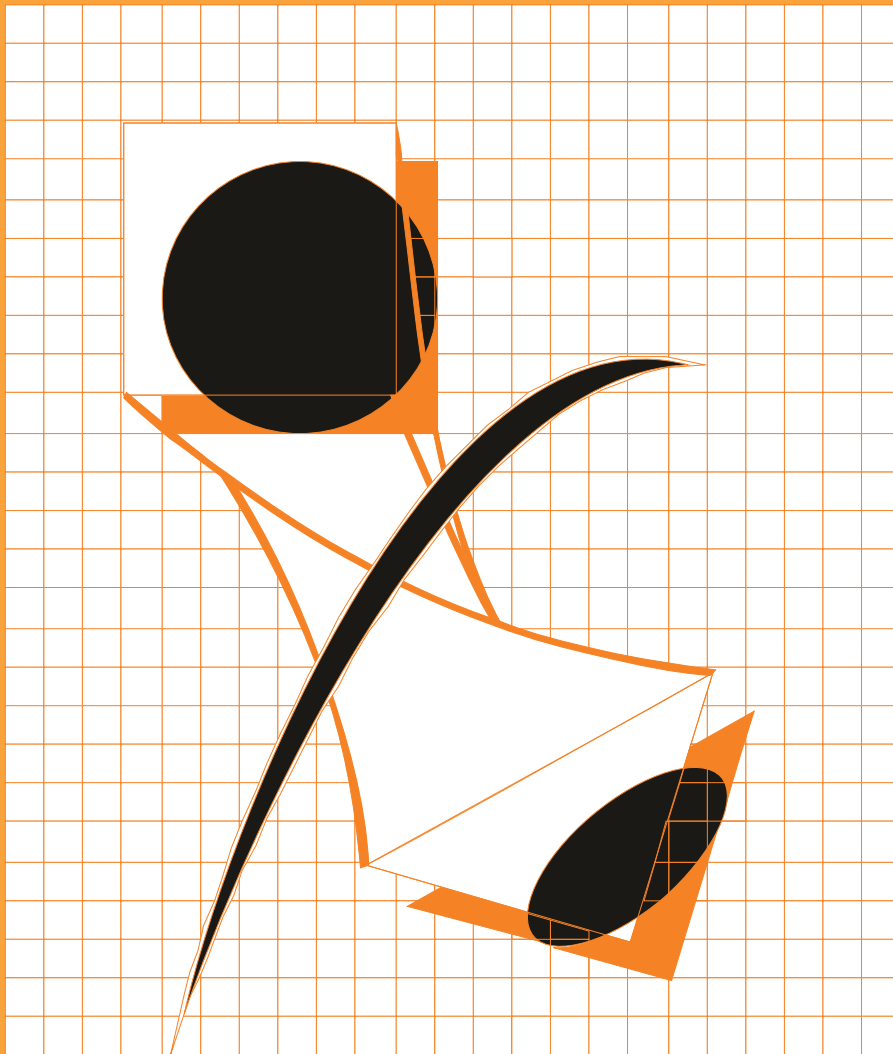


ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT



Наука
Экология
Технология
Оборудование
Печатные платы
Образование

Science
Environments
Processes
Equipment
PC boards
Training

Редакционная коллегия

Гл. редактор 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.х.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.И., Минск, Белоруссия;
д.х.н. Кайдриков Р.А., Казань, Россия;
д.т.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

Основатель журнала

Кудрявцев Владимир Николаевич,
д.х.н., профессор
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. 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, Miusskaya 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.

№ 4

2015 год

том XXIII

Содержание

<i>Ответы на вопросы читателей</i>	О проблемах процесса никелирования на участке изготовления алюминевых зеркал	4
	О химическом и электрохимическом обезжиривании деталей из стали, меди и ее сплавов	4
	Об анодной защите ванн химического никелирования	5
	Проблема наводороживания хромированных деталей из тонкой стальной ленты	6
<i>Электроосаждение металлов и сплавов</i>	Электроосаждение сплава Ni-Fe для производства интегральных микросхем	
	<i>Тихонов Р.Д.</i>	13
	Безаммонийный электролит кадмирования	
<i>Смирнов К.Н., Архипов Е.А., Кравченко Д.В.</i>	20	
О влиянии параметров низкочастотного реверсивного тока на равномерность распределения осадков меди в сернокислом электролите с выравнивающей добавкой		
<i>Кругликов С.С., Некрасова Н.Е., Левин Г.Г.</i>	25	
<i>Подготовка поверхности</i>	Подготовка поверхности титанового сплава BT20 под склеивание и нанесение лакокрасочных покрытий	
<i>Сибилева С.В., Козлова Л.С., Трофимов Н.В., Захарова Л.В.</i>	30	
<i>Конверсионные покрытия</i>	Низкотемпературный процесс черного фосфатирования	
<i>Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Мардашова Я.А., Стацюк В.Н., Журинов М.Ж.</i>	38	
<i>Экология</i>	Электрофлотационное извлечение ионов тяжёлых цветных металлов в составе многокомпонентных смесей из сточных вод гальванических производств	
<i>Колесников А.В., Крючкова Л.А., Кисиленко П.Н., Колесников В.А.</i>	43	
<i>Информация</i>	Учебник «Теоретическая электрохимия»	57
	Курсы повышения квалификации	64-65
	Выставки, конференции, семинары. Книги	63

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT

Published since 1992

№ 4

2015

v. XXIII

Contents

<i>Answers for reader questions</i>	On the problems related with nickel plating of mirrors made of aluminum	4
	On chemical and electrochemical cleaning of parts made of steel, copper and its alloys	4
	On the anodic protection of tanks used for electroless nickel plating	5
	On the problems of removal of absorbed hydrogen from chromium-plated parts	6
<i>Electroplating of metals and alloys</i>	Electrodeposition of Ni-Fe Alloy for the Production of Integrated Microcircuits <i>Tikhonov R.D.</i>	13
	Cadmium Plating from Ammonium Free Solution <i>Smirnov K.N., Arkhipov E.A., Kravchenko D.V.</i>	20
	On the Effect of Low-frequency Pulse Reverse Current on the Distribution of Copper Deposited from Sulfate Bath with Leveling Additive <i>Kruglikov S.S., Nekrasova N.E., Levin G.G.</i>	25
<i>Surface preparation</i>	Surface treatment of titanium alloy VT20 for adhesive bonding and painting <i>Sibileva S.V., Kozlova L.S., Trofimov N.V., Zakharova L.V.</i>	30
<i>Conversion coatings</i>	Low-temperature Black Phosphating Process <i>Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Mardashova Ya.A., Statsyuk V.N., Zhurinov M.Z.</i>	38
<i>Environmental problems</i>	Removal of Heavy and Nonferrous Metal Ions as Multicomponent Mixtures from Waste Water in Plating Industry <i>Kolesnikov A.V., Kryuchkova L.A., Kisilenko P.N., Kolesnikov V.A.</i>	43
<i>Information</i>	On the training courses for plating engineers	64-65
	Congressess, Conferences, Meetings	63

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

О проблемах процесса никелирования на участке изготовления алюминиевых зеркал

On the problems related with nickel plating of mirrors made of aluminum

ВОПРОС: На нашем предприятии проблема с никелированием на участке изготовления алюминиевых зеркал. Покрытие ложится, но по краям может отслаиваться, оно недостаточно блестящее и присутствует питтинг.

Состав ванны: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 250-300г/л; NaCl 40-65 г/л; H_3BO_3 30-35 г/л; NaF 5-6 г/л; сахарин 0,7-1,3 г/л; рН 4,8÷5,6

Проработка проводится на латунной гофрированной фольге при минимальном токе.

Стоит ли заменить NaCl на NiCl_2 ? Латунную фольгу на стальную? И на что можно и нужно ли заменить сахарин?

ОТВЕТ: К сожалению, Вы не указали режимы электролиза: катодную плотность тока, температуру электролита, наличие перемешивания, наличие и частоту фильтрации электролита, наличие химического анализа состава электролита и частоту корректировок. Кроме того, Вы не указали способ покрытия (на подвесках или в барабанах).

Судя по приведённому составу ванны никелирования, никелевое покрытие не должно быть блестящим, так как в составе электролита нет сильного блескообразователя. Сахарин является слабым блескообразователем и вводится главным образом не для блеска, а для снижения внутренних напряжений растяжения и может дать только полублестящее покрытие.

При рН 4,8-5,6 можно работать только при очень низких плотностях тока. При покрытии в таком электролите на подвесках при плотности тока выше 2 А/дм² даже при температуре 50-60°C и наличии перемешивания возможно защелачивание прикатодного слоя, что приводит шероховатости покрытия и белому налёту. На краях, где обычно плотность тока выше возможна повышенная шероховатость и даже шелушение. Желательно поддерживать рН в диапазоне 4,6-5,0.

Причиной питтинга может быть либо плохое обезжиривание, либо загрязнение электролита органическими примесями, которые ухудшают смачивание. Перемешивание электролита

сжатым воздухом также способствует снижению питтинга.

NaCl целесообразно заменить на NiCl_2 . Ионы натрия являются балластом, хотя это не принципиально, и при отсутствии хлорида никеля можно работать и с хлоридом натрия.

Вопрос о замене материала деталей обычно решает не технолог, а конструктор. Необходимо отметить, что сцепление никеля с латунью выше, чем со сталью. Кроме того, замена латуни на сталь существенно снизит защитную способность никелевого покрытия и в коррозионном отношении стальная никелированная деталь будет более уязвима.

Отслаивание и шелушение может быть вызвано загрязнением электролита железом, медью и цинком. Основная причина загрязнения электролита – это падение деталей на дно ванны и их коррозия.

Сахарин заменять необязательно, но ввести более сильный блескообразователь необходимо. В настоящее время промышленностью выпускается очень большое количество электролитов блестящего никелирования. Электролиты отличаются главным образом только добавками и, как правило, допускают плавный переход с одних добавок на другие путём корректировки новыми добавками. На сайте www.galvanicrus.ru представлено большое количество производителей электролитов никелирования. В кратком ответе невозможно перечислить все причины ваших проблем. В книге «Никелирование» в достаточно доступной форме изложены все вопросы, связанные с этим процессом.

К.т.н. Мамаев В.И.

О химическом и электрохимическом обезжиривании деталей из стали, меди и ее сплавов

On chemical and electrochemical cleaning of parts made of steel, copper and its alloys

ВОПРОС: На нашем участке существует автоматическая линия никелирования деталей. Для подготовки поверхности деталей перед покрытием мы применяем специальные составы для химического и электрохимического обезжиривания – это готовые продукты на основе карбоната натрия и калия. Подскажите, пожалуйста, возможно ли обезжиривать в данных ваннах и детали из электротехнической стали и детали из меди и ее сплавов? Могут ли растворы загрязняться иона-

ми меди и впоследствии негативно сказываться на покрытии стальных деталей, приводить к плохой адгезии? Рабочие ванны имеют объем по 700 л каждая, между ними операции для травления стали и травления меди в ваннах с растворами различного состава. Обработка в месяц составляет: стальных деталей до 1000м²; меди и ее сплавов до 40м².

Технолог участка металлопокрытий Камышловского электротехнического завода.

ОТВЕТ: Проведение химического и электрохимического обезжиривания стальных и медных деталей в щелочных растворах в одной ванне в принципе возможно, но только химического и электрохимического катодного. Анодное электрохимическое обезжиривание, как правило, недопустимо. Дело в том, что при анодном обезжиривании медных деталей возможно растворение меди. Этот процесс ещё более вероятен при использовании современных обезжиривающих растворов, содержащих комплексообразователи и ПАВ. Появление ионов меди в обезжиривающих растворах приведёт к неизбежному контактному выделению меди в виде плохо сцеплённого рыхлого слоя на поверхности стальных деталей.

Проведение операций кислотного травления или активации стальных и медных деталей в одном и том же растворе вообще недопустимо по той же самой причине. Даже ванны промывки после травления меди должны быть отдельными от ванн промывки после травления стали.

К.т.н. В.И. Мамаев

Об анодной защите ванн химического никелирования

On the anodic protection of tanks used for electroless nickel plating

ВОПРОС: Нужна помощь специалистов в вопросе устройства гальванической ванны нанесения химического никеля. Вопрос касается анодной защиты. В данный момент ванна спроектирована и имеет следующие параметры:

1. Метод нагрева - водяная рубашка
2. Размеры рабочей ванны - 600x400x500(h) мм, объем - 120 л.
3. Рабочий объем раствора - 100 л.
4. Материал изготовления ванны - нержавеющей сталь марки 12Х18Н10Т или 10Х18Н9Т.
5. Температура раствора 85-92 гр.

6. Состав раствора - электролит компании Экомет.

Нужна Ваша помощь в определении параметров работы анодной защиты по трехэлектродной схеме (с электродом сравнения), а так же в понимании самого процесса. Потенциостат изготовим сами.

Главный инженер ООО "Системы и приборы автоматики"

ОТВЕТ: Для того чтоб узнать параметры анодной защиты для любого определенного объекта снимают анодные поляризационные кривые в рабочем растворе химического никелирования в условиях максимально приближенных к эксплуатационным. При помощи поляризационных кривых можно определить потенциал коррозии исследуемой конструкции в определенной коррозионной среде, область устойчивой пассивности и плотность тока в этой области. В случае анодной защиты ванны химического никелирования важно не только сдвинуть потенциал корпуса ванны до такого значения, при котором материал корпуса ванны будет находиться в области устойчивой глубокой пассивации, но при этом потенциале должен быть невозможным процесс восстановления ионов никеля.

Как правило, параметры анодной защиты, полученные в лабораторных и производственных условиях, хорошо согласуются между собой. В зависимости от конкретных условий эксплуатации область защитных потенциалов при анодной защите лежит на 0,3-1,5 В положительнее потенциала свободной коррозии, и скорость растворения металлов при этом может уменьшиться в тысячи раз.

При стационарном режиме работы ванны химического никелирования величина тока поляризации, требуемого для поддержания устойчивого пассивного состояния, постоянно меняется вследствие изменения эксплуатационных параметров коррозионной среды (температуры, химического состава, условий перемешивания, скорости движения раствора и др.). Поддерживать потенциал металлоконструкции в заданных границах можно путем постоянной или периодической поляризации.

В случае периодической поляризации включение и выключение тока производят либо при достижении определенного критического значения потенциала, либо при его отклонении на определенную величину.

В случае автоматической поляризации потенциостат автоматически поддерживает потенциал стенок ванны в области оптимальных значений.

В обоих случаях параметры анодной защиты определяют опытным способом в лабораторных условиях.

На лабораторной установке, снимая стационарные анодные поляризационные (потенциостатические) кривые, можно определять необходимые параметры анодной защиты.

Лабораторная установка для исследования условий и эффективности защиты состоит из потенциостата, трехэлектродной ячейки, приборов для измерения силы тока и потенциала. Образцы для исследований вырезают из тонкого листа металла толщиной 0,5-1,5 мм. Для уменьшения влияния ватерлинии на измерения образцы можно запрессовать в тефлоновую оправку либо снабдить ножкой для подключения провода. Площадь образца выбирают исходя из возможной силы выходного тока используемого потенциостата обычно она составляет 1-10 см². Образцы тщательно зачищают и обезжиривают при необходимости их подвергают катодной активации.

Параметры анодной защиты определяют следующим образом: измеряют потенциал коррозии металла в данном растворе, снимают анодную потенциодинамическую кривую со скоростью 1В/ч при линейной развертке потенциала. Используя эту кривую, определяют протяженность области устойчивой пассивности по потенциалу.

Особое внимание при изготовлении ванны следует уделять качеству сварного шва, а главное – его химическому составу. Химический состав шва должен быть идентичен составу стенок ванны. Для обеспечения этого условия ванну из нержавеющей стали следует варить соответствующими электродами в среде инертного газа. Дело в том, что при сварке на воздухе более электроотрицательные компоненты сплава, в частности титан, может выгорать. В результате этого сварные швы могут оказаться либо в области недостаточной пассивации, либо вообще вне её. Всё это может привести к коррозии сварного шва и восстановлению никеля в области сварных швов.

При разработке конструкции ванны следует исключить вероятность падения покрываемых деталей на дно ванн или касание деталями стенок ванны. Следует помнить, что корпус ванны будет находиться под анодным потенциалом, и в случае контакта с непассивирующимися деталями пос-

ледние будут растворяться, загрязняя раствор. Для предупреждения случайного падения деталей на дно ванны дно ванны отделяется от основного объёма сетками из инертных материалов.

К.т.н. Мамаев В.И.

Проблема наводороживания хромированных деталей из тонкой стальной ленты

On the problems of removal of absorbed hydrogen from chromium-plated parts

ВОПРОС: На нашем предприятии используется стандартный электролит хромирования: хромовый ангидрид – 150-180г/л, серная кислота – 1,5-1,8 г/л, температура электролита – 50-60°C, плотность тока 35 – 40 А/дм².

При хромировании деталей типа "Диск" из ленты У8-А (толщиной 0,8мм), толщина слоя хрома 6-25 мкм, время хромирования – 15-30 мин, возникли проблемы с обезводороживанием данных деталей. При температуре обезводороживания 180-200 °С детали "коробит", т.е. деформируются.

1. Подскажите, пожалуйста, возможно ли совсем отказаться от операции "обезводороживания" конкретно для такого типа деталей (очень тонких) и при небольшой толщине хрома.

2. Возможно ли подвергать такие хромированные детали ремонту (т.е. повторному хромированию), после выработки ресурса, для восстановления размеров.

Инженер-технолог, г. Павлово

ОТВЕТ:

1. Углеродистые стали, а к ним относится У8-А, поглощают очень много водорода при хромировании, что может сказаться на физико-механических свойствах изделий при работе. Конечно, такие тонкие диски, как у Вас, подвергать термообработке не нужно. А снизить в 5-6 раз наводороживание возможно, если перед хромированием на Ст. нанести тонкое никелевое покрытие (3мкм). Никелевое покрытие, благодаря своей структуре, является барьером для проникновения водорода в Ст.

2. Что касается перехромирования, то это зависит от условий эксплуатации изделий и должно быть определено ТУ или установлено экспериментально.

К.х.н. Солодкова Л.Н.



ЭЛМА
торговый дом

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

ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ РЕШЕНИЕ БЫСТРО И КАЧЕСТВЕННО

Новые решения для Вашего производства

- ТВЕРДОЕ ИЗНОСОСТОЙКОЕ ХРОМИРОВАНИЕ
- БЕСПОРИСТОЕ ХРОМИРОВАНИЕ
- МНОГОСЛОЙНОЕ ХРОМИРОВАНИЕ

Технологии и оборудование «под ключ»

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

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

Нестандартные задачи и их решение - это наш профиль!

ГАЛЬВАНОХРОМ
GALVANOCHROME
Санкт-Петербург



ВЫПРЯМИТЕЛИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ



Повышенная надежность

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

Управление и автоматизация

- сенсорная панель управления
- совместимость с Путьсар 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

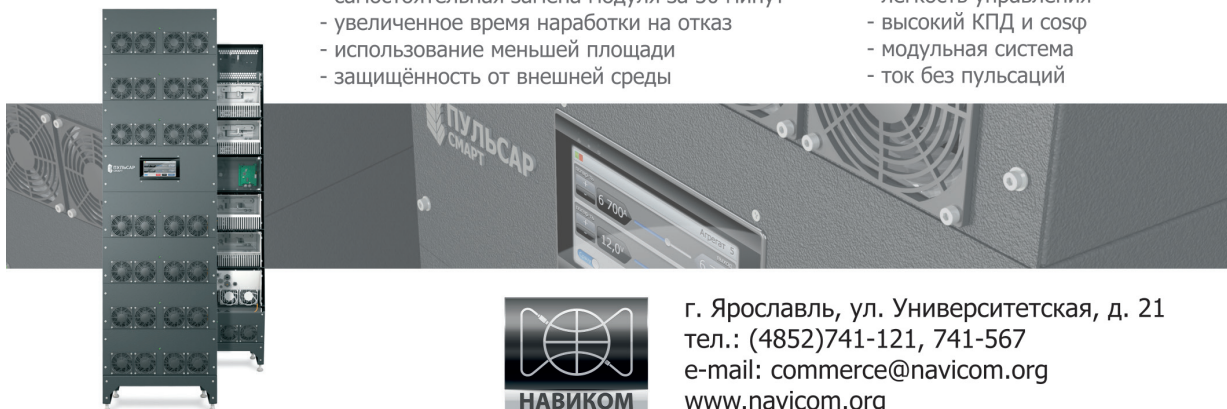
Качество получаемого покрытия

- 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



- ✓ 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>



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@CHEMP.RU, WWW.CHEMP.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.

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



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

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

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

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

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

Наш адрес:

392030, Россия, г.Тамбов, Моршанское шоссе, 21
Телефон: 8 (4752) 53-25-03, 8 (4752) 53-70-03, 8 (4752) 53-18-89
факс: 8 (4752) 45-04-15,
e-mail: market@tagat.ru, office@tagat.ru

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

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

БЫТЬ ПЕРВЫМ, СОЗДАВАЯ ЛУЧШЕЕ

УДК 621.357.7

Электроосаждение сплава Ni-Fe для производства интегральных микросхем

Тихонов Р.Д.

Ключевые слова: пермаллой, концентраторы магнитного поля, электрохимическое осаждение, хлоридный электролит

Усиление магнитной индукции представляет большой интерес для разработчиков магнито-чувствительных интегральных микросистем. Для получения пленок, близких по составу к $Ni_{81}Fe_{19}$, в качестве концентраторов магнитного поля разработаны условия, позволившие снизить разброс технологических параметров для получения оптимальных магнитных свойств. Предложен хлоридный электролит, который обеспечивает электроосаждение пермаллоя при температуре 60-70 °С и при перемешивании. Получены магнитные свойства пленок, соответствующие массивным образцам.

Electrodeposition of Ni-Fe Alloy for the Production of Integrated Microcircuits

Tikhonov R.D.

Key words: permalloy, concentrators of magnetic field, electrodeposition, chloride-based electrolyte

The process of Ni-Fe alloys electrodeposited from sulfate-chloride and chloride-based baths was studied. Desirable composition of the alloy close to $Ni_{81}Fe_{19}$ was deposited from both types of baths at 60-70°C, pH 1,5-1,9 and solution agitation (Figs. 2-4). Appearance (Fig.5) and magnetic characteristics of deposited layers are given (Figs. 1, 6).

Введение

Исследования электрохимического осаждения пленок пермаллоя являются довольно популярными из-за магнитных свойств сплава. Сплавы никеля с железом используют в качестве магнитомягкого материала. Пермаллой - прецизионный сплав, состоящий из железа и 45-82 % никеля. На рисунке 1 показана зависимость магнитных характеристик - индукции насыщения BS и

начальной магнитной проницаемости μH сплавов Ni - Fe от процентного содержания никеля Ni [1].

Сплав с 81 % Ni обладает высокой максимальной относительной магнитной проницаемостью $\mu \sim 100\ 000$, малой коэрцитивной силой менее 1 Э, но проявляются эти свойства в узком диапазоне изменения состава. Пермаллой с пониженным содержанием никеля 45-60% Ni обладает меньшей магнитной проницаемостью - до 10000, но может работать в более сильных магнитных полях на-

сыщения. Магнитные свойства пермаллоя сильно изменяются при наличии примесей в сплаве. Отрицательно на свойства пермаллоев влияют примеси, которые не образуют твердых растворов со сплавом, такие, как углерод, сера и кислород. Свойства пермаллоя резко ухудшаются при механических напряжениях. Для получения высокой магнитной проницаемости необходима высокотемпературная обработка при 1125 °С листов и лент после прокатки [2]. Совокупность многих факторов, оказывающих влияние на магнитные свойства пермаллоя, определяет широкий диапазон их изменения и трудность воспроизводимого получения высоких магнитных параметров.

Возможность усиления магнитной индукции на пять порядков величины представляет большой интерес для разработчиков магниточувствительных интегральных микросистем [3]. Для применения пленок $Ni_{81}Fe_{19}$ в качестве концентраторов магнитного поля при толщине примерно 10 мкм в интегральных микросистемах на основе кремния необходимо существенно снизить разброс технологических параметров для получения оптимальных магнитных свойств концентраторов.

Было проведено [4] исследование возможности получения пленок сплава из хлоридного электролита с отношением содержания атомов Ni/Fe 0,8–5,0 при pH 3, комнатной температуре, без перемешивания электролита и плотности тока от 50 до 200 мА/см² с медным катодом и графитовым анодом. Установлено, что трудно получить нужный состав и свойства пленок.

Для электрохимического осаждения пермаллоя применяются сульфатные, хлоридные, сульфатнохлоридные, сульфаматные и пиррофосфатные электролиты. На магнитные свойства значительно влияют плотность тока и температура электролита. С увеличением плотности тока и снижением температуры коэрцитивная сила, остаточная индукция и коэффициент прямоугольности осажденных сплавов никеля с железом возрастают [5]. Для осаждения сплава с содержанием 80% никеля и 20% железа рекомендуется сульфатный электролит, г/л: сульфат никеля 60, сульфат железа 2 (кристаллогидраты), борная кислота 25, сахарин 0,8, лаурилсульфат натрия 0,4, pH 1,8 ÷ 2,0. Используется никелевый катод. Недостатки сульфатного электролита – повышенная хрупкость слоев и не очень хорошая адгезия, поэтому получение толстых пленок пермаллоя считается трудной задачей.

Предпочтение отдается [6] пиррофосфатному электролиту состава, г/л: $FeCl_3$ – 2-3, $NiCl_2$

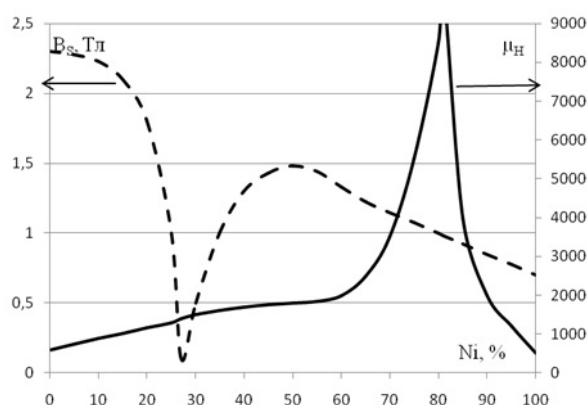


Рис. 1. Магнитные характеристики: индукция насыщения BS и начальная магнитная проницаемость μH сплавов Fe – Ni в зависимости от процентного содержания никеля Ni [1]

Fig.1. Magnetic characteristics: saturation BS and initial magnetic permeability μH for Fe-Ni as a function of Ni content (in %) [1]

65–75; $K_4P_2O_7$ 300–350; натрий салициловокислый ($C_7H_5NaO_3$) – 10–30, сахарин – 3.

При использовании сульфатного электролита, содержащего соли щелочных металлов и сахарин при плотности тока 100 мА/см² выращиваются толстые до 100 мкм пленки пермаллоя в канавках на кремниевых пластинах [7]. Пленки пермаллоя имели плотность магнитного потока насыщения 1,23 Тл и относительную магнитную проницаемость 82. Однако для кремниевой технологии применение щелочных металлов является нежелательным из-за проблем со стабильностью.

При электрохимическом осаждении сплавов практически всегда существует несоответствие между соотношением компонентов сплава в электролите и в осажденном слое. На эффект преимущественного разряда ионов железа и сильной зависимости состава от плотности тока обращается внимание в работе [8].

По данным работы [9] физико-химические свойства сплавов в виде пленок при электрохимическом осаждении отличаются от сплавов, полученных, например, ионно-лучевым напылением, в первую очередь, меньшими внутренними напряжениями. Высокая магнитная проницаемость слоев пермаллоя толщиной 10 – 15 мкм достигается при электрохимическом осаждении с активным перемешиванием раствора. Увеличение толщины пленки до 50 мкм, против ожидания, не увеличивает магнитный поток насыщения, а снижает относительную магнитную проницаемость из-за роста внутренних напряжений в толстых пленках.

С другой стороны, в [10] установлено, что при заданной скорости вращения катода можно подобрать плотность тока осаждения для получения

Таблица 1. Молярное отношение содержания ионов никеля и железа в электролите
Table 1. Molar ratio Ni/Fe in the bath

Литература References	Молярное отношение Ni/Fe Molar ratio Ni/Fe
4	1,14; 1,71; 2,28; 3,42
5	35,1
6	33,5
7	25
11	22,1
12	7,9
13	7
3,14, 15	3,17
9	17-25
10	5; 10; 15; 20; 25

заданного состава пленки при различном соотношении никеля и железа в электролите. Электрохимическое осаждение сплавов Ni-Fe с широким спектром состава проводили из сульфаматно-хлоридного электролита, содержащего ионы Ni^{+2}/Fe^{+2} в пропорциях 5:1, 10:1, 15:1, 20:1, 25:1, борную и аскорбиновую кислоты, сахарин, лаурилсульфат натрия [10]. Процесс проводили при плотностях тока 20-160 мА/см², температуре 23 °С, рН 3,0. Катодом служил платиновый диск, перемещающийся со скоростью 0,05 – 0,8 см/с. Изменение скорости катода и плотности тока позволяло, как показано на рис. 2, для заданного соотношения никеля и железа 10:1, 15:1, 20:1, 25:1 в электролите получать состав пленки пермаллоя $Ni_{81}Fe_{19}$.

В Таблице 1 приведены значения молярного отношения концентрации ионов железа и никеля в электролите. Данные получены из расчета составов электролита по литературным данным для вышеуказанных работ и для патентов [11, 12, 13].

Применяемые электролиты характеризуются молярным отношением никеля и железа как больше, чем 4,26 для сплава $Ni_{81}Fe_{19}$, так и меньше. Не существует электролита с одинаковым молярным отношением компонентов сплава в растворе и в осадке. Улучшение состава пленок достигается с помощью добавок солей щелочных металлов или при движении катода.

Исследование осаждения пленок пермаллоя

Для получения локальных структур концентраторов магнитного поля исследованы магнитные свойства толстых пленок пермаллоя, полученных методом электрохимического осаж-

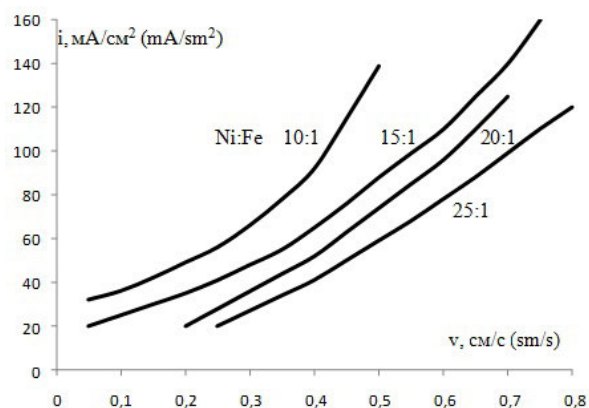


Рис. 2. Осаждение пленок пермаллоя $Ni_{81}Fe_{19}$ из электролита с разным отношением содержания основных компонентов при плотности тока i и скорости движения платинового катода v . [10]

Fig.2. Deposition of $Ni_{81}Fe_{19}$ films on Pt cathode from solutions with different Ni/Fe ratio, c.d. and agitation rate, v [10]

дения пермаллоя в локальные области микросхем с использованием фоторезистивной маски на металлизированной поверхности кремниевой пластины. Эти области усиливают магнитное поле за счет намагничивания и служат концентраторами, позволяющими благодаря низкой коэрцитивной силе и высокой магнитной проницаемости снизить границу диапазона напряженности внешнего магнитного поля, измеряемого магниточувствительными элементами интегральных микросистем.

Для осаждения пермаллоя $Ni_{81}Fe_{19}$ в интегральных микросистемах был использован [3, 14, 15] сульфатно-хлоридный электролит S, г/л: $NiSO_4$ – 18, $FeSO_4$ – 8, $NiCl_2$ – 5, (кристаллогидраты), H_3BO_3 – 25, сахарин – 3. Пермаллой из указанного электролита с соотношением молярного содержания никеля и железа 3,17 осаждается при плотности тока 14 мА/см² со скоростью 170 нм/мин. Пленки пермаллоя в виде прямоугольных областей размером 0,5×1,0 мм² получены осаждением через фоторезистивную маску на металлизированную с помощью слоев Al, NiCr, Ni поверхность кремниевой пластины диаметром 100 мм, покрытой слоем SiO_2 . В объеме 150 см³ электрохимической ячейки неподвижные пластины кремния располагались горизонтально внизу ячейки. Порцию электролита перед заливкой в электрохимическую ячейку нагревали до температуры 50, 60, 70 или 80 градусов [14]. Основным параметр процесса – силу тока поддерживали постоянным. Установлено, что повышение температуры электролита улучшает смачиваемость, выравнивает толщину концентраторов за счет улучшения адгезии и уменьшает напряжения в слое.

Толщину пленок концентраторов измеряли с помощью микроинтерферометра анали-

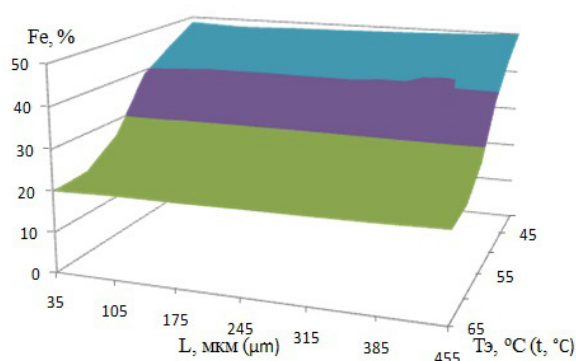


Рис. 3. Зависимость содержания железа Fe, % в пленке пермаллоя от температуры электролита в процессе осаждения ТЭ, °С с распределением по ширине L, мкм области осаждения

Fig.3. Fe content in the deposits at different temperatures and width, L, μm, of cathodic area

затора микросистем MSA- 500 в 10 точках на пластине с определением среднего значения и среднеквадратичного отклонения. Исследование магнитных характеристик - коэрцитивной силы и потока магнитного поля, определяемого намагниченностью концентраторов в составе пластин проведено на анализаторе магнитных свойств пленок MESA-200. Исследование состава пленочных концентраторов магнитного поля проведено с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора Philips XL 40.

Установлено [15], что при времени предварительной выдержки раствора электролита в течение восьми дней получены наилучшие магнитные свойства концентраторов: магнитный поток намагничивания - 81 нВб, коэрцитивная сила менее 1 Э. Электролит изменяет свои свойства со временем, т.е. нестабильный.

Осаждение пленок пермаллоя в установке с поддержанием температуры и перемешиванием электролита.

В предыдущих экспериментах кремниевая подложка располагалась в ячейке горизонтально. Шлам, возникающий при проведении процесса нанесения, выпадал на пластину. Нагретый электролит после заливки в ячейку остывал и при длительном проведении процесса расслаивался.

С целью получения лучшей воспроизводимости процесса осаждения дальнейшие исследования проводили на установке с объемом электролита 3 литра, автоматическим поддержанием температуры и перемешиванием. Электроды располагались вертикально: анод в виде никелевой фольги и катод в виде металлизированной кремниевой пластины с

никелевым кольцевым электродом, контактирующим с металлизацией по краю пластины.

На рис. 3 представлена зависимость содержания железа в пленке пермаллоя от температуры электролита без перемешивания с распределением по ширине области осаждения. Пленки очень ровные и чистые, практически с равномерным составом по поверхности концентраторов. Улучшение равномерности связано с более равномерным протеканием тока при вертикальном положении электродов. Состав осажденной пленки в значительной степени определяется температурой электролита. При температуре 40°C состав пленки - $Ni_{51}Fe_{49}$, а при температурах 60 и 65°C, соответственно, $Ni_{79,1}Fe_{20,9}$ и $Ni_{79,4}Fe_{20,6}$. При достижении температуры 60°C происходит стабилизация зависимости состава от температуры.

Изменение скорости осаждения при высокой температуре электролита дает гораздо меньшую зависимость от плотности тока (рисунок 4). Это позволяет регулировать состав в достаточно узком диапазоне изменения тока для получения пленок близких по составу к пермаллою $Ni_{81}Fe_{19}$. Прямая линия на рисунке 4 получена при расчете скорости осаждения по закону Фарадея для сплава пермаллоя на основании электрохимического эквивалента 1,25 мм/А ч. Приближение к составу $Ni_{81}Fe_{19}$ уменьшает скорость осаждения пленок и необходимо принимать меры для достижения нужной толщины пленок за счет увеличения времени осаждения, тока процесса или изменении состава электролита.

Главное достоинство повышения температуры состоит в улучшении смачиваемости элек-

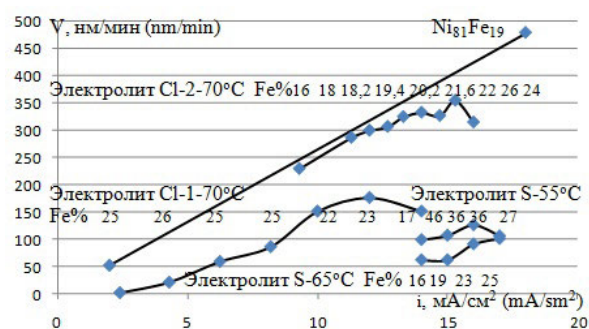


Рис. 4. Зависимость скорости осаждения пленок NiFe от плотности тока при температуре электролита 70°C - две верхних кривых для хлоридного электролита Cl и при температуре электролита 55, 65°C - две нижних кривых для сульфатхлоридного электролита S. Цифрами обозначены проценты содержания железа в осажденной пленке. Прямая - расчет для сплава пермаллоя $Ni_{81}Fe_{19}$ по закону Фарадея

Fig.4. Deposition rate of Ni-Fe alloy at varying current density: two upper curves for chloride bath at 70°C; two lower curves for chloride-sulfate bath at 55°C

тролитом подслоя никеля и в равномерном росте толстых пленок. Фотография концентратора магнитного поля на рис. 5 показывает возможность получения пленок толщиной до 23 мкм.

Наличие серы в компонентах электролита приводит к образованию шлама, содержащего железо и серу (по данным энергодисперсионного рентгеновского микроанализа 12,2% S; 87,8% Fe) на элементах электролитической ванны и хлопьев, плавающих в электролите и к высаживанию их на поверхности пленок. С целью избавления от нежелательных загрязнений и увеличения скорости роста пленок проведено исследование процесса осаждения из хлоридного электролита с отношением атомов 4,26, как в сплаве $Ni_{81}Fe_{19}$, г/л: $FeCl_2 \cdot 4H_2O - 5,8$ г/л; $NiCl_2 \cdot 6H_2O - 28$ г/л; $H_3BO_3 - 30$ г/л; $C_7H_5NSO_3 - 3$ г/л, pH 3,5. В этом электролите отмечено увеличение скорости роста и толщины пленок в 2-3 раза (электролит 1, 70°C, рис. 4) и рост индукции насыщения. При выбранном соотношении атомов никеля и железа в электролите, есть возможность увеличения концентрации никеля и железа в электролите в 14 раз вплоть до предела растворимости хлоридов, что позволяет при выбранном способе осаждения значительно ускорить процесс осаждения. В хлоридном электролите (электролит 2, рис. 4) концентрация основных элементов увеличена вдвое и скорость роста возросла и приближается к расчетному значению. Рост концентрации дает большую скорость осаждения, уменьшает наводороживание и улучшает механические свойства пленок.

Очень важно регулировать pH электролита 2 до значений 1,5 – 1,9 добавлением соляной кис-

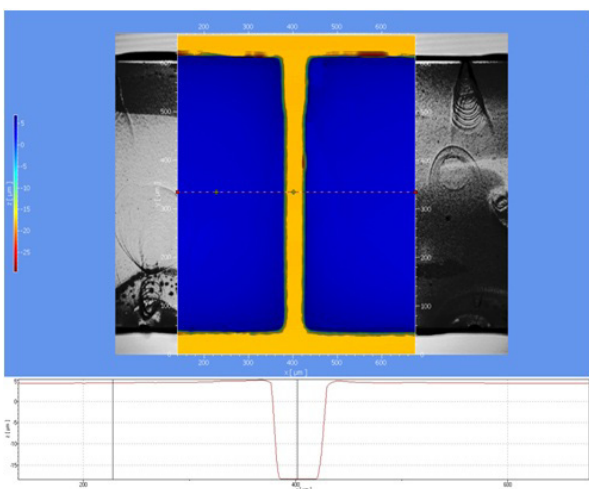


Рис. 5. Фотография на микроинтерферометре концентратора магнитного поля, полученного осаждением пленки пермаллоя из хлоридного электролита
Fig.5. Microphoto of magnetic field concentrator, prepared by the electrodeposition from the chloride bath

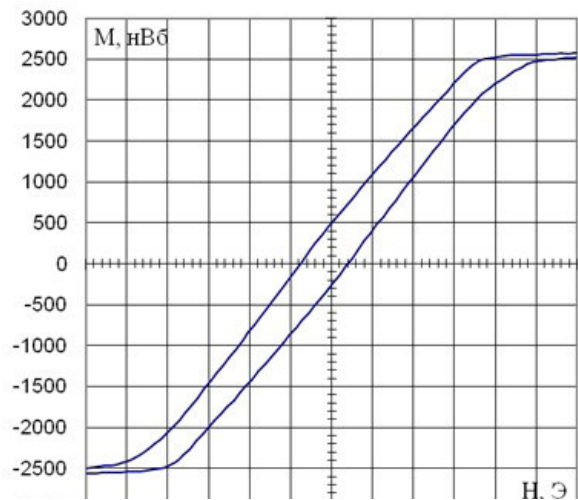


Рис. 6. Зависимость намагничивания M пленок пермаллоя с сечением $S = 24 \text{ мкм} \times 80 \text{ мм} = 1,92 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$ от напряженности магнитного поля H

Fig.6. Effect of magnetic field gradient on the magnetization of permalloy films ($S = 24 \text{ }\mu\text{m} \times 80 \text{ mm} = 1,92 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$ at different magnetic field strength)

лоты, которая делает электролит стабильным. Оптимальная температура – 60-70°C, плотность тока 13 мА/см².

Магнитные свойства пленок иллюстрируются кривыми намагничивания на рисунке 6 для пленки пермаллоя толщиной 24 мкм, покрывающей кремниевую пластину на площади диаметром 80 мм. Магнитная индукция насыщения $BH = 1,354$ Тл, относительная магнитная проницаемость $\mu_{отн} = 3303$, коэрцитивная сила $H_K = 0,5$ Э.

Обсуждение результатов

В процессе исследования электрохимического осаждения пленок пермаллоя выявлены следующие особенности.

Проведение процесса электрохимического осаждения пленок пермаллоя в режиме со стабилизацией тока сопровождается повышением напряжения в течение первых нескольких секунд и далее с небольшими изменениями или практически стабильно при перемешивании электролита. В работе [10] показано, что при повышении плотности тока необходимо повышать скорость движения катода для получения заданного состава сплава. Движение катода уменьшает диффузионное ограничение в прикатодном слое.

В сульфатном электролите образуется шлам, содержащий серу и железо. Для устранения шлама из состава электролита исключены сульфаты никеля и железа. Добавка сахараина снижает внутренние напряжения в осадке [5], уменьшает размеры кристаллитов в осадках и

уменьшает коэрцитивную силу. Целесообразно использовать сахарин в хлоридном электролите с молярным соотношением ионов никеля и железа 4,26 для осаждения сплава $Ni_{81}Fe_{19}$. Идентичное соотношение атомов в электролите и в осадке позволяет говорить о конгруэнтном методе электрохимического осаждения.

Для получения высокой магнитной проницаемости и магнитной индукции насыщения пермаллоя применяется отжиг при высокой температуре с последующим медленным охлаждением для формирования структуры материала на макроскопическом уровне зерен, дефектов и внутренних напряжений, которые возникают в листовом материале при прокатке. В пленочных структурах нет такого большого количества структурных дефектов, которые возникают при механической обработке. В пленках образование хорошей структуры сплава происходит без высокотемпературного отжига.

Заключение

Получены пленки пермаллоя $Ni_{81}Fe_{19}$ без высокотемпературного отжига с магнитными свойствами аналогичными объемным образцам, равномерные по толщине и без внутренних напряжений при использовании хлоридного электролита. При сохранении соотношения железа и никеля увеличение содержания этих компонентов в электролите позволяет увеличить скорость роста осаждаемых пленок и получать толстые пленки без нарушения адгезии и магнитных свойств.

Пленки из пермаллоя $Ni_{81}Fe_{19}$ без внутренних напряжений и с высокой механической прочностью могут быть использованы в составе интегральных микросистем для решения задачи усиления магнитного поля концентраторами в области расположения магниточувствительного элемента. Эффективность этих элементов зависит от достижения высоких значений магнитных параметров осаждаемого пермаллоя.

Список литературы References

1. Миловзоров В.П. Электромагнитные устройства автоматики. Учебник для вузов // – М.: Высшая школа, 1983. 408 с.
Milovzorov V.P. Electromagnetic automation devices. Text book. Higher Education. 1983. 408 p.
2. ГОСТ 10160-75. Сплавы прецизионные магнито-мягкие.
State standard 10160-75. Precision magnetic-soft alloys.

3. Амеличев В.В., Аравин В.В., Белов А.Н., Красюков А.Ю., Резнев А.А., Сауров А.Н. Создание интегральных компонентов усиления магнитного сигнала в беспроводной МЭМС на основе магниторезистивных элементов// Нано- и микросистемная техника. 2013. № 3, С. 29.

Amelichev V.V., Aravin V.V., Belov A.N., Krasukov A.Yu., Reznev A.A., Saurov A.N. Creation of integrated magnetic field amplifiers in wireless MEMS based on magnetoresistive elements. Nano- and microcircuit technic. 2013. №3, P.29.

4. Горбани М., Долати А.Г., Афшар А. Электроосаждение сплавов Ni-Fe в присутствии комплексообразователей// Электрохимия.2002. Т 38, С. 1299.

Ghorbani M., Dolati A.G., Afshar A. Electrodeposition of Ni-Fe alloys in the presence of ligands // Russ. J. Electrochem. 2009.V. 38. P. 1173]

5. Вячеславов П.М.Осаждение сплавов. // Л.: Машиностроение, 1977. 96 с.

Vyacheslavov P.M. Deposition of alloys. Machinobuilding, 1977, 96 p.

6. Беленький М.А., Иванов А.Ф. Электроосаждение металлических покрытий справочник. // М.: Металлургия, 1985. 500 с.

Belenkyi M.A., Ivanov A.F. Electrodeposition of metal coatings. Reference book. M.: Metallurgy, 1985; 500 p.

7. Park Sang-Won, Senesky D.G., Pisano A.P. Electrodeposition of Permalloy in Deep Silicon Trenches Without Edge-Overgrowth Utilizing Dry Film Photoresist// MEMS 2009. IEEE 22nd International Conference Micro Electro Mechanical Systems, 25-29 Jan. 2009, Sorrento, P. 689.

8. Beltowska-Lehman E., Indyka P. Electrodeposition and characterization of thin magnetic Ni-Fe films on copper substrates// Archives of metallurgy and materials.2008. V. 53, pp. 97.

9. WurzM.C., Dinulovic D., Gatzen H.H. Investigation of permeability on electroplated and sputtered permalloy// Institute for Microtechnology Hanover University. Proc. 8th Int. Symposium on Materials, Processes and Devices, 206th Meet. Of The Electrochemical Society 2004, Honolulu, Hawaii, USA. P. 526.

10. Leith S.D., Ramli S., Schwartz D.T. Characterization of $NixFe_{1-x}$ ($0.1 < x < 0.95$) Electrodeposition from a Family of Sulfamate-Chloride Electrolytes// Journal of the Electrochemical Society.1999.V.146, P. 1431.

11. Castellani E.E., Powers J.V., Romankiw L.T. Nickel-iron (80:20) alloy thin film electroplating

method and electrochemical treatment and plating apparatus//Pat.US 4102756 A. 1978.

12. Хамаев В.А., Кривцов А.К. Способ электролитического осаждения сплава никель-железо// Пат. РФ 257257. 1969.

Khamarv V.A., Krivtsov A.K. Method for the deposition of Ni-Fe alloy. Patent RF 257257. 1969.

13. Милушкин А.С. Электролит для осаждения покрытий из сплава никель-железо// Пат. РФ 2198964. 2003.

Milushkin A.S. Bath for the deposition of Ni-Fe alloy. Patent RF 2198964. 2003.

14. Тихонов Р.Д., Черемисинов А.А., Генералов С.С., Горелов Д.В., Поломошнов С.А., Казаков Ю.В. Получение концентраторов магнитного поля с помощью электрохимического осаждения пермаллоя// Нано- и микросистемная техника. 2015. № 3. С. 51.

Tikhonov R.D., Cheremisinov A.A., Generalov S.S., Gorelov D.V., Polomoshnov S.A., Kazakov Yu.V. Preparation of magnetic field concentrators by the electrodeposition of permalloy. Nano- and microcircuit technic. 2015. №3, P.51.

15. Шаманаев С.В., Тихонов Р.Д., Черемисинов А.А., Генералов С.С., Горелов Д.В., Поломошнов С.А., Казаков Ю.В., Амеличев В.В. Локальное

электрохимическое осаждение пермаллоя на кремниевые пластины с магниторезистивными наноструктурами// Известия ВУЗов. Электроника. 2015. № 3, С. 313.

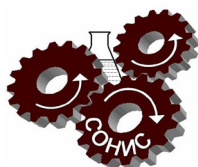
Shamanaev S.V., Tikhonov R.D., Cheremisinov A.A., Generalov S.S., Gorelov D.V., Polomoshnov S.A., Kazakov Yu.V., Amelichev V.V. Local electrodeposition of permalloy on silicon plates with magnetoresistive structures. Trans. of Univers. Electronics. 2015. №3, P. 313.

Сведения об авторах

Тихонов Роберт Дмитриевич - кандидат технических наук, с.н.с.; НПК "Технологический центр". Москва, 103482, Зеленоград, корп. 352, кв. 23. Телефон: 8-499-720 87 79. Email: R.Tikhonov@tcen.ru

Information about authors

Tikhonov Robert D. – Cand.of Sci, senior researcher, NPK "Technology Center"; Moscow, 103482, Zelenograd; tel.: 8-499-720 87 79. Email: R.Tikhonov@tcen.ru



ООО «СОНИС»

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

Мы помогаем
цеховым
технологам
находить
оптимальные
решения!



Скляренко Андрей Викторович
Исполнительный директор ООО «СОНИС»

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

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

УДК 621.357.7

Безаммонийный электролит кадмирования

Смирнов К.Н., Архипов Е.А., Кравченко Д.В.

Ключевые слова: покрытие, кадмий, безаммонийные электролиты, кроющая способность, рассеивающая способность, катодный выход по току

В работе исследованы технологические характеристики сульфатного безаммонийного электролита кадмирования с добавкой ЦКН-04С. Проведены исследования его кроющей способности (КС) и рассеивающей способности по металлу (РСМ), катодного выхода по току. Показано влияние на технологические характеристики электролита добавки ЦКН-04С, представляющей собой композицию неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ). Разработанный электролит несколько уступает сульфатно-аммонийному электролиту кадмирования с добавкой диспергатора НФ-М по КС и РСМ, однако за счет отсутствия в составе аммонийных солей может быть с успехом применен на Российских предприятиях.

Cadmium Plating from Ammonium Free Solution

Smirnov K.N., Arkhipov E.A., Kravchenko D.V.

Key words: coating, cadmium, ammonium free solutions, covering power, throwing power, current efficiency

New formulation of ammonium-free cadmium plating bath was developed and tested (Table 1) using slot cell (Fig.1). Covering and throwing power of the new bath are lower than those of ammonium-containing bath (Fig.3, Table 1), however, it is compensated by much higher operating current density which allows to use initial current strike to produce Cd layer at low-current density areas. Current efficiency is higher than that in ammonium-containing bath especially at higher current densities (Fig.2).

Введение

Последние десятилетия для повышения коррозионной стойкости защитных покрытий цинком все шире применяется его легирование другими металлами, например железом, никелем, кобальтом. Такие покрытия нашли применение в автомобильной промышленности Европы и Японии, отчасти России. Сплавы цинка с никелем (до 14-16% никеля) и железом (до 20-25% железа) не уступают кадмиевым покрытиям по

коррозионной стойкости, обладая при этом анодным характером защиты по отношению к стали [1]. Однако существуют определенные технологические особенности осаждения сплавов, такие как зависимость состава сплава от катодной плотности тока, температуры, гидродинамического режима, соотношения концентраций компонентов. Это влечет за собой трудности эксплуатации электролитов, невозможность нанесения равномерного по составу, а соответственно и по

свойствам, покрытия на сложнопрофилированные изделия. Кроме того коррозионная стойкость сплавов цинка в условиях влажного морского климата, особенно тропического, недостаточна. Наиболее высокую коррозионную стойкость в таких условиях и при сохранении анодного характера имеют кадмиевые покрытия.

По этим причинам покрытия кадмием, несмотря на его токсичность, до сих пор применяются во многих важных отраслях отечественной промышленности – космической, авиа- и кораблестроении, производстве военной техники, ответственной автоматики и др. Кроме высокой коррозионной стойкости кадмий обеспечивает еще такие свойства, как высокая эластичность, способность к пайке после длительного хранения [2, 3].

В последнее время интерес к кадмиевым покрытиям, а соответственно и к технологиям его нанесения, в России несколько вырос по сравнению с предыдущими десятилетиями, что связано с некоторым подъемом отечественного производства и импортозамещением.

Лучшими электролитами для нанесения кадмиевых покрытий до сих пор считаются цианидные, однако их применение в современной промышленности сильно ограничено наличием в составе цианистого натрия, являющегося сильнодействующим ядовитым веществом (СДЯВ).

В настоящее время наиболее перспективной заменой цианидным электролитам кадмирования для применения в промышленности являются сульфатно-аммонийно-уротропиновый электролит с диспергатором НФ и сульфатно-аммонийный электролит с диспергатором НФ-М. Они позволяют осаждать гладкие светлые мелкокристаллические покрытия даже на сложнопрофилированные изделия, но имеют существенный недостаток – наличие в составе ионов аммония, причем в высокой концентрации (порядка 1,5-2,0 М) [4]. При такой концентрации аммония обезвреживание сточных вод представляет большую проблему – простые реагентные методы не обеспечивают нужной степени очистки. Необходимо применение специальных технологий и оборудования, имеющего высокую стоимость и требующего больших затрат на его обслуживание.

На кафедре Технологии электрохимических процессов Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева совместно с фирмой «НПП СЭМ.М» разработан сульфатный электролит кадмирования с добавкой ЦКН-04С,

не содержащий аммонийных солей или каких-либо других лигандов, образующих прочные комплексы с металлами. Добавка ЦКН-04С представляет собой композицию неионогенных поверхностно-активных веществ.

В рамках данной работы были проведены исследования кроющей и рассеивающей способности сульфатного электролита кадмирования с добавкой ЦКН-04С, катодного выхода по току и дан сравнительный анализ с сульфатно-аммонийным электролитом с диспергатором НФ-М.

Методика эксперимента

Все электролиты и вспомогательные растворы готовили с применением дистиллированной воды по ГОСТ6709-72 и химических реактивов квалификации не ниже «ч.».

При изучении кроющей способности электролитов электроосаждение металла проводили в прозрачной (изготовленной из оргстекла) ячейке Хулла на медные катодные пластины, предварительно подготовленные по стандартной методике, в течении 15 минут при токовой нагрузке 0,5 и 1,0 А, что соответствовало средней катодной плотности тока 2 А/дм². В процессе электроосаждения визуально фиксировалось время образования сплошного слоя металла покрытия в области низких катодных плотностей тока. Для количественной оценки кроющей способности электролитов применялся критерий $K_{КС}$, предлагаемый в [5] – величину, обратную произведению токовой нагрузки в А на время в сек. ($K_{КС} = 1/I \cdot \tau$).

Катодный выход по току кадмия определяли по разнице масс медных образцов площадью 0,1 дм², предварительно подготовленных по стандартной методике, после нанесения покрытия и до нанесения. Покрытия наносили в гальваностатическом режиме с помощью стабилизированного источника питания Б5-47. Время эксперимента рассчитывали так, чтобы толщина покрытия составляла не менее 10 мкм, и фиксировали с помощью секундомера.

Расчет выхода по току проводили по формуле:

$$ВТ\% = \Delta m : (q_{Cu} \times I \times \tau) \times 100,$$

где Δm – масса металла, выделившегося на катоде, г; q_{Cu} – электрохимический эквивалент меди, г/А·ч; I – сила тока, А; τ – продолжительность электролиза, час.

Рассеивающую способность электролитов по металлу определяли согласно ГОСТ 9.309-86 в стандартной целевой ячейке (см. рис.1) с десяти-

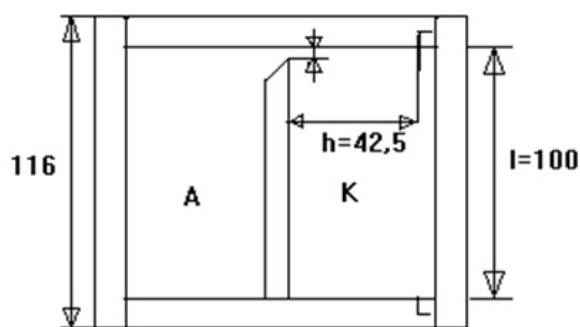


Рис. 1. Щелевая ячейка
Fig.1. Slot cell

секционным разборным катодом на медных катодных пластинах, предварительно подготовленных по стандартной методике. Ячейка имеет длину катода $l=100$ мм, ширину катодного пространства $h=42,5$ мм. В этой ячейке отношение максимальной плотности первичного распределения тока к минимальной равно 10, что позволяет исследовать рассеивающую способность электролитов в довольно широком диапазоне плотностей тока.

Уравнение для расчета рассеивающей способности (%) в этой ячейке имеет следующий вид:

$$PC_M = [1 - (\sum |b_n - 1| : 3,185)] \times 100,$$

где: $b_n = \Delta m_n / \Delta m_{cp}$ для каждой n -ой из десяти секций; Δm_n - масса осаждаемого на n -ой секции металла, г; $\Delta m_{cp} = [\sum \Delta m_n] : 10$

Экспериментальная часть

Предварительные эксперименты показали, что в сульфатном электролите кадмирования для создания приемлемой электропроводности необходимо введение 100-120 г/л натрия сернокислого, при этом предельно допустимая концентрация сульфата кадмия (в пересчете на кристаллогид-

рат) составляет 200 г/л, а дальнейшее ее повышение приводит к кристаллизации солей.

Тестирование в ячейке Хулла (ЯУ-270) электролита, содержащего только сернокислые соли кадмия и аммония, показало, что кадмий осаждается из него в виде темного шероховатого грубокристаллического покрытия, а в области низких катодных плотностей тока покрытие вовсе отсутствует. Введение добавки ЦКН-04С в количестве 5 и более мл/л способствует получению светлых компактных кадмиевых покрытий в широком диапазоне катодных плотностей тока (верхний предел качественных покрытий зависит от концентрации кадмия в электролите), причем область низких плотностей тока на тестовой пластине через некоторое время покрывается полностью.

Таким образом, при исследовании технологических свойств сульфатного электролита содержание сернокислого кадмия варьировалось от 50 до 200 г/л. Для сравнения был выбран сульфатно-аммонийный электролит кадмирования с диспергатором НФ-М. Составы исследуемых электролитов кадмирования приведены в таблице 1.

Исследование кроющей способности электролитов

Результаты исследования кроющей способности электролитов представлены в таблице 2.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что наиболее высокой КС обладает сульфатно-аммонийный электролит, но допустимая катодная плотность тока в нем относительно невысока. У сульфатного электролита КС снижа-

Таблица 1. Составы исследуемых электролитов
Table 1. Composition of baths tested

Компонент Component	Электролит №, содержание компонента, г/л Bath №, concentrations of components, g/l				
	1	2	3	4	5
Кадмий сернокислый $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$	50	100	150	200	50
Сернокислый натрий $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	100	100	100	100	-
Сернокислый аммоний $(NH_4)_2SO_4$	-	-	-	-	250
Добавка ЦКН-04С, мл/л AdditivTSKN-04S, ml/l	7	7	7	7	-
Диспергатор НФ-М, мл/л AdditivNF-M, ml/l	-	-	-	-	10

Таблица 2. Показатели кроющей способности электролитов
Table 2. Criteria of covering power of electrolytes

№ электро- лита Bath №	Ток I, А Current, A	Время τ, сек. t, sek.	Критерий Criteria $K_{кр} = 1/I \cdot \tau$	Внешний вид покрытий Appearance of the coatings
1	1	6	0,166	Светлое, гладкое, подгар после 1 А/дм ² Dull, roughness, above 1 A/dm ²
2	1	6	0,166	Светлое, гладкое, подгар после 1,8 А/дм ² Dull, roughness, above 1,8 A/dm ²
3	1	12	0,083	Светлое, гладкое, подгар после 3,5 А/дм ² Dull, roughness, above 3,5 A/dm ²
4	1	15	0,067	Светлое, гладкое, подгар после 7 А/дм ² Dull, roughness, above 7 A/dm ²
5	1	<3	0,333	Светлое, гладкое, подгар после 2 А/дм ² Dull, roughness, above 2 A/dm ²

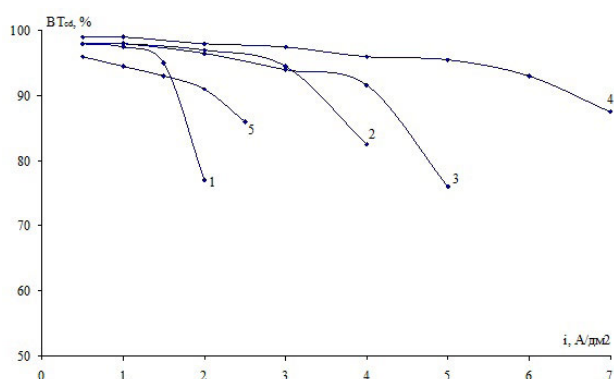


Рис. 2. Зависимость выхода по току кадмия от катодной плотности тока (номера кривых соответствуют номерам электролитов)

Fig. 2. Effect of current density on current efficiency (curves numbers correspond with the numbers of baths)

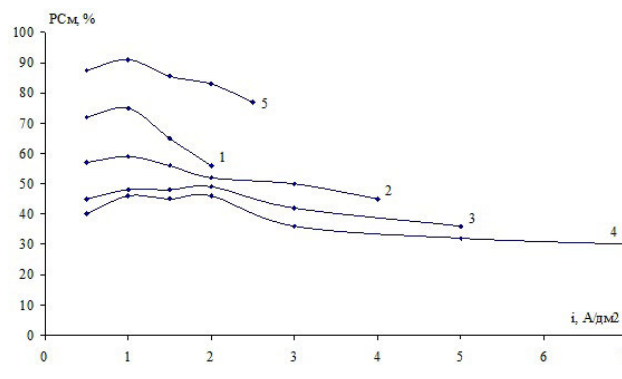


Рис. 3. Зависимость рассеивающей способности по металлу электролитов кадмирования от катодной плотности тока (номера кривых соответствуют номерам электролитов)

Fig. 3. Effect of current density on throwing power (curves numbers correspond with the numbers of baths)

ется с ростом концентрации кадмия, но при этом существенно возрастает допустимая плотность тока до 7 А/дм², соответственно при высокой концентрации металла возможно применение такого технологического приема, как толчок тока, для покрытия труднодоступных участков деталей.

Исследование рассеивающей способности и выхода по току кадмия

На рисунках 2 и 3 представлены зависимости выхода по току кадмия и рассеивающей способности по металлу электролитов кадмирования.

В сульфатно-аммонийном электролите наблюдается высокий катодный выход по току только в области низких значений плотностей тока. Выше 0,5 А/дм² он плавно снижается, достигая примерно 80% при плотности тока около 2 А/дм²,

после чего начинается осаждение рыхлого покрытия.

В сульфатном электролите кадмирования выход по току близок к 100% во всей области осаждения качественных покрытий, что косвенно свидетельствует о низкой степени наводороживания. При превышении допустимой катодной плотности тока, зависящей от концентрации кадмия, выход по току резко снижается, наблюдается выделение водорода, при этом само покрытие имеет неудовлетворительное качество. Таким образом, если имеется вероятность наводороживания (вследствие низкого выхода по току), то при этом осаждаются некачественные покрытия (катодная плотность тока завышена) и наоборот, если покрытие хорошее, то наводороживание минимально. Эту особенность процесса необходимо учитывать

при нанесении кадмиевого покрытия на высокопрочные и пружинные стали.

Рассеивающая способность сульфатно-аммонийного электролита с диспергатором НФ-М выше, чем у сульфатного электролита с добавкой ЦКН-04С, особенно в области оптимальной катодной плотности тока (0,8-1,2 А/дм²). Это обстоятельство вполне объяснимо наличием в первом электролите аммония в качестве лиганда, образующего с кадмием комплексный ион. При этом значения РСМ сульфатного электролита не ниже, чем у большинства бесцианидных электролитов.

Выводы

1. В сульфатном электролите кадмирования с добавкой ЦКН-04С катодный выход по току кадмия близок к 100% и резко снижается при превышении допустимой катодной плотности тока с ухудшением качества покрытия. Это снижает риск наводороживания готового изделия при покрытии кадмием.

2. Сульфатный электролит кадмирования с добавкой ЦКН-04С при высокой концентрации кадмия в растворе позволяет осуществлять такой технологический прием, как «толчок тока» в начале электролиза для прокрытия труднодоступных участков деталей.

3. Рассеивающая способность по металлу сульфатного электролита кадмирования с добавкой ЦКН-04С в сочетании с высокой кроющей способностью позволяет рекомендовать его применение в серийном производстве.

4. Безаммонийный бесцианидный электролит кадмирования может применяться на предприятиях в отсутствие сложных многоступенчатых схем очистки сточных вод.

Литература

References

1. Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». – М. «Глобус», 2008, с. 102-116.

Okulov V.V. Zinc Plating. Processes and Technology. Addendum to the J. "Electroplating and Surface Treatment", M., Globus, 247 p.

2. В.А.Ильин. Цинкование, кадмирование, лужение и свинцевание. Библиотечка гальванотехника, Л., «Машиностроение», 1977.

V.A. Ilyin. Zinc, Cadmium, Tin and Lead Plating. Library of Plater. L., Mashinostroenie, 1977.

3. Ф.Ф.Ажогин и др. Гальванотехника. Справочник под ред. А.М.Гинберга, Москва, «Металлургия», 1987.

F.F.Azhogin and other. Electroplating. Technical Dictionary. Ed. A.M.Grinberg. M., Metallurgy, 1987.

4. Смирнов К.Н., Архипов Е.А., Кравченко Д.В. Кроющая способность электролитов кадмирования. // Гальванотехника и обработка поверхности. – М., 2013 – Т. XXI, № 4, с.30-33.

Smirnov K.N., Arkhipov E.A., Kravchenko D.V. Covering Power of Cadmium Plating Solutions. //Electroplating and Surface Treatment. M., 2013. – v. XXI, №4, P. 30-33.

5. Смирнов К.Н., Архипов Е.А., Кравченко Д.В. К вопросу о кроющей способности электролитов. //Гальванотехника и обработка поверхности. – М., 2015 – Т. XXIII, № 3, с. 30-34.

Smirnov K.N., Arkhipov E.A., Kravchenko D.V. On the Covering Power of Plating Solutions // Electroplating and Surface Treatment. M., 2015. – v. XXIII, №3, P. 30-34.

Сведения об авторах

Смирнов Кирилл Николаевич – доцент, кафедра ТЭП, ФГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», 125047, г. Москва, Миусская пл., д.9. Тел. 8-499-978-59-90; e-mail: gtech@muctr.ru

Кравченко Дмитрий Владимирович - аспирант

Архипов Евгений Андреевич – генеральный директор, ООО Научно-производственное предприятие «СЭМ.М», Москва, 127427, ул.Б.Марфинская, 1, кор.2, оф. 8; e-mail: npp-semm@yandex.ru , тел. 8 (495) 978-94-42

Information about authors

Smirnov Kirill N. – Ass. Prof., Ph.D., Dept. of Electrochemical Technology, D.Mendeleev University Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047, Miusskaya Sq., 9; Tel.: 8-499-978-59-90; E-mail: gtech@muctr.ru

Kravchenko Dmitrii V. – graduate student

Arkhipov Evgenii A. – general director, NPP "SEM.M", Moscow, 127427, B.Marfinskaya Str., 1-2, office 8; e-mail: npp-semm@yandex.ru , tel.: 8 (495) 978-94-42/

УДК 621.357.7

О влиянии параметров низкочастотного реверсивного тока на равномерность распределения осадков меди в сернокислом электролите с выравнивающей добавкой

Кругликов С.С., Некрасова Н.Е., Левин Г.Г.

Ключевые слова: электроосаждение, меднение, рассеивающая способность, реверсивный ток

Изучено влияние отношения длительности катодного и анодного импульсов симметричного реверсивного тока на распределение медного покрытия на пятисекционном катоде щелевой ячейки и ячейки Хулла. Медное покрытие осаждали при средней величине катодной плотности тока 0,5–2 А/дм² из сернокислого электролита с добавками фирмы SurTek, используемыми при меднении печатных плат. Показано положительное влияние реверса, которое усиливается по мере уменьшения отношения длительности катодного и анодного импульсов.

On the Effect of Low-frequency Pulse Reverse Current on the Distribution of Copper Deposited from Sulfate Bath with Leveling Additive

Kruglikov S.S., Nekrasova N.E., Levin G.G.

Key words: electrodeposition, copper plating, throwing power, pulse reverse plating

Copper plating bath used for through hole plating of PCBs was tested using slot cell and Hull cell. In addition to DC pulse reverse current of low frequency (less than 1 Hz) was used. Polarization measurements (Figs. 1, 2) confirmed that the bath has positive leveling power. Measurements with the two cells demonstrated positive effect of pulsing, which was stronger at higher ratios of the duration of anodic and cathodic pulses (Figs. 3 to 7). Both cells used are characterized by very high values of current density ratio on the first and fifth cathode sections and therefore cannot show uniform current and metal distribution under any conditions, thus giving only semiquantitative evaluation of the effect of pulsing.

Введение

Процессы электролитического меднения широко используются в производстве печатных плат и других компонентов электронных устройств. Одним из требований, предъявляемых к электролитам меднения, применяемым в этих процессах, является минимальное (обычно в пределах 20-30%) отклонение от средних значений толщин медных осадков на разных участках катодной поверхности. В настоящее время особую актуальность имеет проблема импортозамещения. В связи с этим, следует отметить важную роль исследований, направленных на разработку отечественных технологий, позволяющих заменить применяемые в настоящее время процессы, где используются поставляемые западными фирмами электролиты. Результаты ряда работ [1 - 3], посвященных изучению кинетических параметров процесса катодного осаждения и анодного растворения меди в простых сернокислых электролитах без добавок в стационарных условиях электролиза, позволяют ожидать, что низкочастотный реверс тока будет оказывать положительное влияние на равномерность макрораспределения медных осадков.

Наряду с высокой рассеивающей способностью электролиты должны обладать положительной выравнивающей способностью. Это с одной стороны, обеспечивает заполнение медью микроканалов и отверстий, предотвращает избыточное нарастание металла на их краях, а с другой, препятствует существенному увеличению ширины проводников на поверхности диэлектрика за счет роста осадка в боковом направлении.

Так основной задачей для процессов меднения в производстве электронной техники является улучшение распределения толщины слоя электроосажденной меди на катодной поверхности. Одним из перспективных путей решения данной задачи может оказаться использование реверса тока в сочетании с выравнивающими добавками.

В настоящей работе предпринята попытка количественной оценки влияния параметров низкочастотного реверсивного тока на равномерность макрораспределения медных покрытий.

Методика экспериментов

Покрытия осаждали из электролита, используемого в промышленности для металлизации сквозных отверстий печатных плат, состав которого приведен ниже. Выбор низкочастотного режима

реверса можно реализовать, используя доступные отечественные промышленные источники тока.

Для изучения макрораспределения электроосажденной меди использовали стандартную ячейку Хулла с пятисекционным разборным катодом и рабочим объемом 267 мл, а также целевую ячейку Молера с пятисекционным разборным катодом. Длина катода $2 \times 5 = 10$ см; расстояние между катодом и перегородкой – 4,25 см. В качестве источника тока применяли выпрямитель Б5-46 в сочетании автоматическим переключателем, обеспечивавшим периодическое изменение направления тока. Длительность катодных импульсов, t_k , составляла 1 с; длительность анодных, t_a – 0,28 - 0,77 с. Сила тока в катодных и анодных импульсах была одинаковой. Значения отношения t_k/t_a изменяли в пределах от 1,3:1 до 3,5:1. Количество осажденной меди определяли путем взвешивания катодов – медных пластинок до и после электролиза. Во время электролиза электролит в ячейке не перемешивали. Все опыты проводили при комнатной температуре с электролитом следующего состава:

$\text{CuSO}_{4,5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 200 г/л

H_2SO_4 – 60 г/л

Добавка SurTec 865 В (выравнивающая) – 0,4 мл/л

Добавка SurTec 865 С (носитель) – 2,0 мл/л

Добавка SurTec 865 А (блескообразователь) – 0,8 мл/л.

Предварительную оценку характера влияния реверсивного тока на равномерность макрораспределения электроосажденной меди проводили, используя результаты измерений катодной и анодной поляризации. Катодные и анодные поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата Elins Р-8 в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 2 мВ/с. Измерения проводили в вышеуказанном электролите в стандартной трехэлектродной ячейке без перемешивания раствора. Для оценки выравнивающей способности эти измерения повторяли при перемешивании раствора магнитной мешалкой.

Этот же комплекс измерений проводили для электролита в отсутствие каких-либо добавок с целью определения области условий (диапазона катодных плотностей тока), где еще не проявляются диффузионные ограничения для процесса разряда ионов меди. В этом случае не будет наблюдаться антивыравнивание, следствием которого является ускоренный рост микронеровностей, а в предельном случае – формирование губчатых осадков меди.

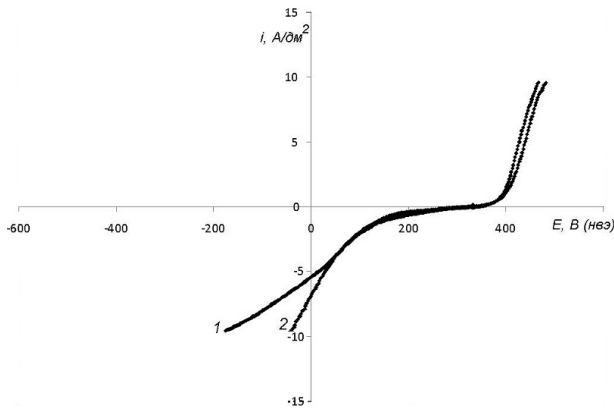


Рис. 1. Катодные и анодные поляризационные кривые для электролита меднения без добавок: 1. – без перемешивания; 2. – с перемешиванием. Скорость развертки 2 мВ/с
Fig.1. Cathodic and anodic polarization curves for copper plating solution without additives; c.d., A/dm² vs. E, st.h.e. potential sweep 2 mV/s: 1. - without agitation; 2. - with agitation

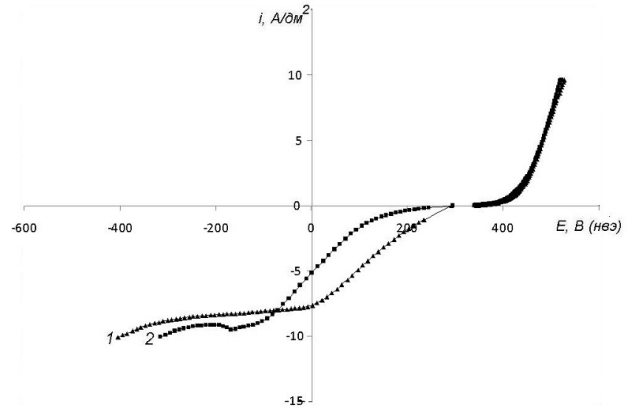


Рис. 2. Катодные и анодные поляризационные кривые для электролита с добавками: 1. – без перемешивания; 2. – с перемешиванием. Скорость развертки 2 мВ/с
Fig.2. Cathodic and anodic polarization curves for the solution with proprietary additives; c.d., F/dm² vs. E, st.h.e.; potential sweep 2 mV/s: 1. - without agitation; 2. - with agitation

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Катодные и анодные поляризационные кривые для электролита без добавок показаны на рис.1.

Для скорости развертки потенциала 2 мВ/с верхняя граница интервала значений катодной плотности тока, в котором еще не проявляются диффузионные ограничения, составляет приблизительно 4 А/дм². Отсутствие в этом диапазоне существенного влияния перемешивания на ход катодной поляризационной кривой показывает, что здесь не проявляются эффекты положительного или отрицательного выравнивания. При более высоких плотностях тока расхождение катодных кривых для перемешиваемого и неперемешиваемого растворов указывает на наличие антивыравнивания, крайним проявлением которого является формирование дендритных (губчатых) осадков.

На рис. 2 приведены поляризационные кривые для электролита с добавками.

Существенное смещение кривой в сторону более отрицательных значений катодного потенциала в результате перемешивания раствора показывает, что электролит с добавками обладает положительной выравнивающей способностью в рабочем диапазоне плотностей тока. Действие этих добавок проявляется также на участке кривых, соответствующем области предельного диффузионного тока: добавки препятствуют формированию на катоде губчатого осадка с большой истинной поверхностью. Образование такого

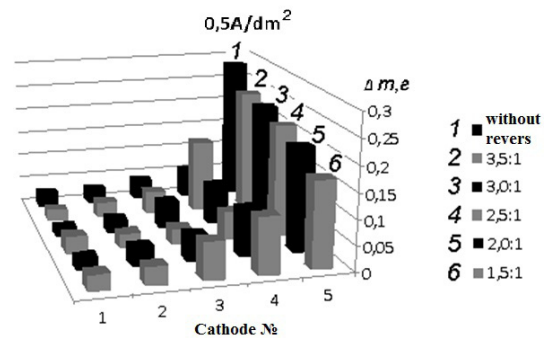


Рис. 3. Количество выделившейся меди на секциях пятисекционного катода при средней катодной плотности тока 0,5 А/дм² и различных значениях отношения t_k/t_a
Fig.3. Mass of copper (g) deposited on each of five sections of the cathode at different values of t_k/t_a ratio and average c.d. 0.5 A/dm²; 1, DC

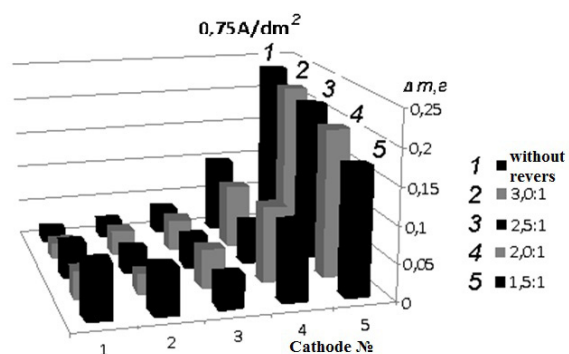


Рис. 4. Количество выделившейся меди на секциях пятисекционного катода щелевой ячейки при средней катодной плотности тока 0,75 А/дм² и различных значениях отношения t_k/t_a
Fig.4. Same as Fig.3 for average c.d. 0.75 A/dm²

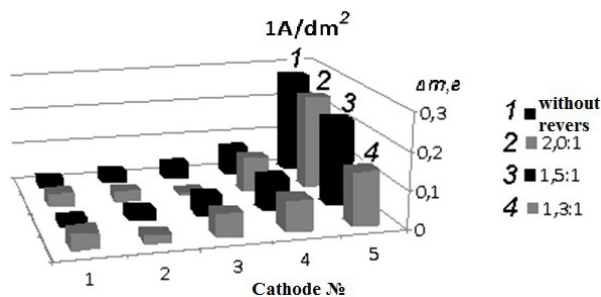


Рис. 5. Количество выделившейся меди на секциях пятисекционного катода щелевой ячейки при средней катодной плотности тока 1 A/dm^2 и различных значениях отношения t_k/t_a

Fig. 5. Same as Fig.3 for average c.d. 1 A/dm^2

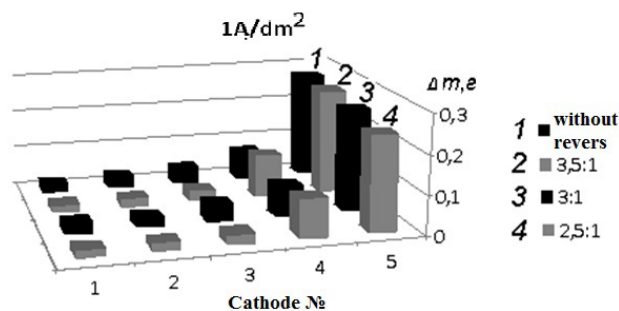


Рис. 6. Количество выделившейся меди на секциях пятисекционного катода щелевой ячейки при средней катодной плотности тока 2 A/dm^2 и различных отношениях t_k/t_a

Fig. 6. Same as Fig.3 for average c.d. 2 A/dm^2

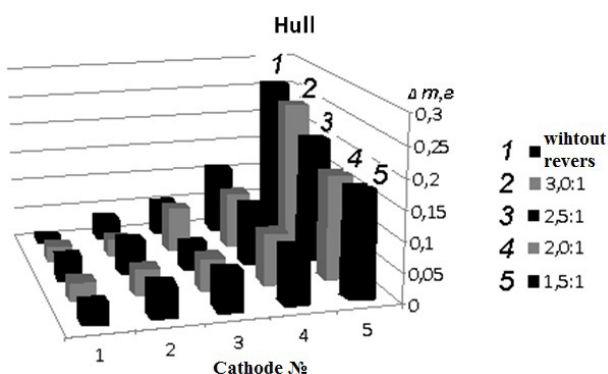


Рис. 7. Количество выделившейся меди на секциях пятисекционного катода ячейки Хулла при средней катодной плотности тока $0,75 \text{ A/dm}^2$

Fig. 7. Same as Fig.3 for Hull cell and average c.d. 0.75 A/dm^2

осадка искажает форму соответствующего участка поляризации кривой, полученной для электролита, не содержащего добавок. Для кривых на рис. 1 – это плотности тока выше $5-7 \text{ A/dm}^2$, где вместо площадки предельного тока отмечается дальнейший подъем кривых.

Для определения степени равномерности распределения электроосажденной меди проводили измерения привеса на пятисекционных катодах щелевой ячейки и ячейки Хулла. Использовали электролит с добавками фирмы “SurTek”. Полученные результаты представлены на рисунках.

Сходные результаты были получены при определении степени распределения осадков меди на пятисекционном катоде ячейки Хулла (рис. 7).

Оценивая всю совокупность результатов, полученных при измерениях распределения

осадков меди на пятисекционных катодах, необходимо отметить, прежде всего, следующие обстоятельства:

1. В отсутствие реверса масса медного осадка на первой секции пятисекционного катода при всех исследованных режимах – средних расчетных катодных плотностях тока от $0,5$ до 2 A/dm^2 – превышает суммарную массу осадков на остальных четырех секциях. Это означает, что фактическая плотность тока на первой секции более чем в два раза превышает среднюю расчетную величину для всех пяти секций. В то же время, из кривых на рис. 1 следует, что диффузионные ограничения для разряда ионов меди в отсутствие перемешивания возникают уже при плотности тока $2-3 \text{ A/dm}^2$, которая на первой секции реализуется при средней расчетной плотности тока около 1 A/dm^2 .

2. Сила тока, проходящего через дальние секции катода, составляет менее 10% от средней расчетной плотности тока и поэтому масса меди, выделившейся на этих секциях, может существенно колебаться при относительно небольших колебаниях контактного сопротивления в точках токоподвода для ближних секций. Судя по данным, представленным на рис. 3-7, стабильность величины контактного сопротивления вызывает сомнения – слишком велик разброс массы меди, выделившейся на отдельных секциях катода.

Тем не менее, с учетом большого числа параллельных измерений при одинаковых значениях средней плотности тока и разных режимах реверсирования, все же можно сделать определенные выводы о влиянии реверса тока на распределение плотности тока на катодах в щелевой ячейке:

1. Низкочастотный реверс тока не позволяет обеспечить равномерное распределения медных покрытий на пятисекционном катоде щелевой ячейки и ячейки Хулла. Это объясняется тем, что из-за геометрических размеров этих ячеек и крайне неравномерного первичного распределения тока, число Вагнера оказывается значительно меньше единицы, а вторичное распределение тока приближается к первичному.

2.Эффект улучшения равномерности распределения толщины осажденного слоя в результате применения реверса проявляется в большей степени на участках поверхности с пониженными локальными значениями плотности тока, т.е. на 3, 4 и 5 секциях пятисекционного катода.

3.Применение низкочастотного реверсивного тока с одинаковой величиной катодного и анодного импульсов можно рассматривать, как один из способов улучшения равномерности распределения толщины медного слоя на поверхности деталей с относительно небольшим разбросом локальных значений плотности тока.

4.Обнаруживается качественное согласие экспериментальных результатов прямых измерений распределения меди на катодной поверхности и прогнозируемого авторами в [3] воздействия реверсивного тока на распределение металла. А также качественное согласие экспериментальных и теоретических данных влияния соотношения длительности катодных и анодных импульсов.

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

Литература

References

1. Кругликов С.С., Ярлыков М.М., Юрчук Т. Е. Влияние реверсивного тока на рассеивающую способность электролита меднения. // Электрохимия. 1991, Т. 27, # 3, С. 298-300.
S.S. Kruglikov, M.M. Yarlykov, T. E. Yurtchuk. On the Effect of Puls Reverse Current on the Throwing

Power of Copper Plating Sulphate Electrolyte. // Electrochemistry, 1991, # 3 P. 298-300.

2. Кругликов С.С., Юрчук Т. Е. Влияние биполярного импульсного тока на рассеивающую способность сернокислого электролита меднения. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1993, Т. 2 , # 2, С. 60-62.

S.S. Kruglikov, T. E. Yurtchuk. On the Effect of Bipolar Pulse Current on the Throwing Power of Copper Plating Sulphate Electrolyte. // Electroplating & Surface Treatment. 1993, V. 2, # 2, P. 60-62.

3. Кругликов С.С., Некрасова Н. Е. Прогнозирование влияния реверса тока на распределение металла на катодной поверхности. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015, Т. 23, # 1, С. 34-38.

Kruglikov S.S., Nekrasova N.E. Theoretical Evaluation of the Effects of PR Current on Metal Distribution on the Cathode Surface. // Electroplating & Surface Treatment. 2015, V. 23, # 1, P. 34-38.

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

Левин Георгий Георгиевич - аспирант

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.

Levin Georgyi G. – post graduate student

УДК 669.056.9

Подготовка поверхности титанового сплава VT20 под склеивание и нанесение лакокрасочных покрытий

Сибилева С.В., Козлова Л.С., Трофимов Н.В., Захарова Л.В.

Ключевые слова: титановые сплавы; обработка поверхности; клеевое соединение; лакокрасочное покрытие; шероховатость поверхности; прочность при сдвиге

Разработаны способы химической и электрохимической обработки поверхности титановых сплавов для повышения адгезии к ним клеевых и лакокрасочных материалов. Проведены исследования поверхности титанового сплава VT20 при помощи сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, профилометрии, измерения краевого угла смачивания. Установлено, что разработанные способы обработки позволяют значительно увеличить шероховатость и смачиваемость поверхности. Исследовано влияние повышенной влажности на прочность клеевых соединений титанового сплава VT20. Установлено, что электрохимическая обработка позволяет получать более устойчивые к воздействию повышенной влажности клеевые соединения по сравнению с химической обработкой: максимальное снижение значений прочности составило 25,3% и 39,3% от исходной прочности, соответственно. Исследования адгезии лакокрасочного покрытия в исходном состоянии и после выдержки в дистиллированной воде в течение 14 суток показали высокую адгезионную способность поверхности титанового сплава после химической обработки.

Surface treatment of titanium alloy VT20 for adhesive bonding and painting

Sibileva S.V., Kozlova L.S., Trofimov N.V., Zakharova L.V.

Key words: titanium alloys; surface treatment; adhesive bonding; paint coating; surface roughness; shear strength

Chemical and electrochemical methods of surface treatment of titanium alloys have been developed in order to improve the adhesion of adhesives and paints to titanium. The surfaces were characterized using contact angle measurements (table 1), profilometry (Table 1, Fig.1), scanning electron microscopy (Fig.2), X-ray diffraction (Fig.3). It was shown that the methods developed increase the roughness and wettability of the surface. The effect of high humidity on the durability of bonded joints of titanium alloy VT20 has been investigated. It was shown that the electrochemical surface treatment allows to obtain more resistant to moisture adhesive joints than chemical treatment: maximum reduction in the strength values was equal to 25.3% and 39.3% of the initial strength, respectively. The investigations of the paint adhesion showed high adhesion ability of the chemically treated titanium alloy surface. It was shown that paint adhesion to chemically treated surface is remained equal to 11 point for the testing period (14 days soaking in distilled water), while paint adhesion to mechanically treated surface decreased from 11 point at initial state to 3 point after 1 day of soaking in distilled water (Table 3, Fig.4).

Введение

За последние годы заметно выросла доля титановых материалов в конструкциях авиационной техники [1], в том числе в виде металлополимерных композиционных материалов (МПКМ) [2-5]. Такой интерес вызван рядом преимуществ титановых сплавов, таких как соотношение прочности сплава к его массе, высокая устойчивость к повышенным температурам и коррозии. Применение титана вместо алюминия в композиционных материалах на основе углепластика позволяет исключить проблему коррозионного разрушения [6, 7]. В то же время в ряде случаев возникает необходимость в декоративной или камуфляжной окраске титановых деталей или для защиты от контактной коррозии сопряженных деталей.

Однако известно, что поверхность титановых сплавов обладает низкой адгезией к различным органическим покрытиям [8], поэтому для получения прочных клеевых соединений и высокой адгезии лакокрасочных покрытий (ЛКП) необходимо проводить подготовку поверхности титановых сплавов. Обработка поверхности позволяет улучшить адгезионные свойства за счет изменения одной или нескольких характеристик поверхности: свободной поверхностной энергии, шероховатости или химического состава. Увеличение поверхностной энергии подложки способствует улучшению смачивания и растеканию органического материала [9], что проявляется в уменьшении значений краевого угла смачивания. Согласно механической теории адгезии увеличение шероховатости поверхности способствует улучшению сцепления наносимого материала с подложкой, что объясняется увеличением площади контакта. Прочность сцепления органического покрытия с металлической поверхностью также зависит от химического состава поверхности, что объясняется образованием адгезионных связей за счет взаимодействия атомов или групп атомов подложки и покрытия согласно химической теории адгезии.

Существует множество способов обработки поверхности титановых сплавов для повышения адгезионных свойств, однако можно выделить основные группы: механические, химические и электрохимические [10-12]. К механическим способам относятся дробеструйная [13, 14], пескоструйная и гидropескоструйная обработка, зачистка щетками с проволочной щетиной, наждачной бумагой [15] и другими шлифующими материалами, например, абразивной губкой Scotch-Brite®,

которая применялась в данной работе. В качестве химического способа обработки поверхности титановых сплавов применяли процесс фосфатирования, который широко распространен для черных и цветных металлов [16-18]. Однако фосфатирование титановых сплавов недостаточно исследовано и является довольно сложной задачей ввиду некоторых особенностей взаимодействия титана с раствором. Электрохимические способы обработки поверхности титановых сплавов заключаются в анодном оксидировании в кислотных, таких как хромовая кислота [19, 20], и щелочных электролитах [21, 22]. В настоящей работе анодное оксидирование проводили в щелочном растворе.

Адгезия ЛКП к металлической поверхности и прочность клеевых соединений зависит от множества параметров: марки сплава, способа обработки поверхности, типа ЛКП, клея, клеевого препрега или связующего [23-26], типа клеевого соединения (титан-титан, титан-композит и т. п.), эксплуатационных воздействий, температуры, влажности и др. Первоначальные результаты испытаний клеевых соединений и образцов с ЛКП, подвергнутых краткосрочному воздействию мягких условий окружающей среды или без какого-либо воздействия, могут существенно отличаться от результатов, полученных после воздействия повышенной влажности.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния повышенной влажности на прочность клеевых соединений титанового сплава BT20 и адгезии ЛКП к поверхности титанового сплава BT20 после различных способов обработки поверхности.

Материалы и методы

В качестве подложки использовался титановый сплав марки BT20 в виде пластин с размерами 60×20×2 мм. Для создания клеевых соединений применялось клеевое связующее ВСК-14-2М. Для окрашивания поверхности титанового сплава использовался грунт ЭП-0215 и эмаль ЭП-140.

Подготовка поверхности титановых сплавов к склеиванию и нанесению ЛКП состоял из следующих этапов: предварительная подготовка, химическое обезжиривание, травление, обработка в растворе (химическая или электрохимическая). В случае механической обработки, образцы зачищали губкой Scotch-Brite® и обезжиривали.

Маркировочные знаки, смазку и другие загрязнения удаляли при помощи ацетона. Затем проводили обезжиривание в щелочном растворе

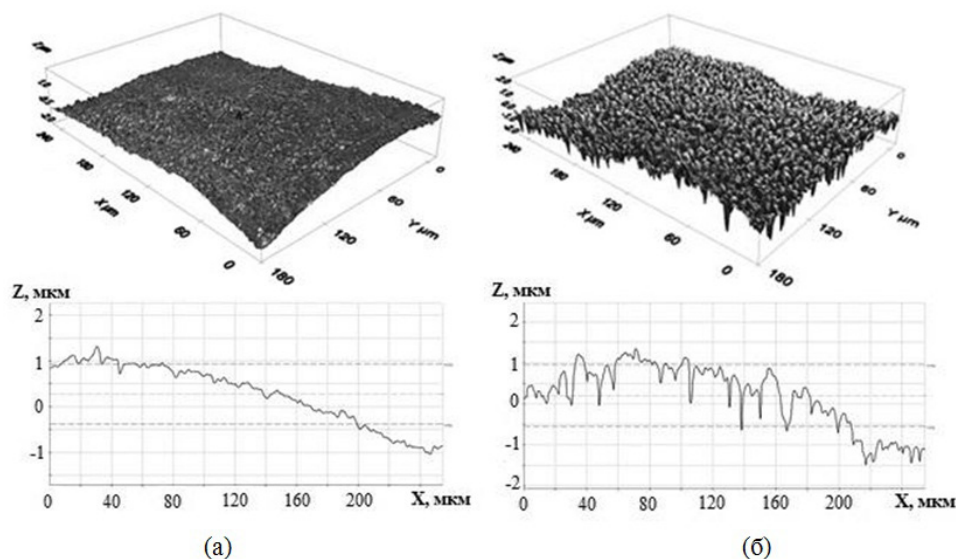


Рис. 1. Топография и профилограммы поверхности образцов сплава VT20 после анодного оксидирования (а) и фосфатирования (б)

Fig.1. Topography and surface profilograms for VT20 alloy after anodic oxidation (a) and phosphating (б)

при температуре 45–55 °С в течение 3–5 мин., затем промывали последовательно в теплой (40–50°С) и холодной проточной воде, дистиллированной воде, сушили горячим воздухом (60–70°С). Далее образцы подвергали травлению в растворе смеси азотной и фтористоводородной кислот в течение 3–10 мин., затем промывали в холодной проточной воде, дистиллированной воде, после чего сушили горячим воздухом.

Электрохимическая обработка: анодное оксидирование образцов титанового сплава проводилось в растворе гидроксида натрия (АГН) в присутствии активатора в потенциостатическом режиме при напряжении 5–6 В. Химическая обработка: фосфатирование (Фос) проводилось при комнатной температуре в растворе, содержащем фосфорную кислоту, оксид цинка, окислитель и активатор.

Краевой угол смачивания (КУС) воды измеряли при комнатной температуре при помощи оптического прибора ОСА 15 Pro (Data Physics, Германия). Объем капли поддерживался постоян-

ным в течение всех измерений и составил 2 мкл. Величина КУС определялась как среднее значение трех измерений.

Шероховатость и топографию поверхности определяли при помощи 3D оптического профилометра Plu Neox Sensofar-Tech, Испания).

Содержание водорода в поверхностном слое сплава VT20 после химической обработки определяли спектральным методом по ОСТ 1.90034-71.

Исследование морфологии поверхности титановых сплавов проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM 6490-LV (JEOL, Япония) при различных увеличениях.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью дифрактометра D/МАХ-2500 (Rigaku Corp., Япония) с монохроматическим $\text{Cu K}\alpha$ -излучением. Рабочий режим съемки образцов 40кВ 200mA, съемка выполнена в ассиметричной геометрии, диапазон сканирования по углу 2° от 10° до 95°, угол наклона образца α -1°. Расшифровка дифрактограмм проводилась с помощью специ-

Таблица 1. Значения КУС и шероховатости поверхности образцов VT20
Table 1. Contact angles and surface roughness of VT20 samples

Обработка Treatment etching	КУС, град. Cont. angle, degrees	Ra, мкм; μm	Rz, мкм; μm
Травление	55	0,515	3,347
АГН; alkali	2±1	0,646	3,409
Фос; Phosphoric acid, etc.	2±1	0,586	5,225

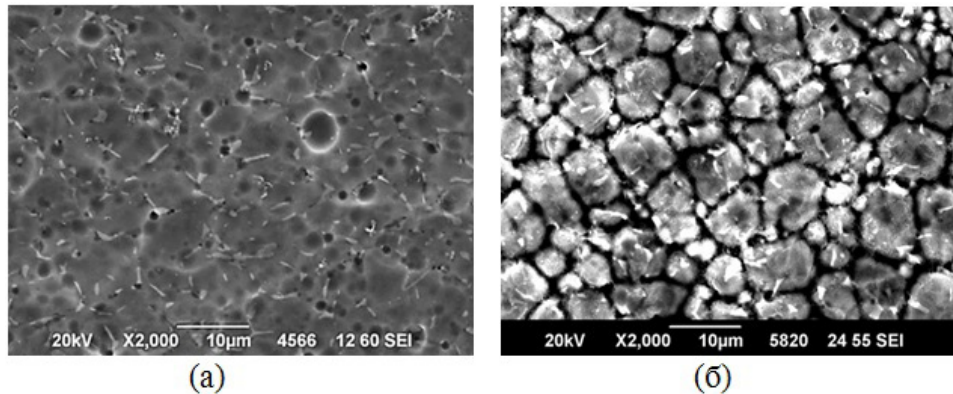


Рис. 2. Фотографии СЭМ поверхности образцов сплава VT20 после анодного оксидирования (а) и фосфатирования (б)
Fig.2. SEM image for VT20 surface after anodic oxidation (a) and phosphating (b)

ализированной программы Jade 5 и базы данных PDF-2.

Прочность на сдвиг клеевых соединений титановых сплавов определяли на универсальной испытательной машине MTS (США) со скоростью 10 мм/мин по ГОСТ 14759-69.

Адгезию ЛКП (грунт ЭП-0215 + эмаль ЭП-140) к обработанной поверхности определяли методом параллельных надрезов (ГОСТ 15140-78, метод № 4) на образцах размером 70×150 мм до и после их выдержки в дистиллированной воде в течение 14 суток.

Результаты и их обсуждение

Значения КУС дистиллированной воды и шероховатости поверхности образцов титанового сплава представлены в таблице 1. Установлено, что в результате химической и электрохимической обработки удается значительно снизить значения КУС – до 2 ± 1 градусов. Трехмерные изображения топографии и профилограммы поверхности образцов сплавов VT20 представлены на рис. 1. Согласно полученным данным фосфатирование позволяет получать более шероховатую поверхность по сравнению с анодным оксидированием, что приводит к увеличению площади контакта с клеевым материалом.

Следует отметить, что разработанные способы обработки поверхности титановых сплавов не приводят к повышению содержания водорода в поверхностном слое выше допустимой нормы (в соответствии с ОСТ 1 90013 не более 0,015 % масс.).

На рис. 2 представлены фотографии СЭМ поверхности титанового сплава VT20 после анодного оксидирования и фосфатирования. В результате анодного оксидирования в растворе гидроксида натрия поверхность имеет «холмоподобный»

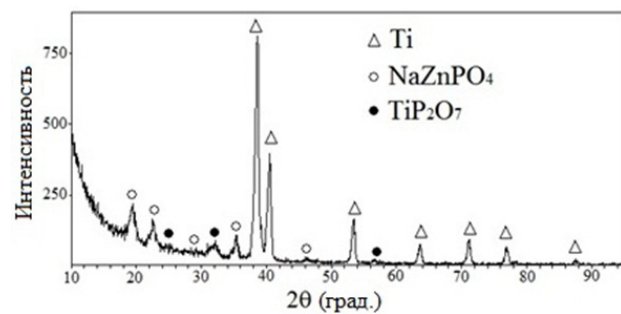


Рис. 3. Дифрактограмма поверхности сплава VT20 после фосфатирования
Fig.3. VT20 surface diffractogram after phosphating

рельеф с порами диаметром 0,5–3,0 мкм (рис.2, а). Также были обнаружены включения другой фазы, отличной от фазы основной поверхности, равномерно распределенные по поверхности образца. Предположительно, данные включения – соединения фторида кальция, образованного в результате промывки в проточной воде [27]. При химической обработке в растворе формируется покрытие, состоящее из частиц неправильной формы с размерами до 8–10 мкм (рис. 2, б).

Результаты РФА покрытия на образце сплава VT20 после фосфатирования представлены на рисунке 3. На дифрактограмме присутствуют линии подложки (α Ti + β Ti) и слабые дифракционные линии фаз NaZnPO_4 и пирофосфата титана TiP_2O_7 .

В таблице 2 представлены результаты испытаний на прочность при температурах 20°C и 150°C клеевых соединений титанового сплава VT20 в исходном состоянии и после воздействия повышенной влажности ($\phi = 98\%$, 3 месяца). Согласно полученным данным анодное оксидирование позволяет получать более устойчивые к воздействию повышенной влажности клеевые соединения по сравнению с фосфатированием: максимальное

Таблица 2. Результаты испытаний на сдвиг клеевых соединений сплава VT20.
Table 2. Results of shear strength tests for VT20 alloy

Обработка Treatment	Условия воздействия Conditions of treatment	Температура испы- таний, °С Test temperature, °C	Прочность при сдвиге, МПа Shear strength, MPa	Снижение проч- ности, % Reduction in shear striongth,%
АГН Alkali	Без воздействия / φ=98 %, 3 мес., 25°С Without treatment	20	37,4 / 36,1	3,5
		150	30,0 / 22,4	25,3
Фосс Phosphoric acid	Без воздействия / φ=98 %, 3 мес., 25°С Without treatment	20	41,5 / 25,2	39,3
		150	26,2 / 16,6	36,6

Таблица 3. Адгезия ЛКП к титановому сплаву VT20до и после выдержки в дистиллированной воде
Table 3. Point adhesion to VT20 alloy prior to and after the storage in distilled water

Сплав Alloy	Подготовка по- верхности Surface treatment	Покрытие Coating	Толщина ЛКП, мкм Paint layer thickness, μm	Адгезия, балл Adhesion, value					
				Ис- ходная initial	после выдержки в дист. воде, сут. After storage in distilled water, days				
					1	3	7	9	14
VT20 VT20	Механическая (за- чистка губкой Scotch- Brite®) Mechanical cleaning with sponge	Гр. ЭП-0215 + эмаль ЭП- 140 enamel	85-110	11	31	31	Образцы сня- ты с испытаний Specimen are not tested		
	Химическая (фосфа- тирование) Chemical (phosphating)			11	11	11	11	11	11

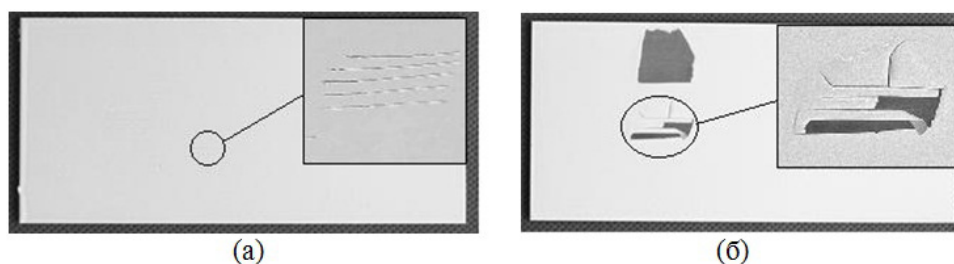


Рис. 4. Фотографии образцов сплава VT20с ЛКП, нанесенными на химически (а) и механически (б) обработанную по-
верхность, после выдержки в дистиллированной воде

Fig.4. Photos of VT20 alloy specimens with paint, applied after chemical (a) and mechanical (b) pretreatment

снижение значений прочности составило 25,3 % и 39,3 % от исходной прочности, соответственно.

В таблице 3 представлены результаты испытаний по определению адгезии ЛКП (грунт ЭП-0215 + эмаль ЭП-140), нанесенных на химически и механически (зачистка абразивной губкой Scotch-Brite®) обработанную поверхность титанового сплава VT20, в исходном состоянии и после экспозиции в дистиллированной воде.

Проведенные исследования показали, что адгезия ЛКП к химически обработанной поверхности титанового сплава VT20 сохраняется на уровне 11 балла в течение всего срока испытаний (14 суток в дистиллированной воде), тогда как адгезия ЛКП к механически обработанной поверхности снижается с 11 балла в исходном состоянии до 31 баллов (отслоение от металла) уже после суток пребывания в дистиллированной воде. На рисунке 4 представлены фотографии образцов

титанового сплава ВТ20 с ЛКП после выдержки в дистиллированной воде и определения адгезии методом параллельных надрезов (ГОСТ 15140-78, метод № 4).

Механический способ обработки повышает шероховатость поверхности и приводит к увеличению площади контакта жидкости с твердым телом по сравнению с гладкой поверхностью [28]. Однако, очевидно, вследствие определенной вязкости лакокрасочные материалы не полностью копируют рельеф поверхности, и адгезионное взаимодействие реализуется только на части номинального контакта [29]. В результате через некоторое время при работе окрашенного изделия во влажной атмосфере сцепление ЛКП с поверхностью металла нарушается. Следует также отметить, что механический способ подготовки поверхности не всегда возможен, например, если речь идет о тонкостенных листовых деталях, необходимых для создания МПКМ, деталях сложной конфигурации с зазорами, впадинами и т.п.

В то же время при нанесении ЛКП на поверхность титановых деталей в составе изделий, в том числе при восстановлении поврежденных ЛКП на поверхности узлов и агрегатов летательных аппаратов в эксплуатации, при ремонте, химическая обработка жидким составом весьма затруднительна или практически невозможна. Для решения этой задачи разработана паста, сохраняющая свойства фосфатирующего раствора, в состав которой в качестве загустителя входит инертное вещество, не взаимодействующее с компонентами раствора, и химически стойкое ПАВ, образующее устойчивый гель при введении его в пасту.

Исследование адгезии ЛКП к поверхности титанового сплава ВТ20, обработанного фосфатирующей пастой, показали, что пребывание образцов в дистиллированной воде в течение 14 суток не вызвало каких-либо повреждений или отслоения ЛКП (адгезия 11 балл) [30].

Выводы

1. Разработаны технологии подготовки поверхности титановых сплавов к склеиванию и нанесению лакокрасочных покрытий: фосфатирование в растворе и при помощи пасты, анодное оксидирование в щелочном растворе.

2. Проведенные исследования показали, что фосфатирование и анодное оксидирование позволяют значительно увеличить шероховатость и

смачиваемость поверхности, что характеризуется низкими значениями КУС (табл. 1).

3. При помощи РФА установлено, что в результате химической обработки в растворе на поверхности титанового сплава образуется фосфатное покрытие.

4. Согласно проведенным исследованиям, анодное оксидирование (АГН) позволяет получать более устойчивые к воздействию повышенной влажности клеевые соединения по сравнению с химической обработкой: максимальное снижение значений прочности составило 25,3% и 39,3% от исходной прочности, соответственно.

5. Установлено, что разработанные способы химической обработки, а именно фосфатирование в растворе или при помощи пасты, не навороживают поверхность титанового сплава выше допустимой нормы и обеспечивают сохранение высокой адгезии ЛКП (11 балл) при выдержке в дистиллированной воде в течение 14 суток.

Авторы выражают благодарность Дементьевой Л.А., Котовой Е.В., Кузнецовой В.А., Калмыковой Н.А. за помощь в проведении исследований.

Литература References

1. Boyer R.R. New Titanium Applications on the Boeing 777 Airplane // JOM. 1992. V. 44. № 5. P. 23-25.
2. Rudawska A. Adhesive joint strength of hybrid assemblies: Titanium sheet-composites and aluminium sheet-composites - Experimental and numerical verification // Int. J. Adhes. Adhes. 2010. V. 30. P. 574-582.
3. Антипов В.В., Сенаторова О.Г., Лукина Н.Ф., Сидельников В.В., Шестов В.В. Слоистые металл-полимерные композиционные материалы // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 226-230.
Antipov V.V., Senatorova O.G., Lukina N.F., Sidelnikova V.V., Shestov V.V. Multilayer metal-polymer composite coatings. // Aviation materials and technologies. 2012. №S. P. 226-230.
4. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3-33.

- Kablov E.N. Innovation developments of FGUP "VIAM" related with "Strategic ways for the development of materials and technologies for the period up to 2030" // *Aviation materials and technologies*. 2015. №1 (34). С. 3–33.
5. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Сенаторова О.Г., Лукина Н.Ф. Новый класс слоистых алюмо-стеклопластиков на основе алюминий-литиевого сплава 1441 с пониженной плотностью // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. "Машиностроение"*. 2011. №SP2. С. 174-183.
- Kablov E.N., Antipov V.V., Senatorova O.G., Lukina N.F. New class of multilayer alumo-glass plastics based Al-Li 1441 alloy with reduced density. // *Proc. MGTU, Ser. "Mashinostroenie"*. 2011. №SP2. P. 174-183.
6. Mertens T., Gammel F.J., Kolb M., Rohr O., Kotte L., Tschocke S., Kaskel S., Krupp U. Investigation of surface pre-treatments for the structural bonding of titanium // *Int. J. Adhes. Adhes.* 2012. V. 34. P. 46–54.
7. Каблов Е.Н., Каримова С.А., Семенова Л.В. Коррозионная активность углепластиков и защита металлических силовых конструкций в контакте с углепластиком // *Коррозия: материалы, защита*. 2011. №12. С. 1–7.
- Kablov E.N., Karimova S.A., Semenova L.V. Corrosion activity of carbon-based plastics and protection of metal constructions contacting with carbon plastics. // *Corrosion, materials, protection*. 2011. №12. P. 1–7.
8. Mertens T., Kollek H. On the stability and composition of oxide layers on pre-treated titanium. // *J. Adhes. Adhes.* 2010. V. 30. P. 466–477.
9. Kinloch A.J. *Durability of structural adhesives*. Barking, UK: Elsevier Applied Science; 1983. P. 15–16.
10. Сибилева С.В., Каримова С.А. Обработка поверхности титановых сплавов для обеспечения адгезионных свойств (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №S2. С. 25–35.
- Sibileva S.V., Karimova S.A. Surface treatment of Ti alloys to improve adhesion (survey). // *Aviation materials and Technologies*. 2013. №S2. P. 25–35.
11. Critchlow G.W., Brewis D.M. Review of surface pretreatments for titanium alloys // *J. Adhes. Adhes.* 1995. V. 15. №3. P. 161–172.
12. Molitor P., Barron V., Young T. Surface treatment of titanium for adhesive bonding to polymer composites: a review // *J. Adhes. Adhes.* 2001. V. 21. P. 129–136.
13. Akram M., Jansen K.M.B., Ernst L.J., Bhowmik S. Atmospheric pressure plasma surface modification of titanium for high temperature adhesive bonding // *J. Adhes. Adhes.* 2011. V. 31. P. 598–604.
14. Fundeanu I., Klee D., Kwakernaak A., Poulis J.A. The effect of substituted poly (p-xylylene) on the quality of bonded joints when used as a primer replacement // *J. Adhes. Adhes.* 2010. V. 30. P. 111–116.
15. Matytkina E., Garcia I., de Damborenea J.J., Arenas M.A. Comparative determination of TiO₂ surface free energies for adhesive bonding application // *J. Adhes. Adhes.* 2011. V. 31. P. 832–839.
16. Герасименко А.А. Фосфатирование и оксидное фосфатирование сталей, цинковых покрытий и сплавов // *Коррозия: материалы, защита*. 2008. №11. С. 42-48.
- Gerasimenko A.A. Phosphating and oxidizing phosphating of steel, Zn coatings and alloys. // *Corrosion, materials, protection*. 2008. №11. P. 42-48.
17. Григорян Н.С., Акимова Е.Ф., Ваграмян Т.А. Фосфатирование: Учебное пособие. М.: Глобус. 2008. 144 с.
- Grigoryan N.S., Akimova E.F., Vagramyan T.A. Phosphating. Text-book., М., 2008. 144 p.
18. Хаин И.И. Теория и практика фосфатирования металлов. Л.: Химия. 1973. 312 с.
- Khain I.I. Theory and practice of metals phosphating. L., *Chimia*. 1973, 312 p.
19. Assefpour-Dezfuly M., Vlachos C., Andrews E.H. Oxide morphology and adhesive bonding on titanium surfaces // *J. Mater. Sci.* 1984. V. 19. P. 3626–3639.
20. Skiles J.A., Wightman J.P. The influence of Ti–6Al–4V chromic acid anodization conditions upon anodic oxide thickness and topography // *J. Adhes.* 1988. V. 26. №4. P. 301–314.
21. Clearfield H.M., Shaffer D.K., Vandoren S.L., Ahearn J.S. Surface preparation of Ti–6Al–4V for high- temperature adhesive bonding // *J. Adhes.* 1989. V. 29. №1–4. P. 81–102.
22. Ingram C., Ramani K. The effect of sodium hydroxide anodization on the durability of poly (etherketoneetherketoneketone) adhesive bonding of titanium // *J. Adhes. Adhes.* 1997. V. 17. P. 39–45.
23. Семенова Л.В., Малова Н.Е., Кузнецова В.А., Пожого А.А. Лакокрасочные материалы и покрытия // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 315-327.

Semenova L.V., Malova N.F., Kuznetsova V.A., Pozhoga A.A. Paints: materials and coatings. // Aviation materials and Technologies. 2012. №S. P. 315-327.

24. Петрова А.П. Клеящие материалы: Справочник. М.: ЗАО «Редакция журнала «Каучук и резина». 2002. 196 с.

Petrova A.P. Glues. Reference book. ZAO Editorial of "Rubber J." 2002., 196 p.

25. Дементьева Л.А., Сerezhenkov А.А., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е. Свойства и назначение композиционных материалов на основе клеевых препрегов //Труды ВИАМ. 2014. №8. Ст. 06 (viam-works.ru).

Demytyeva L.A., Serezhenkova A.A., Lukina N.F., Kuztsevich K.E. Properties and application of glue. // Proc. VIAM. 2014. №8.

26. Бабин А.Н. Связующие для полимерных композиционных материалов нового поколения //Труды ВИАМ. 2013. №4. Ст. 12 (viam-works.ru).

Babin A.N. Bonding materials for polymer composites of new generation. Proc. VIAM. 2013. №4.

27. Filbey J.A., Wightman J.P. Factors Affecting the durability of Ti-6Al-4V/epoxy bonds //J. Adhes. 1989. V. 28. №1. P. 1-22.

28. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание. М.: Химия. 1974. 413 с.

Zimon A.D. Liquids adhesion and wetting. M., Chimia. 1974. 413 p.

29. Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. М.: Химия. 1977. 352 с.

Zimon A.D. Films and coatings adhesion. M., Chimia. 1977. 352 p.

30. Захарова Л.В., Каримова С.А. Химическая обработка поверхности титановых сплавов

для повышения их адгезионной способности к лакокрасочным покрытиям //Физика и химия обработки материалов. 2014. № 2. С. 33-37.

Zakharova L.V., Karimova S.A. Chemical treatment of the surface of titanium alloys to improve the adhesion ability to points. // Physics and Chemistry of Materials Treatment. 2014. №2. P. 33-37.

Сведения об авторах

Сибилева Светлана Владимировна, к.т.н., начальник сектора; ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» (ФГУП «ВИАМ»), лаборатория 607; 105005, Россия, Москва, ул. Радио, д. 17

Козлова Лада Сергеевна, ведущий инженер; e-mail: alexako@yandex.ru

Трофимов Николай Вадимович, инженер
Захарова Людмила Викторовна, ведущий инженер

Information about authors

Sibileva Svetlana Vladimirovna, PhD in Technical Sciences, head of sector; All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials; tel.: 8 (499) 263-86-00, e-mail: sibievasv@viam.ru

Kozlova Lada Sergeevna, senior engineer; tel.: 8 (499) 263-86-00, e-mail: alexako@yandex.ru

Trofimov Nikolay Vadimovich, engineer; tel.: 8 (499) 263-86-00, e-mail: nikolay5_92@mail.ru

Zakharova Ludmila Viktorovna, senior engineer; tel.: 8 (499) 263-86-00

Низкотемпературный процесс черного фосфатирования

**Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.,
Мардашова Я.А., Стацюк В.Н., Журинов М.Ж.**

Ключевые слова: фосфатирование, защитная способность; конверсионные покрытия; низкотемпературное фосфатирование, селенид содержащие покрытия, пассивация стали

Разработан низкотемпературный процесс черного фосфатирования в растворе, содержащем (г/л): 4-8 Na_2SeO_3 ; 1-4 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 0,5-5 NaH_2PO_4 и 0,25-2,5 Na_2HPO_4 ; ($[\text{NaH}_2\text{PO}_4]/[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 2$); при pH 2-3, t 18-25°C. Изучены физико-химические свойства получаемых покрытий в зависимости от концентрации компонентов раствора и параметров процесса и определены их оптимальные значения.

Low-temperature Black Phosphating Process

**Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A.,
Mardashova Ya.A., Statsyuk V.N., Zhurinov M.Z.**

Key words: phosphating, protective ability, conversion coatings, steel passivation, selenium-containing coatings

Optimum solution composition to produce uniform continuous coatings was found (Fig.1): 4-8 g/l Na_2SeO_3 and 2-5 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Protective ability (on Akimov) of the coatings is 15 to 21 s. and their color – 8 to 10 of black color on 10 units scale (Fig.2). Optimum pH equal to 2-3. Effects of phosphates concentration on the quality and protective characteristics was studied (Fig.3). Maximum protection is reached at $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ratio equal to 2/1 (Fig.4). Impregnation of the coatings in oil (1 min) results in the protection increase from 1 to 20 min (Fig.6). Salt-spray test (ASTM B117 (Fig.7) showed that oiled Se-containing coatings have maximum protection - red rust appeared after 20 hrs of tests, while similar oxide coatings withstand only 18 hrs.

Введение

В качестве защитно-декоративных покрытий на черных металлах в нежестких условиях эксплуатации широко используются оксидные покрытия, которые могут быть получены термическим, термохимическим, химическим и электрохимическим способами. Каждый из них находит свою, наиболее целесообразную область применения. Для защитно-декоративного оксидирования наиболее широко используется химический способ оксидирования с применением щелочных растворов, содержащих 600 - 800 г/л NaOH, позволяющий получать при температурах 130-150°C покрытия толщиной до 3 мкм черного или темно-синего цвета. Очевидными недостатками процесса щелочного оксидирования являются высокая энергоемкость, тяжелые условия труда, агрессивность применяемых растворов. Кроме того, покрытия, сформированные в щелочных растворах, весьма пористы и поэтому пригодны в качестве защитных покрытий только в легких климатических условиях эксплуатации изделий.

Альтернативой защитно декоративным черным оксидным покрытиям могли бы быть черные фосфатные покрытия.

Актуальность разработки процесса черного фосфатирования обусловлена еще и следующим фактом. Известно, что для упрочнения поверхностей деталей машин, долговечность которых определяется их износостойкостью, производят их термическую лазерную обработку. При этом поверхностное упрочнение тем больше, чем выше коэффициент поглощения обрабатываемой поверхности. Специально для лазерной термической обработки начинают разрабатываться процессы нанесения черных фосфатных покрытий с высоким коэффициентом поглощения (0,8-0,9).

Известные процессы черного фосфатирования также являются

высокотемпературными (95-98°C). Они не нашли широкого практического применения ещё и в силу таких недостатков, как нестабильность растворов и невоспроизводимость результатов.

Настоящее исследование посвящено разработке низкотемпературного процесса черного фосфатирования стали.

Методика эксперимента

Для приготовления фосфатирующих растворов применяли реактивы квалификации "ч" и дистиллированную воду. Фосфатные покрытия наносили на пластины холоднокатаной стали марки 08пс, широко используемой в автомобилестроении и других отраслях промышленности.

Массу слоя ($m_{\text{нр}}$) и массу стравившегося металла основы ($m_{\text{стр}}$) определяли гравиметрически согласно ГОСТ 9.402-80 (п. 5) [2].

Для ускоренной оценки защитной способности фосфатных покрытий (ЗСА) использовали капельный метод в соответствии с ГОСТ 9.302-88 (п. 6) с применением реактива Акимова - раствора на основе сульфата меди [3].

Коррозионные испытания фосфатных покрытий проводили в камере соляного тумана Ascott

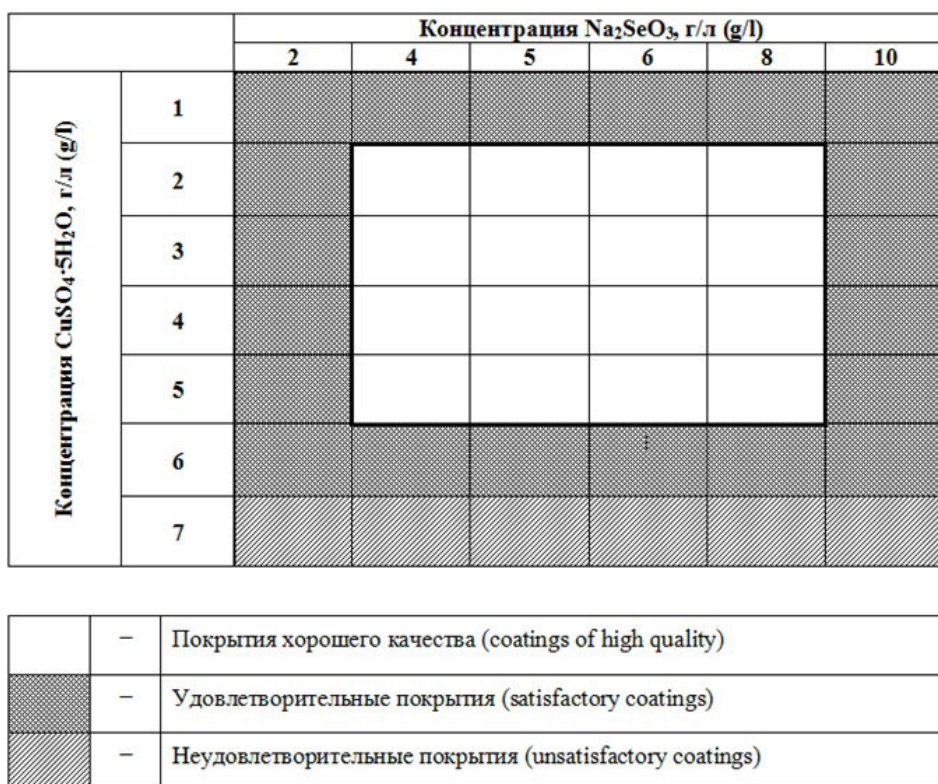


Рис. 1. Внешний вид покрытий в зависимости от концентрации Na_2SeO_3 и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; pH 2-3; t 22 °C; τ 5 мин.

Fig.1. Appearance dependence on concentration of $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ and $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; pH 2-3; t 22 °C; τ 5 min

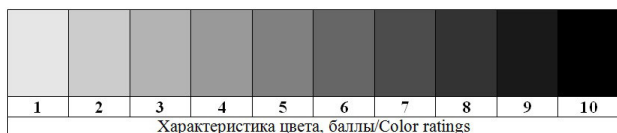


Рис. 2. Десятибалльная шкала черного цвета.
Fig.2. 10-scale black color

S120iP в соответствии с международным стандартом ASTM B117, принятым в автомобильной промышленности, и в соответствии с ГОСТ 9.401-91. Метод заключается в циклическом чередовании воздействия агрессивной среды (5% NaCl), тропической атмосферы и условий внутри помещения.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

С учетом литературных сведений первоначально для формирования черных защитно-декоративных был составлен раствор, содержащий селенит натрия Na_2SeO_3 и сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Исследовано влияние концентрации компонентов раствора на внешний вид и защитную способность формирующихся покрытий при pH раствора 2,5 и температуре 22°C.

Проведенные эксперименты позволили определить область концентраций компонентов раствора, в которой удается получать однородные сплошные покрытия: 4-8 г/л Na_2SeO_3 и 2-5 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - на диаграмме она обведена черной рамкой (рис.1).

Защитная способность по Акимову (ЗСА) формирующихся в этих условиях покрытий составляет 15-21 с, а цвет формирующихся покрытий соответствует баллу 8-10 по десятибалльной шкале черного цвета (рис. 2).

Исследования показали, что допустимые значения pH растворов находятся в интервале 2-3 единицы. До значений pH 2 покрытия не формируются, а при pH более 3 единицы качество покрытий ухудшается - они становятся несплошными.

Следует отметить, что формирующиеся даже в выделенной области концентраций покрытия хоть и были сплошными, однородными и глубоко-черного цвета, но все они были мажущимися.

С учетом литературных рекомендаций была исследована возможность устранения этого дефекта за счет введения в раствор ионов никеля или цинка. Было установлено, что введение в раствор 0,8-1,6 г/л ионов Zn^{2+} или Ni^{2+} увеличивает защитную способность получаемых покрытий с 20 до 38 с, однако желаемый эффект по компактности покрытий не достигается, кроме того теря-

ется черный цвет покрытий - балл цвета снижается с 10 до 8.

Исследована возможность улучшения качества покрытий за счет введения в раствор нитрат ионов. Выявлено, что введение в раствор 6-12 г/л нитрата натрия позволяет улучшить компактность покрытий и увеличить их защитную способность, однако, цвет покрытий и в этом случае изменяется с черного на темно-серый. Несмотря на улучшение качества и увеличение защитной способности формирующихся покрытий, пришлось отказаться от введения этих добавок из-за цвета покрытий.

Была также опробована возможность достижения требуемых характеристик покрытия за счет введения в раствор таких соединений, как м-НБС, гидроксиламин сернокислый, а также молибдат аммония. Положительных эффектов от введения этих веществ не наблюдалось, более того во всех случаях снижалась защитная способность и ухудшался внешний вид покрытий.

Улучшить качество покрытий без потери их черного цвета удалось введением в раствор натриевых солей фосфорной кислоты Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 или Na_3PO_4 .

Исследовано влияние концентрации фосфатов на качество и защитные характеристики получаемых покрытий (рис. 3). Установлено, что если введение в рабочий раствор Na_3PO_4 практически не сказывается на характеристиках получаемых слоев, то присутствие в растворе NaH_2PO_4 или Na_2HPO_4 приводит к увеличению защитной способности формирующихся слоев. Введение в раствор 2-3 г/л NaH_2PO_4 или 1-3 г/л Na_2HPO_4 приводит к увеличению защитной способности с 20 до 40 и 33 секунд соответственно.

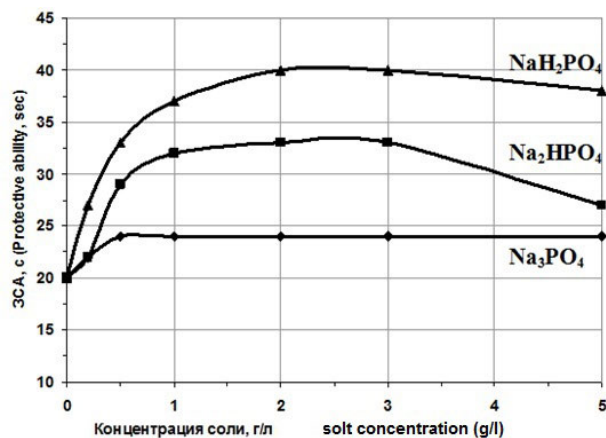


Рис. 3. Влияние концентрации фосфатов на защитную способность получаемых покрытий.
Fig.3. Effect of phosphates concentration on coatings protective ability

Изучено влияние концентрации фосфатов на качество и защитные характеристики получаемых покрытий при их совместном присутствии в рабочем растворе. Установлено, что покрытия хорошего качества с максимальной защитной способностью формируются при отношении $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$, равном 2/1 (рис.4).

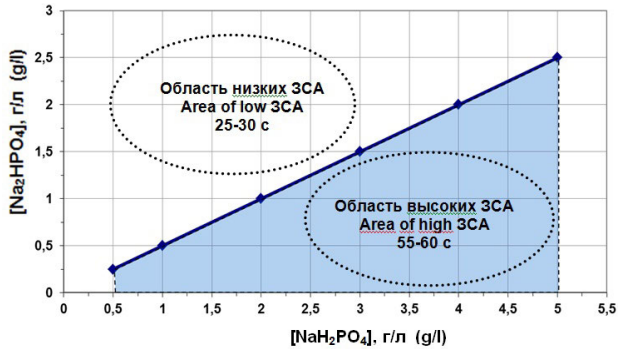
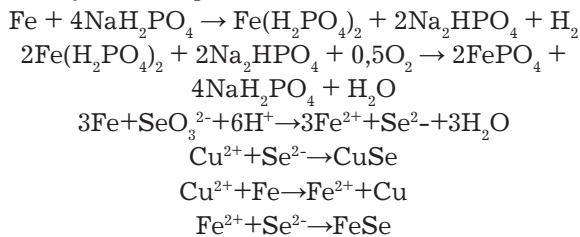


Рис. 4. Защитная способность покрытий в зависимости от соотношения $[\text{NaH}_2\text{PO}_4]/[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$
Fig.4. Effect of $[\text{NaH}_2\text{PO}_4]/[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$ ratio on the protective ability

Так, например, присутствие в растворе 0,5-5,0 г/л NaH_2PO_4 и 0,25-2,5 г/л Na_2HPO_4 ($[\text{NaH}_2\text{PO}_4]/[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 2$) позволяет получать компактные не мажущиеся покрытия глубокого черного цвета с защитной способностью 55-60 сек. Вне пределов этого диапазона происходит снижение ЗСА до 25-30 с.

Т.о., разработанный раствор содержит (г/л): 4-8 Na_2SeO_3 ; 1-4 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 0,5-5 NaH_2PO_4 и 0,25-2,5 Na_2HPO_4 ; ($[\text{NaH}_2\text{PO}_4]/[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 2$); pH 2-3, $t=18-25^\circ\text{C}$.

Можно предположить, что процесс формирования покрытия в данном растворе описывается следующими реакциями:



Таким образом, получаемое покрытие должно содержать в своем составе помимо FePO_4 , CuSe и FeSe , что было подтверждено рентгенофазовым исследованием.

Критерием завершенности процесса формирования конверсионного покрытия является стабилизация массы фосфатного слоя в ходе процесса. Как видно из приведенной кинетической

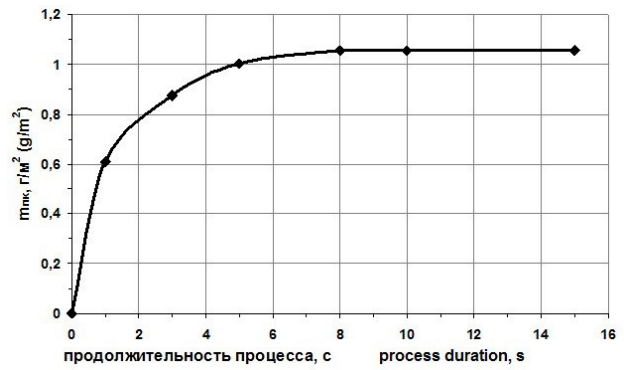


Рис. 5. Изменение $m_{\text{пк}}$ в процессе нанесения покрытия.
Fig.5. Change in the $m_{\text{пк}}$ - value in the course of the treatment

кривой, формирование покрытия в разработанном растворе завершается в течение 8 мин (рис. 5).

Известно, что для повышения защитной способности конверсионных покрытий производят их финишную обработку с целью дополнительной защиты в виде органических или неорганических тонких плёнок («top-coat») или пропитывающих композиций («sealer»).

В настоящей работе опробованы в качестве пропитывающих композиций ИФХАН-39У, ЦКН-26, CrO_3 , TS-1 и MS-1, а также веретенное масло марки И-20А.

Установлено, что пропитка черных фосфатно-селенидных покрытий в масле в течение 1 минуты приводит к увеличению защитной способности с 1 до 20 минут (рис. 6). При увеличении продолжительности пропитывания в веретенном масле до 2 минут защитная способность увеличивается до 25 минут. Следует отметить, что цвет покрытий после промасливания становится более глубоким и насыщенным.

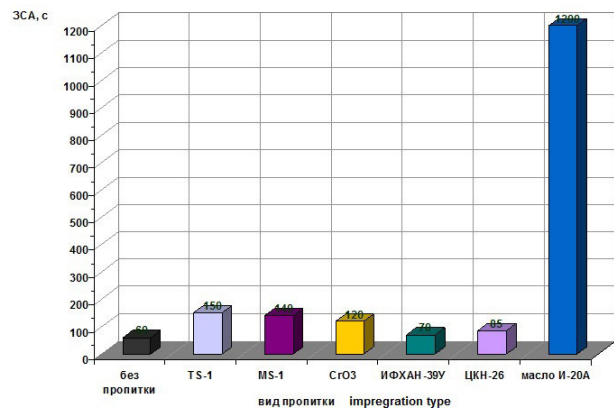


Рис. 6. Влияние природы пропитывающего состава на защитную способность покрытий
Fig.6. Effect of the nature of impregnating oil on the protective ability

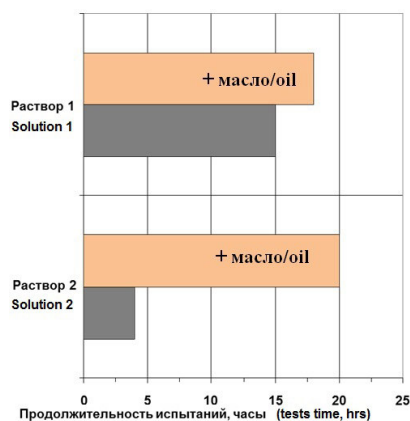


Рис. 7. Результаты коррозионных испытаний (ASTM B117).
Fig.7. Results of corrosion tests

Выявлено, что защитная способность промасленных фосфатно-селенидных покрытий несколько выше защитной способности промасленных оксидных слоев полученных из стандартного щелочного раствора химического оксидирования.

Проведены коррозионные испытания покрытий в камере соляного тумана в соответствии с ASTM B117 (рис 7). Испытания показали, что наибольшей защитной способностью обладают промасленные фосфатно-селенидные покрытия: первые очаги красной коррозии появляются через 20 часов испытаний, в то время как оксидированные, промасленные образцы начинают корродировать через 18 часов. После 100 часов испытаний площадь оксидированного образца, пораженного коррозией, составляет 90%, а промасленного фосфатированного – 50%.

Таким образом, был разработан низкотемпературный процесс нанесения черных фосфатных покрытий на стали, который может служить альтернативой высокотемпературному процессу химического оксидирования.

Литература

References

- Григорян Н. С., Акимова Е.Ф., Ваграмян Т.А. Фосфатирование: учеб. пособие. – М.: Глобус, 2008 - 144 с.
Grigoryan N.S., Akimova E.F., Vagramyan T.A. Phosphating. Text-book., M.: Globe, 2008, 144 p.
- ГОСТ 9.402-80. Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей перед окрашиванием.
GOST 9.402-80. Paint coatings. Preparation of metal surfaces prior to painting.

3. ГОСТ 9.302-88. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля.

GOST 9.302-88. Coating of metallic and non-metallic inorganic. Control methods.

Сведения об авторах:

Абрашов Алексей Александрович, к.т.н., доцент, кафедра инновационных материалов и защиты от коррозии, РХТУ им. Д.И.Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл., д.9., тел. 8(499)978-94-51, E-mail: abr-aleksey@yandex.ru

Григорян Неля Сетраковна, к.х.н., доцент; E-mail: ngrig108@mail.ru

Ваграмян Тигран Ашотович, профессор, д.т.н., заведующий кафедрой; тел. 8(499)978-95-42, E-mail: vagramyan@muctr.ru

Мардашова Яна Анатольевна, студентка

Стацюк Вадим Николаевич, профессор, д.х.н., заведующий лабораторией электросинтеза и коррозии, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Республика Казахстан, 050010, г. Алматы, ул. Кунаева, 142, тел.+7(727)291-58-08.

Журинов Мурат Журинович, профессор, д.х.н., генеральный директор, академик НАН РК, Лауреат Государственной премии РК в области науки, техники и образования.

Information about authors

Abrashov Aleksey, Associate Professor of Dept. «Innovative materials and corrosion protection», Mendeleev University of Chemical Technology, 125047 Moscow, Miusskaya sqv. 9, tel. 8(499)978-94-51, E-mail: abr-aleksey@yandex.ru

Grigoryan Nelya, Associate Professor, E-mail: ngrig108@mail.ru

Vagramyan Tigran, professor, Doctor of technical science, Head of Dept., tel. 8(499)978-95-42, E-mail: vagramyan@muctr.ru

Mardashova Jana, student

Statsyuk Vadim Nikolaevich, professor, Doctor of chemistry science, manager of the laboratory of electro synthesis and corrosion, JSC «D.V.Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry», Republic of Kazakhstan, 050010, Almaty, Kunayev St., 142, tel.+7(727)291-58-08.

Zhurinov Murat Zhurinovich, professor, Doctor of chemistry science, director general, the academician of NAS RK, the laureate of the State award RK in the region of science, technology and education.

УДК 66.2; 544.6; 546.76

Электрофлотационное извлечение ионов тяжёлых цветных металлов в составе многокомпонентных смесей из сточных вод гальванических производств

**Колесников А.В., Крючкова Л.А., Кисиленко П.Н.,
Колесников В.А.**

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

В работе представлены результаты исследований по электрофлотационному извлечению ионов никеля, меди, кадмия, хрома, цинка, железа, алюминия, свинца и других металлов из многокомпонентных смесей в виде гидроксидов и фосфатов металлов. Определены оптимальные условия процесса. Остаточные концентрации ионов металлов в случае электрофлотации гидроксидов при оптимальных условиях составляют 1–0,5 мг/л, фосфатов 1–0,01 мг/л. Наиболее предпочтительной является очистка с использованием в качестве осадителя фосфат-ионов.

Removal of Heavy and Nonferrous Metal Ions as Multicomponent Mixtures from Waste Water in Plating Industry

**Kolesnikov A.V., Kryuchkova L.A., Kisilenko P.N.,
Kolesnikov V.A.**

Key words: electropoflotation recovery, multicomponent mixtures, ions of nickel, copper, cadmium, chrome, zink, iron, aluminum, lead, waste water.

Results of experimental work on the recovery of Ni, Cu, Cd, Cr, Zn, Fe, Al, Pb and ions of other metals in the form of multicomponent mixtures of hydroxides and phosphates are given. Optimum conditions of the process have been determined. Residual concentrations in the recovery of metal ions by the electroflotation of hydroxides under optimum conditions are equal to 1 to 0,5 mg/l and those for phosphates -1-0,01 mg/l. Purification of waste water using phosphates is preferable. Industrial processes for the removal of above-mentioned ions by electroflotation have been developed and implemented on industrial scale.

Введение

Сточные воды гальванического производства содержат в своём составе от 5 до 10 различных загрязнений и, в первую очередь, ионы Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} и некоторые другие (Sn^{2+} , Pb^{2+} , Ti^{2+}). Поэтому, с практической точки зрения, для разработки технологии очистки представляло интерес исследовать основные закономерности электрофлотационного извлечения многокомпонентных смесей. Исследования проведены с модельными 5-ти компонентными системами Cu-Ni-Zn-Cr-Cd и 4-х компонентной Al-Zn-Cd-Pb, которые, как показал анализ, достаточно полно представляют основной состав загрязнений (60-80%) в сточных водах современного гальванического производства.

В случае производства печатных плат электронной техники в четырех компонентной модельной смеси будут присутствовать олово и свинец; для гальваники (пяти компонентной.) - железо; линии и участки обработки алюминия - никель и хром.

Исследования проводились с использованием в качестве осадителя гидроксида и фосфата натрия. Фоновый электролит – сульфат натрия 1 г/л.

Обработка алюминия характерна для предприятий авиационной и ракетно-космической отрасли. В работе исследованы также реальные объекты - сточные воды гальванического производства одного из заводов в Подмоскowie.

Суммарный объем кислотного-щелочных сточных вод (в т.ч. хромосодержащие и цианосодержащие сточные воды), как правило, составляет 1 - 10 м³/ч.

Если в случае 2-3-х компонентных систем [1] скорость извлечения каждого компонента может существенно различаться, то при переходе к пяти компонентным системам, как правило, скорость извлечения каждого компонента общая для всех компонентов системы.

Установлено [2], что скорость электрофлотационного процесса зависит от pH, соотношения компонентов и их природы. Так, при повышенном содержании ионов Cr^{3+} , Pb^{2+} по отношению к другим ионам процесс электрофлотации замедляется в 2-3 раза. В то же время, при повышении содержания ионов Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} наблюдается обратный эффект, резкое возрастание эффективности флотации смеси гидроксидов металлов.

Таблица 1. Зависимость остаточной концентрации ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} от pH и соотношения компонентов в сточной воде

Table 1. Effect of pH and concentration ratio of components on the residual concentrations of Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+}

Соотношение концентраций: смесь (ΣMe^{n+}): Cr^{3+} Concentration ratio mixture of (ΣMe^{n+}): Cr^{3+}	pH среды of media	Остаточная концентрация ионов, мг/л Residual concentrations, mg/l				
		Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Cr^{3+}
1:1	7	0,3	1,1	1,1	2,3	0,7
1:2	7	0,6	1,2	0,5	1,9	2,7
1:3	7	7,5	10	7	9	34
1:1	8	0,7	1,2	1,9	2,3	1,3
1:2	8	18	15	3	12	31
1:3	8	Плохо флотируются $\alpha=10\%$ Poor flotation				
1:1	9	2,3	3,4	4	3,3	6,0
1:2	9	Плохо флотируются $\alpha=10-15\%$ Poor flotation				
1:3	9	Плохо флотируются $\alpha=15\%$ Poor flotation				
1:1	10	0,3	0,3	0,1	0,2	0,3
1:2	10	0,3	0,2	0,2	0,3	0,6
1:3	10	0,6	0,5	0,2	0,4	1,8

$C_{\Sigma\text{Me}(\text{Cu}^{2+}+\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}+\text{Cd}^{2+})} = 100 \text{ мг/л}$; $i_v=0,1 \text{ А/л}$; $\tau=10 \text{ мин}$; $C_{\text{АКРОЛАН-5}} = 3 \text{ мг/л}$

Фоновый электролит – сульфат натрия 1 г/л. (Supporting electrolyte – sodium sulfate)

Таблица 2. Влияние флокулянтов на остаточную концентрацию $C_{ост}$ и степень извлечения α ионов меди, никеля, хрома(III), кадмия и цинка

Table 2. Effect of flocculants on the residual concentrations $C_{ост}$ and degree of recovery of Cu, Ni, Cr(III), Cd and Zn

Соотношение концентраций ионов в системе Concentration ratio of ions in the system	Компоненты Системы Components of the system	ПАА		Акролан-5	
		$C_{ост}$, мг/л	α , %	$C_{ост}$, мг/л	α , %
Cu:Ni:Cr:Cd:Zn 1:1:1:1:1	Cu	4,3	71	2,2	86
	Zn	0,5	96	2,7	97
	Cd	2,7	79	1,7	87
	Ni	2,4	87	1,9	91
	Cr	9,6	64	5,1	80
Cu:Ni:Zn:Cd:Cr 1:1:1:1:3	Cu	12,5	8,8	2,8	79
	Zn	10,2	15	2,4	83
	Cd	11,2	2	2,9	75
	Ni	13,1	3	3,7	73
	Cr	59	5	17	74

$i_v=0,1$ А/л, $C_{\Sigma Me^{n+}}=100$ мг/л, $\tau=10$ мин, $pH=8$

Предварительные эксперименты показали, что наиболее важной характеристикой для многокомпонентной системы является величина остаточной концентрации, которая существенно зависит от природы металла, pH среды, соотношения компонентов, природы и концентрации осадителя и наличия в системе флокулянта. В работе представлены некоторые основные результаты исследования, в частности смеси гидроксидов, фосфатов Cu-Ni-Zn-Cd-Cr, а также смеси гидроксидов Al-Cd-Zn-Pb.

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.

Анализ на содержание ионов металлов ($C_{исх}$ и $C_{кон}$) проводили на атомно-адсорбционном спектрофотометре марки «КВАНТ-АФА». Содержание органических компонентов (флокулянтов ПАА и Акролан-5, полиэлектролита ВПК) определялось бихроматным методом по Лейте и оценивалось в единицах химического потребления кислорода (ХПК). Эффективность очистки оценивали по формуле: $\alpha = ((C_{исх} - C_{кон}) / C_{исх}) \cdot 100\%$, где α - степень извлечения.

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

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Извлечение многокомпонентной системы в виде гидроксидов

Данные по остаточным концентрациям ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , наиболее часто встречающихся в сточных водах гальванического производства при pH 7-10 представлены в табл. 1.

Анализ данных табл. 1 показывает, что наиболее эффективно процесс протекает при pH=10 при всех изучаемых соотношениях.

Повышение концентрации Cr^{3+} в 3 раза ведёт к снижению эффективности процесса в 5-10 раз, при pH=8,5-9 процесс протекает с эффективностью не выше 15%. Результаты исследования показывают, что эффективность очистки с использованием в качестве осадителя NaOH составляет для ионов Cu, Ni, Zn, Cd 99-99,5%, для ионов Cr - 96-98%. Величины остаточных концентраций значительно (5-15 раз) превышают ПДК (0,01 мг/л) по всем основным элементам.

С целью повышения степени очистки проведены сравнительные исследования по влиянию 2-х флокулянтов ПАА и Акролан-5 для 5-ти компонентной системы Cu-Ni-Zn-Cr-Cd. Некоторые обобщающие результаты представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 можно видеть, что по сравнению с ПАА флокулянт Акролан-5 обладает более сильным эффектом. Наиболее значительно данный эффект проявляется с ростом содержания ионов Cr^{3+} в системе, которые очень сложно выделяются в виде гидроксида хрома в отсутс-

Таблица 3. Зависимость остаточной концентрации ионов металлов от величины pH и соотношения фосфат-ионов к сумме ионов металлов N (где $N=[PO_4^{3-}]/[\sum Me^{n+}]$)

Table 3. Effects of pH and phosphate-to-metal ions concentration ratio on the residual ions concentrations

pH	N	Остаточная концентрация ионов металлов, мг/л Residual concentrations of ions, mg/l				
		Cr ³⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺
7	0	1,2	1,1	1,4	1,9	1,3
	0,5	1,4	0,8	1,8	1,8	1,1
	1	0,7	0,5	0,7	1,7	0,8
	1,5	0,7	0,6	0,6	1,7	0,8
8	0	0,4	1,1	0,5	1,4	0,5
	0,5	0,4	0,7	0,4	1,2	0,6
	1	0,3	0,6	0,3	1,1	0,4
	1,5	0,2	0,3	0,3	0,7	0,3
9	0	0,5	0,1	0,4	1,1	0,5
	0,5	0,8	0,2	0,6	1,1	0,5
	1	0,6	0,1	0,4	1,3	0,2
	1,5	0,3	0,8	0,05	0,2	0,1
10	0	0,5	0,8	0,5	1,1	0,6
	0,5	0,09	0,15	0,2	0,4	0,4
	1	0,05	0,1	0,1	0,2	0,2
	1,5	0,01	0,05	0,01	0,03	0,01

$C_{\Sigma Me} = 10$ мг/л; $i_v = 0,1$ А/л; $\tau = 10$ мин (min); сульфат натрия 1 г/л (sodium sulfate 1g/l)

твии флокулянта. Присутствие флокулянта Акролан-5 повышает эффект очистки на 60-70%.

Аналогичные исследования проведены с другой системой - смесью Zn, Cd, Pb, Al при различном соотношении компонентов.

Как показали экспериментальные результаты по электрофлотации указанных систем, наименьшей флотоактивностью обладает свинец, в избытке которого процесс значительно подавляется.

Анализ показывает, что несмотря на то, что при pH 6-7 $Al(OH)_3$ обладает высокими сорбционными свойствами и флотоактивностью, остаточная концентрация изученных ионов (и в первую очередь - Cd^{2+}) достаточно высока - 15-18 мг/л. В случае, если в системе отсутствуют ионы Cd^{2+} наиболее эффективно процесс протекает при pH 8-9. Остаточные концентрации - 0,5-1 мг/л. При pH 10 вследствие высокой растворимости гидроксида алюминия концентрация алюминия возрастает в 5-10 раз и составляет 10-30 мг/л. Остаточные концентрации Cd, Zn, Pb находятся на уровне 0,1-0,4 мг/л.

Извлечение многокомпонентной системы в виде фосфатов и их смесей с гидроксидами металлов

Исследовано электрофлотационное извлечение фосфатов и их смесей с гидроксидами из раствора, в котором присутствуют три, пять и более ионов металлов: медь, цинк, кадмий, никель, хром (III) и др. Изучено взаимное влияние концентрации ионов металлов, pH раствора и массовое соотношение фосфат-ионов к сумме ионов металлов (величина N). Эксперименты проводили при суммарной концентрации ионов металлов 10 мг/л. Время электрофлотации составляло 10 мин, $i_s = 100$ А/м². Указанная система моделирует общий сток производства печатных плат. Данные эксперимента по электрофлотационному извлечению смеси металлов в 5-ти компонентной системе в зависимости от величины pH и N представлены в табл. 3.

Как видно из данных табл. 3. остаточные концентрации ионов металлов при введении фосфатов-ионов (диапазон $N=1\pm 1,5$) меньше, чем у гидроксидов соответствующих металлов. При возрастании pH остаточная концентрация ионов металлов уменьшается. Избыток фосфат-ионов ($N=2$) повышает концентрацию ионов металлов в растворе.

Величина остаточной концентрации ионов металлов после дополнительной фильтрации раствора после электрофлотации составля-

Таблица 4. Зависимость остаточной концентрации ионов металлов от концентрации флокулирующей добавки

Table 4. Effect of flocculate concentration on residual metal ions concentration

Исходная концентрация флокулирующей добавки мг/л Initial concentration of flocculant, mg/l	Остаточная концентрация ионов металлов, мг/л Residual concentration of metal ions, mg/l					
	Cr ³⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Fe ³⁺
0	0,41	0,09	0,52	1,32	0,51	0
5	0,06	0,01	0,05	0,11	0,03	0,03
10	0,05	0,01	0,04	0,03	0,04	0,03
15	0,02	0,02	0,02	0,04	0,02	0,02
20	0,04	0,02	0,04	0,04	0,05	0,004

Добавка – ВПК $C_{\Sigma Me} = 100$ мг/л; $i_v = 0,1$ А/л; $\tau = 10$ мин (min); pH=8.5

Таблица 5. Зависимость остаточной концентрации ионов металлов от pH

Table 5. Effect of pH on residual ions concentration

pH	Остаточная концентрация металлов, мг/л Residual concentration of metal ions, mg/l					
	Cr ³⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Fe ³⁺
7	0,07	0,17	0,15	0,32	0,51	0,13
8	0,03	0,14	0,04	0,04	0,14	0,11
8,5	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,02
9	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01
10	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Добавка – ПАА+Хлорид железа (III). Additive – ferric chloride

Соотношение $\Sigma Me^{n+} : PO_4^{3-} : \text{флокулирующая добавка} = 1:1,5:1,5$.

Ratio $\Sigma Me^{n+} : PO_4^{3-} : \text{flocculant} = 1:1,5:1,5$.

ет 0,05-0,01 мг/л; даже при полном образовании труднорастворимых соединений не все частицы переходят в пенный слой. Очевидно, сказывается их малый размер (1-10 мкм) и большой отрицательный заряд поверхности фосфат содержащих частиц.

Как отмечалось выше, для многокомпонентных систем трудно добиться достаточно низких остаточных концентраций за счёт применения одних лишь осадителей, необходимо использовать и флокулянты. Предварительные исследования показали, что наиболее эффективным действием на процесс очистки обладает композиционная флокулирующая добавка - "РХТУ - флок", в состав которой входит полиакриламид и хлорид железа. Для электрофлотационного извлечения частиц с отрицательным зарядом поверхности (фосфаты, сульфиды) более эффективно применение полиэлектrolита ВПК.

Одним из важнейших технологических параметров процесса очистки сточных вод с использованием флокулирующей добавки является

доза последней. В табл. 4 представлены данные, отражающие влияние концентрации добавок при электрофлотации смеси ионов металлов (10 мг/л) и фосфат-иона (15 мг/л) и pH 8,5.

Как видно из табл. 4., при низкой концентрации добавки не достигается требуемого эффекта очистки, а при избытке - наряду с расходом реагента процесс очистки ухудшается вследствие сильной коагуляции и интенсивного оседания частиц, что сказывается на степени извлечения ионов металлов.

В качестве коагулянтов на практике наибольшее распространение получили сульфиды, хлориды алюминия и железа, а также их смеси в различных соотношениях.

По сравнению с солями алюминия, соли железа могут применяться при очистке сточных вод с более разнообразным солевым составом и различными значениями pH (7-1), оказывают лучшее действие при низких температурах, характеризуются большой прочностью и гидравлической крупностью хлопьев.

На основании вышеизложенного и результатов предварительного эксперимента, наиболее целесообразным является применение в качестве коагулянта хлорида железа (III).

Доза флокулянта ПАА зависит от количества и состава загрязнителей, природы полимера и его свойств, а также от требований к очищенной воде. В зависимости от условий доза ПАА (при совместном использовании с хлоридом железа) может колебаться от 0,2 до 1 мг/л.

На степень извлечения труднорастворимых соединений и эффективность действия флокулирующих добавок оказывает влияние и pH среды. В табл. 5 представлены результаты по электрофлотационному извлечению многокомпонентной системы в соотношении $\Sigma Me^{n+} : PO_4^{3-}$: флокулирующая добавка как 1:1,5:1,5 в зависимости от величины pH.

Анализ табл. 5 показывает, что оптимальное значение pH для данной системы лежит в пределах от 9 до 10 ед., при которых образуются наиболее легко флотируемые частицы. При этом достигается максимальная скорость электрофлотационного процесса.

Таким образом, установлено, что возможно осуществить электрофлотационное извлечение многокомпонентной системы в виде гидроксидов, фосфатов. При этом остаточные концентрации основных ионов составляют в случае электрофлотации гидроксидов 1-0,5 мг/л, в случае фосфатов



Рис. 1. Электрофлотационные модули производительностью 5 и 10 м³/час.

Fig.1. Electroflotation modules

1-0,01 мг/л в зависимости от условий обработки, состава сточной воды и присутствующих ионов.

Многокомпонентные системы со сточными водами

Опираясь на проведенные исследования с модельными растворами, авторами были проведены эксперименты по применению электрофлотационной технологии для очистки сточных вод гальванического цеха ФГУП «УЭЗ».

Результаты применения технологии представлены в таблице 6.

Таблица 6

Ингредиент Component	Средняя концентрация ингредиента, мг/л Average concentration, mg/l		Степень очистки, % Degree of purification, %
	Исходная Initial	После флотации After flotation	
Взвешенные вещества Suspended matter	80	4	95
Хром (Cr)	15	1	93
Никель (Ni)	20	0.06	97
Медь (Cu)	4	0.2	95
Алюминий (Al)	13	0.6	50
Цинк (Zn)	3	0.005	99
Железо общее (Fe total)	23	0.5	97
Сульфаты (Sulfates)	433	374	14
Хлориды (Chlorides)	113	106	7
Нитраты (Nitrates)	4.2	3.8	10
Сухой остаток Solid residual compounds	1585	1483	7

Таблица 7. Сравнительные данные эффективности очистки сточных вод от взвешенных веществ различными методами разделения фаз

Table 7. Comparative data on the efficiency of wastewater purification from suspended matter

Показатели Records	Методы Methods			
	Электрофлотация Electroflotation	Напорная флотация Pressure flotation	Ультрафильтрация Ultrafiltration	Седиментация Sedimentation
Степень извлечения, % Degree of recovery, %	95 – 99	90 – 95	95 – 99	50 – 70
Объём осадка, % от объёма жидкости Volume of precipitate, % of liquid	0,1	0,3 – 0,4	10 – 20	17 – 18
Влажность осадка, % Water content in the deposit, %	92,5 – 96,5	92,5 – 96,5	98,5 – 99,8	98,5 – 99,8
Время очистки, мин Purification time, min	5 – 10	15 – 30	30 – 60	15 – 60
Расход электро-энергии, кВт ч/м ³ Energy consumption, kW·h/m ³	0,03 – 0,1	0,1 – 0,4	1,5 – 3,0	0,1 – 0,4
Размер пузырьков газа, мкм Size of gas bubbles, μm	5 – 40	50 – 100	–	–
Вид реагента и его концентрация, г/м ³ Type of the reagent and its concentration, g/m ³	Флокулянт Floculant (1 – 2)	ПАВ additive (5 – 10); флокулянт floculant (1 – 2)	флокулянт floculant (1 – 2)	флокулянт floculant (5 – 10)

На рис. 1 представлена фотография очистных сооружений реализованных специалистами РХТУ им. Д.И. Менделеева, на одном из гальванических производств.

Сравнительные данные эффективности очистки сточных вод от взвешенных веществ методами электрофлотации, напорной флотации, ультрафильтрации и седиментации приведены в таблице 7.

В связи с широкой выпускаемой номенклатурой производимой продукции сточные воды современных предприятий по подготовке и обработке поверхности, а так же по нанесению покрытий для различных целей и задач представляют собой сложную, многокомпонентную систему.

Ионы тяжёлых и цветных металлов (железо, медь, хром, никель, цинк, олово, висмут), солевые компоненты (сульфаты, хлориды и т.д.) попадают в кислотно-щелочной сток вместе с поверхностно-активными веществами, эмульгированными маслами, создавая высокоустойчивые коллоидные эмульсии. Как правило, поток воды,

подаваемой на очистные сооружения после гальваники, варьируется от 1 до 10 м³/ч.

В период с 2013 - 2014 г. специалистами технопарка РХТУ им. Д.И. Менделеева, разработаны и внедрены технологии и оборудование для очистки сточных вод гальванических производств (кислотно-щелочной, цианистый и хромсодержащий потоки) на предприятиях: ОАО ТОПАЗ, ЗАО НТЦ ЭЛИНС (Москва) и др.

В апреле - июне 2014 г. произведён комплексный осмотр гальванического производства и производства печатных плат в одном из городов РФ, где отмечено, что все технологические процессы построены на импортных добавках засекреченного состава ("коммерческая тайна"), что затрудняет разработку, моделирование и прогнозирование процессов очистки сточных вод для снижения водо- и энергопотребления, а также давления на окружающую среду.

Выводы

Показана возможность электрофлотационного извлечения многокомпонентных систем в виде гидроксидов, фосфатов металлов. При этом остаточные концентрации ионов металлов в случае электрофлотации гидроксидов при оптимальных условиях составляют 1–0,5 мг/л, фосфатов 1–0,01 мг/л. Наиболее предпочтительным является очистка с использованием в качестве осадителя фосфат-ионов.

Разработаны и апробированы технологические рекомендации по ЭФ очистке сточных вод гальванических производств от смеси ионов меди, никеля, цинка, хрома, железа. Опыт применения данной технологии дал хорошие результаты на двух выше упомянутых промышленных предприятиях, а также: ЗАО «Северный Пресс», г. Санкт – Петербург; ОАО Авиацционная корпорация «Рубин», г. Балашиха.

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

Аналитические исследования основных характеристик выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И.Менделеева.

Список литературы

References

1. 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. // Гальванотехника и обработка поверхности. – М., 2015. – Т. XXIII, № 2. С. 51–59.

Kolesnikov V.A., Kruchkova L.A., Il'in V.I., Kolesnikov A.V. Recovery of Metal Ions from Multicomponent Systems Contained in Waste Water from Plating Shops. //Electroplating and Surface Treatment. M., 2015. – Т. XXIII, № 2. P. 51–59.

2. Бродский В.А., Колесников В.А. Зависимость эффективности электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений меди из сточных вод от природы дисперсной фазы и солевого состава среды // Гальванотехника и обработка поверхности. – М., 2013. – Т. XXI, № 2. С. 48–54.

Dependence of Efficiency of the Recovery of Sparingly Soluble Copper Compounds on the Nature of Dispersed Phase and Composition of Basic Salts. //Electroplating and Surface Treatment. M., 2013. – Т. XXI, № 2. P. 48–54.

Сведения об авторах

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

Крючкова Лариса Анатольевна, главный специалист, к.т.н.; 8 (495) 978-49-59 kruchkova@muctr.ru

Кисиленко Павел Николаевич, главный специалист, к.т.н.; 8 (495) 978-61-70 pk@muctr.ru

Колесников Владимир Александрович, зав.кафедрой, д.т.н., профессор, кафедра технологии электрохимических процессов; РХТУ имени Менделеева, 125047 г.Москва Миусская пл., д.9; Тел. 8 (495) 495-21-57*50-25; rector@muctr.ru

Information about authors

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

Kruchkova Larisa A., general specialist, Cand.of Sci, Tel: 8(985)243-46-46; kruchkova@muctr.ru

Kisilenko Pavel N., general specialist, Cand. of Sci, pk@muctr.ru

Kolesnikov Vladimir A., Head of Dept., Dr.of Sci., Professor, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,125047, Moscow, Miuskaya Sq., 9.



27–29 октября 2015

Москва, Крокус Экспо

13-я МЕЖДУНАРОДНАЯ ВЫСТАВКА ТЕХНОЛОГИЙ, ОБОРУДОВАНИЯ И МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ И НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

ПРЕСС-РЕЛИЗ ПО ИТОГАМ ВЫСТАВКИ Санкт-Петербург, 10 ноября 2015

С 27 по 29 октября 2015 года в Москве, в МВЦ «Крокус Экспо» прошла 13-я Международная выставка технологий, оборудования и материалов для обработки поверхности и нанесения покрытий ExpoCoating Moscow.

Участники выставки представили технологии, оборудование и материалы для нанесения гальванических, порошковых, цинковых, вакуумных и лакокрасочных покрытий, для обработки и подготовки поверхности, очистки сточных вод, вспомогательное оборудование и комплектующие, а также услуги по нанесению покрытий. В выставке приняли участие 43 компании из России, Италии, Турции, Китая, Швеции.

В числе участников выставки — лидеры отрасли: Группа Компаний «Остек», «РТС Инжиниринг», НПК «Промышленная комплектация», НПО «Процесс», «Навиком», «Полипласт», «Лазурное», ТД «Элма», Санкт-Петербургский центр «Элма», KraftPowercon, «Сигма Аква Технолоджис», «Топол-Эко», BuffoliGroup, «Интерхиммет» и другие компании. Впервые свои экспозиции представили компании «Тиккурила», «Оренбургский завод промышленного цинкования», «Центр Финишных технологий», «ГолдТрест», «Лаборатория Вакуумных технологий», «Угольные инновационные технологии», «Гальваники. РФ», Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, ShanghaiXiangRongIndustrialEquipment.

В рамках выставки прошла насыщенная практическая деловая программа. Наибольший интерес специалистов вызвал семинар **«Перспективные технологии антикоррозионных покрытий на основе цинка»**. Информационную и экспертную поддержку в организации семинара оказали НКП «Центр по развитию цинка» и ООО «ТЕРМИШИН РУС». Были рассмотрены такие вопросы, как тенденции и современные технологии цинкования, экологическая безопасность, интеграция современных технологий цинкования и обработки поверхности в производственные процессы, проблемы долговечности методов антикоррозионной защиты, подготовка кадров. В семинаре приняли участие более 70 специалистов по защите от коррозии.

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева провел круглый стол **«Перспективы импортозамещения в области нанесения покрытий и обработки поверхности»**, на котором обсуждались новые разработки и оборудование российских компаний в области производства печатных плат, гальванических цехов и очистных сооружений.

Активное участие в деловой программе приняли компании-участники выставки: на открытой демонстрационной площадке прошли презентации оборудования, технологий и материалов для современных гальванических производств, производства антикоррозионных покрытий, вакуумных методов нанесения покрытий, нанесения порошковых покрытий, применения процесса химического никелирования, контроля механических свойств покрытий, подготовки поверхности перед порошковым окрашиванием и другие. Особый интерес у специалистов вызвали презентации нескольких компаний: «Интерхиммет» («Реальные возможности отечественного разработчика-производителя в области производства химии для подготовки поверхности перед порошковым окрашиванием»), «Химникель» («Применение процесса химического никелирования НСА-10 в промышленности»), «Лаборатория Вакуумных Технологий» («Вакуумные методы нанесения покрытий: хромирование, никелирование, алюминирование, меднение и лужение»), ИТПМ СО РАН («Воздушно-плазменное напыление порошковых покрытий с газодинамической фокусировкой гетерогенного потока»).

В этом году выставка ExpoCoatingMoscow прошла уже во второй раз, но с 2016 года будет проводиться только осенью. Теперь одновременно с ExpoCoatingMoscow проходят Международные промышленные выставки NDTRussia, Testing&Control, MashexMoscow, PCVExpo, Силовая Электроника.

25-27 октября 2016

Россия, Москва,
МВЦ «Крокус Экспо»

expocoating-moscow.ru

Организаторы:



«ПРИМЭКСПО», в составе
Группы компаний ITE
Тел.: +7 (812) 380 6002/00
E-mail: coating@primexpo.ru
primexpo.ru



**III Международная конференция
«Фундаментальные аспекты
коррозионного материаловедения и
защиты металлов от коррозии»
памяти Г.В. Акимова
Москва, 18-20 апреля 2016 г.**



Уважаемые коллеги!

Оргкомитет III международной конференции «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии», посвященной 115-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР Г.В. Акимова, приглашает Вас и Ваших коллег принять участие в работе Конференции, которая будет проводиться 18-20 апреля 2016 г. в Москве на базе Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. Рабочие языки – английский и русский.

На конференции планируется работа следующих секций:

1. Коррозия металлов и сплавов.
2. Ингибиторы коррозии.
3. Металлические и неорганические покрытия.
4. Лакокрасочные и полимерные покрытия.
5. Методы исследования коррозии и коррозионный мониторинг.
6. Коррозия и защита авиационных материалов.

Крайний срок подачи тезисов докладов для включения в сборник – 1 февраля 2016 г. Требования к оформлению тезисов будут сообщены дополнительно после получения от Вас заявки.

Ждем Вас в Москве!

*Председатель оргкомитета академик А.Ю. Цивадзе
Зам. председателя, проф. Ю.И. Кузнецов
Секретарь, к.х.н. Н.А. Поляков*



The third International Conference
"Fundamental Aspects of Corrosion Material Science
and Protection of Metals from Corrosion"
in memory of G.V. Akimov
Moscow, 18-20 April 2016



Dear colleagues!

The Organizing Committee of the III International Conference "Fundamental Aspects of Corrosion Material Science and Protection of Metals from Corrosion", dedicated to the 115-th birth anniversary of G.V. Akimov- Corresponding member of the Academy of Sciences of the USSR, invites you and your colleagues to take part in the Conference, which will be held April 18-20, 2016 in Moscow at the A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry (Russian Academy of Sciences), Working languages - English and Russian.

The conference will be split into the following sections:

1. Corrosion of metals and alloys.
2. The corrosion inhibitors.
3. The metal and inorganic coatings.
4. Paints and polymer coatings.
5. Methods of corrosion investigations and corrosion monitoring.
6. Corrosion and protection of aircraft materials.

Deadline for submission of abstracts for inclusion in the proceedings - February 1, 2016. Requirements for abstracts will be communicated later after receiving your application.

Hope to see you in Moscow!

Chairman of the Organizing committee Academician A.Yu.Tsivadze

Vice- chairman, Prof. Yu.I. Kuznetsov

Secretary, Ph.D. N.A. Polyakov

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>



ГРАНИТ-М

СОВРЕМЕННОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ
ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

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

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



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 ванны 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

КОРИАН – 3

АНАЛИЗАТОР ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК В ЭЛЕКТРОЛИТАХ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

АНАЛИЗАТОР «КОРИАН-3» ПРЕДНАЗНАЧЕН ДЛЯ:

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

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

В КОМПЛЕКТ АНАЛИЗАТОРА ВХОДЯТ:

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

НАЗНАЧЕНИЕ ПРИБОРА «КОРИАН-3»:

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

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНАЛИЗАТОРА ПОЗВОЛИТ:

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

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

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

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

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



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

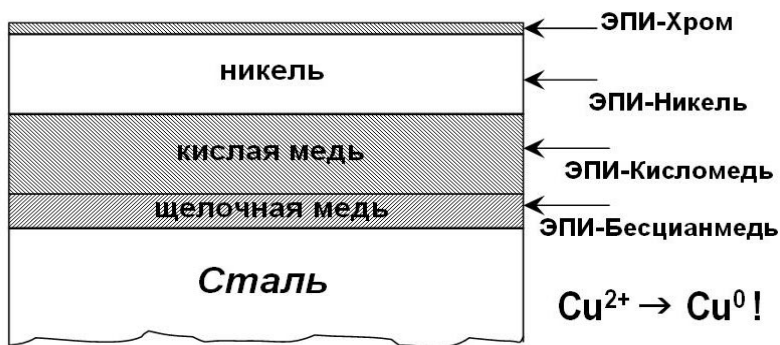
Бесцианистое щелочное меднение нового поколения

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

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



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)

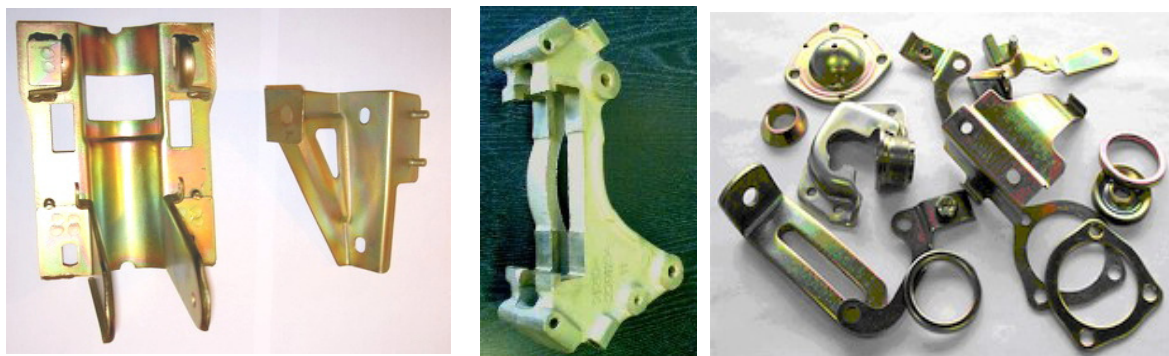
Http:// www.ecomet.ru, E-Mail: info@ecomet.ru

ООО «АРБАТ»

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

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ, БЛЕСКООБРАЗУЮЩИЕ ДОБАВКИ, ХИМИЧЕСКАЯ ПРОДУКЦИЯ ДЛЯ ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ

Примеры гальванических покрытий для автомобилестроения:



Цинкование в щелочном и слабокислом электролитах



Хромирование без Cr(VI)



Механическое цинкование



Наша химическая продукция:

НТЦ-Р - блескообразующая добавка для щелочного цинкования,

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

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

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

Смесь БФЦ-А для хроматирования алюминия;

Фосфатирующие концентраты

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

Другие химические продукты для машиностроения - более 30 видов

Свыше 40 предприятий применяют продукцию фирмы «АРБАТ»

Подробнее на: www.galvanicrus.ru



Щелочное цинкование

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

Слабокислое цинкование

ЛГ-50 (А, И) ЛГ-09 (А, Б)

Цианистое цинкование

ДС-3

Осаждение сплавов

Цинкамин-ZF (цинк-железо)

Цинкамин-ZN (цинк-никель)

Никелирование

НХС-1, 2, 3



Лучшая химия для гальванотехники



Пассивирующие концентраты (CrVI-free)
Финишная обработка покрытий

Ирида-ХромТри (А, В, АF, ВF, К)

Ирида-СилХром

Силатек-08 (top-coat)

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



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

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ООО "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.1,2,3 «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 80 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.zaobmt.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

Календарь выставок, конференций и семинаров 2016 года Exhibitions, Conferences, Seminars

1. **14-я Международная Выставка технологий**, оборудования и материалов для обработки поверхности и нанесения покрытий. **25 – 27 октября 2016 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.exposcoating.ru

2. **14-ая Международная выставка лабораторного оборудования и химических реактивов;** **12 – 14 апреля 2016 года;** Москва, КВЦ «Сокольники», павильоны 4, 4.1

3. **14-я Международная специализированная выставка "Антикор и Гальваносервис",** **19 – 21 апреля 2016 года**, Москва, ВДНХ, павильон 69.

Тел./факс +7 495 258-87-68; www.anticorexpo.ru

4. **4-я Международная конференция "Фундаментальные аспекты коррозионного материалоуедения и защиты металлов от коррозии"** памяти Г.В. Акимова, Москва, **18 – 20 апреля 2016 года**, ИФХиЭ им. А.Н. Фрумкина РАН

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 в 1-м полугодии 2016 года

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

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 41 (КГ - 41)	08 февраля – 17 февраля	22600-00
Группа № 42 (КГ - 42)	04 апреля – 08 апреля	16600-00
Группа № 43 (КГ - 43)	16 мая – 27 мая	26600-00

Курсы повышения квалификации специалистов в области аналитического контроля

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 17 (АКГ - 17)	11 апреля – 15 апреля	16400-00

* Посещение 14-ой Международной выставки лабораторного оборудования и химических реактивов; 12 – 14 апреля 2016; Москва, КВЦ «Сокольники», павильоны 4, 4.1

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@rcctu.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» 2016/1; каталог стран СНГ 2016/1;
Каталог Украины 2016/1; адресный каталог «Библиотечный каталог» 2016/1.

Агентство АРЗИ. Индекс **87867**.

В редакции также можно приобрести:

Журнал "Гальванотехника и обработка поверхности" и книги	Цена, руб
2016 год (4 номера)	900
2015 год (4 номера)	800
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
Оксидирование алюминия и его сплавов. Скопинцев В.Д.	250

Все цены включают стоимость пересылки; НДС не облагается.

ООО "Гальванотех" находится с 01.01.08 УСНО, № 107412 А от 31.03.2015

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.galvanotehnika.info

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

Банк плательщика

Московский банк Сбербанка России ОАО, г. Москва Банк получателя	БИК Сч.№	044525225 3010181040000000225
ИНН 7708253114; КПП 770801001 ООО «Гальванотех» Получатель	Р/с	40702810738000034332
Назначение платежа: и Полный почтовый адрес предприятия (для рассылки)		

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

Адреса организаций и фирм, поместивших рекламу

ООО "АРБАТ" (стр. 60)
445012, г. Тольятти, Молодежный бульвар
22-110, тел/факс (8482) 25-46-32, факс (8482) 22-
03-52, E-mail: arbat00@mail.ru

ЗАО "БМТ" (стр. 62)
600036 г. Владимир, а/я 60; E-mail: vladimir
@vladbnt.ru, www.vladbnt.ru; тел: (4922) 38-61-11,
24-74-31; факс: (4922)38-12-44

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

ЗАО "ГАЛЬВАНОХРОМ" (стр. 7)
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. 55)
393462 г.Уварово, Тамбовской обл.,
ул.Б.Садовая, 29, тел/факс (47558) 467-17; 468-98;
г.Тамбов тел/факс (4752) 72-97-52

РОПОВ Consulting (стр. 58)
Официальный дилер компании SERFILCO
International LTD., Англия; тел/факс 8(499)259-24-
55; popov@popovconsulting.com;
www.serfilcoequipment.popovconsulting.com

НАВИКОМ (ПУЛЬСАР) (стр. 8)
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. 11)
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

РТС Инжиниринг (стр. 9)
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

Компания "СОНИС" (стр. 19, 57)
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. 54)
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" ТАМБОВ ГАЛЬВАНОТЕХНИ-
КА им. С.И. Лившица (стр. 12)**
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

ООО "ХИМСИНТЕЗ" (стр. 61)
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. 59)
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. 56)
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. 10)
420030, г.Казань, ул. Набережная, 4.
тел: (843)214-52-25; E-mail: info@chemp.ru, www.
chemp.ru

ТД "Элма" (стр. 7)
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. 55)
Москва, Миусская пл., д.9; тел/факс (499)
978-56-51, моб. 8-916-616-96-99; E-mail:gtech@
muctr.ru

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

Заказ № 16117. 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

25–27
октября
2016

Москва
Крокус Экспо

14-я Международная выставка технологий, оборудования и материалов для обработки поверхности и нанесения покрытий на металлы • сплавы • пластические массы • дерево • керамические материалы • бетон



0+

Организаторы:



primexpo



+7 (812) 380 6002/00
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

