химических производств на отечественном или импортном оборудовании**
- **Очистных сооружений промышленных сточных вод от гальвано химических производств, в том числе с полным или частичным возвратом воды на повторное использование**
- **линий подготовки изделий под порошковые покрытия**

Разработка проектов

Проекты любой сложности, в том числе с прохождением государственной экспертизы, от сбора и обработки исходных данных и составлением Задания на проектирование или Технологических заданий. Взаимодействия с отраслевыми (головными) проектными институтами и различными структурами по данной специализации.

Экспертные заключения

Экспертиза технологических решений в разработанных или реализованных проектах, технических предложениях по гальвано-химическим производствам и очистным сооружениям. Эффективность и гарантии получения конечных результатов реализации принимаемых решений.

Реализация проектов. Поставка, шеф-монтаж или монтаж комплектов или единичного оборудования:

- ✓ Автоматизированные, ручные гальванические линии и очистные сооружения в полной комплектации
- ✓ Оборудование для гальванических линий и очистных сооружений (фильтры, деминерализаторы, сепараторы, холодильные установки, выпарные установки, абсорберы, емкостное оборудование, пресс-фильтры, отстойники и т.д.)

Ввод оборудования в эксплуатацию (пуско-наладочные работы)

Проведение работ высококвалифицированным персоналом, имеющих большой практический опыт в области современных требований к реализации проектных решений и к эксплуатации гальвано-химического оборудования.

Разработка эксплуатационной документации

Разработка Технологических регламентов, Руководств по эксплуатации, Технических паспортов на комплексы оборудования гальванического производства и очистных сооружений, отвечающих требованиям безопасной эксплуатации таких производств.

Комплексный подход по организации гальвано-химических производств и очистных сооружений позволяет максимально снизить капитальные и эксплуатационные затраты и обеспечить экологическую и промышленную безопасность предприятиям любых отраслей промышленности.



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

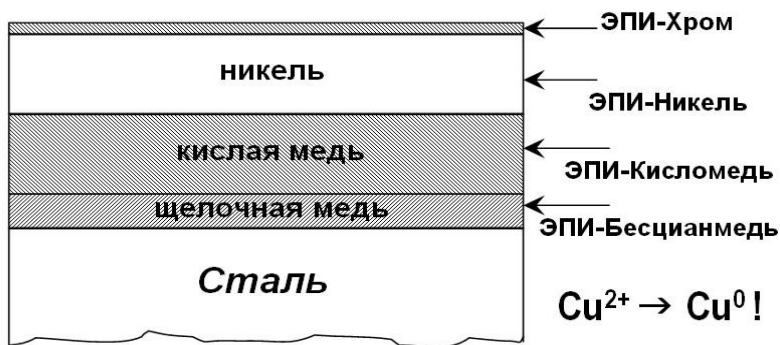
Бесцианистое щелочное меднение нового поколения

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, нержавсталь, ЦАМы и пр., на подвесках и в барабанах

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



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

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

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

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

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

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

По вопросу приобретения обращаться по адресу:

ООО «ТИД «Студент»

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

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА



- ✓ Разработка и производство современных гальванических линий по европейским стандартам;
- ✓ Комплексное оснащение гальванических производств;
- ✓ Поставка отдельных единиц оборудования;
- ✓ Изготовление вентиляционных систем из пластика с очисткой воздуха;
- ✓ Модернизация гальванических линий;



Сертификат ISO 9001

Разрешение РОСТЕХНАДЗОРА

Свидетельство СРО

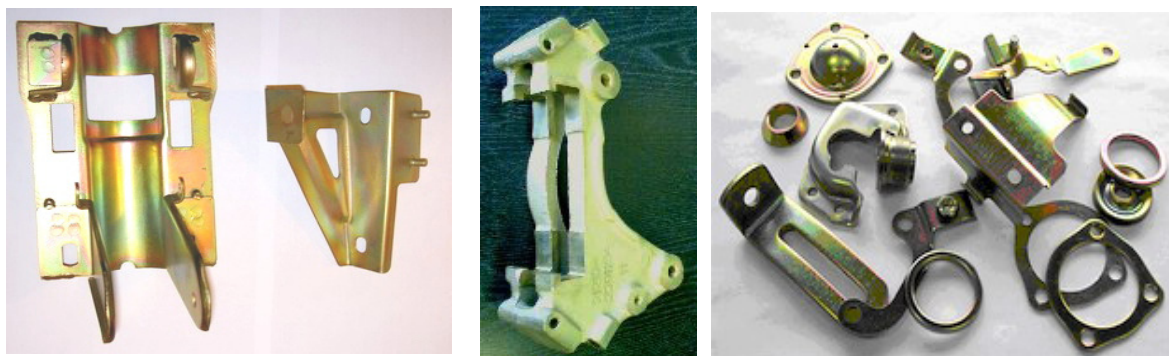
ООО «РТС Инжиниринг»
107076, Москва, ул. Атарбекова 4 • Тел.: +7(495) 964-47-48 • Факс: +7 (495) 964-47-39
e-mail: main@rts-engineering.ru • <http://www.rts-engineering.ru>

ООО «АРБАТ»

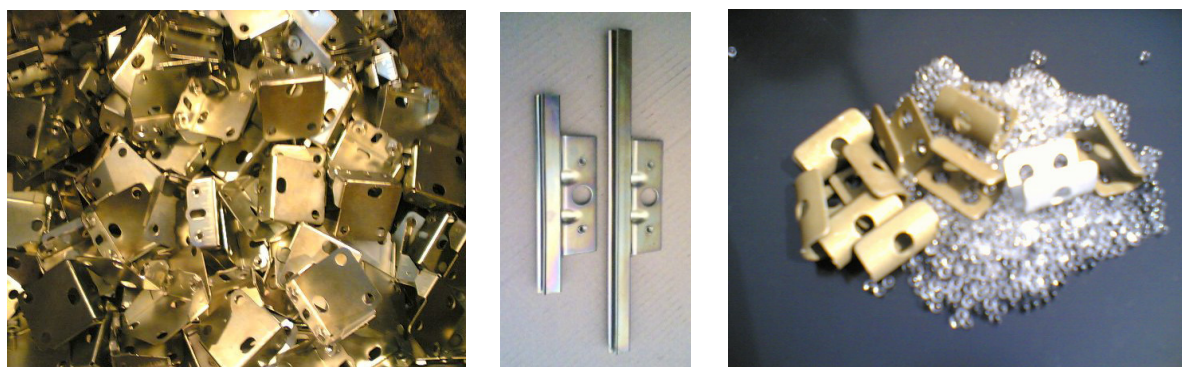
445017, г. ТОЛЬЯТТИ, Молодежный бульвар 22-110,
тел/факс 8482-254632, факс 8482-220352

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



ХИМСИНТЕЗ

Пассивирующие концентраты (CrVI-free)

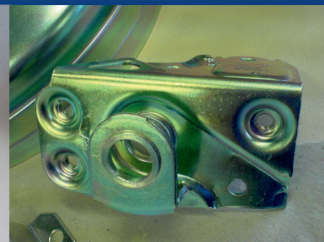
Финишная обработка покрытий

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 серноокислого 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 2015 года Exhibitions, Conferences, Seminars

1. "Аналитика Экспо", 14-17 апреля 2015 года; КВЦ "Сокольники".
2. 14-я Международная специализированная выставка "Антикор и гальваносервис - 2015"; 26-28 мая 2015 года, ВВЦ, павильон 69.
3. 13-я Международная **Выставка технологий, оборудования и материалов для обработки поверхности и нанесения покрытий**. 27-29 октября 2015 года, Москва, КРОКУС ЭКСПО.
По вопросам участия обращаться в ООО "Примэкспо", тел. +7 812 380-60-17; 380-60-01, e-mail: coating@primexpo.ru; www.exprocoating.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 - 100 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.

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.

Скопинцев В.Д., Оксидирование алюминия и его сплавов.
Изд. центр РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. - 120с. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Цена - 250 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 во 1-м полугодии 2015 года

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

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 37 (КГ - 37)	06 апреля – 10 апреля	15400 – 00
Группа № 38 (КГ - 38)	18 мая – 29 мая*	22600 – 00

* Посещение 13-ой Международной специализированной выставки «Антикор и гальваносервис»

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

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 15 (АКГ - 15)	13 апреля – 17 апреля**	15300 – 00

** Посещение 13-ой международной выставки химического анализа, лабораторных технологий, биотехнологий и диагностики «Аналитика Экспо 2015»

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 – 5000 руб в сутки.

- в студ. общежитии РХТУ. Проезд: м. «Планерная», далее авт. № 88 или № 96 до ост. «97-я поликлиника» (Стоимость проживания - 1500 – 2000 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 и дату приезда.

Телефон для подачи заявок и справок:

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

e-mail: mxo@asvt.ru http: www.mmho.ru

тел/факс: (499) 978-59-90 – РХТУ им. Д.И. Менделеева.

e-mail: gtech@muctr.ru http: www.muctr.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» 2014/2; каталог стран СНГ 2014/2; Каталог Украины 2014/1; адресный каталог «Библиотечный каталог» 2014/2.

Агентство АРЗИ. Индекс 87867.

В редакции также можно приобрести:

Журнал "Гальванотехника и обработка поверхности" и книги	Цена, руб
2014 год (4 номера)	800
2013 год (4 номера)	760
2012 год (4 номера)	680
2011 год (4 номера)	640
2010 год (4 номера)	620
2009 год (4 номера)	616
2008 год (4 номера)	616
Цинкование. Техника и технология. Окулов В.В.	170
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
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

В настоящее время производится смена реквизитов для оплаты за книги и журналы.

Новые данные будут опубликованы в следующем номере журнала.

По всем вопросам просьба обращаться по телефону (499) 978-59-90

Приносим извинения за неудобства!

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

Адреса организаций и фирм, поместивших рекламу

ООО "АРБАТ" (стр. 67)

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.vladbmt.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. 15)

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. 63)

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

РОPOV Consulting (стр. 13)

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. 64)

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. 12, 65)

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. 70)

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. 17)

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

"УМИКОР ГАЛЬВАНОТЕХНИК" (стр. 10, 11)

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

ООО "ХИМСИНТЕЗ" (стр. 68)

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. 16)

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. 69)

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. 14)

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

ТД "Элма" (стр. 15)

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. 12)

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

РТС Инжиниринг (стр.66)

Москва, ул. Атарбекова, д.4; тел.: (495)
964-47-48, факс: (495) 964-47-39; e-mail: main@rts-
engineering.ru; http://www.rts-engineering.ru

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

Заказ № 14225. Тираж 700 экз.

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



Expo
Coating
MOSCOW

27–29 октября
2015

Москва
Крокус Экспо

13-я Международная выставка технологий, оборудования и материалов для обработки поверхности и нанесения покрытий

- на металлы • сплавы • пластические массы
- дерево • керамические материалы • бетон



Совместно
с выставкой



Организаторы:



тел.: +7 (812) 380 6002/00,
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

Забронируйте стенд:
expocoating-moscow.ru

