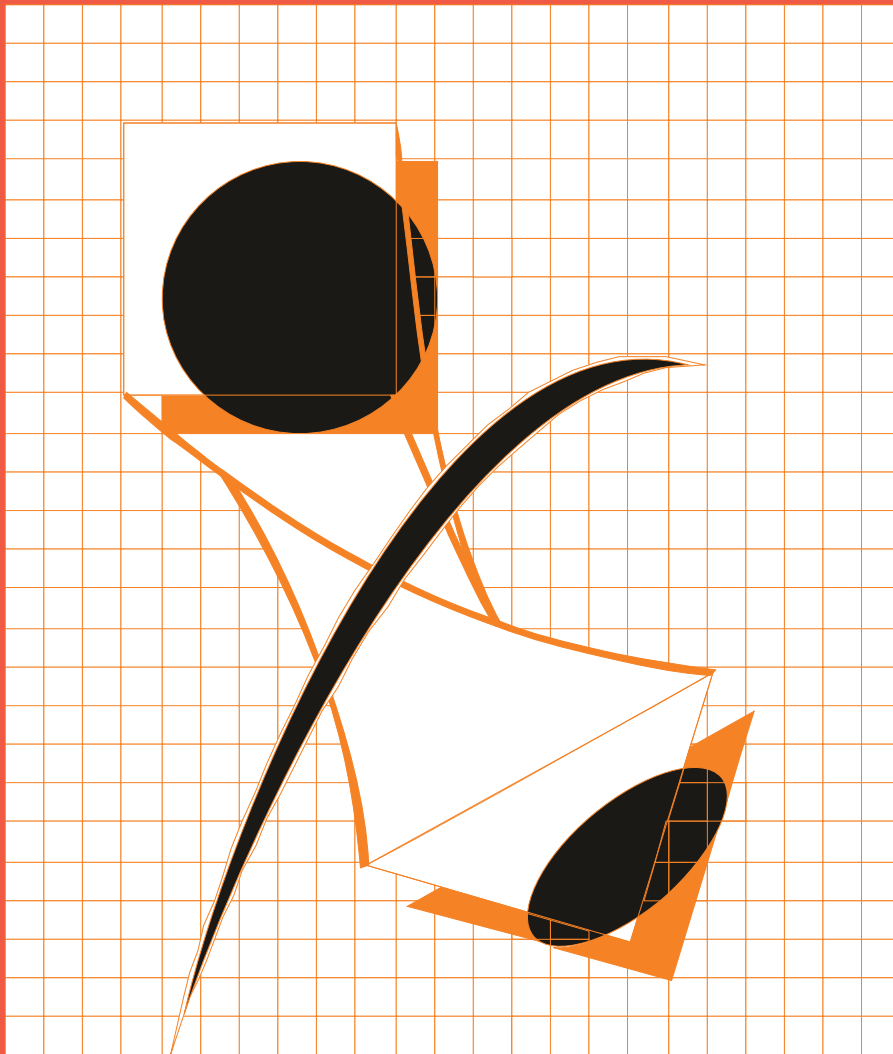


ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

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, Miususkaya Sq.9
Tel.: 7(499)978-59-90,
Fax:7(495)609-29-64
E-mail: gtech@muctr.ru

Founders

Kudryavtsev V.N.
Mendeleev University of Chemical Technology
of Russia, Moscow

Sponsors

"Umicore Galvanotechnik" GmbH,
Schwaebisch Gmuend, Germany

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

Интернет-сайт Российского общества гальванотехников www.galvanicrus.ru

Интернет-сайт журнала www.galvanotehnika.info

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА и ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Издаётся с 1992 г.

№ 2

2016 год

том XXIV

Содержание

<i>Ответы на вопросы читателей</i>	О нанесении никелевого покрытия на латунную фольгу	4
	О замене химического никеля для тропиков на двухслойное покрытие блестящим электролитическим никелем	5
	Об укреплении «фосфат-мыла» для получения большей толщины смазки	6
	Об обезжиривании алюминиевых корпусов	7
	Состав и методика применения борноокислого электролита для получения тонких оксидных пленок	7
<i>Электро- осаждение металлов и сплавов</i>	Успехи гальванотехники. Обзор мировой специальной литературы за 2014-2015 годы <i>Елинек Т.В.</i>	14
	Исследование влияния присутствия нитевого полипропилена в электролите меднения с блескообразующей композицией на основе добавки ЦКН на свойства электролита и получаемых из него покрытий <i>Манешина В.В., Вашина Е.А., Попов А. Н., Колесников В.А.</i>	22
<i>Конверсионные покрытия</i>	Защитные титансодержащие нанопокрывтия на оцинкованной стали <i>Абрашов А.А., Григорян Н.С., Волкова А.Э., Яровая О.В., Ваграмян Т.А.</i>	28
<i>Обмен опытом</i>	Добавки для сульфатно-аммонийного электролита кадмирования. Практика применения <i>Смирнов К.Н., Кравченко Д.В., Архипов Е.А.</i>	35
<i>Печатные платы</i>	Кинетика травления оловянно-свинцового металлорезиста с медных проводников печатных плат <i>Кирсанова О.В., Винокуров А.Ю., Фроленков К.Ю.</i>	39
<i>Стандартизация</i>	Принципы надлежащей лабораторной практики <i>Одинокова И.В., Савельев А.Г.</i>	45
<i>Информация</i>	Курсы повышения квалификации	60-61
	Выставки, конференции, семинары	51

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT

Published since 1992

№ 2

2016

т. XXIV

Contents

<i>Answers for reader questions</i>	On the Nickel Plating of Brass Foil	4
	On the Replacement of Electroless Nickel Coating by Double-layer Bright Nickel for Tropical Climate	5
	On the Quality of Soap Used for the Treatment of Phosphated Parts	6
	On the Cleaning of Aluminum Cases	7
	The Composition and Method of Application of Borate Electrolyte for the Preparation of Thin Oxide Films	7
	<i>Electroplating of metals and alloys</i>	Advances in Metal Finishing - An Assessment of the International Literature 2014-2015 <i>Jelinek T. V.</i>
Study of the Influence of Polypropylene Fibers, Contacting with Copper Sulfate Plating Solution «ЦКН», on the properties of the Electrolyte and Copper Coatings <i>Maneshina V. V., Vashina E. A., Popov A. N., Kolesnikov V. A.</i>		22
Protective Titanium Oxide Nanocoatings on Zinc-plated Steel <i>Abrashov A. A., Grigoryan N. S.; Volkova A. E.; Yarovaya O. V.; Vagramyan T. A.</i>		28
<i>Conversion coatings</i>		
<i>Exchange of experience</i>	Additives for Ammonium Sulfate Cadmium Plating Solution. Practical Experience <i>Smirnov K. N., Kravchenko D. V., Arkhipov E. A.</i>	35
	Kinetics of Stripping of Sn-Pb Alloy from Copper Conductors of PCBs <i>Kirsanova O. V., Vinokurov A. Yu., Frolenkov K. Yu.</i>	39
<i>PC boards</i>		
<i>Standart specification</i>	Principles of Good Laboratory Practice <i>Odinokova I. V., Savelyev A. G.</i>	45
	On the training courses for plating engineers	60-61
<i>Information</i>	Congressess, Conferences, Meetings	51

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

О нанесении никелевого покрытия на латунную фольгу
On the Nickel Plating of Brass Foil

ВОПРОС: Какова должна быть минимальная толщина деталей, подвергаемых гальванопокрытию? На нашем производстве прокладки, изготовленные из латуни Л 63, имеют толщину металла 0,06 мм.

По КД необходимо нанести никелевое покрытие Н12. При обработке детали деформировались, покрытие отслаивается.

Предварительно поверхность обрабатывали в ванне УЗВ в соляной кислоте с уротропином, так как поверхность деталей была тёмной и пятнистой после термообработки.

ПАО "Нептун", г. Ставрополь

ОТВЕТ: Толщина деталей, подлежащих гальваническому покрытию, не нормируется. Вы не привели эскиз детали, поэтому однозначные рекомендации дать затруднительно.

Если прокладки имеют форму плоских пластинок толщиной всего 60 мкм без отверстий, то такие детали проблемно покрывать как в барабане, так и на подвесках.

В барабанах они будут либо деформироваться под действие тяжёлого токоподвода, либо слипаться. В случае слипания деталей с одной стороны будет непрокрытие.

На подвесках, даже при наличии отверстий, для таких лёгких и «нежных» деталей технически очень трудно обеспечить надёжный контакт.

Есть два пути решения вашей проблемы.

1) Покрывать никелем ленту, а затем штамповать из неё прокладку. Этот вариант, по-видимому, оптимален, но здесь будет иметь место единственный недостаток – непокрытый торец прокладок. Покрытие производится протягиванием ленты через ванну. Метод называется – «с барабана на барабан».

Такой метод достаточно широко применяется в электротехнической промышленности, например, для оловянирования латунной ленты, из которой штампуют элементы контактов.

2) На деталь, толщиной 60 мкм у вас осаждается никелевое покрытие толщиной 12 мкм. С двух сторон получается 24 мкм на латунь 60 мкм. Таким образом, в готовой детали содержание никеля составляет $\approx 40\%$, а остальное тоже недешёвые металлы – медь и цинк.

Подсчитайте, может экономически будет выгоднее и проще штамповать детали из нержавеющей стали? Там содержание легирующих компонентов примерно такое же. Кроме того, основой там является не латунь, а железо.

Что касается плохого сцепления никелевого покрытия с деталью, то наиболее вероятной причиной является плохая подготовка поверхности. Как правило, проблем сцепления никелевого покрытия с латунной основой не бывает.

У вас ничего не сказано о наличии обезжиривания поверхности деталей. Если обезжиривание отсутствует, то это может быть основной причиной плохого сцепления никелевого покрытия с латунной поверхностью.

Активация латуни в соляной кислоте с уротропином – не лучший вариант подготовки, так как в соляной кислоте преимущественно растворяется цинк и оксиды меди, а медь практически не травится. Таким образом, главный эффект активации (выявление кристаллической структуры основы) не происходит. В результате обработки в соляной кислоте происходит обесцинкование поверхностного слоя латуни. Поверхность деталей обычно краснеет.

Введение уротропина при травлении латуни скорее вредно, чем полезно. Дело в том, что уротропин, адсорбируясь на поверхности детали, освобождённой от оксидных плёнок, препятствует выявлению кристаллической структуры основы. При последующей промывке уротропин очень плохо смывается. Оставшийся на поверхности детали уротропин препятствует адсорбции добавок электролита никелирования.

В настоящее время промышленностью выпускается много специальных составов для активации латуни. Рекомендую применять специальные составы для активации латуни.

К.т.н. Мамаев В.И.

О замене химического никеля для тропиков на двухслойное покрытие блестящим электролитическим никелем

On the Replacement of Electroless Nickel Coating by Double-layer Bright Nickel for Tropical Climate

ВОПРОС: Для деталей электроизделия (генератор) в тропическом исполнении конструкторами заложена замена покрытия Об на деталях из латуни ЛС59-1 на хим.Н6 и хим.Н9. У нас возникает сложность при реализации требования КД из-за отсутствия процесса химического никелирования. Можно ли заменить хим. никель для тропиков на двухслойное покрытие блестящим электролитическим никелем? Детали после нанесения покрытия будут паяться припоем ПОС-40 со спиртоканифольным флюсом. Как сказывается на пайке замена олова на никель или хим. никель?

*Лаборатория химического анализа,
МТЗ Трансмаш*

ОТВЕТ: Обычно, выбор вида и толщины покрытия производит конструктор.

На мой взгляд, ваши конструкторы правильно заменили оловянное покрытие на химический никель, так как нелегированные оловянные покрытия чрезвычайно нестабильны и даже при кратковременном хранении (несколько недель) склонны к перекристаллизации из компактной (β) модификации в серую (α) модификацию, которая рассыпается в порошок с образованием рассыпчатого олова и полностью теряет способность к пайке. Такое явление характерно для олова и называется оловянной чумой. Перекристаллизация происходит при любой температуре, но наиболее быстро процесс идёт при -10°C .

С точки зрения защитной способности - замена хим.Н6 и хим.Н9 на гальванический биникель (Нд15) допустима, но при условии, что конфигурация детали не является сложной. Если деталь имеет сложную конфигурацию, например, разъем типа "Faston", то гальваническим способом внутреннюю поверхность такой детали не прокрыть.

Способность к пайке у блестящих никелевых покрытий несколько ниже, чем у никелевых

покрытий, полученных химическим способом и существенно ниже, чем у оловянных покрытий.

Необходимо отметить, что немаловажную роль имеет ещё и способ пайки.

Для выбора покрытий под пайку и определения их характеристик существует целый ряд стандартов, наиболее распространенным из которых являются зарубежный стандарт, разработанный ассоциацией IPC и дающий рекомендации по применению покрытий под пайку при производстве печатных плат.

Данный стандарт называется J-STD-003 «Solderability Tests for Printed Boards» определяющий методы тестирования паяемости компонентов.

Среди наиболее распространенных покрытий под пайку можно назвать следующие:

- гальваническое оловянное покрытие. Применяется редко, так как склонно к перекристаллизации и потере паяемости;

- гальваническое оловянно-свинцовое покрытие (гальванический ПОС). Применяется достаточно часто, но токсичность свинца накладывает определённые ограничения;

- Ni (Electroless Ni) – химический никель. Химический никель в виде окончательного покрытия под пайку применяется довольно широко, но для ответственных изделий - не очень часто. В тех случаях, когда к качеству пайки предъявляются высокие требования, никель выполняет функцию барьерного промежуточного подслоя для осаждения других, более легко паяющихся металлов, (иммерсионного золота, химического палладия, иммерсионного серебра и других материалов);

- ENIG (electroless nickel/immersion gold, также часто обозначается ImAu) – химический никель/иммерсионное золото;

- NiSn (Electroplate Ni/Sn) – гальваническое осаждение никеля и олова;

- SnAg (Electroplate Sn/Ag) – гальваническое осаждение олова и серебра;

Наибольший интерес в настоящее время представляет покрытие - химический никель/иммерсионное золото (ENIG)

Покрытие из химического никеля/иммерсионного золота (ENIG) представляет собой тонкую ($\sim 0,05 - 0,2$ мкм) золотую пленку, наносимую поверх подслоя никеля.

Золото защищает никель от пассивации, хорошо растворяется в припое, не подвержено быстрому потускнению и окислению, поэтому представляется прекрасным выбором в качестве покрытия под пайку.

Ровный, мелкокристаллический и малопористый слой золота обеспечивает хорошую паяемость и защищает никель от окисления, а никель, в свою очередь, выполняет функцию барьера между медью и золотом, предотвращая их взаимную диффузию и последующее окисление меди, ведущее к образованию несмачиваемой припоем поверхности.

Качество сцепления иммерсионного золота с поверхностью никеля не имеет большого значения, так как при последующей пайке золото полностью растворяется в припое и припой отлично смачивает сохранённую под слоем золота активную поверхность никеля.

Рекомендуется применять покрытие ENIG при последующем использовании паст с органическими флюсами или флюсами, не требующими отмытки.

Нанесение золота на никелевую поверхность проводится контактным методом.

Необходимо иметь в виду, что любой физический контакт с покрытием, нанесенным химическим или электрохимическим способом, скорее всего, ухудшит паяемость.

Всё это говорит о том, что время от окончания иммерсионного золочения до начала пайки должно быть минимальным.

Если для вашего предприятия внедрение современных надёжных технологий экономически затруднительно, то решить вопрос о возможности замены химического никеля на гальванический можно после испытаний биникелевого покрытия на паяемость и защитную способность. Можно полагать, что результаты будут в значительной степени зависеть от времени между операциями никелирования и пайки, а также от количества блескообразующих добавок в верхнем слое биникелевого покрытия. Испытания можно провести в лабораторных условиях, а лучше в конкретных условиях эксплуатации (натурные испытания).

К.т.н. Мамаев В.И.

Об укреплении «фосфат-мыла» для получения большей толщины смазки *On the Quality of Soap Used for the Treatment of Phosphated Parts*

ВОПРОС: В настоящее время на нашем предприятии в качестве смазки на прессовых операциях используется покрытие фосфат-мыло. Применяемое хозяйственное мыло ГОСТ 30266-95 (100 -150) г/л не обеспечивает требуемое количество смазки. При дальнейшей холодной деформации металла происходят задиры металла. Дополнительно хотим ввести в состав ванны омыливания стеарат натрия для получения необходимого количества смазки на деталях. Подскажите, пожалуйста, чем можно еще укрепить мыло для получения большей толщины смазки на деталях. Совсем заменить мыло на другой раствор нельзя...

ОТВЕТ: Чтобы получить хорошие показатели при холодной деформации металла надо иметь, в первую очередь, удовлетворительное качество фосфатного покрытия на металле; во-вторых, после фосфатирования должна быть качественная промывка; в третьих, должна быть стадия нейтрализации, чтобы создать определенное pH поверхности, и затем уже идет стадия омыления. Это гарантирует успех.

Перед стадией фосфатирования должна быть стадия активации поверхности в растворе активатора фосфатирования, например АФ-4, для создания центров кристаллизации и обеспечения мелко кристалличности фосфатного покрытия. Толщина фосфатного покрытия д.б. 10-25 г/м² и, самое главное, покрытие должно на 75 -85 % состоять из гопеита, для чего нужно применять цинк-фосфатные растворы экструзионного фосфатирования, например отечественные марки КФЭ -1, КФЭ-3 или КФ 7, на рынке есть и соответствующие импортные концентраты. Дело в том, что в очаге деформации под действием температуры и давления гопеит $Zn_3(PO_4)_2$ из покрытия вступает в реакцию со стеаратом натрия (мыло) $CH_3(CH_2)_{16}COONa$ по реакции:



Образующийся стеарат цинка $3[CH_3(CH_2)_{16}COO]Zn$ - т.н. цинковое мыло имеет

более высокую температуру плавления, чем натриевые мыла, и позволяет фосфатному покрытию выдерживать высокие контактные давления в условиях экструзии. До недавнего времени хозяйственное мыло строгали и засыпали в станок, где проходила высадка. При хорошем фосфате все всегда было отлично.

Следует отметить, что сейчас очень ухудшилось качество хозяйственного мыла (добавляют производные растительного масла - пальмового), поэтому не исключено что дополнительное введение в раствор омыления стеарата натрия, как вы хотите, позволит улучшить ситуацию. В настоящее время многие заводы покупают специальные нейтрализующие и смазывающие составы к процессу экструзионного фосфатирования, в частности, насколько я знаю, некоторые немецкие компании предлагают низкотемпературную технологию фосфатирования металла перед холодной деформацией (при 50-60°C) с применением локальных материалов, при этом формируется фосфатное покрытие массой 10-25 г/м² за 10-15 мин. У них есть и активирующие материалы для создания центров кристаллизации перед фосфатированием, нейтрализующие средства и, возможно, смазки.

Кроме того, существуют альтернативные технологии обработки поверхности металлических поверхностей перед холодной деформацией, когда исключается стадия фосфатирования, наносится только смазка, например, процесс Vonderlube. Этот процесс широко распространен в Европе и в Азии.

К.х.н. Григорян Н.С.

Об обезжиривании алюминиевых корпусов

On the Cleaning of Aluminum Cases

ВОПРОС: На нашем производстве светильников хотим подобрать экономный способ обезжиривания алюминиевых корпусов. Не подскажите, какой раствор, и какой метод лучше?

Компания "Ай Про", Москва

ОТВЕТ: Выбор способа обезжиривания зависит от того, какая обработка последует в дальнейшем. Если обезжиривание - первая операция перед нанесением покрытий, то лучше применить

химическое щелочное обезжиривание в растворе состава: едкий натр - 8 - 12 г/л; фосфат натрия - 20 - 50 г/л; силикат натрия - 25 - 30 г/л; неионогенное ПАВ - 3 - 5 г/л. Температура раствора 40 - 60°C (не выше!), продолжительность 3 - 10 мин. Можно просто взять едкий натр в количестве 50 - 100 г/л; условия те же. Для предотвращения накопления в растворе трудноудаляемого осадка алюминатов можно добавить 2 г/л глюконата натрия.

Если дальнейшей гальванической обработки алюминия не последует, то проще удалять загрязнения с помощью органических растворителей; этот способ пригоден также при обработке деталей с точными размерами и в тех случаях, когда поверхность сильно загрязнена в ходе механической обработки смазками и маслами.

Состав и методика применения борнокислого электролита для получения тонких оксидных пленок

The Composition and Method of Application of Borate Electrolyte for the Preparation of Thin Oxide Films

ВОПРОС: Хотели бы получить информацию о составе и методике применения борнокислого электролита для получения тонких оксидных пленок

ОТВЕТ: Растворы на основе борной кислоты используются для оксидирования алюминия:

- 1) борная кислота - 90 - 150 г/л; тетраборат натрия - 1,5 - 2,5 г/л; температура 90 - 95°C;
- 2) борная кислота - 90 - 150 г/л; карбонат натрия - 2,5 г/л; температура 70 - 95°C.

Напряжение на ванне 150 - 600 В. Продолжительность обработки - 15 - 30 мин.

При обработке в мало агрессивном растворе борной кислоты получают тонкие (0,1 - 0,3 мкм), но практически беспористые покрытия, содержащие до 20% борного ангидрида. Покрытия обеспечивают пробивное напряжение 100 - 300 В. Дальнейшее увеличение сопротивления покрытий невозможно ввиду того, что рост толщины требует увеличения напряжения на ванне, из расчета примерно 0,0014 мкм/В. Покрытия бесцветны, ввиду малой пористости не окрашиваются.

К.т.н. Скопинцев В.Д.



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 бондированию.
- **AURUNA-FORM®** - процесс гальванопластики при изготовлении ювелирных изделий
- **PLATINODE®** - специальные фигурные аноды, стойкие в коррозионных средах для электроосаждения драгоценных металлов, платинированные молибденовые ленты и проволоки для светотехнической промышленности.



ТЕПЛОЭЛЕКТРОНАГРЕВАТЕЛИ

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



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



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

«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.



- ✓ 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>

ВЫПРЯМИТЕЛИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ



ПУЛЬСАР СМАРТ

Повышенная надежность

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

Управление и автоматизация

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

Эффективность

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

Новая модульная система

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

Качество получаемого покрытия

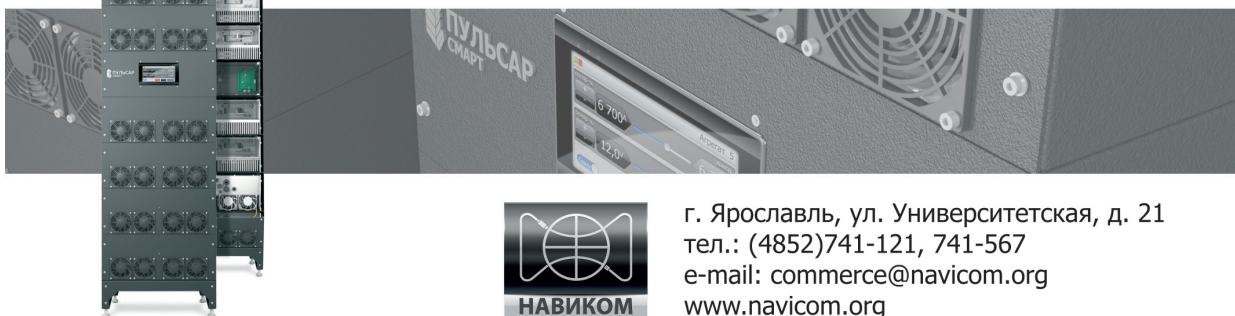
- равномерное нанесение
- ровная форма тока



Безупречная и бесперебойная работа при максимальных нагрузках!

Особенности:

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



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



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



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

TAGAT.RU



АО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица: единственное в стране специализированное предприятие по проектированию и изготовлению оборудования для нанесения гальванических, химических и анодизационных покрытий и систем очистки сточных вод от гальваносточков.

С февраля 2012 года АО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица входит в группу компаний «АРТИ».

**Гальваническое оборудование
любой сложности
«под ключ»**



1 ПЛАНИРОВАНИЕ

2 ПРОЕКТИРОВАНИЕ

3 ПРОИЗВОДСТВО

4 РЕЗУЛЬТАТ

5 ПОДДЕРЖКА

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

- Линии автооператорные автоматические и механизированные
- Линии кареточные овалыные подвесочные, конвейерного типа
- Комплексы для очистки сточных вод 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



392030, Россия, г. Тамбов, Моршанское шоссе, 21
Тел.: +7 (4752) 53 70 03, +7 (4752) 53 25 03;
Факс: +7 (4752) 45 04 15
115088, Россия, г. Москва,
ул. Шарикоподшипниковская, д.13, ст.2
Тел.: +7 (495) 797 85 67, +7 (495) 797 85 68
Факс: +7 (495) 642 05 78
www.tagat.ru office@tagat.ru

Успехи гальванотехники*
Обзор мировой специальной литературы
за 2014-2015 годы

Елинек Т.В.

**Advances in Metal Finishing - An Assessment of the
International Literature
2014-2015**

Jelinek T.V.

**Fortschritte in der Galvanotechnik - Eine Auswertung der
internationalen Fachliteratur 2014-2015**

Jelinek T.W.

Сравнивая содержание отраслевой литературы 2014-2015 гг. в области гальванотехники, и связанной с нею обработкой поверхности того же периода, обращают на себя внимание две вещи: 1) прослеживается более тесная взаимосвязь между постановкой задач и результатами и, в связи с этим, непрерывное развитие; 2) гальванотехника занимает ключевую позицию в металлоиндустрии и родственных с нею областях [136, 219, 220, 249, 259, 269, 289, 292, 369, 412, 451, 452, 518, 520, 521].

1. Тенденции, основные разработки

Особо прогрессивным, является перенос функциональных свойств основного материала на поверхностные покрытия и поверхности, требующие новых видов обработки, позволяющие облегчать конструкции и делать их менее массивными [519].

Какую часть этих существенных проблем возьмет на себя гальванотехника, зависит, прежде всего, от того, насколько внимания им уделяется в превентивных разработках. Нельзя не упомя-

* Перевод обзора из немецкого журнала *Galvanotechnik*, 2016, 107. -№1, С. 42-57.

нуть, что в этом году прогресс был больше связан с интеграцией на производстве, чем со свойствами покрытий и технологией. Такое наблюдение может быть субъективным и связано с временным сдвигом между деятельностью и публикациями, однако нельзя упускать из виду важного значения гальванических покрытий на инновационных поверхностях будущего. В дальнейшем говорится, что при решении важных задач активность гальванотехники в своих тенденциях и разработках тесно замыкается на производстве.

Помимо интеграции гальванических (и лакокрасочных) [195] производств в общий производственный цикл и актуальных проблем с хромом (VI), существуют предпочтительно разрабатываемые мегатенденции в таких областях, как энергетика и эффективное использование ресурсов, логистика и транспорт, медицина, охрана окружающей среды и отходы в нанобласти. В [83] дается обзорный отчет по этим темам вместе с новшествами и улучшениями, связанными с внедренными разработками, затрагивающими гальванотехнику и ее процессы. Основой для этой работы послужили почти 600 публикаций в журналах за 2014/2015 годы. Они были взяты и обработаны из 40 международных специализированных журналов. Среди них: 28 - на немецком языке; 3 - на английском, 4 - на русском, 2 - на польском, и по одному - на французском, голландском и итальянском языках. 14 журналов специализируются на проблемах обработки поверхности и 25 только спорадически публиковали материалы на эти темы.

1.1. Интегрированное гальваническое производство

Ликвидация штучного и мелкосерийного производства на отдельных производственных участках, прежде всего в автомобильной промышленности, является одним из приоритетных направлений перестройки производства при реализации программы „индустрия 4,0“ [292, 343, 393, 414]. В сравнении с поточным, такое производство не повышает производительности, однако позволяет гибкую обработку малых серий и, в настоящее время, серьезно изучается исследовательским институтом [337, 394, 436, 485].

Решение соединить отдельные производственные участки автоматическим транспортом, представляется оптимальным для объединения процессов, необходимых в гальваническом производстве [243, 436]. Это решение исходит из необходимости использования и утилизации возможно меньшего количества растворов до создания

бессточного и, возможно, без отработанных газов, производства. Существуют установки с оптимальной промывной техникой и возвратом сточных вод и отходов, например посредством ионообменников, мембранной технологии или дистилляции [41, 163, 215, 344]. Исследуется селективное электроосаждение с подачей электролита на определенный участок поверхности деталей [54].

К интеграции относится и обширная комплектация обрабатываемых в гальванике деталей, в связи с чем, сопоставщики должны в будущем распространять свои ноу-хау также на другие технологии [439]. В незначительной мере используется возможность отхода от привычных технологий и переход к небольшим электролитическим установкам с дополнительными устройствами и приспособлениями. Пути к этому являются уменьшение межэлектродных пространств при высоких плотностях тока и движение деталей и электролита. В настоящее время исследуются такие возможности, индивидуально подбираемые для электролитической установки и электролита [231]. В этой связи интересно использование реакторов, теплообменников и подобных приспособлений с большими микроструктурированными поверхностями [20, 221, 445]. С уверенностью можно сказать, что эти проблемы и их возможные решения, остаются и в дальнейшем в сфере интересов.

Аналогично гальванике, подобные направления разработок для дальнейшего развития интеграции характерны для лакокрасочных и других производств, связанных с нанесением покрытий [861, 68, 77, 97, 100, 149, 359, 500].

1.2. Хром (VI) и REACH

Особенно острой проблемой является запрещение или ограничение применения соединений шестивалентного хрома на основании действующих европейских правил REACH [498, 515]. Несмотря на неопределенность формулировок и комментариев самих правил, они касаются двух важных для гальванотехники областей.

Первой является гальваническое осаждение твердого хрома и хромирование в декоративно-защитных целях. Сами покрытия не содержат Cr(VI), применяемого в виде солей металла и полностью утилизируемого при хорошем техническом обслуживании гальванической установки.

В декоративно-защитном варианте, в основном в виде покрытия Cu-Ni-Cr, проблема с оптическими свойствами покрытий не является главной, т.к. легко найти замену электролиту. В качестве защиты изделий от коррозии служат такие варианты, как двойное никелевое и/или хро-

мовое покрытие с микротрещинами. Разработаны и описываются эрзац-растворы с Cr (III) [190]. Кобальт-вольфрамовые покрытия в кристаллической или аморфной форме также должны обладать подходящими свойствами [84].

Более сложной представляется проблема твердого хромирования, которое вследствие функциональных свойств покрытия, прежде всего твердости и трибологии, сегодня во многих случаях видится незаменимым. Известны исследования возможной замены твердого хромирования на Ni-W [232] или Co-W покрытия [84], однако убедительные результаты пока отсутствуют. Что касается собственно способов хромирования, то как промежуточное решение обеих проблем предлагается, уже упомянутое, бессточное, безотходное и без отработанных газов гальваническое производство с ограничениями на участке хромирования гальванической установки в части предварительной и последующей промывки, хромирования, сточных вод и отработанного воздуха. Указанные потенциальные решения реалистичны, но требуют конкретных соответствующих распоряжений, возможно в части установления предельно допустимых концентраций [349, 448].

Сообщается о замене Cr (VI) на стадии травления при предварительной обработке пластмасс, в частности АВС. В этом случае хорошие результаты получают обработкой перманганатом калия [90, 236], предлагаются также механические способы предварительной обработки [427].

Другой проблемой является применение Cr(VI) при хроматировании или пассивировании алюминия, цинка и цинковых покрытий или латуни. Поскольку соединения шестивалентного хрома остаются в покрытии, требуется поиск решения по их замене [94]. Замена требует также анодирование в растворе хромовой кислоты. В качестве альтернативы предложены борная и фосфорные кислоты [495].

Опыты по анодированию алюминия показывают, что в смеси серной и винной кислот, даже без последующего пассивирования, возможна обработка поверхности без образования трещин [282]. В качестве замены, разработан раствор, заменяющий, при соблюдении определенных правил, обработку цинковых покрытий хроматированием в Cr (VI) растворах [354].

1.3. Главные тенденции

Главными тенденциями в исследовательских проектах и в разработке технологий указываются проблемы или задачи в отдельных технологических областях, реализация которых может

быть быстрой и дать хорошие результаты. На этих направлениях концентрируются усилия разработчиков.

1.3.1. Материалы, функциональные покрытия

Обзор показывает, как выполняется прогноз Римского Клуба относительно имеющихся ресурсов. Применительно к Европе, установленные показатели продлятся с 10 до 30 лет [39] за счет вторичной переработки цинка [38], редкоземельных металлов [37] и алюминия [64]. Кроме того с применением эрзац-растворов - об этом будет написано в дальнейшем - ограничивается расход материалов.

Литейные формы из теплопроводного медного сплава [8] вместо стали или напыленное покрытие из нанокремниевых трубок [10] повышают производительность медного литья под давлением примерно на 25%. Похоже действуют и другие углеродные покрытия на основе графенов или алмазов, для которых разрабатывается способ применения [13, 246]. Длительной работоспособностью, также при высоких температурах, обладает соединительный материал из Al-Cu и Al-Ag-биметаллов [15, 435]. Исследования показывают, что износ стали характеризуется процессами на атомном уровне [368].

Устойчивым к воздействию окружающей среды является упаковочный материал на биологической основе [44, 516], особенные механические свойства имеют искусственные материалы, упрочненные базальтовыми и углеродными волокнами [40, 87, 325, 410, 411]. В жилье находят применение «интеллектуальные» текстильные материалы с вмонтированными электронными датчиками [110, 115].

Гальванические дисперсионные покрытия с интегрированными оптическими датчиками информируют о степени износа, например, автомобильных тормозов [186]. Для уменьшения веса тормозов они могут изготавливаться из легкого алюминия [15] со слоями из алюминия и диоксида кремния [150] или с напаянными керамическими плитками [240], для воспроизведения свойств чугуна поверхности. Анодированием алюминия можно улучшить сухую смазку специальных лаковых покрытий, уменьшающих трение [383]. Для увеличения твердости коррозионно-стойких нержавеющих сталей используют два газофазных процесса [461, 494].

Два низкоцианистых электролита разработаны для нанесения высоко рефлекторных серебряных покрытий, особенно эффективных для

ЛЕД [324, 438]. Золь-гель-способ применяют для нанесения противорефлекторных покрытий, например, на стекло [334].

1.3.2. Энергия и ее эффективное использование

Тепло экономится использованием топливных гранул в сушильной установке [42]. Тепло в больших городах, используемое по некоторым данным примерно на 85%, экономится применением изоляционных материалов, например специального стекла [141]. Для быстрой и энергоэкономичной сушки лака применяется подача тепла солнечных батарей в импульсном режиме [153], приобретение ротационного теплообменника-рекуператора рентабельно только при воздухопотоке не менее 4000 кубических метров/час [188]. Среднее предприятие с производственным циклом может сократить потери тепла при открытии печей [290, 302, 505]. Имеется программное обеспечение, показывающее энергетический баланс лакировальной установки, и позволяющее найти критические места [309].

В настоящее время осуществляется подготовка специалистов по проекту „Энергетическая стратегия 2050“ для дальнейшего энергообеспечения Швейцарии [287]. Разработка в ядерной энергетике осуществляется в инновационном ряду по темам: ядерные реакторы, реакторы с шаровой засыпкой, солевой расплав и торий [224, 260]. Представляет интерес энергия отливов и приливов, основанная на ударах волн, поскольку является единственной прогнозируемой и воспроизводимой из новых видов энергии [351]. Осаждением никеля возможно определить, используемые в энергообеспечении, поврежденные сегрегацией фосфора молибденовые стали [424].

Систематическое повышение эффективности энергопотребления на гальванических производствах лучше всего осуществляется правилами энергетического менеджмента [371, 434]. С рольставнями на ваннах может экономиться до 40% тепловой энергии [463], современные компрессоры сжатого воздуха с 50% производительностью значительно сокращают расход энергии [497]. Направляющие в распылительных кабинах должны чаще очищаться, поскольку за 9000 часов работы они покрываются 4,5 мм слоем, на 40% ухудшающим тепловой баланс [101].

Сообщается о находящемся на дне пресноводных водоемов сапропеле, известном как «гнилой шлам», который в качестве минерального удобрения может повсеместно изменить ситуацию с продуктами питания [391]. Для лучшего биологи-

ческого использования поверхностей исследуется возможность их структурирования [517].

1.3.3. Нанотехника

В соответствии с новым европейским определением, вещество относится к наноматериалам, даже если только часть его отвечает по размерам, как, например, порошок для покрытия [223]. К этим материалам можно отнести содержащие наночастицы суспензии смазочных и охлаждающих средств, применение которых осложнено инструкцией, ограничивающей использование наночастиц [258].

Найден новый способ получения отдельных углеродных нанотрубок [409]. Электролитически осаждают нановолокна длиной 10 нанометров в порах матрицы [459]. Диспергирование нанослоев в полимерных покрытиях усиливает свойства обоих, например наночастиц в коррозионно-защитных покрытиях [258, 320, 452]. Комплексные покрытия из наночастиц и углеродных нанотрубок улучшают характеристики фрезеровальных инструментов [426].

Как показано на примере никеля и кобальта, которыми пытаются заменить твердый хром, осаждаемые при определенных параметрах наноструктурированные гальванические покрытия, имеют улучшенные свойства [328, 428, 488]. Свойства наночастиц используют при катализе, адсорбции, а также при водоподготовке [514].

1.3.4. Дополнительные производственные способы

Исследования показывают, что напылением электронно-управляемым лазерным лучом, возможно изготавливать трехмерный объект сложной формы [178]. Функциональные, толстые металлические покрытия можно получать лазерным наплавлением в литейной форме на отлитой под давлением меди [51]. Имеются успехи электролитического получения металлических порошков Fe-Ni и Fe-Mo при высокой плотности тока и малой катодной поверхности [262]. Индивидуальные пластмассовые детали для медицины изготавливают 3D-принтером [388, 408]. По сравнению с прошедшим временем, для заказных восстановительных работ значительно чаще применяется модернизированный способ тампонирования [79, 80, 421]. Металл напыляют на внешние конструкции [239]. Ортопедические имплантаты изготавливают порошковым спеканием и нанесением наногидроксоапатитового покрытия [183]. Как дополнительный производс-

твенный процесс находит применение селективная лазерная плавка [180].

1.3.5. Производственные способы анодного фрезерования

Точность и производительность при электрохимическом фрезеровании в значительной степени зависят от газовой выделения, регулируемого шириной зазора и силой тока [266, 381, 422]. Электрохимическое фрезерование титана позволяет вести его обработку в комбинации с алюминием [493].

2. Применение гальванических и других покрытий и слоев

2.1 Автомобили, летательные аппараты, ветряки, машиностроение

Тенденции в автомобилестроении показывают, что доля электроники, составляющая в настоящее время около 30%, к 2030 году должна возрасти до 50% [10]. Для уменьшения веса штампованную медную решетку заменяют на алюминиевую и изготавливают конструкции из алюминиевых листов [52, 109, 150, 250, 355, 366, 389, 419]. Большие детали покрывают в расплаве Zn-Mg-слоем, более коррозионно-стойким, чем цинк [386].

PVD и лаковые слои наносят на унифицированные черные, имитирующие металлические, кнопки управления, поставляемые производителями с хромовым покрытием [51]. Модульно управляемыми анодными системами экономится энергия и лак при его электрофоретическом осаждении [60]. Существует унифицированный способ оптимизации лакокраски автомобилей [89]. С некоторых пор исчезнувшее из-за запрещенных пигментов, но еще востребованное, цветное защитное покрытие, опять переведено на серое [261]. Бампер, долгое время покрывавшийся вручную, сегодня очищают сухим льдом и лакируют при быстром вращении [202].

Американские автомобильные компании оптимизируют систему лакирования, делая ее достаточной для защиты поверхностей при увеличивающемся загрязнении окружающей среды [27, 185]. В качестве катализаторов отработанных газов используют анодные оксидные слои на алюминии в комбинации с благородными и редкоземельными металлами [95]. Нанесением специального порошкового покрытия изолируют шины для высоких токов [6, 155]. Цинк ламельные покрытия обеспечивают необходимую анодную защиту сельскохозяйственным машинам [7]. Важнейшими проблемами при производстве электромобилей является переработка и вторичное использо-

вание редкоземельных металлов и выброс CO₂, а также нехватка заправочных станций [367, 470].

Титановые поверхности в самолетостроении защищают получаемыми анодным окислением комбинированными слоями TiO₂ и комплексом фторида титана [5]. Ткань и металл обрабатывается напылением металла [238], высоколегированные титановые болты предохраняют от контактной коррозии между углепластиком и металлом [679]. В [380, 502] представлены обзоры текущих исследований по обработке поверхностей в авиации.

Непрерывным контролем вибрации оценивается влияние повреждений роторных листов на производительность ветряков [162, 311] и состояние покрытия - также на большой высоте - за счет частичного уменьшения оцинковки [339]. Длительные испытания показывают сохранение цвета при внедрении пигментов в поверхностный слой акриловой смолы [233, 237].

Устойчивость к излому инструмента с CVD-алмазным покрытием улучшают промежуточным слоем карбида кремния [272].

2.1.1. Электроника, солнечная энергетика, электротехника

В электронике и электротехнике ультракоротким лазерным импульсом обрабатывают твердые, модифицированные стекловолокном, полимерные поверхности [19], для трехмерных деталей проводится предварительная химическая и струйная обработка [20]. Плазмолитические волноводные материалы характеризуются регулируемой проводимостью, и могут перерабатываться в струйном принтере [21, 293]. Исследования показывают, что ферромагнитные свойства полупроводников объясняются реакциями на атомарном уровне [245]. Существует оптимизированный способ, повышающий надежность контактов [312] и многочисленные предложения по конструкции контактных поверхностей [350, 397, 398, 486].

Медные контактные поверхности покрывают палладием новым прямым способом с последующим золочением [55, 103, 111, 154]. В производстве батарей лак заменяют безэмиссионным порошком [88]. В [112] описан способ оптимизирования адгезии высокотемпературного защитного покрытия на печатных платах. Пайка и другие аспекты являются темой целого ряда дальнейших публикаций, посвященных производству печатных плат [91, 104, 105, 106, 107, 108, 191, 194, 294, 295, 352, 395, 396, 437, 439, 446, 464, 501].

2.1.2. Медицина

В последнее время назрела необходимость оптимизирования покрытий аморфным углеродом для регулирования свойств материала одноразовых шприцев и капельниц в операционных отделениях [69].

Быстро расходуемое серебро, используемое для придания стерильных свойств лаковым поверхностям, заменяют катионной органикой [92]. Оксидная пленка, образующаяся во время термообработки на сосудистых стенках из переплетенной никелевой и титановой проволоки (NiTi), удаляется при электрополировании [166]. Описывают телеметрическую платформу для дистанционного наблюдения за органами [192] и кариозными зубами [193]. Напыленные металлические покрытия могут регулировать взаимодействие имплантатов с биологическим материалом [275]. По этой и другим медицинским темам имеется большое количество дальнейших публикаций [184, 312, 372, 373, 387, 444].

3. Предварительная обработка

3.1. Очистка, обезжиривание, травление

Сравнение применений на практике различных способов очистки показывает повышение доли водных процессов, по сравнению с другими, поскольку в необходимых случаях к ним возможно просто подключить дополнительные селективные органические и механические способы очистки [70]. Выбор способов очистки и обезжиривания, зависимый от загрязнений на предварительных этапах обработки и желаемой степени чистоты, теперь может систематически закладываться в предлагаемый и ориентированный на конкретные процессы, так называемый менеджмент степени чистоты [1, 152, 170, 176, 212, 225, 226, 338, 402, 417, 471, 475, 476, 479, 480, 499]. Отдельные требования при этом обозначают условными цифрами [167]. Это, например, очистка электрических приборов [45] или тонкостенных, отлитых под давлением, цинковых деталей [72]. Самолетные моторы [46] и большие литые детали [73] обрабатывают в водной среде с погружением деталей и постоянным перекачиванием раствора через ванну. Желаемую степень очистки стеклянных деталей для оптики достигают четырехкратной обработкой в водных средах с последующей очисткой в органическом растворе [228, 229]. Очистке сложных деталей с закрытыми отверстиями часто помогает ультразвук за счет образования кавитационных пузырьков и звуковых волн [374, 456, 496]. Для получения воспроизводимых результатов важен

контроль концентрации очистителя [256]. Для загрязненных плоских поверхностей достаточно струйная очистка, в то время как очистка погружением деталей и постоянным перекачиванием раствора через ванну необходима для деталей с отверстиями и труднодоступными местами [416]. Для селективной очистки загрязненных участков модифицируют различные способы [472], струя пара, подаваемая сжатым воздухом очищает лучше, чем просто сухой сжатый воздух [140].

3.2. Механические способы, электрополирование

Простейшими механическими способами обработки деталей являются вибрация [138] и обтирка [143]. Обдув также относится к этой категории, причем особенно загрязненные детали часто отсасываются вакуумом [322]. Пластиковые изделия с пружинами очищают от пыли щетками с искусственными волокнами [358, 359, 473].

Маленькие детали сначала подвергают струйной обработке CO_2 , а затем вибрационной обработке [375, 452, 454]. Вследствие возможной биологической нагрузки, применение высоких температур может вредить окружающей среде [376].

Струйную обработку литых деталей чаще всего ведут галтовкой в барабане, для листов оптимальным является пневматический вариант [134]. Специальная добавка предотвращает замасливание абразива [415]. Плазма делает надежным сцепление гидролаков [227]. Модифицированная ультразвуковая обработка позволяет получать различные структуры поверхности [453].

При автоматическом способе, например при шлифовании в «жидкой» ванне, в шлифовальное устройство встраивают измерительные и управляющие приспособления [142], изотропное химико-механическое шлифование-полирование в жидкой среде обеспечивает воспроизведение тонко структурированных поверхностей [264]. Для мельчайших часовых деталей разработан магнитный способ химико-механического шлифования-полирования в жидкой среде (Magnet-Gleitschleifverfahren) [455]. Тончайшие частицы пыли удаляют обдувом ионизированным воздухом [457].

Плазмой улучшают электролитическое полирование меди [165, 171, 418]. Коротко-импульсным лазером расплавляют края и получают лучшие микроструктуры, чем при электрополировании [265].

3.3. Кондиционирование

Большие соединительные поверхности металл-пластик, используемые для уменьшения веса и оптимизирования упаковки, перед склеиванием кондиционируют плазменной обработкой [33, 47, 50, 338]; существует специальный способ склеивания силикона [478]. Обработка циркон содержащим раствором на силиановой основе заменяет хроматирование и фосфатирование, влияющее на окружающую среду [337, 474, 477]. Особенно сложные загрязнения на тянутой проволоке требуют комбинированных способов очистки [370].

4. Электролитическое осаждение металлов

4.1. Основы, общие вопросы

Как показывает разработка электролита золочения, статистическое планирование исследования требует меньшее количество экспериментов для определения влияния параметров осаждения [75].

Первым и наиболее дешевым решением лучшего распределения тока при электролизе является выбор экранов или вспомогательных катодов [72]. Предлагается способ компьютерного моделирования при оптимизации конструкции электрохимической ячейки [192]. Пульсирующий ток в гальванических ваннах более эффективен, если одновременно раствор постоянно перекачивается через ванну [274]. Исследуются новые способы массовой гальванизации [440] и нанесения защитных масок [504].

4.2. Хром

Способ твердого хромирования и свойства покрытий описаны в пригодной для производственников форме [4, 176]. Электролизом в растворах сульфата или хлорида хрома, проводящих солей с добавкой ультрадисперсных алмазов возможно получение очень твердых дисперсионных покрытий [74]. Коррозионную защиту твердым хромом улучшают нанесением никель-фосфорного подслоя [411, 491]. Разработана технология свинцевания анодной оснастки для хромирования каналов оружейных стволов [429].

Ионнообменная очистка электролита экономит хромовую кислоту [469], количество шлама при хромировании уменьшают заменой легко деформируемых и образующих $PbCrO_4$ - шлам свинцовых анодов стабильными платинированными титановыми анодами [378, 490, 492].

4.3. Медь, алюминий, олово, свинец

Исследуется влияние добавок на свойства сернокислого медного электролита, содержащего N-метилпирролидон и покрытий из этого электролита [2]. Дисперсионные слои с диоксидом титана обладают высокой коррозионной стойкостью вследствие образования структурированных микроэлементов [78]. Причина улучшенной структуры медных покрытий при небольших добавках хлорида основана на восстановлении меди до металлической через анион хлорида меди (II) [85, 484]. Разрабатывается медный электролит на основе глицина для замены токсичного цианистого раствора [330]. Глянцевые интерметаллические соединения образуются в осадках из сульфатных или хлоридных и трилонсодержащих медных электролитов незначительными добавками свинца, кадмия, висмута или талия [425]. Сплав Cu-Sn рекомендуют в качестве замены никеля, вызывающего аллергию [333].

Медные дисперсионные покрытия являются наиболее твердыми из электролитов блестящего меднения; мягкими - из матовых электролитов; твердость осадков химической меди лежит посередине [431]. Причиной вискорообразования в оловянных покрытиях на меди считается образование, через короткое время выдержки, интерметаллического соединения CuSn [82, 379]. Существует специальная добавка против слипания плоских деталей в барабанах при электролитическом оловянировании [327]. PbO_2 -слои в тетрагональной β -фазе катализируют ряд химических процессов, поэтому был разработан способ их электролитического осаждения [329]. Из ионной жидкости с анионами тетраалюмината в условиях защитной газовой атмосферы осаждают блестящие алюминиевые покрытия на стали из содержащего холинхлорид, хлорид железа и мочевины получают дисперсионные слои на подшипниках скольжения [48].

4.4. Никель, кобальт

Твердость никелевых покрытий и никелевых сплавов на алюминии определяется способом предварительной обработки [145]. Для снижения внутренних напряжений в никелевых покрытиях из высокоскоростных электролитов рекомендуется ступенчатая регулировка силы тока. Примерно до половины толщины покрытия она должна быть ниже [230, 331]. Исследуется взаимозависимость между свойствами покрытий и технологическими параметрами осаждения Ni-Co-сплавов [172]. Параметры осаждения, микроструктура и другие

свойства покрытия из серноокислого никелевого электролита регулируются добавкой циклического полиэстера и двух других соединений [174]. Для осаждения особо гладких никелевых слоев разрабатывается электролит на основе ионной жидкости [268]. Высокую твердость имеют ацетат-содержащие дисперсионные никелевые покрытия с наночастицами ZrO_2 [271].

Согласно статистическому оптимизированию никелевых электролитов Уоттса, пропаргилалкоголь является фактором, влияющим на толщину покрытия, бутиндиольэтоксилат и пиридинсульфобетаин - на твердость [430, 487]. Теоретически оценивается механизм воздействия периодического пульсирующего тока на катодные реакции [458]. При соответствующем разбавлении возможно совместное осаждение с олигомерами [460]. Никель в Cu-Ni-Cr-покрытиях заменяют слоем бронзы [384]. Для осаждения кобальтовых слоев с различными свойствами разрабатываются два электролита [332].

4.5. Благородные металлы

В качестве замены покрытий AuNi и AuCo, вызывающих аллергию, разрабатывается электролит для осаждения сплава Au-Fe [423]. В поиске нетоксичного комплексообразователя исследуется механизм осаждения серебра в цианистых растворах [485]. Разработан целый ряд составов для пассивации серебряных поверхностей [56]. Выгодно исключить возможное иммерсионное осаждение при электролитическом осаждении золота [326].

4.6. Цинк

Покрытие сплавом цинк-олово рекомендуется как замена кадмию, поскольку объединяет анодную защиту цинка с барьерным действием олова [3, 116].

В случае запрета борной кислоты, возможна ее замена на уксусную кислоту при определенном подборе параметров осаждения в кислых цинковых электролитах [71]. В другой работе рекомендуется лимонная кислота, в молекулу которой встраиваются некоторые функциональные группы [76]. В электролитах, содержащих глутамат, осаждают особо твердые цинковые покрытия [377].

Для оптимизации ZnNi-электролитов [12] исследуются коммерческие соединения полиэтиленминов [81], а также влияние пульсирующего тока [267]. Электрополяризованный анилин дополнительно повышает коррозионную стойкость [117]. Для цинкатного электролита существуют новые добавки на основе полимеров с четвертичными аминами, на которые можно перевести

растворы с добавками первого поколения [270]. В особо коррозионностойких Zn-Fe-Mo-сплавах содержание молибдена регулируется величиной pH [382, 481].

Листовые и литейные заготовки различаются по коррозионной- и износостойкости покрытий при электролитическом, горячем и ламельном цинковании [57, 482]. Исследуют причины висцерообразования, являющиеся частой причиной коротких замыканий на гальванических цинковых покрытиях [483].

5. Химическое осаждение металлов

Для растворения нежелательного никелевого осадка на стенках ванн и других элементах ячейки, азотную кислоту заменяют раствором с пероксидом водорода [146]. Прогнозируют продолжительность работы инструмента для литья под давлением [468].

Упаковку из стекла и пластмассы для медицины и косметики изготавливают распылением токопроводящего раствора, содержащего металл и восстановитель [49].

6. Оборудование и приспособления

Базальтовые покрытия делают ванны гальванических установок особенно стойкими [244]. Выходит часть гальванической установки из строя - включается специальная программа замещающих устройств, тем самым предотвращая остановку производства. [132]. При планировании гальванических установок должны быть предусмотрены многие возможные проблемы, как например, предотвращение столкновения подвесок [346].

Для крупных деталей имеются передвижные лакировальные установки [345]. Роботы, работающие в лакировальных кабинах, должны соответствовать критериям Европейского союза (CE-Zulassung) [283]. Конструкции шлифовальных установок должны быть защищены от осколков минимально тонкими листами [284].

Для сохранения постоянства, по отношению к деталям, всех трех параметров процесса: компонентов раствора, перемещения электролита и температуры, подвески для предварительной обработки деталей должны изготавливаться из круглых прутков [189, 400]. Управляемые датчиками роботов подвески для особо чувствительных маленьких деталей, как упаковки для косметики, могут быть установлены так точно, что возможна навеска деталей на отдельные крючки [32, 99].

**Продолжение следует...
To be continued...**

УДК 621.357

Исследование влияния присутствия нитевого полипропилена в электролите меднения с блескообразующей композицией на основе добавки ЦКН на свойства электролита и получаемых из него покрытий

Манешина В.В., Вашина Е.А., Попов А. Н., Колесников В.А.

Ключевые слова: поляризационные измерения; химическая устойчивость полимеров; гальванические растворы; электроосаждение

В статье рассмотрено влияние контакта нитевого полипропилена, используемого в фильтровальных картриджах и анодных чехлах на свойства отечественных электролитов меднения с добавками ЦКН. Показано, что при контакте нитевого полипропилена с электролитом меднения возможно ухудшение качества покрытий, получаемых при стандартных условиях электролиза в случае, если масса нитевого полипропилена превышает 10 г/л электролита. В электролитах, где присутствуют стандартное для промышленных ванн количество нитевого полипропилена в виде картриджей или анодных чехлов, влияние нитевого полипропилена на качество покрытий и кинетику электроосаждения меди отсутствует.

Study of the Influence of Polypropylene Fibers, Contacting with Copper Sulfate Plating Solution «ЦКН», on the properties of the Electrolyte and Copper Coatings

Maneshina V.V., Vashina E. A., Popov A. N., Kolesnikov V. A.

Key words: polarization curves; chemical resistance of polymers; plating solutions; plating, brighteners

The influence of the contact of polypropylene fibers on the properties of copper plating solution, as well as on the quality of deposited coatings are considered. The authors have shown, that increasing mass of polypropylene fiber above 10 g/l can lead to the formation of dark deposits of unacceptable quality.

The effect of polypropylene fiber on the electrodeposition of copper from sulfate electrolytes with and without surfactants have been studied. In those studies standard amount of polypropylene, in g per 10 liters and per 1000 liters of electrolyte, as well as excessive amount of polypropylene fiber (NPP) over 10g/l were used. Polypropylene was studied as polypropylene of anode bags or cartridges. Fig.1 shows that 0.074 g/250 ml of NPP do not effect the quality of the coatings. The increase in mass of NPP to 10 g/250 ml, after contact with the

solution with NPP, causes some change of deposits' quality from bright to semi-bright (Fig. 1). Figs. 2, 3 and 5, 6 show the polarization curves for electrodeposition of copper from the investigated electrolytes with and without brighteners. It follows from the polarization curves (curves №2, №3, №1 and №1', Fig. 2) that contact of NPP with the electrolyte does not effect the kinetics of the electrodeposition of copper. Figure 4 shows that in case of copper plating solution without brighteners and any surfactants (curves №1, №2) contact of the solution with NPP, conversely, may lead to the degradation of deposits' quality, at least, in small tanks (from 5 to 400 l). This leads to a conclusion about competitive adsorption of brighteners and surfactants appeared from NPP and, as a result to the desorption of NPP's surfactants. The latter leads to full elimination of negative influence of NPP's surfactants on quality of deposits for wide range of tanks – from 5 to 400 l and more.

Введение

Важной проблемой современной гальванотехники является детальное изучение химического сопротивления полимерных конструкционных материалов не только с точки зрения их механической прочности, определяемой по ISO6252 (ISO 22088-2:2006) [1, 2], но и с точки зрения возможного влияния выходящих из полимеров в раствор компонентов (прежде всего пластификаторов) на свойства электролитов [3,4,5].

Целью настоящей работы является выяснение влияния присутствия нитевого полипропилена, применяемого в фильтровальных картриджах и анодных чехлах, на свойства электролитов меднения, содержащих органические добавки, в том числе, блескообразующие.

Как нами было показано в [4], в электролитах меднения не содержащих какие-либо органических добавок, присутствие нитевого полипропилена в количестве от 4 г на 250 мл электролита в течение 2 часов и более может приводить к ухудшению качества покрытий. При этом, присутствие полипропиленовой нити в количестве, соответствующем стандартному картриджу 10 дюймов в 1000 л электролита т.е., 0.0375 г на 250 мл электролита, не влияет на качество покрытий.

Поскольку опыт применения электролитов меднения, содержащих ПАОВ, показывает, что картриджи и чехлы не влияют на качество покрытий даже в небольших ваннах 5 - 400 л, мы предположили, что присутствие мощных, сильно ингибирующих ПАВ, подавляет негативное влияние органики, выходящей из полимерных нитей. Механизм такого подавления может быть связан с вытеснением ПАОВ, штатно присутствующих в электролите, органические вещества, выходящие из полипропиленовой нити.

Методика эксперимента

В работе исследовано влияние нитевого полипропилена российского (ЗАО «Промтекс-

тиль», г. Воронеж, РФ) и английского (SERFILCO International, Ltd., Великобритания) производства на процесс электроосаждения меди из электролита меднения с блескообразующей добавкой, используемого в российской промышленности. Состав исследованного электролита №1, г/л: Электролит меднения с блескообразующей композицией на основе ЦКН: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 200, H_2SO_4 - 50, ЦКН-71 – 0,5, ЦКН-72 – 6, ЦКН-73 – 0,5. В 250 мл электролита помещалось 0.0740 г полипропиленовой нити (обычная масса картриджа 20 дюймов или чехлов на 1000 л электролита), 1.8500 г нитевого полипропилена на 250 мл раствора (обычная масса картриджа или чехлов на 10 л электролита – для пилотной лабораторной ванны) и 10 г нитевого полипропилена на 250 мл раствора (заведомо завышенное количество нитевого полипропилена (НПП) для изучения влияния растворимых компонентов в большом количестве). Состав исследованного электролита №2, г/л: Сернокислый электролит меднения: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 200, H_2SO_4 - 50.

Электролит выдерживали при комнатной температуре - 20°C, с помещенной в него навеской нити полипропилена. Отбирали пробы по (100 мл) электролита до выдержки нитевого ПП, затем после выдержки через 2 часа и через 7 суток. Из каждой пробы осаждали медные покрытия при комнатной температуре и плотности тока 2 А/дм². Образцы покрытий получали на катодах из медной фольги с поверхностью 10см². В электролите меднения использовали медные аноды. Поляризационные кривые были получены с помощью потенциостата Elins P-8 (ООО «Элинс», РФ), который был присоединен к персональному компьютеру, и модифицированной ячейке ЯЭС-2 объемом 100 мл. В качестве рабочего электрода при снятии катодных поляризационных кривых осаждения меди использовали медные пластины, предварительно покрытые медью, площадью 1 см². Для определения потенциала рабочего электрода использовали

капилляр Лугина и насыщенный хлорид серебряный электрод сравнения.

Вспомогательным электродом служила медная пластина. Катодные поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме при скорости развертки 2 мВ/с.

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рисунке №1 представлен график изменения качества покрытий образцов от времени выдержки. Как видно из графика качество образцов лишь немного изменяется со временем контакта электролита и полипропиленового волокна. Внешний вид образцов медных покрытий (0,074 г НПП на 250 мл раствора), осажденных из исследуемого электролита до и после выдержки с НПП спустя 2 часа и 7 суток (соответствует качественным, светлым, блестящим покрытиям). Увеличение массы НПП в растворе меднения до 10 г, приводит к изменениям в качестве покрытий. Ухудшилось качество покрытий, осажденных из электролита с выдержкой НПП в течение 7 суток, как в случае с нитью отечественных анодных чехлов, так и в случае нити импортных картриджей. Однако, стоит отметить, что в последнем случае покрытие получилось заметно хуже (уменьшение блеска).

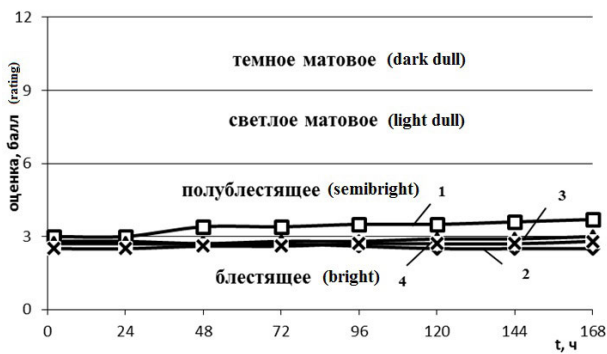


Рис. 1. Зависимость качества медных покрытий, полученных из электролита меднения с блескообразующей композицией на основе ЦКН (№1), от времени выдержки в нем полипропиленового волокна. Условия электролиза: t 20°C и i 2 А/дм², объем электролита 250 мл. 1 и 2. — масса НПП 0,074 г и 10 г, импортный полипропилен; 3 и 4. — масса НПП 0,074 г и 10 г, отечественный полипропилен

Fig.1. Effect of storage time of copper bath with TSKN additive and PP fibers; t 20°C. i 20 A/dm²; v of the solutions 250 ml. 1 and 2. — 0,074 g and 10 g NPP, imported PP; 3 and 4. — 0,074 and 10 g NPP, domestic PP

На рисунках 2 и 3 приведены поляризационные кривые при электроосаждении меди из исследованного электролита №1. Как видно из поля-

ризационных кривых (кривые №1, №1', №1''), сам электролит, без контакта с НПП, несколько неустойчив, и поляризация при осаждении покрытий уменьшается с течением времени. Анализ кривых № 2, №3, №4, №5 (рис. 2) показывает, что, при использовании импортных картриджей, поляризация несколько меньше, как в случае выдержки 2 часа, так и в случае выдержки 7 суток, но качество покрытий при этом не изменяется.

Подобный ход поляризационных кривых свидетельствует о том, что деполяризация процесса осаждения во времени связана не с влиянием НПП, а с нестабильностью присутствующих в электролите ПАОВ (кривые №1, №1', №1'' и № 2, №3, №4, №5 на рис. 2). При этом видно, что влияние отечественного и импортного НПП на кинетику электроосаждения меди не одинаково.

При увеличении массы, контактирующего с раствором НПП до 10 г на 250 мл электролита (соответственно, импортного и отечественного), наблюдается несколько иная картина: поляризация при двухчасовой выдержке в обоих случаях практически одинакова, а в случае выдержки в семь суток, поляризация раствора с отечественным НПП заметно меньше поляризации раствора с импортным НПП, что, кстати говоря, уже сказывается на качестве получаемых покрытий (рис. 3, кривые №2, №3, №4, №5). Увеличение поляриза-

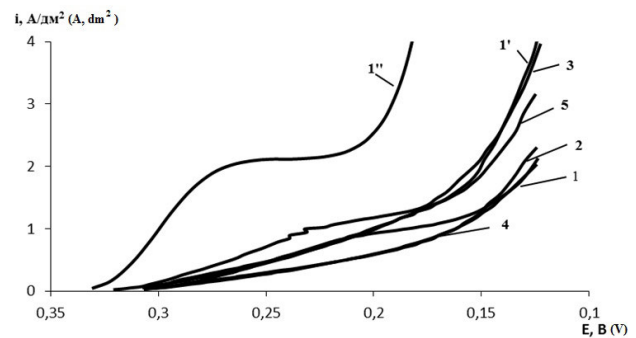


Рис. 2. Поляризационные кривые, полученные при электроосаждении осаждения меди из электролита с блескообразующей добавкой на основе ЦКН (№1) при 20°C, раствор с НПП в количестве 0,0740 г на 250 мл электролита. 1, 1' — без контакта с НПП сразу после и через 2 часа; 1'' — без контакта с НПП, через 7 суток; 2, 3. — с отечественным и импортным НПП, выдержка 2 часа; 4, 5. — с отечественным и импортным НПП, выдержка 7 суток

Fig.2. Polarization curves for Cu deposition in the presence of TSKN (№1). NPP 0,074 g per 250 ml solutions. 1. — not contacting with NPP immediately after the preparation; 1'. — same solution after 1 hr storage; 1''. — same after 7 days storage; 2. — domestic NPP, contact 2 hrs; 3. — same with imported NPP; 4. — domestic NPP, 7 days; 5. — imported NPP, 7 days

ции в случае кривой №5 свидетельствует о выходе в раствор новых химических веществ в большом количестве, ингибирующих осаждение меди. Таким образом, естественное уменьшение поляризации через 7 дней в растворе без НПП, в случае английского НПП, компенсируется продуктами, выходящими из НПП и увеличивающими поляризацию практически до уровня свежеприготовленного электролита с ЦКН без НПП. Этот эффект также говорит о том, что блеск покрытий, в данном случае, связан не только с определенным уровнем ингибирования катодного процесса, но и с природой ПАОВ. Т.е., замена специально подобранных ПАОВ «ЦКН» на произвольно выбранные ПАОВ с тем же ингибирующим эффектом не воспроизводит блескообразующие свойства электролита. Это коррелирует с идеей, высказанной в [6], о необходимости у блескообразующей композиции ПАОВ иметь и ингибирующие свойства, и свойства истинного выравнивания по механизму Кардоса – Кругликова.

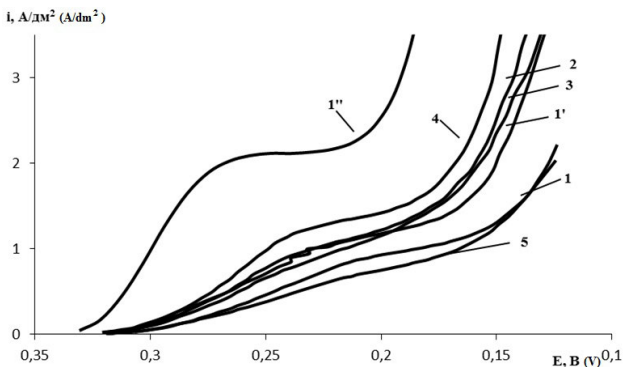


Рис. 3. Поляризационные кривые осаждения меди из электролита с блескообразующей добавкой на основе ЦКН (№1), t 20°C, раствор с НПП в количестве 10 г на 250 мл электролита. 1, 1' - без контакта с НПП сразу после приготовления и через 2 часа; 1'' - без контакта с НПП через 7 суток; 2, 3. - с отечественным и импортным НПП, выдержка 2 часа; 4, 5. - с отечественным и импортным НПП, выдержка 7 суток

Fig.3. Same as Fig.2, however, the amount of NPP, contacting with the bath was equal to 10 g per 250 ml

На рис.4 представлена зависимость качества медных покрытий, полученных из сернокислого электролита меднения без ПАОВ №2, описанном в [4], от времени выдержки в нем полипропиленового волокна. Медные покрытия (0,0375г НПП на 250 мл), полученные из исследуемого электролита, до и после выдержки с НПП, спустя 2 часа и 7 суток (соответствует качественным светлым матовым покрытиям). Увеличение массы НПП в растворе меднения до 2 г. и более, приводит к появлению



Рис. 4. Зависимость качества медных покрытий, полученных из сернокислого электролита меднения №2, от времени выдержки в нем полипропиленового волокна. Условия электролиза: t 22°C, i 2А/дм², объем электролита 250 мл. 1. - масса 0,0375 г НПП без ПАОВ отечественный НПП; 2. - масса 10 г НПП без ПАОВ отечественный НПП; 3. - масса 0,0375 г НПП без ПАОВ импортный НПП; 4. - масса 10 г НПП без ПАОВ импортный НПП [4].

Fig.4. Same as Fig.1, however, bath №2 was used and the amount of NPP was equal to 0,0375 g [4]

темных участков и полос, а при массе НПП в растворе 10 г. покрытия становятся темные матовые с крупными полосами.

Как видно из кинетических кривых на рис. 5 (поляризационные кривые №2, №3), при контакте с НПП (0,0375 г НПП на 250 мл электролита), поляризация при выдержке НПП в растворе в течение 2-х часов выше, чем поляризация при осаждении меди из раствора, не контактировавшего с НПП. Это свидетельствует о появлении в растворе новых химических веществ, ингибирующих процесс осаждения меди. При этом кривые №5, №6, при выдержке НПП в течение 7 суток, свидетельству-

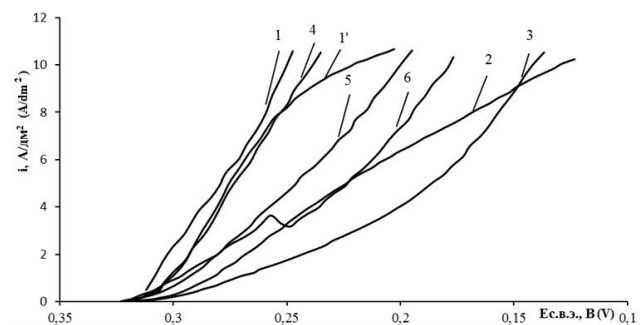


Рис. 5. Поляризационные кривые осаждения меди из исследованного электролита без ПАОВ (№2), t 20°C, раствор с НПП в количестве 0.0375 г НПП на 250 мл электролита без ПАОВ; 1. - без контакта с НПП; 1'. - без НПП, выдержка 2 часа; 2. - с отечественным НПП, выдержка 2 часа; 3. - с импортным НПП, выдержка 2 часа; 4. - без НПП, выдержка 7 суток; 5 - с отечественным НПП, выдержка 7 суток; 6. - с импортным НПП, выдержка 7 суток

Fig.5. Same as Fig.3, however, the bath used is №2 without additives and the amount of NPP was equal to 0,0375 g per 250 ml

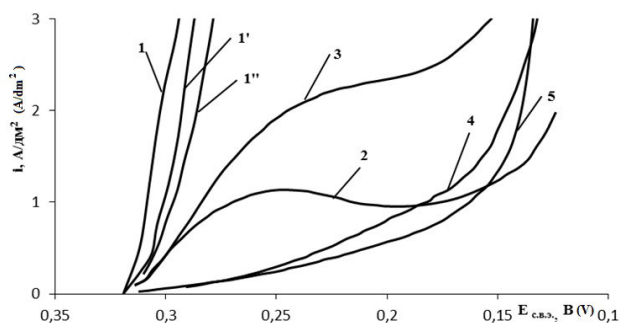


Рис. 6. Поляризационные кривые осаждения меди из исследованного электролита без ПАОВ (№2), t 20°C, раствор с НПП в количестве 10 г НПП на 250 мл электролита. 1. - без контакта с НПП; 1'. - без НПП, выдержка 2 часа; 2, 3. - с отечественным и импортным НПП, выдержка 2 часа; 1''. - без НПП, выдержка 7 суток; 4, 5. - с отечественным и импортным НПП, выдержка 7 суток.

Fig.6. Same as Fig.3, however the bath was №2 without additives

ют о меньшей поляризации процесса осаждения меди, чем в растворе с выдержкой НПП в течение 2-х часов. Это характерно и для отечественного, и для импортного НПП, и говорит о том, что с ростом времени контакта раствора с нитевым полипропиленом ингибирование увеличивается, но затем происходит постепенное истощение ингибитора и постепенное его выведение, возможно, за счет окисления или распада вышедших из НПП компонентов полимера [4].

Как видно из рис. 6 (кинетические кривые № 2,4 и № 3,5), при массе (10 г на 250 мл) контактирующего с раствором НПП (соответственно, отечественного и импортного), наблюдается возрастание поляризации процесса электроосаждения меди.

Ингибирующий эффект композиции ПАОВ уменьшается во времени, что говорит о невысокой химической стабильности. Здесь необходимо подчеркнуть, что в технологическом плане, химическая стабильность имеет второстепенное значение, а приоритетом является электрохимическая стабильность, с учетом возможности автоматической корректировки по органическим добавкам.

Поскольку явное появление органических компонентов из НПП в электролите было показано методом вольтамперометрии, представлялось целесообразным подтвердить появление органических веществ прямым аналитическим методом. Нами были получены ИК и УФ спектры проб электролита без ПАОВ и проб после контакта этого электролита с НПП в течение 2 часов и 7 суток на спектрометрах ИК Фурье спектрометр NICOLET 380 и УФ-ВИД спектрометр Cintra 303. Как и ожидалось, из-за влияния воды, ИК спект-

ры после появления органики не изменились, а на УФ спектрах также не появилось новых линий, соответствующих органике, а исходные линии лишь немного сместились в пробах с НПП. Представляется целесообразным установить присутствие органических соединений после контакта раствора с НПП либо, используя экстракцию органических соединений из водного раствора, либо с использованием рамановской спектрометрии, при которой маскирующее влияние воды отсутствует.

Заключение

Присутствие блескообразующей композиции ПАОВ «ЦКН» в сернокислом электролите меднения нивелирует негативный эффект ПАОВ, выходящих из НПП при контакте его с электролитом, и, вероятно электролиты меднения с ПАОВ могут быть использованы в контакте с НПП в ваннах любого размера – от 5 до 400 л и более без ущерба для свойств электролитов. Это можно объяснить вытеснением ПАОВ, выходящих из НПП, более сильно адсорбирующимися и ингибирующими ПАОВ, штатно находящимися в электролите. Метод вольтамперометрических измерений, разработанный в [3], позволяет обнаружить влияние ПАОВ, выходящих из НПП на кинетику электроосаждения меди, однако эти изменения не влияют на качество покрытий. Эффект негативного влияния присутствия НПП в электролитах меднения проявляется преимущественно в электролитах без ПАОВ, которые сейчас применяются лишь на ограниченном количестве предприятий.

Литература References

1. Международный стандарт ISO 6252. Второе издание 15.08.1992
International Standard ISO 6252. Second ed.
2. Пластики – Определение растрескивания под действием напряжения со стороны окружающей среды (ESC) (ISO 22088-2:2006) «Старение, химическая устойчивость, устойчивость к воздействию окружающей среды», 2006.
Plastics – Determination of cracking caused by the environment stress (ESC) (ISO 22088-2:2006). “Ageing, chemical stability, environmental stability”, 2006.
3. Попов А.Н., Асеева А.В. Новый метод исследования химической устойчивости конструкционных полимеров в гальванических растворах. Гальванотехника и обработка поверхности, Том XXI, №1, 2013, стр. 47-51.
Popov A. N, Aseeva A.V. New method of chemical resistance study of polymers for plating solutions. Electroplating & Surface Treatment. V. XXI, №1, 2013. P. 47-51.

4. Вашина Е.А., Попов А.Н. Исследование влияния присутствия нитевого полипропилена в сернокислом электролите меднения на свойства электролита и получаемых из него покрытий. Гальванотехника и обработка поверхности, Том XXIV, №1, 2016, стр. 26-30.

Vashina E. A., Popov A. N. Study of the Influence of Polypropylene Fibers, Contacting with Copper Sulfate Plating Solution, on the Properties of the Electrolyte and Copper Coatings. Electroplating & Surface Treatment. V. XXIV, №1, 2016. P. 26-30.

5. Попов А.Н., Асеева А.В. Новые полимерные материалы для повышения безопасной эксплуатации гальванического оборудования в особо агрессивных технологических растворах // Безопасность жизнедеятельности; проблемы и пути решения, образование: сб. материалов научно-практ. семинара.- Москва, 2007.- с. 33-39. Popov A.N., Aseeva A.V. New Polymers for Improved Safety of Plating Equipment in Highly Aggressive Bath. M., 2007, P.33-39.

6. Попов А.Н. Логические исследования блескообразующих композиций // Защита металлов, 1993, т.29, вып 5, с.773-781.

Popov A.N. Logic Studies of Brighteners. Protection of metals. V. 29 (5), 1993 P. 773-781.

Сведения об авторах

Манешина Валерия Валентиновна - студентка, кафедра Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, 125047, Миусская пл., д.9. E-Mail: lera-maneshina@rambler.ru

Елена Александровна Вашина - студентка, E-Mail: elena_vashina@mail.ru

Попов Андрей Николаевич - проф., д.х.н., popov@rusobr.ru

Колесников Владимир Александрович - проф, д.т.н. заведующий кафедрой. E-Mail: kolesnikov-tnv-i-ep@yandex.ru

Information about authors

Maneshina Valeria V. - student, Dept. of Electrochemical Eng., D.I.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Russia, Moscow, 125047, Miuskaya sq. 9. E-Mail: lera-maneshina@rambler.ru

Vashina Elena A. - student, E-Mail: elena_vashina@mail.ru

Popov Andrei N. - Prof., Doctor of Chemical Science, E-Mail: popov@rusobr.ru

Kolesnikov Vladimir N. - Prof., Doctor of Technical Sci., Head of Department; E-Mail: kolesnikov-tnv-i-ep@yandex.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, нержавеющую сталь, ЦАМы и пр., на подвесках и в барабанах

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



УДК 620.197.2: 621.794.61

Защитные титансодержащие нанопокрyтия на оцинкованной стали

**Абрашов А.А., Григорян Н.С., Волкова А.Э., Яровая О.В.,
Ваграмян Т.А.**

Ключевые слова: защита от коррозии, обработка поверхности, бесхроматная пассивация цинка, оксидтитановые нанопокрyтия, гексафтортитановая кислота, «top-coat»

Разработан процесс бесхроматной пассивации цинковых покрyтий. Показано, что защитные титансодержащие покрyтия на оцинкованных стальных деталях по защитным характеристикам сопоставимы с бесцветными хроматными покрyтиями, а с дополнительной финишной обработкой «top-coat» - с радужными хроматными покрyтиями. Выявлено, что разработанные покрyтия выдерживают термошок без ухудшения характеристик.

Protective Titanium Oxide Nanocoatings on Zinc-plated Steel

**Abrashov A.A., Grigoryan N.S.; Volkova A.E.; Yarovaya O.V.;
Vagramyan T.A.**

Key words: corrosion protection, surface treatment, chromate-free zinc passivation, titanium-oxide nanocoatings, hexafluorotitanium acid, "top-coat"

Uniform chromate-free coatings are formed in the solution containing H_2TiF_6 0,5-2,5 g/l and Ni^{2+} 0,2-0,16 g/l (Fig.1). Protective ability according to Akimov (ZCA) is about s. It can be increased from 7 to 17 s. by adding ammonium molybdate 0,4 g/l. Additional adding of tartaric acid 0.4 g/l increases protective power still more: from 17 s to 36 s (Fig.2). Microscopic study of the morphology of the surface has shown that crystallite size is up to 50 nm (Fig.3). Nontoxic composition is prepared for the "top-coat" formed on titanium-containing coatings. The use of this additional post-treatment improves the corrosion resistance by 8 times (up to 300 s). The surface formed by the treatment is hydrophobic: wetting angle equals $92^\circ C$ (Fig.4 в) for Ti-oxide, 85° for chromated Zn and 99° for Ti + "top-coat" (Fig.4 r). Salt-spray tests according to ASTM B117 (Fig.5) gave following results for "white corrosion" time: with Ti - 36 hrs, chromate Zn coating - 24 hrs, Ti + "top-coat" - 92 hrs without thermo-shock - 92 hrs which is lower than is recommended by ISO 9227 for iridescent chromate coatings (72 hrs) and 70 hrs after thermo shock.

Введение

Для повышения коррозионной стойкости гальванических цинковых и кадмиевых защитных покрытий, а также алюминиевых поверхностей применяют процессы хроматирования. Защитные хроматные пленки ингибируют коррозионные процессы на поверхности указанных металлов и, кроме того, обладают способностью к самозалечиванию при механических нарушениях целостности пленки [1].

К сожалению, растворы хроматирования весьма токсичны из-за входящих в их состав ионов шестивалентного хрома, и формирующиеся в них покрытия также содержат до 200 мг/м² токсичных соединений Cr(VI). Проблема замены процессов хроматирования обострилась после принятия в 2000 г. европейской Директивы 2000/53/ЕС, ограничивающей присутствие соединений Cr(VI) в конверсионных покрытиях, а в 2002 г. дополнения к указанной директиве, полностью запрещающего с июля 2007 г. присутствие Cr(VI) в конверсионных покрытиях, наносимых на детали автомобилей [2]. Подобные директивы вступили в силу в Китае с 1 марта 2007, а Южной Корее с 1 июля 2007 года.

Действующий в Российской Федерации СанПиН 2.1.5.980-00 регламентирует ПДК соединений Cr (VI) в сточных водах промышленных предприятий 0,02-0,05 мг/л, что на порядок ниже, чем в странах ЕС - 0,1-0,5 мг/л. Т.о., проблема замены растворов, содержащих шестивалентный хром, у нас также стоит не менее остро.

Другим существенным недостатком процессов хроматирования является низкая термостойкость формирующихся покрытий: при нагревании до температур 120°C и более их защитная способность резко снижается, что недопустимо для деталей, работающих, например, в подкапотном пространстве или других «горячих точках» автомобиля. Кроме того, в результате термошока хроматные пленки утрачивают способность самозалечиванию [1].

Возможной альтернативой хроматированию являются процессы хромитирования - формирование защитной пленки в растворах на основе трехвалентного хрома [3,4]. К недостаткам хромитных пленок следует отнести отсутствие эффекта «самозалечивания», вследствие чего на цинковых покрытиях с хромитной пассивацией гораздо быстрее проявляется «белая» коррозия. В ряде случаев процессы хроматирования предлагается заменять на процессы пассивирования в церий-содержащих [5-7], кремний-содержащих [8,9], молибдатных растворах [10] или на процессы кристаллического фосфатирования с последую-

щей пропиткой покрытий ингибирующими композициями [11,12].

По мнению некоторых авторов наиболее перспективной заменой хроматных пленок являются конверсионные оксидноциркониевые и оксидтитановые покрытия [13,14]. В литературе имеются сведения об импортных технологиях нанесения данных конверсионных покрытий, однако, составы растворов и параметры процессов авторами не раскрываются. Отечественные публикации или патенты по указанным процессам в научно-технической литературе, а также в интернет ресурсах отсутствуют.

Настоящая работа посвящена разработке процесса нанесения защитных конверсионных титансодержащих покрытий на оцинкованные поверхности.

Методика эксперимента

В качестве образцов использовали оцинкованные гальваническим способом пластины холоднокатаной стали марки 08пс, широко используемой в автомобилестроении. Цинкование стальных образцов проводилось в слабокислом электролите состава: ZnSO₄ 120 г/л; Na₂SO₄ 18H₂O 20 г/л; NaCl 30 г/л; CH₃COONa 25 г/л; ЦКН-3 40 мл/л; ЦКН-4 50 мл/л; i 2 А/дм²; t 20°C.

Для приготовления растворов в работе применялись химические реактивы марок "ч", "чда" и дистиллированная вода.

Для ускоренной оценки защитной способности конверсионных оксидтитановых покрытий использовали экспресс метод (метод капли) с применением раствора, содержащего Pb(CH₃COO)₂ 50 г/л [15,16]. Согласно данному методу, защитная способность покрытия оценивалась, как время в секундах до изменения цвета контрольного участка под каплей раствора на цинковой основе от серого до черного.

Для исследования химического состава покрытий был использован метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии. РФЭ спектры получали с помощью Оже-электронного микроскопа HB100 (Vacuum Generators, GB) со специальной камерой CLAM 100.

Толщину покрытий определяли эллипсометрическим методом с помощью эллипсометра фирмы Gartner на твердотельном лазере LSM-S-111 с зеленым светофильтром.

Морфология поверхности изучалась с помощью атомно-силового микроскопа INTEGRA Prima (NT-MDT, Россия). Режим сканирования - полуконтактный, кантилевер - HA_NC Etalon (NT-MDT, Россия).

Краевой угол смачивания водой на исследуемых поверхностях при контакте с металли-

ческими пластинами определяли на установке Гониометр ЛК-1. Для этого при помощи камеры «Levenhuk C310 NG» были получены фотографии капель, а затем при помощи программного обеспечения DropShare (разработка кафедры коллоидной химии МГУ им. М.В. Ломоносова) рассчитан краевой угол.

Коррозионные испытания оксиднотитановых нанопокрывтий проводили в камере соляного тумана Ascott S120iP в соответствии с международным стандартом ASTM B117 и ГОСТ 9.401-91.

Поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата IPC-Рго MF в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с. В качестве рабочих электродов использовали оцинкованную сталь с нанесенным конверсионным покрытием. Электродные потенциалы измеряли относительно хлорид-серебряного электрода и пересчитывали значения в нормальной водородной шкале.

Прочность сцепления оценивалась методом протирания (рекомендуемым для хроматных плёнок на оцинкованных поверхностях) [16].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Согласно литературным рекомендациям, растворы для формирования оксиднотитановых покрытий должны содержать в качестве основных компонентов гексафтортитановую кислоту, а также ионы тяжелых металлов, которые, осаждаваясь контактно или в виде соединений на поверхности металлической основы, инициируют последующее формирование защитных покрытий [17-19]. С учетом этого в наших исследованиях в растворы на основе H_2TiF_6 вводились ионы никеля Ni^{2+} в виде азотнокислой соли: $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Из приведенных на рис. 1 данных видно, что в отсутствие в растворе ионов Ni^{2+} хороших покрытий получить не удастся – осаждающиеся слои имеют дефект по всей поверхности образца в виде следов коррозии основы. Проведенные эксперименты позволили определить область концентраций компонентов раствора, в которой удастся получать однородные сплошные покрытия: 0,5-2,5 г/л H_2TiF_6 и 20 – 160 мг/л Ni^{2+} – на рис. 1 она обведена черной рамкой. Защитная способность, определенная методом капли формирующихся в выделенной области покрытий составляет около 7 секунд.

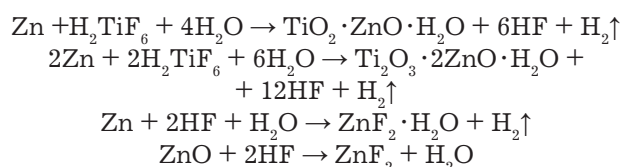
Исследования показали, что допустимые значения pH растворов находятся в интервале 4,0 – 5,5 ед. До значений pH 4,0 покрытия не формируются, а при pH более 5,5 покрытия становятся неравномерными и несплошными. Таким образом,

		Концентрация H_2TiF_6 , г/л (concentration H_2TiF_6 , g/l)								
		0,2	0,5	0,8	1,0	1,2	1,5	2,0	2,5	3,0
Концентрация Ni^{2+} , г/л (concentration Ni^{2+} , g/l)	0	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	0,01	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	0,02	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	0,04	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	0,08	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	0,10	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	0,12	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	0,14	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	0,16	■	■	■	■	■	■	■	■	■
0,20	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
–	–	Покрyтия хорошего качества (coatings of high quality)								
■	–	Удовлетворительные покрyтия (fair coatings)								
■	–	Неудовлетворительные покрyтия (unsatisfactory coatings)								
■	–	Покрyтие не формируется (coatings is not formed)								

Рис. 1. Качество оксиднотитановых слоев в зависимости от концентрации H_2TiF_6 и Ni^{2+}

Fig. 1. Appearance of titanium-oxide layers depending on H_2TiF_6 and Ni^{2+} concentrations

интервал pH 4,0 – 5,5 является оптимальным, что согласуется с механизмом формирования покрытий, описанным в литературе. Известно, что в этой области pH гексафтортитановая кислота реагирует с оцинкованной поверхностью с образованием оксидов титана и цинка, осадки которых адсорбируются поначалу на поверхности контактно выделившегося никеля, в дальнейшем это покрытие разрастается, образуя сплошную пленку.



В работе была исследована защитная способность покрытий в зависимости от продолжительности процесса. Выявлено, что защитная способность покрытия возрастает в течение первой минуты процесса и затем стабилизируется на значениях ЗСА. Пребывание покрытия в растворе более 4 мин нежелательно, поскольку это приводит к ухудшению внешнего вида покрытий и снижению ЗСА. С учетом полученных результатов, за оптимальную была принята продолжительность процесса, равная 1 мин.

Выявлено, что нагревание раствора до 40°C не приводит к существенным изменениям внешнего вида и защитной способности покрытий, а при более высоких температурах раствора происходит снижение защитной способности. Поэ-

тому за рабочий диапазон был выбран интервал 18 – 25°C и было отмечено, что разогрев раствора до 40 °С, например в летнее время, допускается.

Было исследовано влияние некоторых добавок, хорошо зарекомендовавших себя в растворах фосфатирования, на защитную способность оксидтитановых покрытий [20-22]. В их числе такие азотсодержащие соединения, как метанитробензосульфат натрия (м-НБС), гидроксиламин сернокислый, молибдат аммония. Выявлено, что введение в раствор молибдата аммония в количестве до 0,4 г/л повышает защитную способность покрытий с 7 до 17 с. Положительных эффектов от введения в раствор других добавок не наблюдалось, более того, в ряде случаев защитная способность снижалась и ухудшался внешний вид покрытий. С учетом этих результатов в состав раствора был включен молибдат аммония в количестве 0,4 г/л.

Было установлено, что на защитную способность покрытий влияет температура сушки покрытий, причем зависимость имеет экстремальный характер: наибольшей защитной способностью (20 с) обладают покрытия, высушенные при температуре 80 – 120 °С, а вне этого интервала происходит снижение защитной способности покрытий.

Обзорные РФЭ спектры покрытий выявили наличие в покрытии соединений титана, цинка, кислорода и фтора. Отдельные спектры элементов позволили установить, что цинк включается в покрытие в виде ZnO, а титан в виде $TiO_2-Ti_2O_3$, что согласуется с вышеописанным механизмом формирования покрытия.

Изучено влияние на процесс гидроксикарбоновых кислот таких, как лимонная, яблочная,

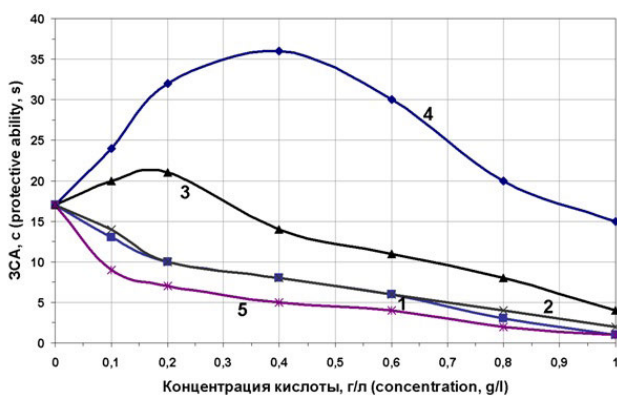


Рис. 2. Влияние концентрации гидроксикарбоновых кислот на защитную способность получаемых покрытий: 1. - яблочная; 2. - молочная; 3. - лимонная; 4. - винная, 5. - щавелевая

Fig. 2. Effect of hydroxycarboxylic acids concentration of the protective ability of coatings: 1. - malic; 2. - lactic; 3. - citric; 4. - tartaric; 5. - oxalic

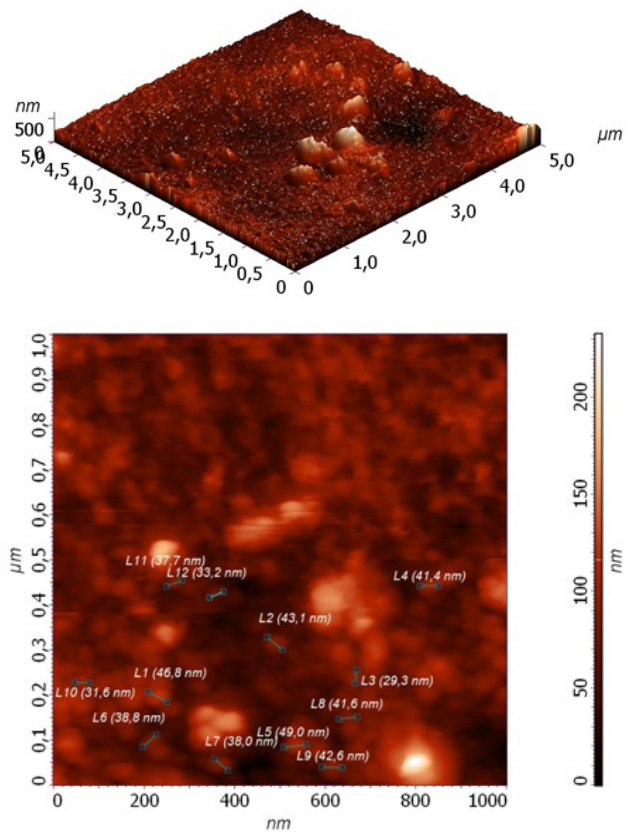


Рис. 3. Морфология поверхности оцинкованной стали с оксидно-титановым покрытием (Атомно-силовая микроскопия)

Fig. 3. Surface morphology of zinc-plated steel with titanium-oxide coating (atom-force microscopy)

винная, молочная и щавелевая (рис. 2). Установлено, что введение в раствор винной кислоты в количестве не менее 0,4 г/л повышает защитную способность получаемых покрытий с 17 до 36 с.

Исследование морфологии покрытий с применением атомно-силовой микроскопии позволило определить, что размер зерен покрытия не превышает 50 нм (рис. 3).

Для повышения защитной способности хромитных пассивирующих покрытий на цинке на практике применяют их дополнительную защиту или «sealer», представляющие собой тонкие органические или неорганические плёнки, которые наносятся как финишное покрытие.

В настоящей работе была разработана нетоксичная (4 класс опасности) композиция на основе сложных эфиров галловой кислоты для формирования финишного «top-coat» на титаносодержащих покрытиях.

Определено, что защитная способность оксидтитановых покрытий, пропитанных в течение 2 мин в водном растворе, содержащем 2,5 г/л данной композиции при pH=4 и температуре

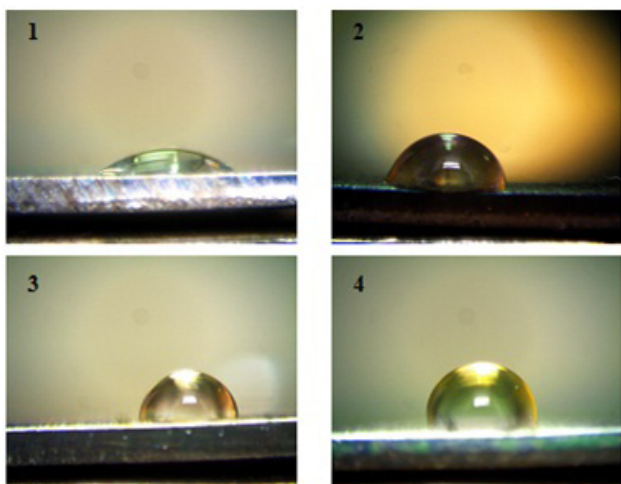


Рис. 4. Краевой угол смачивания поверхности:
1. – оцинкованная сталь; 2. – хромированное покрытие;
3. – оксиднотитановое покрытие + top-coat
Fig. 4. Wetting angle of:
1. - zinc-plated steel; 2. - chromated;
3. - titanium-oxide;
4. - titanium-oxide + top-coat

18–30 °С, возрастает более чем в 8 раз и достигает значения 300 с.

Следует отметить, что по цвету оксиднотитановые покрытия по внешнему виду практически не отличаются от бесцветных хромированных покрытий на цинке, а пропитывание оксиднотитановых покрытий финишной композицией изменяет цвет покрытия с бесцветного на радужный.

Эллипсометрически установлено, что толщина оксиднотитановых слоев составляет 60 нм, а после нанесения покрытия «top-coat» возрастает до 70–80 нм, что существенно меньше толщины хромированных покрытий на цинке (200–1000 нм).

Увеличение толщины оксиднотитановых слоев после финишной обработки, по видимому, объясняется образованием в порах и на поверхности титансодержащего покрытия сложных комплексных соединений цинка и железа с соединениями галловой кислоты.

Известно, что краевой угол смачивания поверхности, свидетельствующий о степени гидрофильности поверхности, может служить критерием её коррозионных характеристик. Наши исследования показали, что поверхность оцинкованной стали гидрофильна, краевой угол смачивания составляет 41° (рис. 4 (1)). Поверхность оцинкованной стали с титансодержащим покрытием становится гидрофобной: краевой угол смачивания равен 92° (рис. 4 (3)). Для сравнения: этот параметр для хромированного покрытия равен 85° (рис. 4 (2)). Наибольшим углом смачивания (99°), и, следовательно, и лучшими защитными характеристиками, обладает поверхность титансодержащего покрытия с нанесенным «top-coat» (рис. 4 (4)).

С целью выявления возможности эксплуатации покрытий в условиях высоких температур образцы подвергались термошоку (прогревались в течение 1 часа при температуре 120°С). Было установлено, что защитная способность титансодержащих покрытий после нагревания не снижается, в то время как защитная способность хромированных покрытий, как и следовало ожидать, снизилась с 60 до 12 с.

Для оценки пассивирующего действия оксиднотитановых покрытий была определена скорость коррозии пассивированных в хромированном и титансодержащем растворе оцинкованных образцов, для чего были получены коррозионные диаграммы в 5% растворе NaCl. Сопоставление найденных из диаграмм значений скоростей коррозии

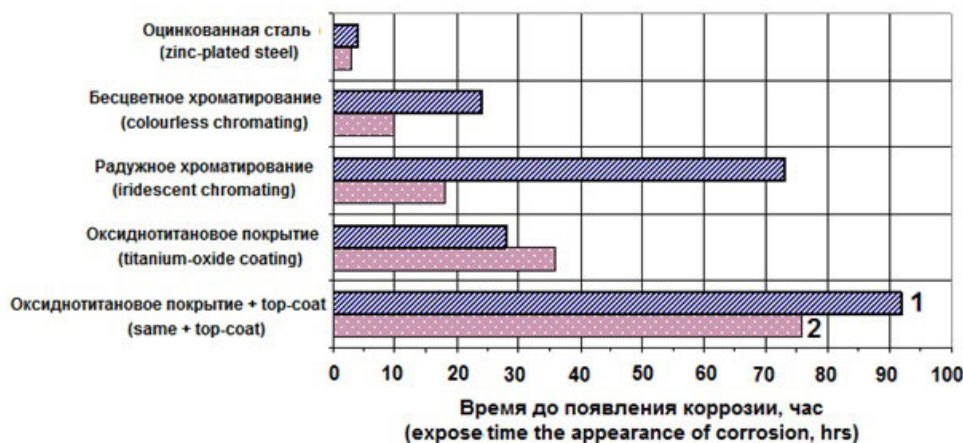


Рис. 5. Результаты коррозионных испытаний покрытий в камере соляного тумана:

1. – без термошока; 2. – после термошока

Fig. 5. Expose time for the appearance of corrosion, hrs:
1. - without thermoshok; 2. - after thermoshok

показывает, что коррозионная стойкость цинка, пассивированного в титан-содержащем растворе с последующей финишной обработкой, выше, чем у хромированного цинка: скорости коррозии равны $1,0 \cdot 10^{-4}$ и $3,6 \cdot 10^{-4}$ А/см² соответственно.

С этими результатами коррелируют результаты циклических коррозионных испытания (ASTM B117) в камере соляного тумана (рис. 5).

Время до появления первых очагов белой коррозии на титансодержащих покрытиях составляет 36 ч, что превышает время, регламентированное для бесцветных хроматных Пк на цинке (24 ч). Время до появления белой коррозии для титансодержащих покрытий с top-coat составляет 92 часа без термошока, что превышает время (72 часа), регламентированное стандартом ИСО 9227:2012 для радужных хроматных покрытий, и 70 часов после термошока (для хроматных Пк ИСО не регламентирует).

Методом протирания определена адгезия оксидтитановых покрытий. Установлено, что получаемые покрытия обладают хорошей адгезией, которая не ухудшается и после коррозионных испытаний.

То, разработанные титансодержащие пассивирующие покрытия на оцинкованных стальных деталях по коррозионной стойкости и защитной способности сопоставимы с радужными хроматными покрытиями, и в отличие от последних, выдерживают термошок без ухудшения защитных характеристик.

Литература References

1. Гарднер А., Шарф Д. Эффективная замена хроматных растворов пассивирования гальванических покрытий цинком и его сплавами // Гальванотехника и обработка поверхности. 2002. Т. X. №4. С. 39.
2. Gardner A., Scharf J. High Performance Alternative to Hexavalent Chromium Passivation of Plated Zinc and Zinc Alloys. *Electroplating & Surface Treatment*. 2002. V. X, №3, P. 39.
3. Replacement hexavalent chromium in automotive industry for ELV Directive. // Harris A. Bhatt, technical paper, Sur/Fin. 6/2002.
4. Pat. US 4171231 (publ. 1979). Coatings solutions of trivalent chromium for coating zinc surfaces.
5. Pat. US 4349392 (publ. 1982). Trivalent chromium passivate solution and process.
6. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Желудкова Е.А. и др. Пассивация цинковых покрытий в церийсодержащих растворах // ЖПХ. 2015. Т. 88. № 10. С. 1409-1413.
7. Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Zheludkova E.A. et. al. Passivation of Zinc

Coatings in Cerium-containing Solutions // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2015. Vol. 88. №. 10. P. 1594-1598.

6. Желудкова Е.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. Пассивация цинковых покрытий в церий-содержащих растворах. // *Успехи в химии и химической технологии*. 2015. Т. 29. № 2 (161). С. 83-85.

Zheludkova E.A., Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A. Passivation of Zinc Coatings in Cerium-containing Solutions. // *Advances in Chemistry and Chemical Technology*. 2015. Vol. 29. № 2 (161). P. 83-85.

7. LIU Guangminga, YU Feib, YANG Liua, et. al. Cerium-tannic acid passivation treatment on galvanized steel // *Rare metals*. 2009. Vol. 28. №. 3. P. 284.

8. Yunying Fan, Yehua Jiang, Rong Zhou New Passivating Method to Galvanized Zn Coatings on Steel Substrate // *Advanced Materials Research*. 2011. Vol. 163-167. P. 4555-4558.

9. Xiaoke Yang, Yunying Fan, Yehua Jiang, Zulai Li Study on Chromium-free Colour Passivation for Zinc Coating Treated with Silicate. // *Advanced Materials Research*. 2011. Vol. 154-155. P 1301-1304.

10. G.M. Liu, L. Yang, N. Du1 Study of molybdate-phytic acid passivation on galvanised steel // *Corrosion Engineering, Science and Technology*. 2011. Vol. 46, № 4. P. 542-546.

11. Абрашов А.А., Розанова Д.И., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. и др. О возможности замены процессов хромирования на процессы фосфатирования оцинкованной поверхности. // *Коррозия: материалы, защита*. 2011. № 11. С. 44-48.

Abrashov, A.A., Rozanova, D.I., Grigoryan, N.S., Vagramyan T.A. et al. About a possibility of replacement of processes of chromating by processes of phosphating of a galvanized surface // *Korroziya: Materialy, Zashchita*. 2011. №. 11. P. 44-48.

12. Mezhuev, Ya.O.; Korshak, Yu.V.; Vagramyan, T.A.; Abrashov, A.A. et. al. New anticorrosion coatings based on crosslinked copolymers of pyrrole and epoxy-containing compounds. // *International Polymer Science & Technology*. 2014. Vol. 41. № 4. P T53-T60.

13. Yu-Te Tsai, Kung-Hsu Hou, Ching-Yuan Bai, Jeou-Long Lee et. al. The influence on immersion time of titanium conversion coatings on electrogalvanized steel. // *Thin Solid Films*. 2010. № 518. P. 7541-7544.

14. Josiane Soares Costa, Raquel Dei Agnoli, Jane Zoppas Ferreira Corrosion behavior of a conversion coating based on zirconium and

colorants on galvanized steel by electrodeposition. // *Tecnol. Metal. Mater. Miner.* 2015. Vol. 12. № 2. P.167-175.

15. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Смирнов К.Н. Методы контроля и испытания электрохимических и конверсионных покрытий: учеб. пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2016. 212 с.

Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Smirnov K.N. Control methods and tests of electrochemical and conversion coatings: workbook. D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia. 2016. 212 p.

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

GOST 9.302-88. Metal and non-metal inorganic coatings. Control methods.

17. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Колесников А.В. и др. Защитные керамические оксидно-титановые нанопокрывтия. // *Стекло и керамика.* 2014. № 11. С. 17-21.

Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Kolesnikov A.V. et. al. Protective Ceramic Titanium-Oxide Nanocoatings // *Glass and Ceramics.* 2015. Vol. 71. №. 11-12. P. 392-395.

18. Жиленко Д.Ю., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. Разработка технологии нанесения защитных адгезионных оксидотитановых покрытий на стальной основе. // *Успехи в химии и химической технологии.* 2014. Т. 28. № 2 (151). С. 12-15.

Zhilenko D.Yu., Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A. Development of technology of drawing of protective adhesive titanite oxide based coatings on steel base // *Advances in Chemistry and Chemical Technology.* 2014. Vol. 28. № 2 (151). P. 12-15.

19. Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A. Zhilenko D.Yu. Titaniferous protective coatings on aluminum alloys. // *Non-ferrous Metals.* 2016. № 1. P. 33-37.

20. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Акимова Е.Ф. Совершенствование растворов кристаллического фосфатирования. // *Гальванотехника и обработка поверхности.* 2010. Т. XVIII. № 3. С.48-52.

Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Akimova E.F. Improvement of Solutions for Crystalline Phosphating. *Electroplating & Surface Treatment.* 2010. V. XVIII., № 4, P. 48-52.

21. Абрашов А.А., Чамашкина Н.Н., Юрьева Г.А., Григорян Н.С. и др. Совершенствование технологии нанесения фосфатных слоев. // *Гальванотехника и обработка поверхности.* 2012. Т. XX. № 4. С.41-46.

Abrashov A.A.; Chamashkina N.N., Yur'eva G.A., Grigoryan N.S.; Vagramyan T.A. Improvement In The Phosphating Process. *Electroplating & Surface Treatment.* 2010. V. XX, № 4, P. 41-46.

22. Абрашов А.А., Папиоров Р.В., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. Разработка низкотемпературного процесса нанесения фосфатных покрытий. // *Химическая промышленность сегодня.* 2012. № 12. С. 7-12.

Abrashov A.A.; Papirov R.V., Grigoryan N.S.; Vagramyan T.A. Development of low temperature process of drawing of phosphating layers // *Chemical Industry today.* 2012. № 12. P. 7-12.

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

Волкова Анастасия Эдуардовна, студентка

Яровая Оксана Викторовна, к.х.н., доцент, кафедра коллоидной химии», тел. 8(499)978-56-70, E-mail: oyarovaya@muctr.ru

Ваграмян Тигран Ашотович, профессор, д.т.н., заведующий каф., кафедра инновационных материалов и защиты от коррозии, РХТУ им. Д.И.Менделеева, тел. 8(499)978-95-42, E-mail: vagramyan@muctr.ru

Information about authors

Abrashov Aleksey, Associate Professor, Cand.of Sci., 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; aabrashov@muctr.ru

Grigoryan Nelya, Associate Professor, Cand. of Sci.; E-mail: ngrig108@mail.ru

Volkova Anastasiya, student

Yarovaya Oksana, Associate Professor, Cand.of Sci., Dept. «Colloid chemistry», , tel. 8(499)978-56-70, E-mail: oyarovaya@muctr.ru

Vagramyan Tigran, professor, Doctor of technical science, Head of Dept. «Innovative materials and corrosion protection», Mendeleev University of Chemical Technology », tel. 8(499)978-95-42, E-mail: vagramyan@muctr.ru

УДК 621.357.7

Добавки для сульфатно-аммонийного электролита кадмирования. Практика применения

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

Ключевые слова: покрытие, кадмий, сульфатно-аммонийные электролиты, добавки, кроющая способность

В работе показано влияние различных органических добавок на электроосаждение кадмия из сульфатно-аммонийного электролита после длительной эксплуатации в условиях производства.

Additives for Ammonium Sulfate Cadmium Plating Solution. Practical Experience

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

Keywords: coating, cadmium, ammonium sulphate electrolytes, additives, covering power

Cadmium plating baths based on ammonium sulfate and containing hexamethylenetetramine and Dispergator NF produce bad coatings after long-term operation and usually are dumped. In the present work such baths have been regenerated and returned to the plating line after introducing a combination of new additives. Quality of cadmium coatings has become good, throwing and covering power turned to be also good. A regenerated bath was put into normal operation.

Введение

Кадмиевые покрытия обладают высокой коррозионной стойкостью и хорошей защитной способностью по отношению к стальным изделиям, особенно в условиях влажного морского климата. Кроме того, кадмий отличается высокой эластичностью и сохраняет способность к пайке в течение длительного времени [1, 2]. Процессы кадмирования применяются в России на предприятиях военной, авиакосмической, кораблестроительной отраслей. При этом в некоторых случаях встает вопрос качества кадмиевого покрытия, в особенности с точки зрения кроющей способности электролитов.

Лучшими электролитами для нанесения кадмиевых покрытий до сих пор считаются цианидные, они обладают высокой кроющей способностью [3] и стабильностью при эксплуатации. Однако их применение в современном производстве

сильно ограничено наличием в составе цианистого натрия, являющегося сильнодействующим ядовитым веществом (СДЯВ).

Из нецианистых электролитов в настоящее время наибольшее распространение в промышленности получили сульфатно-аммонийные электролиты кадмирования с уротропином и диспергатором НФ. Они позволяют осаждать гладкие светлые мелкокристаллические покрытия даже на сложно профилированные изделия. Примерный состав таких электролитов следующий, г/л:

- кадмий сернокислый кристаллогидрат	40-60
- аммоний сернокислый	240-250
- уротропин	15-20
- диспергатор НФ (35%-ный раствор)	50-100

pH электролита 4-6 единиц. Для улучшения качества покрытия рекомендуется дополни-

тельно вводить смачиватель ОП-7, ОП-10 или ОС-20 в количестве 0,7-1,2 г/л [1, 2].

Такой электролит имеет некоторые недостатки:

1. Диспергатор НФ, представляющий собой продукт сульфирования нафталина с последующей его конденсацией с формальдегидом, рекомендуется в первую очередь в строительной промышленности для придания бетонным смесям и строительным растворам подвижности, применяется в изготовлении тротуарной плитки, бордюров и других изделий из бетона в формах с целью увеличения их поверхностной прочности. По этой причине требования к качеству продукта намного ниже, чем необходимо для гальванического производства, и действие диспергатора НФ из разных партий может сильно отличаться (вплоть до отрицательного эффекта).

2. Высокое содержание в электролите приводит к эффекту высаливания вышеуказанных смачивателей, их частичной коагуляции и, в результате, наличие на поверхности электролита желеподобных образований, налипающих на детали при их погружении в раствор и локально ухудшающих качество покрытия.

3. Несмотря на достаточно высокую кроющую способность, электролит обладает довольно узким диапазоном катодной плотности тока (до 1-1,5 А/дм²).

На кафедре ТНВиЭП Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева совместно с фирмой «ПК НПП СЭМ.М» разработаны новые добавки для сульфатно-аммонийного электролита кадмирования:

- ЦКН-04, представляющая собой смесь продуктов конденсации гексаметилентетрамина (уротропина) и дихлорэтана и обладающая аналогичным диспергатору НФ действием [3];

- ЦКН-04С, представляющая собой смесь неионогенных поверхностно-активных веществ и выполняющая роль смачивателя, обладающего неограниченной растворимостью в сульфатно-аммонийном электролите кадмирования [4] и не приводящего к появлению желеподобных сгустков;

- диспергатор НФ-М, являющийся улучшенной модификацией торгового продукта диспергатор НФ и предназначенный для применения на предприятиях, строго следующих отраслевым инструкциям [5];

- ЦКН-34, являющаяся флокулянт и предназначенная для удаления из кислых электролитов мелкодисперсных примесных частиц [6].

В рамках данной работы было изучено влияние вышеперечисленных добавок на свойства длительно эксплуатировавшегося в цеховых условиях сульфатно-аммонийного электролита и на качество кадмиевых покрытий. Электролит кадмирования, практически вышедший из строя,

был предоставлен для исследований одним из Российских предприятий, причем, со слов представителей предприятия, попытки корректировки электролита диспергатором НФ или смачивателем (ОП-7) не приводили к получению покрытий удовлетворительного качества.

Методика эксперимента

Данные по содержанию основных компонентов электролита приведены на основании результатов химического анализа, проведенного заводской лабораторией предприятия, предоставившего электролит для исследования.

pH электролита контролировался при помощи стационарного pH-метра «АНИОН 4100».

Наличие примеси железа в электролите определялось качественно по реакциям с роданидом калия, желтой и красной кровяными солями.

При изучении кроющей способности электролитов применялся критерий кроющей способности и способ его измерения, предложенные в [4].

Электроосаждение кадмия проводили в прозрачной (изготовленной из оргстекла) ячейке Хулла (ЯУ-270) на медные катодные пластины, предварительно подготовленные по стандартной методике, в течении 5 минут при средней катодной плотности тока 2 А/дм² (токовая нагрузка на ячейку 1 А).

Внешний вид осадков кадмия и допустимую катодную плотность тока определяли визуально, пользуясь т.н. «шкалой первичного распределения плотностей тока».

Фильтрацию электролита осуществляли при помощи воронки и складчатого фильтра с маркировкой «белая лента».

Результаты экспериментов и их обсуждение

Содержание основных компонентов электролита находится в допустимых пределах, рекомендуемых технической литературой, г/л:

- кадмий сернокислый кристаллогидрат	49
- аммоний сернокислый	248
- уротропин	17

pH электролита несколько выше нормы – 6,5 единиц.

Внешний вид электролита – непрозрачный красновато-коричневый. При фильтрации через фильтр «белая лента» электролит остается мутным, сохраняет окраску, хотя на фильтре наблюдается желто-коричневый осадок. Качественные реакции на железо показали его отсутствие, соответственно происхождение загрязнения иное. При длительном отстаивании (около месяца) электролит становится прозрачным бледно-желтым, на дне наблюдается бурый осадок.

Электролит для исследований был разделен на 2 части. Проба 1 – электролит в исходном состоянии. Проба 2 – электролит, осветленный естественным путем (длительным отстаиванием).

1. Исследование пробы 1.

Тестирование электролита в ячейке Хулла показало, что кадмий осаждается из него в виде темного шероховатого осыпающегося покрытия; только в области низких катодных плотностей тока (приблизительно до 0,3 А/дм²) покрытие компактное, с коричневатым оттенком. После корректирования pH электролита разбавленной серной кислотой до 4,5 единиц диапазон осаждения компактных покрытий несколько расширился (до 0,5 А/дм²), оттенок покрытия стал чуть более светлым. Далее добавки вводились в электролит с pH 4,5.

Введение добавки ЦКН-04С в количестве 4 и более мл/л приводит к существенному повышению плотности тока осаждения качественных покрытий до 5–6 А/дм² и изменению оттенка покрытия до серебристо-серого. При этом граница перехода от некачественных покрытий к удовлетворительным несколько размыта. При дополнительном введении диспергатора НФ-М или ЦКН-04 в количестве 5–7 мл/л хорошие покрытия осаждаются практически по всей пластине (до 7 А/дм²), граница становится четкой, покрытие становится более глянцевым.

Критерий кроющей способности ($K_{кс}$) во всех случаях был в пределах 0,286–0,333, что соответствует о высокой кроющей способности.

На следующем этапе исследований проба 1 с pH 4,5 была обработана добавкой ЦКН-34 в количестве 10 мл/л. Через 15 минут после введения добавки и тщательного перемешивания электролита началась коагуляция загрязнения. После 30 минут раствор стал прозрачным, с желтоватым оттенком, на дно стакана выпал плотный бурый осадок, легко отделяемый декантацией или фильтрацией с применением фильтра «белая лента».

Осветленный электролит был снова протестирован на ячейке Хулла, причем результаты тестирования практически точно совпали с тестированием неосветленного электролита.

2. Исследование пробы 2.

Исследования отстоявшегося длительное время электролита (светлой его части) показали следующие результаты:

При pH 6,5 кадмий осаждается в виде темного шероховатого осыпающегося покрытия, только приблизительно до 0,3 А/дм² покрытие компактное, с коричневатым оттенком. При pH 4,5 единиц диапазон осаждения компактных покрытий несколько расширяется до 0,5 А/дм², оттенок покры-

тия становится чуть более светлым. Далее добавки вводили в электролит с pH 6,5 и 4,5 единиц.

В обоих случаях введение добавки ЦКН-04С в количестве 4 и более мл/л способствует получению светлых компактных кадмиевых покрытий в широком диапазоне катодных плотностей тока (до 4–5 А/дм² при pH 6,5 и до 5–6 А/дм² при pH 4,5).

Дополнительное введение диспергатора НФ-М или ЦКН-04 в количестве 5–7 мл/л приводит к осаждению качественных покрытий почти по всей тестовой пластине (до 7–8 А/дм²) с четким переходом к «подгару» на самом краю, а само покрытие становится более глянцевым.

Критерий кроющей способности ($K_{кс}$) при исследовании пробы 2, как и в первом случае, соответствовал высокой кроющей способности (0,286–0,333).

Выводы

1. Кроющая способность исследованного электролита достаточно высока во всех случаях, что в первую очередь определяется основным составом электролита.

2. Добавка ЦКН-34 способствует удалению из электролита мелкодисперсных посторонних частиц, однако их наличие не оказывает решающего влияния на качество покрытий.

3. pH электролита в пределах 4,5–6,5 не оказывает существенного влияния на качество покрытий и технологические свойства электролита.

4. Добавка-смачиватель ЦКН-04С способствует осаждению покрытий удовлетворительного качества независимо от исходного состояния электролита (осветленный или содержащий мелкодисперсную взвесь).

5. Введение добавки ЦКН-04 или диспергатора НФ-М способствует получению глянцевых (полублестящих) покрытий также независимо от исходного состояния электролита.

6. Вышеперечисленные добавки могут быть рекомендованы к применению в промышленном производстве для восстановления работоспособности сульфатно-аммонийных электролитов кадмирования с уротропином и диспергатором НФ.

Литература

References

1. В.А.Ильин. Цинкование, кадмирование, лужение и свинцевание. Библиотечка гальванотехника, Л., «Машиностроение», 1977/
V.A.I'in. Zn, Cd and Pb Plating. Plater's library, L., Mashinostroenie. 1977.
2. Ф.Ф.Ажогин и др. Гальванотехника. Справочник под ред. А.М.Гинберга, Москва, «Металлургия», 1987

F.F. Azhogin et al. Electroplating Reference book. Ed. By A.M. Ginberg, Metallurgy, 1987.

3. 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., Kravchenko D.V., Arkhipov E.A. Covering Power of Cadmium Plating Solutions. J. Electroplating & Surface Treatment. M., 2013, V. XXI, №4, P. 30-33.

4. Смирнов К.Н., Архипов Е.А., Кравченко Д.В. К вопросу о кроющей способности электролитов. // Гальванотехника и обработка поверхности. – М., 2015 – Т. XXIII, № 4, с. 20-24

Smirnov K.N., Arkhipov E.A., Kravchenko D.V. Cadmium Plating from Ammonium Free Solution. J. Electroplating & Surface Treatment. M., 2015, V. XXII, №4, P. 20-24.

5. Смирнов К.Н., Архипов Е.А., Кравченко Д.В. Новый электролит кадмирования с добавкой модифицированного диспергатора НФ. Мир гальваники. – Санкт-Петербург, 2015 – №2 (30), с.21-24

Smirnov K.N., Arkhipov E.A., Kravchenko D.V. New Cd Plating Bath with Modified Additives. J. Galvanic World. St. Petersburg, 2015, №2 (30), P. 21-24.

6. Смирнов К.Н., Григорян Н.С., Аверин Е.В., Харламов В.И. Электроосаждение олова из кислых электролитов. // Гальванотехника и обработка поверхности. – М., 2007 – Т. XV, № 3, с.43-48;

Smirnov K.N., Grigoryan N.S., Averin E.V., Kharlamov V.I. Electrodeposition of Tin from Acid Baths. J. Electroplating & Surface Treatment. M., 2007, V. XV, №3, P. 43-48.

Сведения об авторах

Смирнов Кирилл Николаевич – доцент, кафедра ТНВ и ЭП, 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

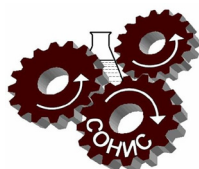
Архипов Евгений Андреевич – генеральный директор, ПК Научно-производственное предприятие «СЭМ.М», Москва, 119049, ул. Крымский вал., 8; e-mail: npp-semm@yandex.ru, тел. 8 (495) 978-94-42

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, PK "SEM.M", Moscow, 119049, Ul. Krymskii Val, 8; e-mail: npp-semm@yandex.ru, tel.: 8 (495) 978-94-42.



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 543.23:621.9.047.4:621.357.74.049.75

Кинетика травления оловянно-свинцового металлорезиста с медных проводников печатных плат

Кирсанова О.В., Винокуров А.Ю., Фроленков К.Ю.

Ключевые слова: кинетика; травление; поверхность; печатные платы; гальванический сплав олово-свинец; медь

Разработан и экспериментально исследован травитель на основе азотной кислоты и железа азотнокислого для удаления оловянно-свинцового металлорезиста с медных проводников печатных плат. Получены кинетические уравнения процессов травления гальванического сплава олово-свинец и меди в разработанном травителе и в травителе фирмы J-Kem.

Kinetics of Stripping of Sn-Pb Alloy from Copper Conductors of PCBs

Kirsanova O.V., Vinokurov A.Yu., Frolenkov K.Yu.

Key words: kinetics; stripping; surface; PCBs, Sn-Pb; alloy; copper

Two strippers based on nitric acid and ferric nitrate were used for the stripping of Sn-Pb coating from copper conductors on PC boards. One version of the stripper was supplied by "J-Kem" International AB (Sweden), the other was developed by the authors [4]. Kinetic experiments (Fig.1, 2) have shown that selectivity of Sn-Pb stripping from copper in a new etchant is higher (5,55) than in "J-Kem" solution (4,74). In addition new stripper improves the morphology of copper surface by producing same polishing effect.

Введение

В производстве изделий машиностроения, приборостроения, средств вычислительной техники и бытовой радиоэлектронной аппаратуры широко применяются печатные платы как средство, обеспечивающее автоматизацию монтажно-сборочных операций, снижение габаритных размеров аппаратуры, металлоемкости и повышение ряда конструктивных и эксплуатационных качеств изделий [1].

Современные технологии производства печатных плат, в частности SMOBC-процесс, предусматривают применение защитных покрытий (металлорезистов) проводящего рисунка, основ-

ная функция которых – защита медных участков топологии печатных плат при травлении. Одним из видов такого металлорезиста является сплав олово-свинец (ПОС-61), наносимый на поверхность медных участков печатных плат гальваническим способом [1]. После выполнения своей функции металлорезист удаляют путем химического растворения [1 – 4].

Поиск эффективных способов удаления металлорезиста требует комплексного исследования кинетики и механизма растворения [5 – 8]. В качестве растворов для удаления сплава олово-свинец с медных проводников и разъёмов печатных плат в настоящее время широкое применение на-

шли растворы на основе азотной кислоты [1, 2, 4]. Указанные растворы позволяют удалять оловянно-свинцовые покрытия с относительно большой скоростью, однако могут вызывать растрескивание меди в отверстиях печатной платы, а также образование пленки шлама, снижающей скорость удаления оловянно-свинцового покрытия.

Цель работы – исследование кинетики травления гальванического сплава олово-свинец и меди с поверхности печатных плат составом, разработанным на основе азотной кислоты и железа азотнокислого [4]. А также сопоставление результатов с кинетикой травления раствором фирмы «J-Kem International AB» (Швеция) [9, 10], который нашел широкое применение в качестве травителя гальванического сплава олово-свинец при производстве печатных плат.

Теоретический анализ

Критерием для определения скорости химического травления металлов в растворах может служить потеря их массы или толщина слоя стравливаемого металла в единицу времени. В зависимости от механизма травления кинетические уравнения, по аналогии с [11 – 14], могут иметь следующий вид.

Для металлов, на поверхности которых при травлении не образуются защитных пленок продуктов травления, толщина y слоя стравливаемого металла пропорциональна времени травления t (травление без осложнений):

$$\frac{dy}{dt} = k$$

или

$$y = kt + A,$$

где k – константа; A – постоянная интегрирования.

Для металлов, у которых в результате травления получают сплошные нерастворимые или плохо растворимые пленки продукта, травление будет тормозиться диффузией реагентов через эту пленку (травление с торможением). Следовательно, скорость травления металла будет пропорциональна концентрации реагента и обратно пропорциональна толщине образующейся пленки которая, в свою очередь, коррелирует с величиной y . В этом случае кинетика травления металла соответствует общему выражению:

$$\frac{dy}{dt} = \tilde{k}y^{1-n}$$

или

$$y^n = kt + A,$$

где $\tilde{k} = \frac{k}{n}$, k – константа, в которую входят коэффициент диффузии, концентрация реагента и некоторый числовой коэффициент; A – по-

стоянная интегрирования, задаваемая некоторой начальной толщиной пленки продукта травления на поверхности металла, по достижении которой толщина стравливаемого слоя металла растет по степенному закону. Причем при $1 < n < 2$ в процессе роста толщины пленки продукта травления металла вследствие постоянного разрыхления ее во внешних слоях, например, в результате взаимодействия с травителем, диффузия тормозится не пропорционально толщине образующейся пленки, а менее интенсивно; а при $n > 2$ – в большей мере, чем это следует с учетом только увеличения толщины образующейся пленки (например, при ее самоуплотнении).

Иногда металл стравливается медленнее, чем это следует из диффузионного механизма торможения травления, приводящего к степенной зависимости кинетики травления. В этом случае зависимость толщины слоя стравливаемого металла от времени имеет вид:

$$y = k \cdot \ln t + A$$

или

$$y = \ln(kt + A),$$

где k и A – константы. Эти выражения характеризуют схожие кинетики травления с быстрым торможением. Скорости травления в этих случаях соответственно равны:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k}{t} \quad \text{и} \quad \frac{dy}{dt} = \frac{k}{e^y}$$

что указывает на значительно большее торможение травления по сравнению со степенным законом. Реализация этого механизма осуществляется при образовании в процессе травления очень плотных и защитных слоев продуктов взаимодействия стравливаемого металла с травителем.

У металлов, на поверхности которых имеется защитная, например, плотная оксидная пленка, скорость травления на начальном этапе будет небольшой, но после ее стравливания, при условии отсутствия образования на поверхности металла защитных слоев продуктов травления, скорость резко возрастает (например, в случае автокаталитического процесса). Поэтому помимо кинетических уравнений, приведенных в [11 – 14], целесообразно рассмотреть следующие зависимости:

$$y = kt^n + A \quad \text{и} \quad y = Ae^{kt} + C,$$

где $n > 1$; A , C и k – константы.

Эти выражения характеризуют не сильно различающиеся кинетики травления с весьма быстрым ускорением. Скорости травления в этих случаях соответственно равны:

$$\frac{dy}{dt} = \hat{k}t^{n-1} \quad \text{и} \quad \frac{dy}{dt} = \check{k}e^{kt}$$

где $\hat{k} = nk$, $\check{k} = Ak$, то есть прямо пропорциональны соответственно степенной и показательной функциям от времени.

Методика эксперимента

Объектом исследования стали разработанный на кафедре «Химия и биотехнология» ФГБОУ ВО «Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева» селективный травитель [4] на основе азотной кислоты (х.ч., ГОСТ 4461-77, «Вектон») и железа азотнокислого (ч., ТУ 6-09-02-553-96, «Нева Реактив»), содержащий в качестве ингибитора травления бензотриазол (азимидобензол) (имп., ТУ 6-09-1291-87, ООО «ТД Алезорин»). И в качестве блескообразователя - хлористый натрий (х.ч., ГОСТ 4233-77, «Нева Реактив»), а также травитель на основе азотной кислоты и железа азотнокислого, разработанный фирмой J-Kem [9].

Травлению подвергали образцы стеклотекстолита фольгированного размером 50×50 мм, покрытые и непокрытые оловянно-свинцовым металлорезистом. Температура поддерживалась постоянной с помощью термостата и была равна 20±0,5°C.

Электроосаждение сплава олово-свинец на фольгированный стеклотекстолит осуществляли в условиях ООО «Рубин технологии» (г. Орел) из фторборатного электролита следующего состава: [15, 16]: Sn(BF₄)₂ (на металл) 25-30 г/л; Pb(BF₄)₂ (на металл) 15-18 г/л; HBF₄ (свободная) 80-120 мл/л; структурообразующая добавка БОС 30-35 мл/л; температура раствора 18 – 25 °С; время осаждения 20 – 30 минут; толщина покрытия 15 – 18 мкм.

Определение массовых концентраций ионов меди и свинца в растворах после травления осуществляли методом инверсионной вольтамперометрии [17 – 19] на анализаторе «Экотест-ВА» с использованием углеродного макроэлектрода [20]. Этот метод основан на электрохимическом накоплении определяемых элементов на поверхности рабочего электрода в виде амальгамы, при заданном потенциале поляризации с последующей количественной регистрацией величин анодных токов электрорастворения (окисления), имеющих вид пиков на вольтамперограмме. Высота (площадь) пика пропорциональна концентрации иона металла в растворе. Потенциал пика задается природой определяемого металла и фонового электролита. При наличии в исследуемом растворе нескольких электрохимически активных ионов с достаточно отличающимися стандартными потенциалами вольтамперограмма представляет собой совокупность разрешенных пиков, которую можно использовать для качественного и коли-

чественного анализа. Приблизительные значения потенциалов пиков определяемых ионов металлов лежат в пределах: свинец – минус 400 мВ, медь – минус 50 – минус 200 мВ. Полученные результаты пересчитывали на 1 м² обработанной травителем поверхности.

В качестве критерия селективности травителей принят коэффициент селективности σ [21], рассчитываемый по формуле:

$$\sigma = \frac{m_{Sn-Pb}}{m_{Cu}},$$

где m_{Sn-Pb} – масса стравленного на момент окончания травления оловянно-свинцового металлорезиста с 1 м² поверхности, кг; m_{Cu} – масса стравленной на тот же момент времени медной фольги с 1 м² поверхности, кг.

Результаты и их обсуждение

На основании экспериментальных данных (рис. 1) методом наименьших квадратов получены кинетические уравнения, описывающие процессы травления соответственно оловянно-свинцового металлорезиста и меди в разработанном растворе.

$$y_{Sn-Pb} = 0,038 \cdot \ln t + 0,233 \text{ и } y_{Cu} = 6 \cdot 10^{-4} e^{0,5198t}.$$

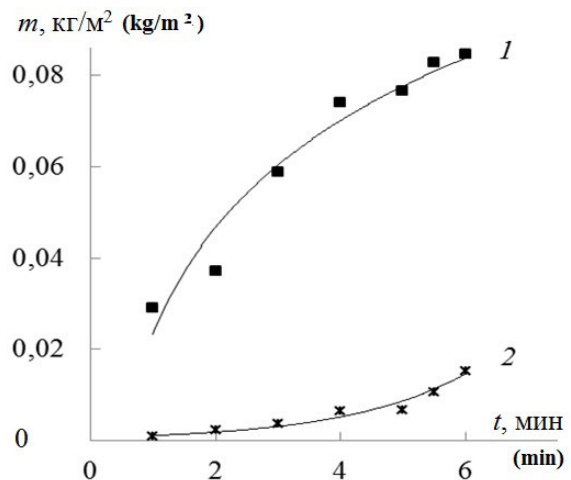


Рис. 1. Зависимость массы m стравленных Sn-Pb (1) и Cu (2) в разработанном растворе от времени t
Fig.1. Stripping process for Sn-Pb (curve 1) and Cu (curve 2) in a new stripper

Скорости травления в этих случаях

$$\frac{dy_{Sn-Pb}}{dt} = \frac{0,0338}{t} \quad \text{и} \quad \frac{dy_{Cu}}{dt} = 3,1 \cdot 10^{-4} e^{0,5198t}.$$

Также получены кинетические уравнения, описывающие соответственно процессы травления оловянно-свинцового металлорезиста и меди в растворе J-Kem (рис. 2):

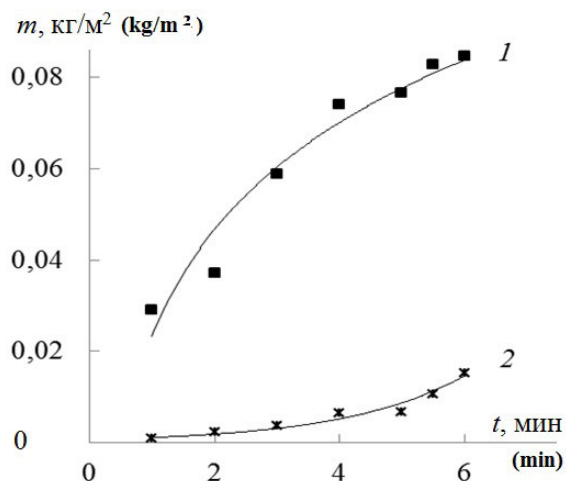


Рис. 2. Зависимость массы m стравленных Sn-Pb (1) и Cu (2) в разработанном растворе от времени t

Fig.1. Stripping process for Sn-Pb (curve 1) and Cu (curve 2) in a new stripper

$$\tilde{y}_{Sn-Pb} = 0,0266 \cdot \ln t + 0,0346 \text{ и } \tilde{y}_{Cu} = 2 \cdot 10^{-4} e^{1,3619t}.$$

Скорости травления в этих случаях

$$\frac{d\tilde{y}_{Sn-Pb}}{dt} = \frac{0,0266}{t} \quad \text{и} \quad \frac{d\tilde{y}_{Cu}}{dt} = 2,7 \cdot 10^{-4} e^{1,3619t}.$$

Коэффициенты детерминации составляют $R^2_{Sn-Pb} = 0,9502$ и $R^2_{Cu} = 0,9488$ для разработанного раствора; $\tilde{R}^2_{Sn-Pb} = 0,9445$ и $\tilde{R}^2_{Cu} = 0,9360$ для

раствора фирмы J-Kem. Это означает, что более 90 % вариации массы стравленного металла с 1 м² поверхности объясняется изменением времени. Признается статистическая значимость уравнений в целом на основании F - критерия Фишера на уровне значимости 0,01.

Полученные кинетические уравнения процессов травления гальванически осажденного сплава олово-свинец и меди в исследуемых травителях существенно отличаются. Сплав олово-свинец травится с торможением, то есть процесс подчиняется логарифмическому закону; медь травится с ускорением, то есть процесс подчиняется показательному закону.

Логарифмический закон травления сплава олово-свинец связан по нашему мнению с тем обстоятельством, что процесс травления оловянно-свинцовых покрытий с медной основы в основном имеет электрохимическую природу [21]. Следовательно, по мере стравливания сплава олово-свинец, количество короткозамкнутых гальванических элементов анодами у которых являются олово и свинец, а катодами – медь уменьшается, и, следовательно, скорость растворения металлорезиста существенно падает.

Показательный закон травления меди связан по нашему мнению с тем обстоятельством, что поверхность меди покрыта защитными пленками оксидов, гидрокарбонатов, масляными и т. п., которые в начальный момент существенно тормозят процесс травления.

Коэффициенты селективности составляют $\sigma = 5,55$ для разработанного раствора и $\sigma = 4,74$ для раствора фирмы J-Kem, то есть, селективность травления олова-свинца относительно меди разработанным раствором превышает селективность травления стандартным раствором фирмы J-Kem.

Высокая селективность травления разработанным раствором олова-свинца относительно меди достигается тем, что раствор дополнительно содержит в качестве ингибитора травления меди бензотриазол (азимидобензол) [19, 22 – 24], образующий с медью мономолекулярный слой и защищающий ее от окисления [1]. Причем бензотриазол взаимодействует исключительно с медью, не адсорбируясь на паяльной маске или диэлектрике. А содержание в растворе хлористого натрия предотвращает пассивацию меди и обеспечивается хорошее смачивание [2, 25], что позволяет получить полублестящую или блестящую поверхность медной основы, пригодную для последующего осаждения нового покрытия без предварительной механической обработки.

Выводы

Разработан эффективный травитель для удаления оловянно-свинцового металлорезиста с медных проводников печатных плат, не уступающий аналогичному травителю фирмы J-Kem по кинетическим параметрам травления.

Селективность травления олова-свинца относительно меди разработанным раствором превышает селективность травления стандартным раствором фирмы J-Kem.

Получены кинетические уравнения, описывающие процессы травления оловянно-свинцового металлорезиста и меди с поверхности печатных плат исследованными травителями, позволяющие рассчитать оптимальное время травления.

Установлено, что кинетические уравнения процессов травления олова-свинца и меди в исследованных травителях различны. Это свидетельствует о различии механизмов травления данных металлов рассматриваемыми травителями.

Работа выполнялась в рамках базовой части государственного задания на 2014 – 2016 гг., код проекта 286.

**Литература
References**

1. Медведев А.М. Технология производства печатных плат. – М.: Техносфера, 2005. – 360 с. Medvedev A.M. Technology of the PCBs Production. M., Technosfera, 2005. 360 p.
2. Патент РФ № 2257424, 27.07.2005. Блажевич Н.М., Аксененко И.С. Раствор для снятия оловянно-свинцовых покрытий с медной основы // Патент РФ № 2257424. 2005. Бюл. № 21. Patent RF. Blazhevich N.M., Aksenenko I.S. Solution for stripping Sn-Pb coatings from copper base. 2005.
3. Патент РФ № 2351689, 10.04.2009. Кирсанова О.В., Фроленков К.Ю. Селективный травитель гальванических оловянно-свинцовых покрытий с медной основы // Патент РФ № 2351689. 2009. Бюл. № 10. Patent RF. Selective etchant for Sn-Pb electrocoatings from copper base. Kirsanova O.V., Frolenkov K.Yu. 2009.
4. Патент РФ № 2470093, 20.12.2012. Кирсанова О.В., Фроленков К.Ю., Винокуров А.Ю., Крамаренко И.Б. Селективный травитель для снятия оловянно-свинцовых покрытий с медной основы // Патент РФ № 2470093. 2012. Бюл. № 35. Patent RF. Selective etchant for Sn-Pb coatings from copper base. Kirsanova O.V., Frolenkov K.Yu., Vinokurov A.Yu., Kramarenko I.B., 2012.
5. Кирсанова О.В., Фроленков К.Ю. Изменение плотности раствора для травления гальванического олова-свинца с поверхности печатных плат с течением времени // В мире научных открытий. – 2010. – № 6.1 (12). – С. 193-195. Kirsanova O.V., Frolenkov K.Yu. Changes in the density of the solution used for etching of Sn-Pb from PCBs as a function of time. // In the world of scientific discovery. 2010. – № 6.1 (12), P.193-195.
6. Кирсанова О.В., Климова Н.В., Винокуров А.Ю., Фроленков К.Ю. Исследование процесса травления меди в присутствии ингибитора // В мире научных открытий. – 2010. – № 4 (10). – С. 17-18. Kirsanova O.V., Klimova N.V., Vinokurov A.Yu., Frolenkov K.Yu. A study of copper etching in the presence of an inhibitor. In the world of scientific discovery. 2010. – № 4 (10), P.17-18.
7. Кирсанова О.В., Винокуров А.Ю. Исследование селективности травителей гальванического олова-свинца с медной основы // Материалы V Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденса-
- рованных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2010)». – Воронеж: Научная книга, 2010. – Т. 1. – С. 346-348. Kirsanova O.V., Vinokurov A.Yu. A study of the selectivity of Sn-Pb etchants from Cu bath. Proc.of Nat.Conf. “Physical-chemical process in condensed phases and of interface”. Voronezh. Science book. 2010, V.1, P. 346-348.
8. Кирсанова О.В., Фроленков К.Ю. Моделирование процесса травления оловянно-свинцового металлорезиста с медных проводников печатных плат. Kirsanova O.V., Frolenkov K.Yu. Stripping of Sn-Pb metalloresist from copper conductors of PCDs. // Materials of the XI International scientific and practical conference «Science without borders». – Sheffield: Science and education LTD, 2015. – Vol. 24. – P. 23-25.
9. Шкундина С., Сержантов А. Новые процессы и материалы, введенные в отечественный стандарт // Технологии в электронной промышленности. – 2008. – № 5. – С. 88-91. Shkundina S., Serzhantov A. New processes and materials introduced into domestic standard. Technologies in electronic industry. 2008, №5. P. 88-91.
10. Кирсанова О.В., Фроленков К.Ю. Оптимизация состава травителя оловянно-свинцового металлорезиста // Материалы за 10-а международна научна практична конференция «Найновите научни постижения». – София: «Бял ГРАД-БГ» ООД, 2014. – Т. 33. – С. 56-58. Kirsanova O.V., Frolenkov K.Yu. Optimizing of the composition of Sn-Pb etchant. Materials of the International Conf., Sofia. 2014, V.33, P.56-58
11. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструктивные сплавы: учебн. пособие для вузов. – М.: Металлургия, 1993. – 416 с. Tomashev N.D., Chernova G.P. Corrosion theory and stable materials.- М., Metallurgy, 1993. 416 p.
12. Guminilovych R.R., Shapoval P.I., Yatchyshyn I.I. et al. Chemical surface deposition and growth rate of thin CdSe films // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – Vol. 86, № 5. – P. 696-702.
13. Коровин Н.В. Общая химия: учеб. для технических направлений и специальностей вузов. – М.: Высшая школа, 2000. – 558 с. Korovin N.V. General Chemistry. Text-book for technical area of higher education. – М., High school, 200. – 558 p.
14. Frolenkov K.Yu., Frolenkova L.Yu., Shadrin I.F. High-temperature oxidation of low-alloyed steel under glass coatings // Protection of Metals

and Physical Chemistry of Surfaces. – 2010. – Vol. 46, № 1. – P. 103-109.

15. Ильин В.А. Химические и электрохимические процессы в производстве печатных плат. Библиотечка гальванотехника, вып. 2. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». – М.: 1991. – 142 с.

Il'in V.A. Chemical and electrochemical process in the manufacture of PCBs. On addendum to J. Electroplating & Surface Treatment. – М., 1991, 142 p.

16. Пирогова Е.В. Проектирование и технология печатных плат: учебник. – М.: ФОРУМ: ИНФРА, 2005. – 560 с.

Pirogova E.V. Designing and Technology of the Manufacture of PCBs. Text-book. – М., 2005. 560 p.

17. Gevorgyan A.M., Ziyaev D.A., Kireev G.V. Analytical Abilities of the Inversion Voltammetry in Determination of Antimony in Industrial Materials // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2010. – Vol. 83, № 12. – P. 2254-2257.

18. Shaidarova L.G., Chelnokova I.A., Romanova E.I. et al. Joint voltammetric determination of dopamine and uric acid // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2011. – Vol. 84. – № 2. – P. 218-224.

19. Rodrigues P.R.P., Zerbino J.O., Agostinho S.M.L. Voltammetric and ellipsometric studies of films formed on 304 stainless steel in sulphuric acid solution without and with benzotriazole // Materials Science Forum. – 1998. – Vol. 289. – P. 1299-1310.

20. Сборник методик выполнения измерений массовой концентрации ионов меди, свинца, кадмия, цинка, висмута, марганца, никеля и кобальта, массовой концентрации формальдегида, ацетальдегида, метанола и диэтиленгликоля, методом вольтамперометрии на вольтамперометрическом анализаторе «Эко-тест-ВА». – М.: НПП ООО «Эконикс-Эксперт», 2004. – 61 с.

Methods of the quantitative analysis of Cu, Pb, Cd, Zn, Bi, Mn and formaldehyde, acetaldehyde, methanol and diethylene glycol by voltammetry using "Ecotest-VA" analyzer. – М., NPP ООО "Ekoniks-Ekspert", 2004, 61 p.

21. Кирсанова О.В., Фроленков К.Ю., Винокуров А.Ю. Травление оловянно-свинцового металлорезиста с медных проводников печатных плат // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2012. – Т. 20. – № 1. – С. 32-38.

Kirsanova O. V., Frolenkov K. Yu., Vinokurov A. Yu. Tin-lead Stripping from Copper wiring of

PCBs. J. Electroplating & Surface Treatment. – М., 2012, V.XX, №1, P. 32-38.

22. Taib Heakal F.E., Haruyama S. Impedance studies of the inhibitive effect of benzotriazole on the corrosion of copper in sodium chloride medium // Corrosion Science. – 1980. – Vol. 20. – P. 887-898.

23. Faiza M. Al Kharafi, Nouria A. Al-Awadi, Ibrahim M. Ghayad et al. Novel Technique for the Application of Azole Corrosion Inhibitors on Copper Surface // Materials Transactions. – 2010. – Vol. 51. – № 9. – P. 1671-1676.

24. Jethwa S., Tee D.W., Francis S.M. et al. A Comparison between BTA and Amidoximes and their Interactions with Copper Surfaces // Solid State Phenomena. – 2012. – Vol. 187. – P. 231-234.

25. El-Feky H.E., Helal N.H., Negem M.R. Electrochemical behavior of some copper alloys in sodium chloride solutions containing different inorganic additives // Journal of Chemical Engineering and Materials Science. – 2010. – Vol. 1. – № 1. – P. 8-22.

Сведения об авторах

Кирсанова Ольга Валерьевна - старший преподаватель, кафедра «Высшая математика», ФГБОУ ВО «Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева», 302020, РФ, г. Орел, Наугорское шоссе, 29, e-mail: olga467@yandex.ru, т. +79066639900

Винокуров Андрей Юрьевич - доцент, к.т.н., кафедра «Химия и биотехнология», e-mail: tolmach_88@mail.ru, т. (4862)419892

Фроленков Константин Юрьевич - доцент, к.т.н., кафедра «Химия и биотехнология», e-mail: Larafrolenkova@yandex.ru, т. (4862)419892

Information about authors

Kirsanova Olga - senior lecturer, Dept. "Higher mathematics", Orel State University, 29 Naugorskoe Avenue, Orel, 302020, Russian Federation, e-mail: olga467@yandex.ru, tel.:+79066639900

Vinokurov Andrew - Ass. Prof., PhD, Dept. «Chemistry and biotechnology», e-mail: tolmach_88@mail.ru, tel.:+7(4862)419848

Frolenkov Konstantin - Ass. Prof., PhD, Dept. «Chemistry and biotechnology», e-mail: Larafrolenkova@yandex.ru, tel.:+7(4862)419848

УДК 006.01

Принципы надлежащей лабораторной практики

Одинокова И.В., Савельев А.Г.

Ключевые слова: сертифицированные лаборатории, аккредитация испытательных центров

Краткое изложение истории создания международной системы контроля и аккредитации лабораторий, обслуживающих и контролирующую работу промышленности, где используются химические реагенты.

Principles of Good Laboratory Practice

Odinokova I.V., Savelyev A.G.

Key words: industrial chemicals, international cooperation, laboratories accreditation

Brief description of the history of the development of the system controlling on international and domestic scale the activity of accredited laboratories.

Гальваническое производство – один из важнейших «поставщиков» вредных для здоровья материалов. Сюда относятся, в первую очередь, твердые и жидкие отходы – гальваншлак и «очищенная» сточная вода, которая, как правило, наряду с относительно безвредными сульфатами и хлоридами натрия, содержит в больших или меньших количествах все виды ионов и молекул, которые присутствуют в технологических растворах, имеющих в цехе. Помимо этого, необходима полная информация о воздействии химикатов на здоровье персонала цеха. Наконец, как выяснилось в последнее десятилетие, продукция гальванических производств зачастую оказывается не безопасной для здоровья ее потребителей. Теперь всем известны два примера такой продукции – это металлические покрытия никелем, кадмием, свинцом и его сплавами, а также оцинкованные детали, обработанные в хроматных растворах.

Общество должно получать полную информацию о воздействии на здоровье человека как в от-

ношении готовой продукции гальванических производств, так и об их отходах, загрязняющих почву и природные воды. Необходима также полная информация о вредном воздействии на здоровье персонала цеха различных видов технологических растворов и других материалов, используемых в цехе.

Все перечисленные функции должны выполнять соответствующие сертифицированные лаборатории, контролируемые, в свою очередь, соответствующими государственными органами: в России – Федеральная служба по аккредитации (ФСА), в США – наибольшим авторитетом в этой области обладают система Американской ассоциации по аккредитации лабораторий (American Association of Laboratory Accreditation, AALA) и Национальной добровольной программы аккредитации лаборатории (National Voluntary Laboratory Accreditation Program, NVLAP), в Западной Европе – Служба аккредитации Великобритании (UKAS), Совет по аккредитации (DAR) в Германии, Комитет Франции по аккре-

дитации (COFRAC). Необходимо отметить и международные организации: 1. IAF – International Accreditation Forum – Международный форум по аккредитации; 2. ILAC – International Laboratory Accreditation Cooperation – Международное сотрудничество по аккредитации лабораторий; 3. EA – European Co-Operation for Accreditation – Европейское сотрудничество по аккредитации; 4. APLAC – Asia Pacific Laboratory Accreditation Cooperation – Сотрудничество по аккредитации лабораторий Азиатско-Тихоокеанского региона.

Чтобы результаты деятельности этих лабораторий признавались всеми (или большинством) экономически развитых стран, в 1979–1980 гг. международная группа экспертов, созданная согласно специальной программе по контролю химических веществ, разработала документ «ОЭСР. Принципы надлежащей лабораторной практики (GLP)» [OECD. Principles of Good Laboratory Practice (GLP)] при использовании организационных и научных методов и опыта, полученных из различных национальных и международных источников. Эти «Принципы GLP» были приняты Советом ОЭСР в 1981 г. как приложение к решению Совета ОЭСР о взаимном принятии данных при оценке химических веществ. В технологических процессах гальванического производства применяется широкий ассортимент химических веществ и необходимы достоверные данные при оценке этих соединений, которые дает применение «Принципов GLP».

В 1995–1996 гг. была сформирована новая группа экспертов, которая пересмотрела «Принципы надлежащей лабораторной практики (GLP)». Обновленная версия документа была разработана на основе согласительных решений, достигнутых этой группой экспертов. Данный документ отменяет и заменяет первоначальный документ «Принципы надлежащей лабораторной практики (GLP)», принятый в 1981 г.

Напомним, что наличие в стране лабораторий, работающих по системе GLP (Good Laboratory Practice) – надлежащая лабораторная практика – одно из условий присоединения России к Организации экономического сотрудничества и развития (ОЭСР).

Цель «Принципов надлежащей лабораторной практики (GLP)» состоит в том, чтобы обеспечить продвижение применения принципа оценки качества данных, полученных в результате испытаний. Сопоставимость уровня качества данных, полученных в результате испытаний, формирует основание для взаимного принятия данных в разных странах. Если отдельные страны могут уверенно положиться на данные испытаний других стран, можно избежать дублирующих испытаний, экономя время и ресурсы. Применение

«Принципов надлежащей лабораторной практики (GLP)» позволит избежать создания технических барьеров при проведении торговой деятельности и будет способствовать осуществлению защиты здоровья человека и окружающей среды.

В Москве 25 декабря 2012 года прошел семинар по надлежащей лабораторной практике. Основными темами мероприятия стали: подготовка российских инспекторов в области надлежащей лабораторной практики и подготовка лабораторий к проведению мониторинга соответствия принципам надлежащей лабораторной практики. В активном обсуждении данных вопросов приняли участие специалисты из ФГБУН ФМБА, ФГБУ Российский центр карантина растений, ФГБУ Центр оценки качества зерна, ФГУП ГОСНИИОХТ, ФГУ Охраны здоровья животных, РХТУ им. Менделеева, ВНИИ ЦСМВ, ФБУЗ «Федеральный центр гигиены и эпидемиологии» Роспотребнадзора, ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в городе Москве», ФГБУ ВГНКИ, ВНИИ ветеринарии, санитарии, гигиены и экологии животных, МГУ им. М.В. Ломоносова.

«Национальная программа реализации принципов надлежащей лабораторной практики Организации экономического сотрудничества и развития в деятельности российских испытательных центров (лабораторий) в области неклинических лабораторных исследований объектов, содержащихся в пестицидах, косметической продукции, лекарственных средствах для медицинского применения, лекарственных средствах для ветеринарного применения, пищевых и кормовых добавках, а также в химических веществах промышленного назначения», утверждена распоряжением Правительства РФ от 28 декабря 2012 г. N 2603-р. Расходные материалы гальванических производств попадают под действие данного распоряжения Правительства РФ, как химические вещества промышленного назначения. Затем было принято распоряжение Правительства РФ от 08.11.2013 N 2067-р "Об утверждении перечня документов в области стандартизации, соблюдение требований которых испытательными лабораториями (центрами) при проведении лабораторных исследований обеспечивает соответствие указанных испытательных лабораторий (центров) принципам надлежащей лабораторной практики Организации экономического сотрудничества и развития", а следом постановлением Правительства РФ от 17 декабря 2013 года N 1172 утверждены «Правила признания и оценки соответствия испытательных лабораторий (центров) принципам надлежащей лабораторной практики, соответствующим принципам надлежащей лабораторной практики Организации экономического сотрудничества и развития».

В РФ действует ГОСТ 33044-2014 «Принципы надлежащей лабораторной практики».

В начале апреля 2014 года в Лас-Вегасе (США) состоялось очередное заседание Рабочей группы по надлежащей лабораторной практике (Good Laboratory Practice – GLP) при Организации экономического сотрудничества и развития, а также Глобальная конференция по обеспечению качества, проводимая Обществом обеспечения качества. В состав российской делегации, принимавшей участие в мероприятиях, вошел заместитель Руководителя Федеральной службы по аккредитации С.В. Мигин, а также отраслевые инспекторы по надлежащей лабораторной практике. На заседании Рабочей группы по GLP, состоящей из представителей стран-членов ОЭСР, были заслушаны доклады Мексики и Латвии о развитии национальных систем мониторинга GLP и доклад Индии о подготовке к проведению тренинг-курса для инспекторов по GLP в 2015 году. Кроме того, члены Рабочей группы обсудили ряд вопросов, касающихся гармонизации документов в сфере GLP, а также соотношения международных стандартов GLP со стандартом ИСО/МЭК 17025 (Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий поправка 1). Различные вопросы, связанные с применением принципов GLP, рассматривались и на Глобальной конференции по обеспечению качества, которая проходила в Лас-Вегасе с 6 по 12 апреля 2014 года. Данная конференция, организатором которой является Общество обеспечения качества, посвящена обсуждению актуальных задач в соответствующей сфере, связанных, в том числе, с внедрением и функционированием систем надлежащей лабораторной практики, надлежащей клинической практики (Good Clinical Practice – GCP) и надлежащей производственной практики (Good Manufacturing Practice – GMP). В частности, на состоявшихся панельных дискуссиях был проведен сравнительный анализ систем качества, базирующихся на стандартах ИСО и стандартах GXP (GLP, GCP, GMP), а также рассмотрены вопросы признания испытаний, выполненных по стандарту GLP ОЭСР, Управлением по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов США (Food and Drug Administration – FDA) и Агентством по защите окружающей среды США (Environmental Protection Agency – EPA) в целях разрешения выпуска в обращение регулируемой продукции.

Работа по системе GLP в РФ – это прежде всего гарантия того, что лабораторные исследования в важных для жизнедеятельности человека сферах проводятся качественно и дают результаты с высоким показателем точности. Система надлежащей лабораторной практики – это, по сути, набор параметров, требований к лаборатории, принятых в мировой практике. Если лаборатория их принимает и работает в соответствии с этими требованиями, то результаты, полученные при исследовани-

ях, будут признаваться во всех странах, в которых принята система GLP. Это очень важный фактор – признание результатов исследований наших российских лабораторий в других странах. Кроме того, это нужно и самим лабораториям, которые смогут стать конкурентными игроками на мировом рынке подобных услуг. Лаборатории, работающие по стандартам GLP, нужны, во-первых, тем компаниям, которые экспортируют продукцию в западные страны и которые обязаны сейчас проводить исследования продукции в зарубежных лабораториях. Кроме того, учитывая, что подобные исследования стоят очень дорого в европейских странах, возможно и обратное движение: иностранные производители будут обращаться в наши GLP лаборатории за исследованиями, которые у нас стоят дешевле при таком же качестве. Внедрение системы GLP связано не только с оснащением лабораторий и с использованием современного оборудования. Это прежде всего система контроля качества, которая предъявляет определенные требования к процессу исследования, к методике, к персоналу, к помещениям, к оборудованию, к оформлению отчетности. Полномочиями по аккредитации испытательных лабораторий (центров) на получение статуса GLP-лаборатории, ведению реестра испытательных лабораторий (центров), соответствующих принципам GLP, а также контролю за соблюдением аккредитованными лицами принципов надлежащей лабораторной практики была наделена Федеральная служба по аккредитации. На сегодня «Реестр испытательных лабораторий (центров), соответствующих принципам надлежащей лабораторной практики, соответствующим принципам НЛП ОЭСР» (<http://fsa.gov.ru/index/staticview/id/297/> на 07.04.2016) содержит 8 лабораторий.

Сведения об авторах

Одинокова Ирина Вячеславовна – к.т.н., доцент, кафедра детали машин и теория механизмов, МАДИ; Москва, Ленинградский проспект, 64; odinokova_iv@mail.ru

Савельев Андрей Геннадьевич – д.т.н., кафедра «Дорожно-строительные машины»; гл.специалист по сертификации, руководитель ООО «РСЦ»; e-mail: prof.saveliev@yandex.ru

Information about authors

Odinokova Irina. V. – acc.prof., cand.Sci., Dept. “Detail of machine and mechanisms”, MADI; Leningradskiy Pr., 64; odinokova_iv@mail.ru

Saveliev Andrey G. – Dr.techn.Sci., Dept. “Machines for Roads Constr.”, Sen. specialist for certifying, Head of ООО “RSTs”; e-mail: prof.saveliev@yandex.ru



«Покрyтия и обработка
поверхности»

Пресс-релиз по итогам конференции

Санкт-Петербург, 30 мая 2016

С 17 по 18 мая 2016 года в Санкт-Петербурге прошла Международная научно-практическая конференция «Покрyтия и обработка поверхности». Организатором конференции выступила компания «ПРИМЭКСПО», входящая в Группу компаний ITE.

Тема конференции – «Практические решения для организации современных гальванических производств». С открывающим докладом выступил председатель Дмитрий Валентинович Агафонов, заведующий кафедрой технологии электрохимических производств Санкт-Петербургского Государственного Технологического Института (Технического Университета). Обзорный доклад о современном состоянии гальванотехники сделала Буркат Галина Константиновна, к.х.н., ведущий инженер-исследователь ФГУП СКТБ Технолог. Партнерами конференции выступили компании KraftPowercon (Sweden), НПК «Промышленная комплектация», НПО «Процесс» и «Гальваноконкомплекс».

Работа конференции проводилась по секциям:

1. Оборудование для гальванических производств
2. Технологии покрытий
3. Экология

Представленные доклады отражали, в основном, разработки в сфере развития отечественного производства, с учетом мировых стандартов в области требований к оборудованию и экологии.

Секция «Оборудование для гальванических производств»

Владислав Викторович Стрельцов, начальник коммерческого отдела ООО «НПО Процесс» (г. Санкт-Петербург) представил современные решения при реконструкции гальванических производств с очистными сооружениями, которые должны реализовываться в едином комплексе — экологическом, технологическом, экономическом. В частных случаях крайне жестких нормативов по качеству сточных вод имеется возможность организации бессточных гальванических производств с применением дополнительных ионообменных систем, обратнo-осмотических установок, выпарных аппаратов.

Использованию современных источников постоянного тока были посвящены два доклада: Михаил Брандт, руководитель отдела продаж KraftPowerconSweden (Швеция) рассказал о 10-ти летнем опыте работы компании на российском рынке, за которые была выстроена отлично работающая система поставок (более 10000 выпрямителей) и сервисная служба. Теперь любой гальваник России знает выпрямители Flex Kraft.

Второй доклад об усовершенствованных по сравнению с прежними моделями выпрямителях «ПУЛЬСАР СМАРТ» сделал Сергей Владимирович Баранов, заместитель генерального директора ООО «Навиком» (г. Ярославль).

О вспомогательном оборудовании для гальванических цехов и особенностях его применения в различных технологических процессах рассказала Анастасия Николаевна Григорьева, генеральный директор ООО «ТД Элма» (г. Санкт-Петербург). Для того чтобы сделать гальванический процесс современным: обеспечить постоянство качества покрытий, не допуская остановок процесса и получения брака, и, при этом удешевить стоимость нанесения покрытия, — необходимо правильно подобрать комплекс вспомогательного оборудования: насосы, фильтры, нагреватели. Компания ТД «Элма» уже более 10 лет занимается поставкой современного оборудования и оказывает инжиниринговые услуги.

Юрий Леонидович Шляпинтох, генеральный директор НПК «Промышленная комплектация» (г. Санкт-Петербург) сообщил о современных решениях создания комплексных линий получения защитно-декоративных покрытий.

Секция «Технологии покрытий»

Темы докладов этой секции отличались большим разнообразием: от гальванических покрытий с наноалмазными добавками до альтернативных защитных МДО-покрытий.

Доклад на тему «Гальванические покрытия с модифицированными наноалмазными добавками» от группы авторов (В.Ю.Долматов, Г.К. Буркат, Г.С.Александрова, И.В. Сафонова, Е.В. Гмызин) сделала Ирина Викторовна Сафронова. Гальванические покрытия Cr, Ni, Ag, Au,

17-18 мая 2016

Санкт-Петербург,
КВЦ «ЭКСПОФОРУМ»

cst-conference.ru

Организаторы:



coating@primexpo.ru
+7 (812) 380 00 / 02

полученные из классических электролитов с модифицированными наноалмазными добавками, показывают значительные повышения значений физико-химических свойств, в частности, износостойкости. Особенно это касается никелевого покрытия, износостойкость которого в присутствии наноалмазов повышается в 9 раз. Исследование микроструктуры этих гальванических покрытий электронно-микроскопическим и атомно-силовым методами показали присутствие наноалмазных добавок в структуре покрытия.

Обзор современных коррозионно-защитных технологий, разработанных компанией АТОТЕСН (г. Москва) сделал Юозас Даушас. Это различные пассивирующие композиции, не содержащие кобальта, предназначенные для покрытий, полученных из щелочных электролитов цинк-никеля. Или не содержащие ионов фтора, для покрытий из электролитов кислого и щелочного цинкования и др. За последние годы компания расширила ассортимент темных декоративных покрытий, а с введением Trichromelсе может предложить расширенную номенклатуру ярких цветов.

О химическом и электрохимическом осаждении благородных металлов рассказала Людмила Евгеньевна Устиненкова, заместитель ген.директора ООО «ЭДМ-К1»(г. Санкт-Петербург). Компания на протяжении многих лет успешно занимается разработкой перспективных растворов и технологий в этой области. В докладе были обозначены наиболее важные направления применения разработанных технологий — печатные платы, покрытия под пайку и сварку, СВЧ-техника, ферритные материалы, волноводы и т.д.

Большой интерес вызвал доклад Павла Игоревича Бутягина, генерального директора АО «МАНЭЛ» (г.Томск) о применении МДО–покрытий в приборостроении и машиностроении. Микродуговое окисление (МДО) является одним из перспективных методов нанесения защитных покрытий на изделия и конструкции из алюминиевых, титановых и магниевых сплавов, и находят все более широкое применение в машино- и приборостроении. Испытания, проводимые заказчиками, подтверждают: МДО-покрытия МАНЭЛ обладают высокой коррозионной стойкостью, качественными оптическими свойствами, устойчивы к истиранию.

Секция «Экология»

По очистным сооружениям и водоподготовке для гальванических производств сделал доклад Михаил Борисович Петельский, ведущий технолог ООО «Гальваноконкомплекс» (г. Санкт-Петербург). В нем были рассмотрены эффективные методы очистки от тяжелых металлов, органических соединений и особенности их реализации на гальванических производствах. Приведены основные принципы бессточных схем очистки: их состав, назначение, причины их внедрения. Представлены разработки компании в области очистки сточных вод.

Сообщение о применении мембранных методов в гальванотехнике сделала проф. Светлана Васильевна Шишкина, зав. кафедрой технологии электрохимических производств ВятГУ (г. Киров). Были изложены: принцип мембранного метода электродиализа, варианты его применения для очистки промывных вод, концентрирования ценных компонентов и возврата их в технологические ванны; процессы регенерации растворов химического никелирования, умягчения воды с применением биполярных мембран, ограничения метода и способы их преодоления.

Участники конференции

В качестве слушателей в конференции приняли участие более 100 представителей промышленных предприятий Северо-Западного и др. регионов России, а также зарубежных стран (Беларусь, Германия, Украина). Среди них: Завод «Радиоприбор»; ОКБ «Электроавтоматика»; Завод «Буревестник»; ПАО «Северсталь»; ГОЗ «Обуховский завод»; АО «Адмиралтейские верфи»; ПСЗ Янтарь; АО «Российские космические системы»; «Лысьвенский Металлургический Завод»; ОАО «Северсталь-метиз»; ООО «Проект-Арсенал»; «Саратовское электроагрегатное производственное объединение»; Завод «Ладога»; ММК-МЕТИЗ; «Первоуральский Новотрубный Завод» и др.

Бизнес-фуршет

Участники конференции имели прекрасную возможность пообщаться друг с другом в неформальной обстановке на вечернем бизнес-фуршете. Спонсорами выступили компании KraftPowercon Sweden и НПК «Промышленная комплектация», выразившие большую благодарность всем участникам за то, что в такое непростое время для всех они нашли возможность принять участие в конференции. Отдельно хочется отметить слова председателя Д.В. Агафонова о том, давно пройден «каменный» век в гальванотехнике и перспективы ее развития в нашей стране хорошие; появляется все больше инновационных компаний, которые внедряют современные технологии в производства, что и доказали все участники конференции.

До новых встреч!

Организаторы:



coating@primexpo.ru
+7 (812) 380 00 / 02

Научно-производственное предприятие "СЭМ.М"

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

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

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



ЦКН

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

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

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

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

Календарь выставок, конференций и семинаров 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.exprocoating.ru

2. **Десятая международная специализированная выставка Термообработка**. 13-15 сентября 2016 года, Москва, ЦВК "Экспоцентр", павильон 7, залы 1 и 2.



ГРАНИТ-М

СОВРЕМЕННОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ
ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ АВТООПЕРАТОРНЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЛИНИИ

ОЧИСТНЫЕ СООРУЖЕНИЯ К НИМ

КОЛОКОЛЬНЫЕ И БАРАБАННЫЕ УСТАНОВКИ

ЗАПОРНАЯ АРМАТУРА И НАСОСЫ ДЛЯ АГРЕССИВНЫХ СРЕД

ЁМКОВОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ЛЮБЫХ ТИПОРАЗМЕРОВ

СИСТЕМЫ ВЕНТИЛЯЦИИ ПО ТЗ ЗАКАЗЧИКА

ПОЛИМЕРНЫЕ ЛИСТЫ И ТРУБЫ

Наш адрес:

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

Тамбовское представительство:

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



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

Ваши добавки станут дешевле до 80%

подробности на <http://123.galvanit.ru>



группа компаний ГАЛЬВАНИТ
+7(495)565-35-49
123@galvanit.ru



ТЕРМООБРАБОТКА

Десятая международная специализированная выставка

Единственная в России
выставка термического
оборудования и технологий

13 - 15 сентября 2016

Россия, Москва, ЦВК «Экспоцентр», павильон 7, залы 1 и 2

**13 - 14
сентября**

Международная конференция
«ИННОВАЦИОННЫЕ
ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМООБРАБОТКИ»

Разделы выставки:

- Термическое, химико-термическое, индукционное оборудование
- Вакуумная техника и компоненты вакуумных систем
- Лабораторные печи, сушильные шкафы
Лабораторное оборудование
- Установки нанесения покрытий
- Оборудование для электронно-лучевой сварки и сварки в среде аргона
- Лазерно-технологическое оборудование
- Комплексы глубокого охлаждения (криогенная обработка)
- Оборудование для исследования свойств материалов, неразрушающий контроль

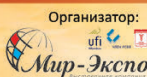
- Центробежное литье коррозионных, жаропрочных и специальных сталей и сплавов
- Отливки из жаропрочной стали, технологическая оснастка
- Огнеупоры, теплоизоляция и футеровка тепловых агрегатов
- Изделия из графита, углеродного войлока и углерод-углеродных композитов
- спец. раздел Футеровка печей:** огнеупоры, теплоизоляция, клеи, футеровочные работы



Факты о выставке 2015 года: 105 экспонентов из 15 стран мира
3022 кв.м. экспозиции
2690 посетителей-специалистов



Информационная поддержка:



Организатор: ООО «Выставочная Компания «Мир-Экспо» | 115230, Россия, Москва, Хлебозаводский проезд, дом 7, строение 10, офис 507 | Тел./факс: 8 495 988-1620 | E-mail: info@htexporus.ru
Сайт: www.htexporus.ru | Твиттер: @htexpo_ru | YouTube: youtube.com/user/termoobrabotka



Проблемы с качеством покрытий?

Проблемы с обработкой стоков?

Проблемы с очисткой?

Покупайте
оборудование

SERFILCO!

Вертикальные насосы

Погружные системы фильтрации

Компактные системы фильтрации

Угльные и ионнообменные системы очистки

Насосы с магнитной муфтой

Насосы с прямым приводом

Многокартриджные системы фильтрации

Системы фильтрации

Самовсасывающие насосы

Портативные системы фильтрации

Дозирующие насосы

Гравитационные системы фильтрации

Насосы для бочек

Закажите полный каталог оборудования SERFILCO



POPOV Consulting

Официальный дилер компании SERFILCO International Ltd., Англия
Тел./факс: (495)968-10-49, (495)495-21-57 (доб. 51-02)
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



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



Производство и поставка автоматических и ручных комплексов для нанесения покрытий и очистных сооружений под ключ.

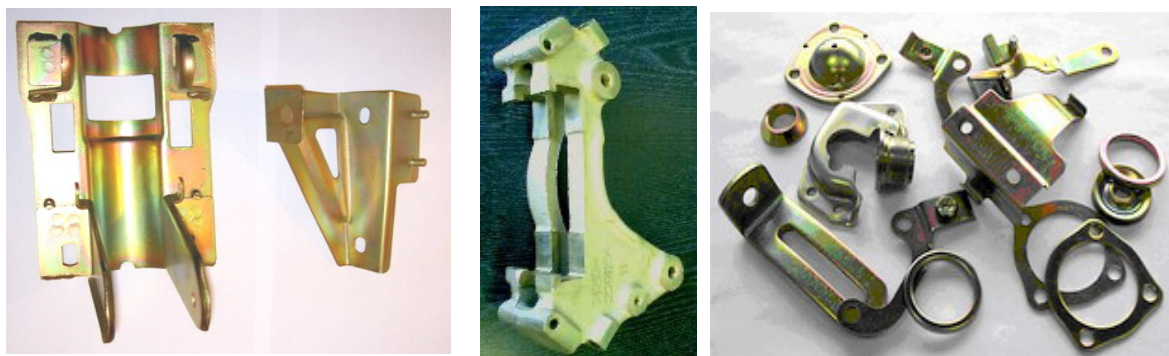
Euroistanbul Galvano Cihazları San. Tic. Ltd.Şti. Mermerciler Sanayi Sitesi 2. Bulvar No: 6 Beylikdüzü / İSTANBUL
T: +90 212 549 80 26 (3 hat) / F: 0 212 549 80 30 / W: www.euroistanbul.com.tr / M: bilgi@euroistanbul.com.tr

ООО «АРБАТ»

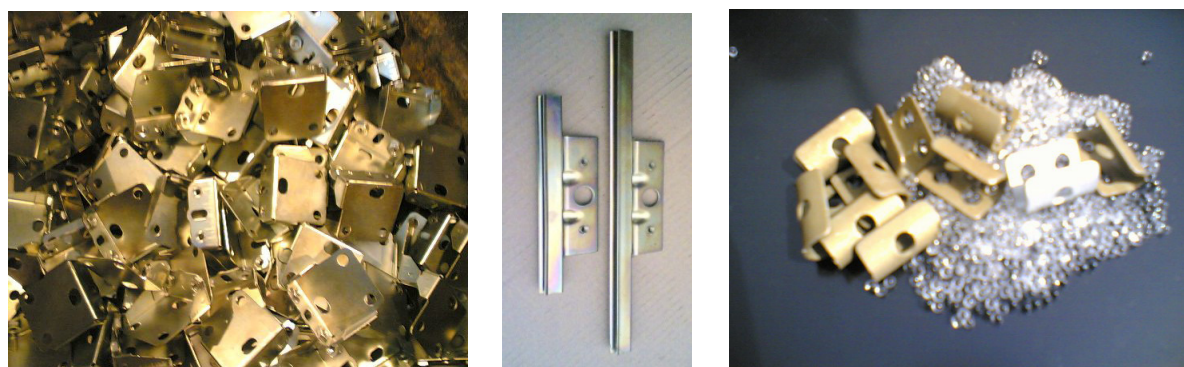
445017, г. ТОЛЬЯТТИ, Молодежный бульвар 22-110,
тел/факс 8482-254632, факс 8482-220352

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

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 2-м полугодии 2016 года

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

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 44 (КГ - 44)	17 октября – 27 октября*	26600 - 00
Группа № 45 (КГ - 45)	21 ноября – 25 ноября	16600 – 00

*Посещение Международной выставки технологий, оборудования и материалов для обработки поверхности и нанесения покрытий «ExpoCoating Moscow 2016»

Курсы повышения квалификации специалистов в области аналитического контроля

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 18 (АКГ - 18)	19 сентября – 23 сентября**	16400 - 00

**Посещение 8-ой Международной выставки аналитического и лабораторного оборудования, лабораторной мебели и посуды, химических реактивов («ХИМ – ЛАБ – АНАЛИТ»)

В стоимость обучения входят информационные материалы и научно-техническая литература.
Стоимость обучения НДС не облагается. Оплата перечислением.

Регистрация слушателей в день начала курсов с 11-00 до 13-00 часов на кафедре Технологии неорганических веществ и 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». Заселение в гостиницу - комната 609, корпус «Вега», 6 этаж. Стоимость одного места проживания составит 3000-5000 руб./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 Банк ВТБ (ПАО), г. Москва
Кор/сч. 30101810700000000187, БИК 044525187, КПП 770201001

В графе «назначение платежа» следует указать соответствующий **шифр.**

Прибывшие на курсы должны предоставить копию платежного поручения с отметкой банка об оплате.

Об участии в курсах следует заявить по телефону не позднее, чем за 3 дня до начала занятий, указав потребность в гостинице и дату приезда.

Телефон для подачи заявок и справок:

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

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

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

e-mail: gtech@muctr.ru http: www.muctr.ru

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

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

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

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

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

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

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

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

Не допускается обозначать разные понятия одинаковыми символами.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

К статье должны быть приложены сопроводительное письмо и экспертное заключение.

Статья должна быть подписана всеми авторами.

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

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

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

Неправильно оформленные статьи не рассматриваются.

Статьи, поступившие в редакцию, авторам не возвращаются.

Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности» К сведению подписчиков!

Подписка на журнал производится через местные почтовые отделения.

Журнал включен в Объединенный каталог «Пресса России» 2016/2; каталог стран СНГ 2016/2;
Каталог Украины 2016/2; адресный каталог «Библиотечный каталог» 2016/2.

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
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

Сбербанк России ПАО, 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. 59)

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. 57)

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

Гальванические технологии (стр. 57)

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

ЗАО "ГАЛЬВАНОХРОМ" (стр. 12)

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. 51)

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. 54)

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

НАВИКОМ (ПУЛЬСАР) (стр. 11)

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. 9)

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. 10)

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

Euroistanbul (стр. 58)

Euroistanbul Galvano Cihazları San. Tic.
Ltd.Sti. Mermerciler Sanayi Sitesi 2. Bulvar No: 6
Beylikdüzü / Istanbul; tel: +90 212 549 80 26 (3 hat)
/ F: 0 212 549 80 30

Компания "СОНИС" (стр. 27, 38)

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

ПК СЭМ.М (стр. 50)

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. 13)

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. 56)

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. 55)

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. 52)

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. 8)

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

ТД "Элма" (стр. 12)

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. 51)

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

Группа компаний ГАЛЬВАНИТ (стр. 53)

Тел: (495) 565-35-49, e-mail: 123@galvanit.ru

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

Заказ № 16979. 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

Разделы выставки:

- Подготовка и обработка поверхности
- Гальванические покрытия
- Лакокрасочные покрытия
- Защитные покрытия
- Покрытия со специальными свойствами
- Услуги по нанесению покрытий
- Контрольно-измерительное и лабораторное оборудование
- Вспомогательное оборудование и комплектующие



0+

Организаторы:



+7 (812) 380 6002/00
coating@primexpo.ru

Забронируйте стенд:
expocoating-moscow.ru

