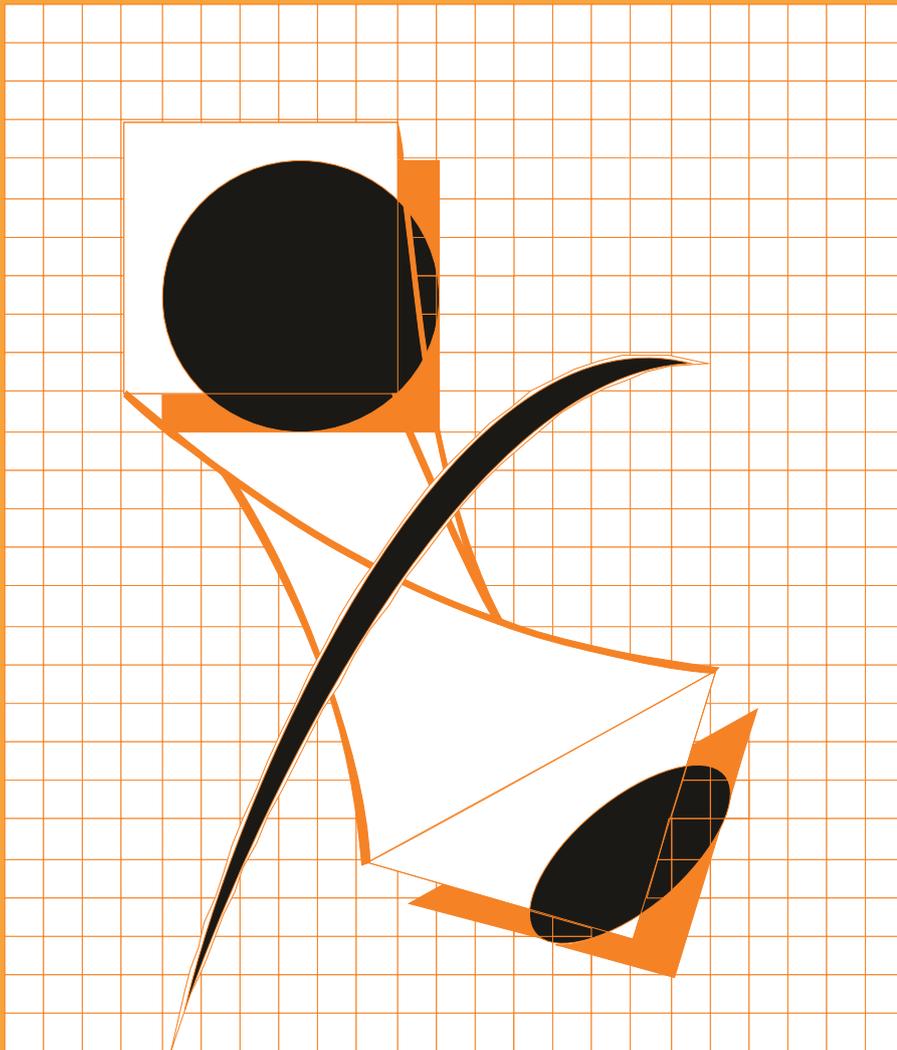


# ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

# И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT



**Наука**  
**Экология**  
**Технология**  
**Оборудование**  
**Печатные платы**  
**Образование**

**Science**  
**Environments**  
**Processes**  
**Equipment**  
**PC boards**  
**Training**

**umicore**  
jewellery &  
Electroplating



## ТЕХНОЛОГИИ И ХИМИКАТЫ ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

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



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

**MAZURCZAK**  
ELEKTROWARME

## ТЕПЛОЭЛЕКТРОНАГРЕВАТЕЛИ

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



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



ОФИЦИАЛЬНЫЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ ФИРМ UMICORE и MAZURCZAK В РОССИИ:

**ЗАО "ХИМСНАБ"**

420030, г. Казань, ул. Набережная, 4 тел.: (843) 214-52-25

E-MAIL: INFO@CHEMPRU, WWW.CHEMPRU

## **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](http://www.galvanicrus.ru)**

**Интернет-сайт журнала [www.galvanotehnika.info](http://www.galvanotehnika.info)**

# ГАЛЬВАНОТЕХНИКА и ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Издаётся с 1992 г.

№ 4

2016 год

том XXIV

## Содержание

<i>Ответы на вопросы читателей</i>	<b>О причине шероховатости и пылевидного шелушения цинкового покрытия при скоростном электролитическом цинковании проволоки</b>	<b>4</b>
	<b>Покрытие титаном в домашних условиях</b>	<b>4</b>
	<b>О цинковании горячекатаной стали</b>	<b>5</b>
<i>Электро- осаждение металлов и сплавов</i>	<b>Успехи гальванотехники Обзор мировой специальной литературы за 2014-2015 годы</b> Елинек Т.В.	<b>12</b>
	<b>Антифрикционные покрытия свинцовых пуль</b> Смирнов К.Н., Архипов Е.А., Кравченко Д.В.	<b>24</b>
	<b>Применение импульсного тока для получения механически прочных гальванических покрытий с развитой поверхностью</b> Кругликов С.С., Некрасова Н.Е., Касаткин В.Э., Корнилова С. И.	<b>30</b>
<i>Анодные процессы</i>	<b>Изучение влияния состава раствора и условий электролиза на процесс анодного растворения фосфористого ферромарганца с целью получения электролитического металлического марганца</b> Токов М.Ю., Яфаев П.В., Непочатов В.М.	<b>39</b>
<i>Экология и ресурсосбережение</i>	<b>Очистка сточных вод от поверхностно-активных веществ методами электроокисления и электрофлотации. Роль природы поверхностно-активного вещества</b> Кузнецов В.В., Ефремова Е.Н., Колесников А.В., Ачкасов М.Г.	<b>48</b>
<i>Защита от коррозии</i>	<b>Циклические вольтамперные кривые латунного электрода с фосфатным покрытием</b> Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Болд А.	<b>56</b>
<i>Печатные платы</i>	<b>Влияние органических добавок на заполнение электролитической медью глухих переходных отверстий изделий электроники</b> Тюлькова А.А., Боброва Ю.С., Смирнова О.Н.	<b>61</b>
<i>Информация</i>	<b>Курсы повышения квалификации</b>	<b>74-75</b>
	<b>Выставки, конференции, семинары</b>	<b>68</b>

# ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT

Published since 1992

№ 4

2016

т. XXIV

## Contents

<i>Answers for reader questions</i>	<b>Cause of the Passivation of Zinc Anodes and Methods to Prevent it</b>	<b>4</b>
	<b>How to plate nickel-coated part with titanium?</b>	<b>4</b>
	<b>Pretreatment of Steel before Zinc Plating</b>	<b>5</b>
<i>Electroplating of metals and alloys</i>	<b>Advances in Metal Finishing - An Assessment of the International Literature 2014-2015</b>	
	<i>Jelinek T. V.</i>	<b>12</b>
	<b>Antifriction Coatings of Bullets</b>	
	<i>Smirnov K.N., Arkhipov E.A., Kravchenko D. V</i>	<b>24</b>
	<b>Electrodeposition of Metal Layers with High Mechanical Strength and Large True Surface Area Using Pulsing Current</b>	
	<i>Kruglikov S.S., Nekrasova N.E., Kasatkin V.E., Kornilova S.I.</i>	<b>30</b>
<i>Anodic Processes</i>	<b>On the influence of solution composition and operating conditions on the of anodic dissolution of ferromanganese in the process of the production of electrolytic manganese metal</b>	
	<i>Tokov M. Yu., Yafaev P. V., Nepochatov V. M.</i>	<b>39</b>
<i>Environment and Resources Saving</i>	<b>Purification of Waste Water Containing Surfactants by Means of Electrooxidation and Electroflotation. The Role of Surfactants Nature</b>	
	<i>Kuznetsov V. V., Efremova E. N., Kolesnikov A. V., Achkasov M. G.</i>	<b>48</b>
<i>Corrosion protection</i>	<b>Cyclic Voltammetric Curves Taken on Brass Electrode with Phosphatecoating</b>	
	<i>Statsjuk V. N., Fogel L. A., Bold A.</i>	<b>56</b>
<i>PC boards</i>	<b>Effect of Organic Additives on the Filling of Blind Vias in the Manufacture of Electronic Devices</b>	
	<i>Tulkova A. A., Bobrova Yu. S., Smirnova O. N.</i>	<b>61</b>
<i>Information</i>	<b>On the training courses for plating engineers</b>	<b>74-75</b>
	<b>Congressess, Conferences, Meetings</b>	<b>68</b>

**О причине шероховатости и пылевидного шелушения цинкового покрытия при скоростном электролитическом цинковании проволоки**

*Cause of the Passivation of Zinc Anodes and Methods to Prevent it*

**ВОПРОС:** Подскажите возможную причину шероховатости и пылевидного шелушения цинкового покрытия при скоростном электролитическом цинковании проволоки.

Используется сернокислый электролит: сульфат цинка 500-650 г/л; сульфат алюминия 30-40 г/л; хлорид цинка 3-4 г/л; рН 3,5- 4,5; температура 30-40 °С; плотность тока 17-20 А/дм<sup>2</sup>.

Соотношение площади катода и анода 1:12.

Электролит работает при умеренном перемешивании и воздушном барботаже. Периодическое фильтрование. На анодах образуется белый налет. Возможно ли это из-за слабого перемешивания. Концентрация цинка в норме.

**ОТВЕТ:** Состав вашего электролита не приспособлен для работы на высоких плотностях тока, так как отличается от обычного малопродуктивного сернокислого электролита цинкования только высокой концентрацией сульфата цинка.

Из текста вопроса непонятно, 500-650 г/л - это количество растворённого кристаллогидрата  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  или аналитическая концентрация, которая показывает содержание соли в чистом виде, т.е. без учёта кристаллизационной воды. По видимому, это всё-таки количество растворённого кристаллогидрата, так как растворимость безводного сульфата цинка значительно ниже (примерно 322 г/л при 30°C).

При концентрации кристаллогидрата 500-650 г/л раствор близок к насыщению. По этой причине неудивительно, что аноды покрываются белым налётом нерастворившегося сульфата цинка и пассивируются. Причина пассивации заключается в том, что при растворении анодов у поверхности концентрация соли становится ещё выше и в результате превышает произведение растворимости.

Значение рН вашего электролита слишком велико (мала кислотность). При столь высоких плотностях тока (17-20 А/дм<sup>2</sup>) на катоде совместно с цинком будет выделяться значительное количество водорода, что неизбежно приведёт сильному защелачиванию раствора вблизи катода и образованию гидроксидов цинка, которые, включаясь в катодный осадок, приводят к шерохова-

тости и шелушению. Пылевидный наброс также обусловлен образованием на поверхности гидроксидов цинка.

Для того чтобы привести ваш электролит в норму необходимо:

1. С целью предупреждения солевой пассивации анодов снизить концентрацию семиводного сульфата цинка ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) до 250 -350 г/л.
2. С целью предупреждения гидролиза ионов цинка на поверхности деталей существенно повысить кислотность путём введения от 50 до 100 г/л серной кислоты. (Здесь нужно иметь в виду, что чем выше концентрация серной кислоты, тем меньше растворится сульфата цинка);
3. Буферную добавку  $Al_2(SO_4)_3$  можно вообще исключить из состава электролита, так как при высокой кислотности она бесполезна и не будет выполнять своей функции.
4. Хлорид цинка тоже можно исключить из состава электролита, так как при высокой кислотности аноды пассивируются не должны.

Изменить состав электролита можно путём разбавления водой до нужной концентрации ионов цинка, а затем ввести необходимое количество серной кислоты. Начинать можно с 30-50 г/л. Буферную добавку  $Al_2(SO_4)_3$  и хлорид цинка можно оставить в электролите, но при последующих корректировках не вводить.

При новом приготовлении электролита необходимо вначале растворить в воде серную кислоту, а затем вводить сульфат цинка.

В кислом растворе соотношение поверхностей анодов и катодов можно будет уменьшить, так как аноды пассивируются не должны.

С целью предупреждения химического растворения цинковых анодов в кислом электролите в нерабочее время аноды целесообразно извлекать из ванны и хранить в воде.

Если потребуется более высокое качество покрытия, то можно вводить ПАВ.

При работе на повышенных плотностях тока и медленном движении проволоки целесообразно увеличивать интенсивность перемешивания.

*К.т.н. В.И.Мамаев*

*How to plate nickel-coated part with titanium?*

**ВОПРОС:** Возможно ли в домашних условиях покрыть никелированную деталь титаном? Что для этого требуется?

**ОТВЕТ:** Выделение титана электролизом из водных растворов даже в лабораторных и за-

водских условиях чрезвычайно затруднено из-за и высокого отрицательного потенциала восстановления ионов титана, сравнительно низкого перенапряжения выделения водорода на нём и большой склонности титана к пассивации. Стандартный электродный потенциал титана по отношению к его двухвалентным ионам равен  $-1,63$  В, к трёхвалентным ионам  $-1,2$  В, к четырёхвалентным ионам  $-1,9$  В.

Несмотря на столь высокую электроотрицательность титана при определённых условиях всё-таки удаётся нанести тонкие титановые покрытия на такие металлы, как медь, железо, никель, свинец и платина. Осаждение титана происходит благодаря деполяризации за счёт сплавообразования с металлом подложки. В первые моменты за счёт сплавообразования выход по току может достигать  $15 - 20\%$ , но в дальнейшем при насыщении поверхностного слоя титаном эффект деполяризации исчезает и выход по току падает практически до нуля. Таким образом, удаётся нанести покрытие толщиной не более  $3 - 4$  мкм, но это будет не чисто титановое покрытие, а сплав титана с металлом подложки.

Например, рентгеноструктурный анализ показал, что при осаждении титана на медь в гальваническом покрытии присутствует не чистый титан, а сплав титана с медью ( $TiCu_3$  и  $TiCu_4$ ).

Осаждение титана без образования сплава с подложкой, т. е. в отсутствие эффекта деполяризации происходило бы при значительно более электроотрицательных потенциалах (близких к стандартным значениям), что невозможно из-за бурного выделения водорода.

Для получения титановых покрытий можно применить хлористые, борфтористоводородные, сернокислые, фторидные и щелочные электролиты. Однако целесообразнее использовать щелочные электролиты, например, следующего состава (в г/л):

Метатитанат натрия  $70 - 75$

Уксуснокислый натрий  $25 - 30$

Едкий натр (свободный)  $30 - 35$

Электролит позволяет получать тонкие блестящие осадки. Температура электролита  $30 - 70^\circ C$ ,  $i_k 1 \div 5$  А/дм<sup>2</sup>. Как уже указывалось выше, катодный выход при таких условиях равен  $15 - 20\%$  и быстро снижается практически до нуля.

Поскольку при осаждении титана, получается всё равно не чисто титановое покрытие, значительно проще осаждают сразу титановые сплавы. В этом случае можно получать достаточно толстые покрытия, так как деполяризующий эффект будет иметь место всегда.

Со значительно большей эффективностью титан можно осаждают из неводных органических

апротонных электролитов. Благодаря отсутствию подвижных ионов водорода и несколько более положительному потенциалу титана в таких растворах можно получать чисто титановые покрытия с достаточно высоким выходом по току.

Ещё более толстые титановые покрытия можно наносить из расплава фторидов титана в хлориде натрия. Процесс ведётся при температуре  $800 - 900^\circ C$  в атмосфере аргона и при плотности тока от  $50$  до  $300$  А/дм<sup>2</sup>.

*К.т.н. В.И. Мамаев*

### **О цинковании горячекатаной стали** *Pretreatment of Steel before Zinc Plating*

**ВОПРОС:** На производстве гальваническое цинкование в слабокислом электролите цинкования. Обычно мы цинкуем х/к сталь. Но недавно получили заказ покрыть цинком горячекатаную сталь. Как лучше подготовить поверхность перед цинкованием? Мы зачищаем стальные изделия и увеличиваем время травления, но все равно не получается. Что можете порекомендовать?

**ЗАО "Интеркросс"**

**ОТВЕТ:** То, с чем Вы столкнулись при цинковании ГЦ сталей, являются типичными проблемами, доставляющие много неприятностей гальваникам. Для ГЦ сталей есть только один способ подвергнуть их электролитическому цинкованию – это удалить толстый слой окалина. Для этого ничего другого не придумано, как подвергнуть поверхность длительному травлению в кислоте с ингибитором. И здесь выбор вариантов не велик.

При химическом травлении черных металлов применяют, главным образом, серную и соляную кислоты. Процесс травления стали в кислотах определен протеканием на поверхности ряда химических и электрохимических реакций: желательных – растворения оксидов и не желательных – растворения стали. В задачи травления входит максимальное ускорение удаления оксидов при минимальном растворении металла детали. С этой целью в кислотные растворы вводят ингибиторы коррозии, которые адсорбируясь на очищенной поверхности стали, тормозит ее дальнейшее растворение, не препятствуя взаимодействию кислоты и оксидов.

Ингибирование травления особенно актуально при удалении толстых слоев термической окалина, когда продолжительность ее растворения может достигать десятков минут. Выбор ингибиторов, предлагаемых различными поставщиками

ми, в настоящее время постоянно расширяется и не поддается учету. Можно назвать лишь некоторые из них хорошо известные в промышленности. Это уротропин, катапин, ПБ-5, БА-6, БА-12, КПИ-1, синтанол-ДС-10, сульфонол НП-3, ХОСП-10 и другие. В основном это органические соединения, обладающей высокой адсорбционной способностью – фенолы, алифатические и ароматические амины, пиридин и их производные.

Электрохимические реакции при травлении стали сопровождаются растворением стали на анодных участках поверхности и выделением водорода на катодных. Выделяющийся водород восстанавливает оксиды, а также способствует разрыхлению и удалению слоев окислов. В то же время водород, как и при катодном обезжиривании, проникает в сталь и вызывает наводороживание. Ингибиторы тормозят электрохимические реакции, замедляя анодное растворение металла, на растворение оксидов железа практического влияния они не оказывают.

В соляной кислоте удаление оксидов с поверхности стали происходит главным образом за счет их растворения. В серной кислоте происходит преимущественно подтравливание оксидных пленок, разрыхления оксидов и их механического удаления с поверхности выделяющимся водородом.

Скорость растворения оксидов железа зависит от концентрации кислот и температуры раствора. В низко концентрированных (около 5%) серной и соляной кислотах, растворимость окислов  $Fe_3O_4$  примерно одинакова, однако, при увеличении концентрации кислот до 10% и выше, растворимость окислов в соляной кислоте почти в 8 раз больше, чем в серной.

Наибольшая скорость травления в серной кислоте наблюдается при концентрации 20-25%, а в соляной – в растворе 15-20% концентрации. С повышением температуры 10% раствора серной кислоты от 15 до 60°C увеличивает скорость травления в 10-15 раз. Сернокислотные травильные растворы можно нагревать до 60-80°C, однако в

технологии цинкования горячие травильные растворы обычно не применяют. Растворы соляной кислоты обычно не нагревают выше цеховой температуры из-за ее летучести.

Учитывая различный характер действия кислот, целесообразно для травления стали применять смесь соляной и серной кислот, например, по 10% каждой.

В таблице приведены некоторые составы растворов для травления углеродистых сталей:

Растворы 1, 2, 3 применяют для удаления толстой окислы, 4, 5 – для меньшего слоя окислы. В растворе 3 можно обрабатывать сталь и чугун, в растворе 4 – пружинные стали. Рекомендуемая температура растворов – 25-30°C.

Вышеописанные процессы химического травления сталей обычно применяются на предварительных стадиях подготовки поверхности перед цинкованием, так как после травления на поверхности всегда остается шлам – темный порошкообразный налет, особенно после сернокислотных растворов. Кроме шлама на поверхности остаются адсорбционные пленки ингибитора, которые ухудшают прочность сцепления последующего покрытия. Удаление шлама и остатков ингибитора производят анодной обработкой в 5-10% растворе щелочи при плотности тока 5-10 А/дм<sup>2</sup> в течение 1-2 минут.

По-видимому, целесообразно «организовать» отдельную ванну травления, предшествующей имеющемуся технологическому процессу подготовки поверхности и цинкования. На практике приходится по несколько раз травить и обезжиривать, пока не будет достигнут нужный результат. Однако травленая поверхность даже после цинкования выглядит не так презентабельно, как на холодно-катанной стали. К сожалению!

*К.т.н. В.В.Окулов*

Компоненты раствора, г/л	Номер раствора				
	1	2	3	4	5
Серная кислота	-	150-200	150-200	-	-
Соляная кислота (35%)	350-400	-	60-80	150-200	150-200
Катапин КИ-1	3-5	3-5			
Уротропин			40-50	9-10	40-50
Синтанол ДС-10	3-5	3-5	3-5		
Калий иодид				0,5-1	



**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](http://www.galvanochrom.ru)  
по электронной почте: [manager@galvanochrom.ru](mailto:manager@galvanochrom.ru)  
по телефону: +7 (812) 336-93-82

**ГАЛЬВАНОХРОМ**  
GALVANOCHROME  
Санкт-Петербург



**Нестандартные задачи и их решение - это наш профиль!**

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

**TAGAT.RU**



Современный модернизированный комплекс  
АО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица. 2016-2017 г.

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 гальваностоков.

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

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



**ПЛАНИРОВАНИЕ**

**ПРОЕКТИРОВАНИЕ**

**ПРОИЗВОДСТВО**

**РЕЗУЛЬТАТ**

**ПОДДЕРЖКА**

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

- Линии автооператорные автоматические и механизированные
- Линии кареточные овалынные 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



Сделано в России

РТС  РТС  
инжиниринг



- ✓ 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

Декларация соответствия  
Таможенного союза

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](mailto:main@rts-engineering.ru) • <http://www.rts-engineering.ru>



ООО «НАВИКОМ» представляет

программное обеспечение «СМАРТ-Контроль»



Программное обеспечение «СМАРТ-Контроль» позволяет осуществлять управление выпрямительными агрегатами «ПУЛЬСАР» с удаленного персонального или промышленного компьютера.

**Функциональные возможности:**

1. Сбор, отображение и хранение (архивирование и выгрузка) данных о работе агрегата выпрямительного (АВ), в том числе следующих параметров:
  - ✓ Ток
  - ✓ Напряжение
  - ✓ Полярность
  - ✓ Время
  - ✓ Режим работы (ручной/по программе)
2. Управление параметрами работы:
  - ✓ Ток
  - ✓ Напряжение
  - ✓ Полярность
  - ✓ Запуск/останов
  - ✓ Запуск программы
3. Просмотр и редактирование программ (как встраиваемых в АВ, так и хранимых в ПК).
4. Протоколирование выбранных пользователем параметров АВ.
5. Ведение архива протоколов (хранение, визуализация, экспорт в файл, вывод на печать).
6. Работа с диагностическими данными (сбор, хранение, визуализация, экспорт в файл для целей удаленной диагностики, импорт из файла).
7. Возможность управления несколькими АВ одновременно.
8. Несколько уровней пользователей: оператор, технолог, администратор; управление доступом к функциональным блокам программы.

RS-485/ Ethernet/ Modbus



**Способы коммуникации:**

1. Подключение к АВ по выбору пользователя:
  - RS-485
  - TCP/IP
2. Подключение к нескольким агрегатам (в том числе входящим в состав выпрямительного комплекса).

**Программное обеспечение «СМАРТ-Контроль» имеет демонстрационную и лицензированную версии!**

Доступность полного функционала программы определяется наличием в файле-лицензии серийного номера агрегата (модуля управления). Вы можете приобрести ПО и лицензии как для управления одним выпрямителем, так и несколькими выпрямителями.

**Уровни доступа пользователей**

Функционал	Демо-версия	Лицензированная версия		
		Оператор	Технолог	Администратор
Редактирование списка выпрямителей	+	-	-	+
Редактирование списка пользователей	-	-	-	+
Просмотр данных с выпрямителей	+	+	+	+
Просмотр данных с силовых блоков	-	-	-	+
Выгрузка накопленных данных в файл во внутреннем формате программы	+	+	+	+
Выгрузка накопленных данных в файл в форматах txt/dbf/xls	-	+	+	+
Прямое управление выпрямителями	-	+	+	+
Управление запуском программ	-	+	+	+
Редактирование программ	-	-	+	+
Изменение настроек выпрямителя	-	-	-	+

Заказать программное обеспечение «СМАРТ-Контроль» возможно, указав данную потребность при заполнении опросного листа или обратившись в ООО «Навиком» по тел./факс: (4852) 74-11-21, 74-15-67 или на e-mail: [commerce@navicom.org](mailto:commerce@navicom.org).

Получить информацию о возможностях программного обеспечения, ознакомиться с интерфейсом программы, скачать демо-версию ПО «СМАРТ-Контроль» и «Краткие рекомендации по настройке ПО «СМАРТ-Контроль» Вы можете в соответствующем разделе сайта нашей компании <http://www.navicom.org/>.

**«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.**

УДК 621

**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.**

**7. Обработка поверхности**  
**алюминия и титана**

Исследуется зависимость качества анодирования отлитых под давлением алюминиевых деталей от загрязнений материала и целого ряда других факторов [53], а также их влияние на равномерность инфракрасной сушки [147]. Более плотные слои образуются при плазменно-электролитическом окислении пульсирующим током [183]. Полиуретановые слои на алюминии имеют повышенное сопротивление отслаиванию после ме-

ханической струйной обработки [173]. Исследуют протекание реакций и газообразование при окислении в щелочной среде [241]. Низкая сила тока повышает эффективность анодного окисления в хромовой кислоте [340]. Взамен запрещенных REACh мономерных ингибиторов для алюминия, идентифицированы полимерные соединения [181, 442].

Никельсодержащие растворы, применяемые для наполнения анодированного слоя, должны заменяться на работающие при низких температурах борид- и циркон содержащие растворы

---

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

[342, 462], этим же целям соответствуют растворы фосфата аммония, молибдата аммония и цианоферрата калия [389]. Взамен пассивирования, содержащего Cr(VI), предлагается раствор на основе Cr(III) [341], церий содержащее конверсионное покрытие [433] и содержащее винилсилоксан самоорганизующееся покрытие [242]. Исследование [390] посвящено изучению механизма и частичным реакциям при пассивировании.

При анодном окислении титана, должны учитываться некоторые особенности предварительных обработок и покрытий [135, 164]. В качестве предварительной, рекомендована лазерная обработка поверхности с нанопорами, содержащая частицы TiO<sub>2</sub> [276].

## **8. Другие виды обработки поверхности**

### **8.1 Конверсионные покрытия**

При фосфатировании в качестве предварительной подготовки главной тенденцией является переход на безникелевые растворы. Недостаток - погрешности в дозировании [148, 277].

Разработан метод предварительной обработки перед лакированием без процесса фосфатирования [263]. Описаны многочисленные способы снятия фосфатного покрытия [276, 278].

### **8.2 Покрытия из расплавов, напыление металлов, диффузионные слои, эмалирование**

Коррозионно-стойкие диффузионные цинковые слои толщиной до 80 микрон образуются при перемешивании небольших деталей с цинковым порошком и их вращении в барабане при высокой температуре [93, 200, 248, 280, 335]; более тонкие слои можно получить за счет повышения коррозионной стойкости, добавляя 5% алюминиевого порошка к цинковому порошку [113]. Дефекты покрытий при горячем цинковании часто объясняются различной смачиваемостью поверхности заготовки [11, 432]. Солянокислым раствором может извлекаться цинк из поверхностных царапин [12].

Целый ряд публикаций посвящен модификации свойств поверхности борированием [9].

Отмечают многочисленные преимущества напыления металла, например, выбор свойств и их регулирование в многослойных покрытиях [179], аналогично при холодном напылении [217].

Исследуется механизм адгезии эмалевых покрытий [235], сообщается об эмалировании бойлеров горячей воды [281].

### **8.3 Органические покрытия**

Общая тенденция в создании новых лаков - отказ от летучих компонентов и токсичных пигментов [159]. Для матовых покрытий модифицируют быстросохнущие УФ-лаки [25, 301, 304, 398, 503]. В двухкомпонентных лаках отвердитель состоит из растворителя и полимеризатора [139, 360]. Для сварных швов, которые возможно точно измерять, [209] имеются новые составы для последующего уплотнения [197].

Описаны многочисленные модификации способов предотвращения образования излишек лака при его распылении [23, 96]. Погружные процессы оптимизируют моделированием [24, 467]. Разработана новая технология регулируемого порошкового напыления (Pulverstromtechnologie), улучшающая охват поверхности напыляемым материалом [14, 361, 465, 510] и равномерность покрытия [201, 206], снова вспомнили о преимуществах безпистолетного способа напыления [196] и технологии "жидкая ванна" (Fluidbett-Technik) [160, 307]. Быстросохнущая высокотвердая система многослойного покрытия использует одинаковый растворитель [22]. Сообщается о применении безвоздушного напыления [347]. Большое количество публикаций посвящено техническим проблемам и проблемам обработки поверхности [30, 31, 63, 125, 137, 158, 187, 207, 210, 213, 214, 222, 223, 252, 253, 254, 306, 316, 323, 356, 357, 391, 399, 466, 508, 509, 512], предотвращению образования пузырей [204], полированию [205], экономии лака, с его предварительным подогревом [305].

В кабинах установок монтируют картонные фильтры для улавливания излишков лака [98] и оптимизируют твердение многослойных покрытий [118]. Электростатические способы требуют текущих улучшений [202], пошаговой оптимизацией процессов повышают производительность [203]. В исследованиях используется легко модифицируемая электростатическая лабораторная установка [303].

### **8.4 PVD / CVD – покрытия**

PVD-способ облегчает применения искусственных материалов для упаковок [49, 50]. Описывается разработка лазерных методов нанесения керамических материалов и металлических

покрытий на структурированные пластиковые поверхности [177] и покрытие внутренних стенок труб [385].

### **9. Контроль качества**

Контроль электролитов производится при помощи ячейки Хулла с подогревом и перемешиванием электролита [211, 218].

Титан в конверсионных слоях определяется фотоколориметрически [308], соотношение жидкостей в смеси измеряется датчиками [255].

При контроле качества воспроизводимость и сравнение результатов измерения толщины покрытий стоит на первом месте: при измерении толщины лака на полосах в независимом контрольном испытании была определена погрешность в  $\pm 1,5$  мкм [29]. Следует отдать предпочтение измерениям толщины покрытия приборами, а не визуальной оценке [303]. Толщину слоя не высушенных лаковых покрытий измеряют эхолокацией [121], экспресс-методом определения металлов покрытия или основы (T p feltest) можно контролировать наличие временной коррозионной защиты [314].

Предложены новые эталоны для одновременного определения многих механических свойств гальванических покрытий при испытании на удлинение [122], для исследования многослойных покрытий - рентгено-флуоресцентный анализ [401]. Методом, основанным на поглощении волн (Schallmethode), возможно идентифицировать трещины и другие дефекты в многослойных покрытиях уже при их нанесении [208, 273, 403, 404, 489]. Разработан двухлучевой способ [34] измерения тонких прозрачных слоев солнечных элементов, возможно также измерение таких слоев наноиdentером [161]. Отклонением лазерного луча определяют размеры частиц [362]. Описывается необходимая комплектация измерительной лаборатории [123].

Специалистами собирается техническая и технологическая информация перед анализом проблем и дефектов [65, 310, 311]. Коррозионное поведение покрытий анализируется их отслаиванием при электролизе в щелочном растворе [363, 364], запахи пластиков - определением общей концентрации углерода, есть специальная камера визуального контроля непрерывного процесса [28].

### **10. Окружающая среда, сточные воды, загрязненный воздух, переработка вторичного сырья**

В ряде статей сообщается о проблемах защиты окружающей среды в различных исторических эпохах, о мероприятиях по ее защите и политических влияниях [127, 168, 169, 216]. Одна работа посвящена возможному безотходному лакокрасочному производству [131], производство алюминия во всем мире перестает быть опасным для окружающей среды [133].

Стоимость выпаривания при водоподготовке должна составлять только около четверти всех затрат на физико-химическую обработку [35]. Анионообменником удаляют перфторированные поверхностно-активные вещества, применяемые против образования хромовых аэрозолей [66, 128]. Аноды из благородных металлов не используют в мембранном электролизе для извлечения никеля из электролитов химического никелирования [86]. Совместная подготовка гальванических и сточных вод, содержащих комплексобразователи из производства печатных плат, требует комбинации электролитических способов с адсорбцией и фильтрацией [129]. Электрофлотацией в замкнутом цикле удаляют загрязнения, попавшие в раствор при очистке под высоким давлением, [365] и его дезинфицируют [175]. Рассмотрена возможность совместного извлечения меди и никеля из растворов химического осаждения органосульфидами [449]. В обзоре [291] освещаются основы и практика флотации. Солоноватая вода очищается модифицированным деионизационным способом [450], водорастворимые органические растворители нейтрализуют биологическим методом [126, 447].

В веществах, используемых для улучшения волочения проволоки, диоксид титана заменяют стеаратом натрия [321].

Для защиты озонового слоя будет осуществляться текущий контроль за концентрацией хлорированных и фторированных углеводородов различного состава в атмосфере [130, 406]. Из отработанного воздуха биофильтром улавливается растворитель [318]. Его высокая концентрация в ротационных концентраторах значительно сокращает затраты [313].

Для извлечения лантаноидов из NiFeB-магнитов предложен 12-ти ступенчатый способ разделения [124]. При гидрометаллургическом извлечении цинка находит применение электро-

литическое окисление хлоридов [36]. Церий, необходимый для производства магнитных элементов, экстрагируется электрофлотацией [257, 317]. Вторичные пластмассы можно различать при помощи флуоресцентных спектров [405].

Повторно извлекаемые благородные металлы улавливают в нетканых текстильных материалах, пропитанных полиэлектролитами [407]. Защита, при одновременной работе человек / робот, осуществляется автоматическим выключением последнего при опасности контакта [16, 17, 513]. От больших ущербов, например, при пожаре или наводнении, гальванические производства должны быть надежно защищены [18, 279], пенообразующие лаки продлевают время оказания первой помощи при распространении пожара [285]. В таких случаях особенно опасны стеклопластики [348] и пыль из шлифовальных установок [288]. Четко устанавливаются обязанности ответственных за охрану труда и технику безопасности [319, 392].

### **11. Коррозия и защита от коррозии**

Новые комбинации материалов требуют новых решений защиты от коррозии, например, изоляцию, во избежание контакта в С / Al-соединении элементов в комбинации алюминий / стекловолокно [156, 157, 199]. Щелевая коррозия в мостовых соединениях предотвращается уплотнением материалами на полиуретановой основе [114, 298, 506, 507]. Погружение в спирт-содержащие растворы изобутилтриоксилана повышает коррозионную стойкость нержавеющей стали [182, 251]. Важнейшие факторы атмосферной коррозии измеряют одним прибором [315] и определением электрохимических факторов [441].

Ускоряющее коррозионное воздействие хлоридов в газах угольных котлов предотвращается переводом в сульфаты [247]. Термически напыляемые слои могут заменять нержавеющую сталь в химических установках с азотной кислотой [353]. Силикатные нанослои, за счет миграционных процессов, предотвращают потерю со временем действия защитного средства против обесцвечивания текстильных изделий ультрафиолетом [118].

В связи с запретом соединений олова, применяемых для защиты днищ кораблей против обрастания их ракушками и водорослями, находят большое число молекул, обладающих аналогичными свойствами [62, 119, 120, 300]. Оцинкованная арматура в железобетоне служит в четыре раза

дольше не оцинкованной [296]. Адгезионные проблемы в двойных слоях объясняют образованием карбоната цинка на поверхности при охлаждении цинкового покрытия [198].

Исследуется взаимосвязь отдельных видов коррозии с диффузией присутствующих веществ [234, 297]. Описание различных коррозионных систем облегчает понимание [299], точно также как исследование влияния конструкций [58, 59, 443]. Воспроизводимость результатов коррозионного испытания в атмосфере солевого тумана зависит от распределения капель, которое возможно определить отклонением лазерного луча [511].

### **Литература Literatur 2015**

1. Koblenzer.G.: JOT 54(2014)8, S. 40-42
2. Skibina, L. M. et al: Fyzikochimia poverchnosti I zaščita metallov 50(2014)3, S. 325-330
3. Zeng, H. et al: Galvanotechnik 105(2014)8, S. 1582-1611
4. Banfi, M.: A1FM GalvanoTecnica e nuove finiture 24/65 (2014)3, S. 146-156
5. Wermuth, L. et al: MO Magazin für Oberflächentechnik 68(2014)7-8, S. 19-21
6. Bochert, C: JOT 54(2014)8, S. 28-29
7. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 68(2014)8, S. 22-23
8. Anon.:SMM 115(2014)17, S. 37
9. Maciewitsch, B.: metallovedenie i termitscheskaja obrabotka metallov 11(2013)7, S. 41-45
10. Liebich, J.: et al: Galvanotechnik 105(2014)8, S. 1772-1775
11. Brisberger, R.: World of Metallurgy 677(2914)4, S. 224-229
12. Piroskova, J. et al: Metall 68(2014)7-8, S. 302-306
13. Wühl, N. et al: Galvanotechnik 105(2014)8, S.1750-1756
14. Kleineidam, W.: JOT 54(2014)8, S. 26-27
15. Willing, H. et al: Galvanotechnik 105(2014)8, S. 1612-1620
16. Fritzsche, M. et al: Im Focus 2014, I, S. 12-15
17. Elkmann, N.: Im Focus 2014,1, S. 16-19
18. Friedrkhhkeit. H.-J: PLUS 15(2014)8, S. 1673-1674
19. Oldorf, P. et al: PLUS 15(2014)8, S. 1744-1749
20. Kurtz, O. et al: Galvanotechnik 105(2014)8, S. 1749-1758

21. Lang, R.: technik report 2014, 7-8, S. 24-25
22. Morlock, A. et al: JOT 54(2014)8, S. 32-35
23. Hilt, M. et al: besser lackieren 16(2014)13, S. 6
24. Schiffko, M.: besser lackieren 16(2014)13, S. 4
25. Eberhards, R. et al: Farbe und Lack 120(2014)8, S. 20-25
26. Morose, G. et al: Products Finishing 78(2014)11, S. 16-23
27. Pennigton, T.: Products Finishing 78(2014)11, S. 24-27
28. Carl, D.: Stahl und Eisen 133(2014)8, S. 70-72
29. Vree, C et al: JOT 54(2014)8, S. 35-37
30. Scharbert, A.: besser lackieren 16(2014)13, S. 9
31. Huxol, A. et al: Farbe und Lack 120(2014)8 S. 44-49
32. Pitz, J.: Galvanotechnik 105(2014)8, S. 1621-1626
33. Bikulcius, G. et al: AIFM GalvanoTecnica e nuove finiture 24/65(2014)3, S. 158-164
34. Hertzsch, A. et al: Galvanotechnik 105(2014)8, S.1628-1640
35. Demarez P.: JOT 54(2014)8, S. 48-19
36. Stelter, M. et al: Erzmetall World of Metallurgy 67(2014)4, S. 207-212
37. Langner, R. et al: Werkstoffe in der Fertigung 2014,4, S. 3
38. Grand, S.: Erzmetall World of Metallurgy 67(2014)4, S. 202-206
39. Hasenpusch, W.: Galvanotechnik 105(2014)8, S. 1778-1785
40. Anon: Werkstoffe in der Fertigung 2014,4, S. 8
41. Kurcz, A.: AIFM GalvanoTecnica e nuove finiture 24/65 (2014)3, S. 140-145
42. Schreiner, H.: besser lackieren 16(2014)13, S. 5
43. Munier, B.: SMM 115(2014)17, S. 30-33
44. Svidler, R. et al: Werkstoffe in der Fertigung 2014, I, S. 16-17
45. Mitschele, M.: JOT Special Industrielle Teilereinigung 2013, S.22-23
46. Heilen, J.: JOT Special Industrielle Teilereinigung 2013, S. 38-39
47. Kotte, L. et al: lightweightdesign 2014, 4, S. 10-16
48. Schubert, T. S. et al.: Galvanotechnik 105(2014)9, S. 1893-1899
49. Pennigton, T: Products Finishing 78(2014)12, S. 20-23
50. Anon.: JOT Special Kombinierte Oberflächen 54(2014), S. 28-29
51. Dahlhaus, J.: JOT Special Kombinierte Oberflächen 54(2014), S. 18-20
52. Deißler, N. et al: Galvanotechnik 105(2014)9, S. 1886-1892
53. Runge, M. et al: Products Finishing 78(2014)12, S. 24-27
54. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 68(2014)12, S. 30-31
55. Oezkock, M. et al: Galvanotechnik 105(2014)9, S. 2052-2060
56. MO Magazin für Oberflächentechnik 68(2014)6, S. 21-24
57. Hülsler, P. et al: Galvanotechnik 105(2014)9, S. 1873-1884
58. Sokolski, W.: ochrona przed korozja 57(2014)8, S. 293-309
59. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 68(2014)6, S. 28-31
60. Born, R.: besser lackieren 16(2014)14, S. 3
61. Tiedje, O. et al: JOT 54(2014)9, S. 14-19
62. Schadewald, A. et al: JOT 54(2014)9, S. 52-53
63. Anon.: JOT 54(2014)9, S. 54-57
64. Weiss, M.: Aluminium 90(2014)9, S. 60-63
65. Dietrich, R.: JOT 54(2014)9, S. 74-76
66. Schuricht, F. et al: Galvanotechnik 105(2014)9, S. 2062-2079
67. Bühlmeyer, R. et al: lightweightdesign 2014,4, S. 38-43
68. Anon.: Futur 16(2014)2, S. 6-7
69. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 68(2014)6, S. 33
70. Gutmann, T.: JOT 54(2014)9, S. 60-62
71. Heber, J. et al: Galvanotechnik 105(2014)10, S. 2150-2156
72. Schmidt, N.: Oberflächen Polysurfaces 55(2014)4, S. 12-13
73. Bauer, A. et al: besser lackieren 16(2014)15, S. 7
74. Winokurov, E. G. et al: Fyzikochimia poverchnosti I zaščita metallov 50(2014)4, S. 390-393
75. Berger, S. et al: Galvanotechnik 105(2014)10, S. 2160-2163
76. Standers, M.: Galvanotechnik 105(2014)10, S. 2142-2149
77. Unruh, J.: Galvanotechnik 105(2014)10, S. 2158-2159
78. Medeliene, V: Galvanotechnik 105(2014)10, S. 2164-2171
79. Iwschin, J. W. et al: galvanotecnika i obrabotka poverchnosti 22(2014)3, S. 34-39
80. Iwschin, J. K. et al: galvanotecnika i obrabotka poverchnosti 22(2014)3, S.40-44

81. Ramzan, K. et al: Trans. IMF 92(2014)5, S. 245-252
82. Stuttle, C J. et al: Trans. IMF 92(2014)5, S. 272-281
83. Jelinek, T. W.: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 22(2014)3, S. 17-33
84. Fathollahzade, H. et al: Trans. IMF 92(2014)5, S. 253-261
85. Low, C. T. J. et al: Trans. IMF 92(2014)5, S. 282-288
86. Kruglikov, S. S. et al: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 22(2014)3, S. 57-58
87. Linn, C et al: lightweightdesign 2014, 4, S. 44-49
88. Hilt, M.etal: besser lackieren 16(2014)14, S. 6
89. Wehle, J. et al: JOT 54(2014)9, S. 22-26
90. Lemke, D.: JOT 54(2014)9, S. 58-59
91. Klok, C etal: PLUS 15(2014)9, S. 1900-1907
92. Schadewald, A. et al: besser lackieren 16(2014)16, S. 12
93. rrosionsschutz (2014), S. 8-10
94. Efert, D.: besser lackieren 16(2014)16, S. 5
95. Tyrina, D. et al: Fyzikochimia poverchnosti I zaščita metallov 50(2014)4, S. 420-427
96. Anon.: SMM 115(2014)20, S. 45-47
97. Robbin, J.: besser lackieren 16(2014)15, S. 3
98. Anon.: JOT 54(2014)10, S. 16-17
99. Anon.: JOT 54(2014)10, S. 28
100. Anon.: JOT 54(2014)10, S. 60-61
101. Nikonczuk, P.: Trans. IMF 92(2014)5, S. 235-237
102. Laitinen, K. T. et al: Trans. IMF 92(2014)5, S. 238-245
103. Oezkoek, M. etal: PLUS 15(2014)9, S. 1882-1892
104. Hausherr, T: PLUS 15(2014)10, S. 2106-2112
105. Kraus, A.: PLUS 15(2014)9, S. 1956-1961
106. Poschmann, H.: PLUS 15(2014)10, S. 2088-2094
107. Serafino, P. et al: PLUS 15(2014)10, S. 2134-2138
108. Öttl, H. PLUS 15(2014)10, S. 2152-2154
109. Deißler, N. et al: PLUS 15(2014)10, S. 2167-2173
110. Kallmaier, C. et al: PLUS 15(2014) 10, S. 2192-2199
111. Oezkoek, M. et al: Galvanotechnik 105(2014)10, S. 2260-2267
112. Trajev, D. et al: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 22(2014)3, S. 65-69
113. Pinger, T.: Werkstoffe in der Fertigung 2014, 5, S. 56-57
114. Gehrke, X: JOT Special Korrosionsschutz 2014, S. 14-18
115. Hilt, M. et al: besser lackieren 16(2014)16, S. 6
116. Bulgakowa, J. P. et al: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 22(2014)3, S. 59-60 [117]
117. Karahan, I. A. et al: Trans. IMF 92(2014)5, S. 262-271
118. Maksimova, O. G. et al: stal 82(2014)8, S. 72-75
119. Anon.: galvano organo 2012, Nr. 831, S. 30-32
120. Zafiropoulo, A.: besser lackieren 16(2014)16, S. 4
121. Domnick, J. et al: JOT 54(2014) 10, S. 34-39
122. Wenediktov, W. N. et al: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 22(2014)3, S. 54-56 [123]
123. Poljakowa, L. P. et al: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 22(2014)3, S. 54-56 [124]
124. Elwert, T. et al: Erzmetall World of Metallurgy 67(2014)5, S. 287-296
125. Neide. A.: JOT 54(2014)10, S. 30-33
126. Niesing, B.: weiterrvorn Das Fraunhofer Magazin 2014, 4, S. 8-13
127. Winkel, P.: Galvanotechnik 105(2014)10, S. 2270-2276
128. Schuricht, F. et al: Galvanotechnik 105(2014)10, S. 2277-2288
129. Kolesnikov, A. W. et al: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 22(2014)3, S. 45-53 [130]
130. Klose, R.: EmpaNews 13(2014)46, S. 6-8
131. Anon.: galvano organo 2012, Nr. 831, S. 38-40
132. Anon.: MO Magazin fur Oberflachentechnik 68(2014)12, S. 21
133. Anon.: Aluminium 90(2014)9, S. 24-26
134. Ahrens, W et al: besser lackieren 16(2014)14, S. 8-9
135. Wasiljewa, M. S. et al: Fyzikochimia poverchnosti I zaščita metallov 50(2014)4, S. 411-419
136. Schneider, T.: metallbau 2014, 10, S. 9-11
137. Durst, W. et al: besser lackieren 16(2014)15, S. 6
138. Eickhoff-Mühlhausen: besser lackieren 16(2014)15, S. 12
139. Timmermann, E. H.: besser lackieren 16(2014)16, S. 9
140. Schulz, D.: JOT 54(2014)9, S. 64-65
141. Anon.: Der Siebdruck 60(2014)10, S. 34-40
142. Uhlmann, F. et al: JOT 54(2014)11, S. 32-38
143. Bender, A.: JOT 54(2014)11, S. 36-37
144. Anon.: JOT 54(2014)11, S. 64-66
145. Gajewska-Midzialek, M. et al: inzynieria powierzchni (2014)3, S. 64-69

146. Horsthemke, H. et al: Galvanotechnik 105(2014)11, S. 2357-2359
147. Langer, F. J.: Metall 68(2014)9, S. 348-354
148. Anon.: besser lackieren 16(2014)12, S.1-2
149. Bolk, O. et al: JOT 54(2014)9, S. 28-30
150. Klose, R.: EMPANews 13(2014)46, S. 18-19
151. Maischner, D. et al: Metall 68(2014)11, S. 456-458
152. Koblenzer, G.: JOT 54(2014)11, S. 16-19
153. John, P. et al: JOT 54(2014)11, S.40-43
154. Oezkoek, M. et al: Galvanotechnik 105(2014)11, S. 2496-2505
155. Bochert, C: PLUS 15(2014)11, S. 2308-2309
156. Hilt, M. et al: besser lackieren 16(2014)17, S. 6
157. Brinkmann, A. et al: besser lackieren 16(2014)8, S. 2
158. John, P.: besser lackieren 16(2014)18, S. 2
159. Zubielewicz, M.: ochrona przed korozja 57(2014)9, S. 347-353
160. Anon.: JOT 54(2014)11, S. 54-57
161. Doege, T.: besser lackieren 16(2014)17, S. 9
162. Friedmann, H. et al: PLUS 15(2014)11, S. 2445-2452
163. Sancey, B.: galvano organo 2012, Nr.832, S. 62-64
164. Fluimi, M.: Oberflachen Polysurfaces 55(2014)4, S. 6-11
165. Horn, K. et al: Galvanotechnik 105(2014)9, S. 1900-1910
166. Kassab, E. et al: Matenalwissenschaft und Werkstofftechnik 45 (2014)12, S. 920-929
167. Hagenhoff, B.: JOT 54(2014)11, S. 70-73
168. Winkel, P.: Galvanotechnik 105(2014)10, S. 2270-2276
169. Winkel, P.: Galvanotechnik 105(2014)11, S. 2511-2519
170. Koblenzer, G.: Galvanotechnik 105(2014)11, S. 2352-2356
171. Nestler, K. et al: Metall 68(2014)11, S. 459-460
172. Danilov, S. N. et al: Fyzikochimia poverchnosti I zaščita metallov 50(2014)5, S. 535-538
173. Mayer, P. et al: inzynieria powierzchni (2014)3, S. 70-75
174. Skibina, D. M. et al: Fyzikochimia poverchnosti I zascita metallov 50(2014)5, S. 539-546
175. Habashi, E.: Metall 69(2015)7-8, S. 292-298
176. Banfi, M.: AIFM GalvanoTecnica e nuove finiture 24/65(2014)4, 202-210
177. Hader, B. et al: Galvanotechnik 105(2014)11, S. 2345-2351
178. Khazan, P. et al: Schweissen und Schneiden 66(2014)11, S. 680-682
179. Vollrath, M.: Metall 68(2014)12, S. 518-521
180. Reinemuth, E.: email 62(2014)5, S. 70-79
181. Panussa, L. et al: ochrona przed korozja 57(2014)9, S. 338-343
182. Owczarek, E.: ochrona przed korozja 57(2014)9, S. 344-346
183. Mann, R. et al: Trans. IMF 92(2014)6, S. 207-394
184. Crivella, T.: Products Finishing 78(2014)1, S. 16-20
185. Love, J.: Products Finishing 78(2014)1, S. 28-31
186. Stuckert, W.: JOT 54(2014)11, S. 67-69
187. Buchner, T.: JOT 54(2014)11, S. 60-61
188. Stolle, W. et al: Farbe und Lack 120(2014)11 S. 20-24
189. Anon.: Oberflächentechnik 55(2014)5, S. 16-17
190. Hervieux, P. et al: galvano organo 2014, Nr. 832, S. 65-66
191. Wuyts, R. M.: PLUS 15(2014)11, S. 2403-2408
192. Wallrodt, M. et al: PLUS 15(2014)11, S. 2460-2464
193. Goth, C: PLUS 15(2014)11, S. 2312-2315
194. Hausherr, T.: PLUS 15(2014) 11, S. 2335-2331
195. Hilt, M. et al: besser lackieren 16(2014)18, S. 6
196. Nartscher, M. et al: besser lackieren 16(2014)18, S. 6
197. Eifes, H.: besser lackieren 16(2014)19, S. 8
198. Herrmann, T.: JOT 54(2014)12, S. 30-32
199. Plagemann, P. et al: MO Magazin für Oberflächentechnik 68(2014)9, S. 34-37
200. Anon.: SMM 115(2014)25/16, S. 48-49
201. Hilt, M. et al: besser lackieren 16(2014)19, S. 6
202. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 68(2014)9, S. 18-20
203. Bergbauer, K. et al: besser lackieren 16(2014)20, S. 1-3
204. Hilt, M. et al: besser lackieren 16(2014)20, S. 6
205. Hilt, M. et al: besser lackieren 16(2014)21, S. 6
206. Mlakar, L.: JOT 54(2014)12, S. 26-29
207. Anon.: Oberflächentechnik 55(2014)6, S. 23-24
208. Baumgärtel, H. et al: PLUS 15(2014)11, S. 2452-2459
209. Ekkel, T. et al: Schweissen und Schneiden 66(2014)11, S. 658-664
210. Schäfer, A.: JOT 54(2014)12, S. 56-58

211. Beck, M.: Oberflächen Polysurfaces 55(2014)5, S. 8-10
212. Arpin, C et al: Products Finishing 78(2014)2, S. 42-44
213. Bender, S.: besser lackieren 16(2014)20, S. 3
214. Bernard-Baues, G.: galvano organo 2012, Nr.833, S. 25-26
215. Sancey, B.: galvano organo 2012, Nr.833, S. 54-55
216. Winkel, P. Galvanotechnik 105(2014)12, S. 2728-2736
217. Olakamni, E. O. et al: AIFM GalvanoTecnica e nuove finiture 24/65(2014)4, S. 212-224
218. Vittorioso, A. et al: Galvanotechnik 105(2014)11, S. 2361-2370
219. Vieweger, U: Galvanotechnik 105(2014)12, S. 2605-2612
220. Zeitler, I: Galvanotechnik 105(2014)12, S. 2597-2604
221. Vittorioso, A. et al: Galvanotechnik 105(2014)12, S. 2582-2591
222. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 68(2014)9, S. 26-27
223. Breitwieder, C: JOT 54(2014)12, S. 22-25
224. Prasser, H.-M: Bulletin SEV/VSE 11/2014, S. 28-31
225. Timmermann, E.-H.: besser lackieren 16(2014)19, S. 9
226. Anon.: Oberflächen Polysurfaces 55(2014)5, S. 13-15
227. Melamies, I. A.: Oberflächen Polysurfaces 55(2014)6, S. 6-8
228. Netz, A.: Oberflächen Polysurfaces 55(2014)6, S. 9-11
229. Schmid, N.: Oberflächen Polysurfaces 55(2014)6, S. 20-23
230. Kirihara, S. et al: Trans. IMF 92(2014)6, S. 290-294
231. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 68(2014)9, S. 38-39
232. Imaz, N. et al: Trans. IMF 92(2014)6, S. 305-315
233. Gelhaar, A. et al: JOT 54(2014)12, S. 18-21
234. Körbulak, I.: Galvanotechnik 105(2014)12, S. 2576-2581
235. Bornhöff, A. et al: email 62(2014)6, S. 86-93
236. Schumann, H.: besser lackieren 16(2014)20, S. 4-5
237. Müller, M.: JOT 54(2014)12, S. 14-17
238. Weih, C et al: Oberflächen Polysurfaces 55(2014)4/5, S. 6-7
239. Anon.: Metall 68(2014)12, S. 510
240. Anon.: SMM 115(2014)25/26, S. 4<M17
241. Sneschko, L. A.: Fyzikochimia poverchnosti I zaštita metallov 50(2014)6, S. 579-582 [242]
- Petrinin, M. A. et al: Fyzikochimia poverchnosti I zaštita metallov 50(2014)6, S. 657-664 [243]
- Berg, F: JOT 56(2015)1, S. 34-35
244. Schajdurowa, G. I. et al: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 22(2014)4, S. 40-43 [245]
- Anon.: JOT 56(2015)1, S. 50-51
246. Peter, M.: EmpaNews 14(2015)47, S. 9-15
247. Waclawiak, C et al: ochronaprzed korozja 57(2014)11, S. 422-426
248. Anon.: JOT 56(2015)1, S. 48-49
249. Patton, N.: Galvanotechnik 106(2015)3, S. 490-498
250. Mandel, M. et al: Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 45(2014)12, S. 1123-1129 [251]
- Anon.: Werkstoffe in der Fertigung 2014, 6, S. 16-17
252. Jenissen, H. P.: Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 45(2014)11, S. 961-969
253. Bessel, M. et al: Farbe und Lack 120(2014)12, S. 42-57
254. Feklder, T.: JOT 56(2015)1, S. 28-29
255. Schmidt, B. et al: PLUS 15(2014)12, S. 2645-2661
256. Lohse, A. et al: email 62(2014)6, S. 94-98
257. Gaidukova, A. M. et al: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 22(2014)4, S. 44-48 [258]
- Siegmann, A. et al: Galvanotechnik 106(2015)1, S. 182-187
259. Anon.: ElektronikPraxis (2014)23, S. 62-64
260. Prasser, H.-M.: Bulletin SEV/VSE 1/2014, S. 28-31
261. Cramer, W. R.: Farbe und Lack 120(2014)1 S. 28-29
262. Busko, V. I. et al: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 22(2014)4, S. 17-21
263. Vortmiiller, T.: JOT 56(2015)1, S. 40-41
264. Davidson, D. et al: Products Finishing 78(2014)4, S. 24-27
265. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 69(2015)1, S. 28-29
266. Anon.: Metall 68(2014)12, S. 513
267. Jeffa, S. et al: Trans. IMF 92(2014)6, S. 321-324
268. Mazurek, A. et al: inżynieria powierzchni (2014)4, S. 51-56
269. Jelinek, T. W: Galvanotechnik 106(2015)2, S. 33-52

270. Okulov, W. W. et al: galvanotecnika i obrabotka poverchnosti 22(2014), S. 26-30
271. Gorelov, S. M. et al: galvanotecnika i obrabotka poverchnosti 22(2014)4, S. 33-36
272. Fuentes, J. O. et al: Futur 16(2014), S. 6-7
273. Körbulak, I.: Galvanotechnik 106(2015)1, S. 54-56
274. Coleman, S. et al: Trans. IMF 92(2014)6, S. 316-320
275. Hempel, F. et al: Galvanotechnik 106(2015)1, S. 166-170
276. Specht, U M. et al: Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 45(2014)12, S. 1115-1122
278. Lenzer, S. et al: JOT 56(2015)1, S. 36-38
279. Friedrichkeit, H.-M.: PLUS 17(2015)2, S. 253-257
280. Anon: JOT Special Korrosionsschutz 1(2015), S. 6-10
281. Voll, E.: email 62(2014)1, S. 2-13
282. Mauduil, A. et al: galvano organo (2012)834, S. 36-39
283. Reiter, H.: JOT 56(2015)1, S. 14-29
284. Prasol, L.: Futur 16(2014)3, S. 4-5
285. Hoyerf, A.: Farbe und Lack 120(2014)12, S. 622-26
286. Pennigton.T: Products Finishing 79(2015)4, S. 14-16
287. Eberhard, S.: Bulletin SEV/VSE 1/2015, S.12-15
288. Anon.: JOT 56(2015)2, S. 56-57
289. Pennigton.T: Products Finishing 79(2015)2, S. 24-29
290. Horber, M.: JOT 56(2015)2, S. 22-23
291. Iljin, W. E.: galvanotecnika i obrabotka poverchnosti 22(2014)4,S. 29-52
292. Anon.: Elektronik Praxis 14, Nr. 23, S. 21-23
293. Zwiers, H. J.: PLUS 17(2015)2, S. 263-266
294. Lorenz, A.: messtec drives automation 23(2015)2, S. 18-20
295. Pary, J. et al: PLUS 17(2015)2, S. 229-234
296. Hegyi, A. et al: Galvanotechnik 106(2015)1, S. 58-73
297. Korbulak, I.: Galvanotechnik 106(2015)2, S. 270-278
298. Gehrke, J.: JOT Special Korrosionsschutz 1(2015), S. 22-23
299. Brandenburger, F. et al: JOT Special Korrosionsschutz 1(2015)S. 20-21
300. Selent, J.: JOT Special Korrosionsschutz 1(2014), S. 21-23
301. Mehnert, R. et al: Farbe und Lack 122(2015)2 S. 48-54
302. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 69(2015)1, S. 14-15
303. Brickmann, F. et al: JOT 56(2015)2, S. 27-29
304. Renzi, D.: JOT 56(2015)2, S. 30-31
305. Wischenmeyer, W. et al: besser lackieren 17(2015)2, S. 3
306. Hilt, M. et al: besser lackieren 17(2015)2, S. 6
307. Pingel, J.: besser lackieren 17(2015)2, S. 2
308. Neumann, B.: besser lackieren 16(2014)21, S. 12
309. Anon.: JOT 56(2015)1, S. 26-27
310. Dietrich, R.: JOT 56(2015)1, S. 48-49
311. Bender, S.: besser lackieren 17(2015)01, S. 12
312. Rzepka, S. et al: PLUS 17(2015)2, S. 325-338
313. Scheiring, T.: JOT 56(2015)2, S. 34-35
314. Holz, M. et al: JOT Special Korrosionsschutz 1, 2015, S. 30-31
315. Anon.: JOT Special Korrosionsschutz 1(2015) S. 34-36
316. Greisner, U: JOT 56(2015)2, S. 16-17
317. Posdejev, S. S. et al: galvanotecnika i obrabotka poverchnosti 22(2014)4, S. 37-39
318. Lütke-Wörstmann, U: JOT 56(2015)1, S. 21-23
319. Hasenpusch, W: Galvanotechnik 106(2015)2, S. 402-409
320. Becker-Willinger, C.: JOT 56(2015)1, S. 14-15
321. Arrigetti, J. et al: stal 82(2014)12, S. 52-56
322. Anon.: JOT 56(2015)3, S. 66-68
323. Franke, C et al: Farbe und Lack 122(2015)2 S. 23-27
324. Kurtz, O et al: Galvanotechnik 106(2015)2, S. 256-268
325. Gubanov, A. A. et al: galvanotecnika i obrabotka poverchnosti 22(2014)4, S. 27-31
326. Kurtz, O. et al: Galvanotechnik 106(2015)2, S. 248-255
327. Heitmüller, S.: PLUS 17(2015)2, S. 321-324
328. Ma, C et al: Trans. IMF 93(2015)1, S. 8-17
329. Mirali, S. et al: Trans. IMF 93(2015)1, S. 24-31
330. Sivasakthi, S .et al: Trans. IMF 93(2015)1, S. 32-37
331. Kirihaz, S. et al: AIFM GalvanoTecnica e nuove finiture 25/66(2015)1, S. 12-18
332. Sekar, R.: Trans. IMF 93(2015)1, S. 44-52
333. Meudre, Ch.: galvano organo (2015)835, S. 54-56
334. Reichel, U. et al: MO Magazin für Oberflächentechnik 69(2015)1,S. 16-19

335. Pogoshev, Ju. S. et al: Galvanotechnik 106(2015)2, S. 370-376
336. Reschke, S. et al: Werkstoffe in der Fertigung (2014)1, S. 3
337. Anon.: Galvanotechnik 106(2015)7, S. 1394
338. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 69(2015)3, S. 24-25
339. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 69(2015)1, S.14-15
340. Mingo, B. et al: Trans. IMF 93(2015)1, S. 18-23
341. Distler,T: JOT 56(2015)3, S. 46-47
342. Weigelt, C et al: JOT 56(2015)3, S. 72-75
343. Meißner, S.: Stahl und Eisen 134(2015)2, S. 53-58
344. Giilbas, M.: Galvanotechnik 106(2015)11, S. 2151-2160
345. Vollmer, H.-G.: besser lackieren 17(2015)3, S. 2
346. Marschall, M. et al: Trans. IMF 93(2015)1, S. 4-5
347. Hilt, M. et al: besser lackieren 17(2015)4, S. 6
348. Eibl, S.: lightweightdesign 2015,1, S. 26-29
349. Jacob, S. P. et al: Galvanotechnik 106(2015)3, S. 564-566
350. Endres, B.: PLUS 17(2015)3, S. 419-425
351. Novotny, R.: Bulletin SEV/VSE 2/2015, S. 41-43
352. Effenberger, W.: PLUS 17(2015)3, S. 474-483
353. Verdian, M. M. et al: Trans. IMF 93(2015)1, S. 38-41
354. Bender, A.: JOT 56(2015)3, S. 48-50
355. Fackiner, A.: JOT 56(2015)1, S. 32-35
356. Bajan, W: besser lackieren 17(2015)3, S. 1/3
357. Hilt, M. et al: besser lackieren 17(2015) 3, S. 6
358. Fischer, S.: JOT 55(2015)3, S. 28-30
359. Alter, I.: besser lackieren 17(2015) 4, S.1/5
360. Pudewills, J.: besser lackieren 17(2015) 4, S. 9
361. Pingel, J.: JOT 56(2015)3, S. 38-39
362. Doege, T.: besser lackieren 17(2015)3, S. 12
363. Kalimna, G.: JOT 56(2015)3, S, 72-78
364. Holzhausen, U: besser lackieren 17(2015) 4, S. 12
365. Küsters, N.: JOT 56(2015)3, S. 59-61
366. Müller, M. et al: lightweightdesign (2015)1, S. 30-35
367. Del Duce, A. et al: Bulletin SEV/VSE 3/2015,S. 28-29
368. Anon.: Stahl und Eisen 134(2015)2, S. 22-28
369. Fecht, N.: bbr bänder bleche rohre 56(2015)1, S. 36-38
370. Bertzen, M.: Draht 2,2015, S. 52-54
371. Junge, F. et al: JOT Special Industrielle Teilreinigung 2015, S. 6-7
372. Rochowicz, M.: JOT Industrielle Teilereinigung 55(2015), S. 10-11
373. Anon.: Oberflächen Polysurfaces 55(2014)1, S. 23-25
374. Felix, C: Products Finishing 79(2015)3, S. 40-43
375. Sorbo, N. W.: Products Finishing 79(2015)3, S. 44-47
376. Kanegsberg, B. et al: Products Finishing 79(2015)3, S. 53
377. Ibrahim, M. A. M. et al: AIFM GalvanoTecnica e nuove finiture 25/66 (2015)1, S. 20-29 [378]
378. Patton, N.: Galvanotechnik 106(2015)3, S. 490-498
379. Körbulak, I.: Galvanotechnik 106(2015)3, S. 478-483
380. Larson, C et al: AIFM GalvanoTecnica e nuove finiture 25/66(2015)1, S. 30-37
381. Meichener, G. et al: Galvanotechnik 106(2015)3, S. 282-289
382. Jungwerth, B. et al: oppervlaktetechnieken 59(2015)13, S. 22-26
383. Anon: JOT 56(2015)4, S. 15-16
384. Gracia, F: galvano organo 2015, Nr. 835, S. 25-26
385. Lackner, J. M. et al: Galvanotechnik 106(2015)4, S. 814-826
386. Trenkner, I.: Stahl und Eisen 134(2015)2, S. 63-67
387. Radig, G.: SMM 115(2014) 4, S. 54-59
388. Polzin, C. et al; Galvanotechnik 106(2015)3, S. 634-637
389. Kapuščinska, A. et al: inżynieria powierzchni 2015,1, S. 47-57
390. Honselmann, J. et al: Galvanotechnik 106(2015)4, S. 722-729
391. Drebenstadt, C et al: World of Mining 106(2015)4, S. 19-29
392. Hasenpusch, W.: Galvanotechnik 106(2015)3, S. 645-653
393. Anon.: Stahl und Eisen 134(2015)3, S. 23-24
394. Busch, H.: Stahl und Eisen 134(2015)3, S.73-79
395. Shanmugavel,A.:PLUS 17(2015)4, S. 706-711
396. Winke, K. et al: PLUS 17(2015)4, S. 799-803
397. Endres, B.: PLUS 17(2015)4, S. 689-695
398. Anon.: Der Siebdruck 61(2015)03, S.25-26
399. Hilt, M. et al.: besser lackieren 17(2015) 5, S. 6
400. Dornbusch, O. et al: besser lackieren 17(2015)5, S. 8

401. Anon.: JOT Special Kombinierte Oberflächen 2014, S.18-19
402. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 69(2015)1, 52-54
403. Scuthe, U: Draht 2(2015), S. 38-39
404. Balzer, M. et al: Galvanotechnik 106(2015)4, S. 711-720
405. Langhals, H... GIT 59(2015)5, S. 30-32
406. Kaminska-Bach, G. et al: ochrona przed korozja 58(2015)2, S. 46-54
407. Vavasseur, S.: galvano organo 2015, Nr. 836, S. 32
408. Macare, M.: Oberflächen Polysurfaces 56(2015)1, S. 10-14
409. Anon: Oberflächen Polysurfaces 56(2015)1, S. 12-14
410. Niesing, B.: weiterrvorn Das Fraunhofer Magazin 2014,2, S. 10-13
411. Straeten, van der et al: lightweightdesign 2015,2, S. 10-15
412. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 69(2015)4, S. 20-25
413. Brinckmann, F.: JOT 56(2015)4, S. 29-32
414. von Lipinski, R. et al: PLUS 17(2015)4, S. 746-759
415. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 69(2015)4, S. 46-48
416. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 69(2015)4, S. 49-51
417. Höckh, M. et al: JOT 56(2015)4, S. 62-64
418. Lewinski, R.: Oberflächen Polysurfaces 56(2015)2, S.6-8
419. Anon.: oppervlaktetechnieken 59(2015)3, S. 32-33
420. Spisak, W. et al: ochrona przed korozja 58(2015)1, S. 46-54
421. Vanek, F: Products Finishing 79(2015)3, S. 11-10
422. Kozak, J. et al: inzynieria powierzchni 2015,1, S. 19-25
423. Guiborat, O.: galvano organo 2015, Nr. 836, S. 4ФЧ5
424. Kulakowska, G. et al: inzynieria powierzchni 2015, 1, S. 58-61
425. Povetkin, V V. et al: Fyzikochimia poverchnosti I zaščita metallov 50(2014)1, S. 98-102
426. Vladimirov, A. et al: Fyzikochimia poverchnosti I zaščita metallov 50(2014)2, S. 180-183
427. Dietz,A.: JOT Special Kombinierte Oberflächen 2015, S. 10-12
428. Ma, C et al: Trans. IMF 93(2015)2, S. 104-112
429. Lebedev, A. M. et al: galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 22(2014)1, S. 18-21
430. Ramazan, K. et al: Trans. IMF 93(2015)2, S. 89-96
431. Georgieva, M. et al: Trans. IMF 93(2015)2, S. 97-103
432. Striep, S.: email 62(2014)2, S.18-25
433. Andreeva, R. A. et al: AIFM GalvanoTecnica e nuove finiture 25/66(2015)2, S. 38-43 [434]
- Anon.: oppervlaktetechnieken 59(2015)2, S. 14-15
435. Luers, K.: weiterrvorn Das Fraunhofer Magazin 2014,2, S. 14-15
436. Geyikoglu, U. et al: besser lackieren 17(2015) 5, S. 4
437. Bell, H. et al: PLUS 17(2015)4, S. 804-809
438. Kurtz, O. et al: PLUS 17(2015)5, S. 959-962
439. Tramtz, H. et al: PLUS 17(2015)5, S. 1006-1012
440. Hopper, A.: AIFM GalvanoTecnica e nuove finiture 25/66 (2015)2,S. 74-84
441. Krolikowski, A.: ochrona przed korozja 58(2015)2, S. 38-45
442. Soltau, M. et al: Galvanotechnik 106(2015)5, S. 926-933
443. Bordzilowski, J.: ochrona przed korozja 58(2015)2, S. 56-58
444. Schmidt, A. et al: Galvanotechnik 106(2015)4, S. 844-852
445. Vittoriosi, A. et al: Galvanotechnik 106(2015)4, S. 736-741
446. Anon.: galvano organo 2015, Nr. 836, S. 46~17
447. Hübner, H.: JOT 56(2015)4, S. 40-42
448. Wiethölter, D.: Galvanotechnik 106(2015)4, S. 730-737
449. Meyerowitsch, A.: Galvanotechnik 106(2015)4, S. 860-866
450. Presser, Vet al: GIT 59(2015)3/4, S. 17-19
451. Pantel, S.: JOT 56(2015)5, S. 10-11
452. Reschke, S. et al: Werkstoffe in der Fertigung 2014,2, S. 3
453. Anon.: Oberflächen Polysurfaces 56(2015)2, S. 18-19
454. Anon.: Oberflächen Polysurfaces 56(2015)2, S. 20-22
455. Anon.: galvano organo (Frankreich) 2015, Nr. 837, S. 26-27
456. Lewinski, R.: Galvanotechnik 106(2015)5, S. 956-960

457. Fischer, S.: Oberflächen Polysurfaces 56(2015)2, S. 12-13
458. Kruglikov, S. S. et al: galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 23(2015)1, S. 34-38
459. Korotkov, W. W. et al: galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 23(2015)1, S. 24-33
460. Kwasnikov, M. Ju. et al: galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 23(2015)1, S. 39-46
461. Christiansen, T. L. et al: MO Magazin für Oberflächentechnik 69(2015)6, S. 28-31
462. Weigelt, C et al: JOT 56(2015)3, S. 72-75
463. Ganderath, F: JOT 56(2015)5, S. 46-47
464. Poschmann, H.: PLUS 17(2015)6, S. 1259-1269
465. Subda, J.: Products Finishing 79(2015)7, S. 30-32
466. Hilt, M. et al: besser lackieren 17(2015) 8, S. 6
467. Tiedje, O.: JOT 56(2015)3, S. 22-27
468. Appel, T. et al: JOT 56(2015)5, S. 52-54
469. Nuber, R. et al: Oberflächen Polysurfaces 56(2015)2, S. 24-25
470. Seger, A.: EmpaNews 14(2015)48, S. 4-5
471. Weilbeer, F.: Galvanotechnik 106(2015)5, S. 962-966
472. Anon.: Galvanotechnik 106(2015)5, S. 967-969
473. Fischer, S.: JOT 56(2015)3, S. 28-29
474. Lenzer, S.: JOT 56(2015)3, S. 42-45
475. Schulz, D.: JOT 56(2015)6, S. 32-34
476. Kunz, U.: JOT 56(2015)6, S. 56-59
477. Hilt, M. et al: besser lackieren 17(2015)10, S. 6
478. Vogelsang, K.: Galvanotechnik 106(2015)6, S. 1262-1265
479. McChesney. J. et al: Products Finishing 79(2015)9, S. 34-39
480. Kanegsberg, B. et al: Products Finishing 79(2015)9, S. 44
481. Wmiarski, J. et al: ochronaprzed korozja 58(2015)4, S. 99-103
482. Szklapa, I. et al: ochrona przed korozja 58(2015)4, S. 132-139
483. Wu, L. et al: Trans. IMF 93(2015)2, S. 66-73
484. Low, C. T. J. et al: Trans. IMF 93(2015)2, S. 74-83
485. Caramika, V et al: Trans. IMF 93(2015)2, S. 82-88
486. Song, J. et al: Galvanotechnik 106(2015)6, S. 1152-1162
- 487] Ramazan, K. et al: Trans. IMF 93(2015)2, S. 89-96
488. Ma, C et al: Trans. IMF 93(2015)2, S. 104-112
489. Ehlers, K. et al: JOT 56(2015)6, S. 96-99
490. Ebert.T. et al: JOT 56(2015)6, S. 100-101
491. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 69(2015)6, S. 48-49
492. Ebert, T.: Galvanotechnik 106(2015)6, S. 1164-1168
493. Anon.: SMM 115(2014)11, S. D78-D79
494. Christiansen, T. I. et al: MO Magazin für Oberflächentechnik 69(2015)6, S. 28-31
495. Anon.: oppervlaktetechnieken 59(2015)3, S. 32-33
496. Anon.: JOT 56(2015)5, S. 48-49
497. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 69(2015)5, S. 26-27
498. Jacob, S. P.: Galvanotechnik 106(2015)6, S. 1180-1183
499. Chris, F: Products Finishing 79(2015)9, S. 30-33
500. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 69(2015)6, S. 46-47
501. Poschmann, H.: PLUS 17(2015)6, S. 1259-1269
502. Larson, C et al: AIFM GalvanoTecnica e nuove finiture 25/66(2015)2, S. 92-95
503. Anon.: JOT 56(2015)5, S. 12-15
504. Sela, U.: JOT 56(2015)5, S. 16-19
505. Anon.: JOT 56(2015)5, S. 28-29
506. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 69(2015)6, S. 14-17
507. Lebelt, P. et al: MO Magazin für Oberflächentechnik 69(2015)6, S. 36-39
508. Hilt, M. et al: besser lackieren 17(2015) 9, S. 6
509. Rothbarth, E.: JOT 56(2015)3, S. 36-37
510. Pingel, J.: JOT 56(2015)3, S. 38-39
511. Hilt, M. et al: besser lackieren 17(2015)7, S. 4
512. Vittoriosi, A. et al: Galvanotechnik 106(2015)8, S. 934-949
513. Demarez, P.: Oberflächen Polysurfaces 56(2015)2, S. 28-29
514. Hartmann, J.: Galvanotechnik 106(2015)5, S. 1076-1088
515. Weiß, R.: Galvanotechnik 106(2015)5, S. 950-955
516. Hopmann, C et al: Werkstoffe in der Fertigung 2015, 2, S. 16-17
517. Goekea, S. et al: Werkstoffe in der Fertigung 2015, 2, S. 18-21
518. Anon.: oppervlaktetechnieken 59(2014)3, S. 20-23
519. Anon.: weitevorn Das Fraunhofer Magazin 2013, 3, S. 2-17
520. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 69(2011)3, S. 48-49
521. Müller, B.: weitevorn Das Fraunhofer Magazin 2015, 4, S. 18-1

УДК 620.197

## **Антифрикционные покрытия свинцовых пуль**

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

**Ключевые слова:** антифрикционные покрытия, меднение, кадмирование, латунирование

В работе проверены антифрикционные свойства некоторых гальванических покрытий на свинцовых пулях для спортивно-охотничьего оружия калибра 5,6 мм.

## **Antifriction Coatings of Bullets**

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

**Key words:** antifriction coatings, copper plating, cadmium plating, brass plating

Comparative tests of Cd, Cu and brass coatings were made using conventional bullets caliber of 5,6 mm for rifles used for hunting and sports (Tables 2-4). Brass-plated bullets turned to be the best ones with respect to shooting characteristics and their effect on channel condition due to low friction.

### **Введение**

Металлические антифрикционные покрытия применяются для деталей машин (подшипники, втулки и др.), работающих при трении скольжения и обладающие в определённых условиях низким коэффициентом трения. Это свойство обычно проявляется в условиях несовершенной смазки (или при трении без смазки) и зависит от физических и химических свойств металла: высокие теплопроводность и теплоёмкость; способность образовывать прочные граничные слои; уменьшающие трение; способность материала легко (упруго или пластически) деформироваться или изнашиваться (что способствует равномерному распределению нагрузки по поверхности соприкосновения - свойство прирабатываемости).

К антифрикционности относятся также микрогеометрическое строение поверхности, а именно определённая степень шероховатости или пористости, при которых смазка может удерживаться в углублениях, и способность материала «поглощать» твёрдые абразивные частицы, попавшие на поверхность трения, предохраняя тем самым от износа сопряжённую деталь. Проявлению антифрикционности в условиях сухого трения способствует наличие в материале таких компонентов, которые сами, обладая смазочным действием и присутствуя на поверхности трения, обеспечивают низкое трение (например, графит, дисульфид молибдена и др.). Одним из важных свойств антифрикционных материалов, обуславливающих антифрикционность при всех условиях трения, является его неспособность или малая способность к «схватыванию» (адгезии) с материалом сопряжённой детали. Наиболее склонны к «схватыванию» при трении одноимённые пластичные металлы в паре, имеющие гранецентрированную и объёмно-центрированную кубические решётки. При трении по стали наименее склонны к «схватыванию» серебро, олово, свинец, медь,

**Таблица 1. Составы электролитов  
Table 1. Composition of plating baths**

Компонент Component	Содержание, г/л Concentration, g/l		
	Меднение Copper bath	Латунирование Brass Bath	Кадмирование Cadmium Bath
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	60	12	-
ZnO	-	8	-
$3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-	-	40
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	250	300	-
NaOH	100	100	-
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-	-	200
ЦКН-75	5	-	-
ЦКН-04	-	-	10

кадмий, сурьма, висмут и сплавы на их основе. Эти материалы широко применяются для изготовления подшипников скольжения, воспринимающих нагрузки, возникающие при работе механизмов и машин, и обеспечивающих движение сопряженных деталей конструкции с одновременной фиксацией их в осевом и радиальном направлении [1].

Использование метода гальванического нанесения антифрикционных покрытий из растворов позволяет проводить процесс при низких температурах и одновременно обрабатывать большое количество деталей.

В настоящее время предприятие ЦНИИТОЧМАШ производит спортивно-охотничьи винтовочные патроны кольцевого воспламенения «ОЛИМП-БИ» калибра 5,6 мм. В таком патроне пуля из сурьмянистого свинца не имеет более твердого стального, медного или латунного сердечника. Для снижения трения свинцовой пули в канале ствола ее подвергают операции осаливания специальной органической композицией. Это приводит к активному образованию нагара в канале ствола, что влечет необходимость частой его чистки, быстрому износу и потере точности (кучности) стрельбы. Кроме того, имеет место так называемая нагартовка (намазывание) самого свинца на внутренней поверхности канала ствола.

Для решения этих проблем в рамках данной работы ЦНИИТОЧМАШ совместно с РХТУ им. Д.И. Менделеева и Производственной компанией «НПП СЭМ.М» провели испытания экспериментальных серий патронов, снаряженных штатными свинцовыми пулями и пулями с антифрикционными гальваническими покрытиями без операции осаливания. В качестве наиболее доступных покрытий, применяющихся с антифрикционными целями, были выбраны медь, кадмий и

латунь (сплав меди и цинка). Толщина покрытия составляла 3-5 мкм и определялась размерными допусками пули.

#### **Методики эксперимента**

Для нанесения покрытий были выбраны следующие электролиты: щелочно-тарtratный электролит меднения с добавкой ЦКН-75, щелочно-тарtratный электролит латунирования и сульфатно-аммонийный электролит кадмирования с добавкой ЦКН-04 [2], составы приведены в таблице 1.

Все электролиты и вспомогательные растворы были приготовлены на дистиллированной воде с применением химикатов квалификации не ниже «Ч».

Подготовка поверхности пуль во всех случаях проводилась по схеме:

- химическое обезжиривание в моющем растворе (раствор композиции «Технолюкс» ПК «НПП СЭМ.М»);
- активация в растворе лимонной кислоты (50 г/л).

После каждой подготовительной операции промывка в теплой проточной воде

Нанесение покрытий проводилось в лабораторной установке в погружном барабане вместимостью 100-200 пуль (см. чертеж на рис.1) с применением лабораторного источника постоянного тока ВС-24М. Время покрытия для каждого вида рассчитывали, исходя из следующих данных: площадь одной пули; количество пуль в загрузке; катодная плотность тока; катодный выход по току; удельный вес покрытия; толщина покрытия (3-5 мкм). Для меднения и латунирования катодная плотность тока составляла 0,5 А/дм<sup>2</sup>, выход по току принимали за 80%, для кадмирования

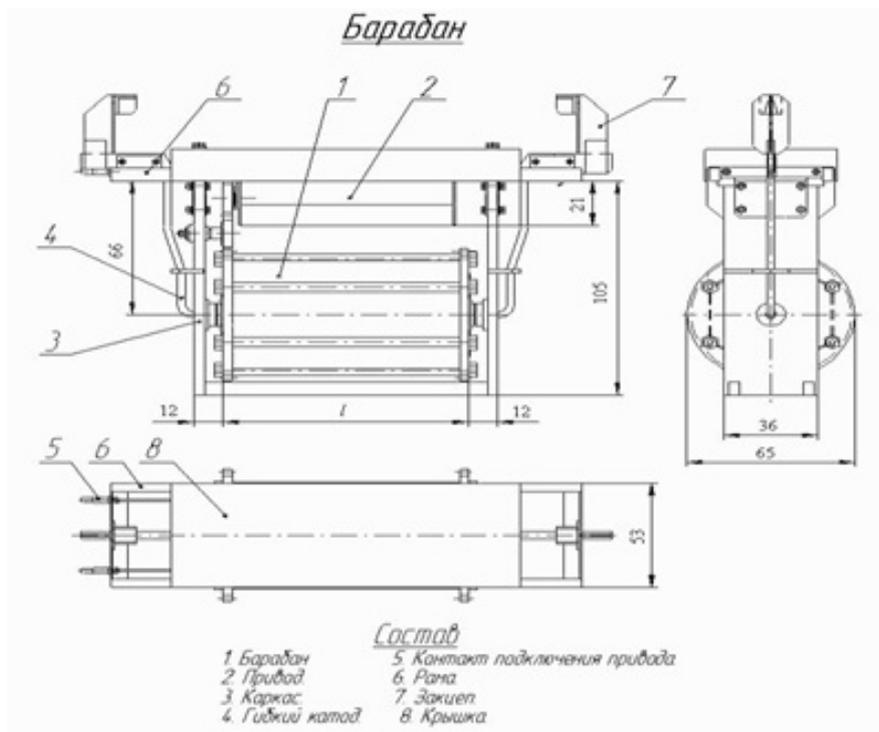


Рис. 1. Чертеж погружного лабораторного барабана

Fig.1. Immersed barrel. Components:

1. – barrel; 2. – driver; 3. – holder; 4. – flexible cathode; 5. – contact; 6. – frame; 7. – jam; 8. – cover

плотность тока  $0,8 \text{ A/дм}^2$ , выход по току 95%. Скорость вращения барабана составляла 12 оборотов в минуту.

#### Определение кучности стрельбы

Диаметр барабана выбран с таким расчетом, чтобы при его загрузке примерно на  $1/3$  объема слой пуль был не более 4 штук. Это необходимо для того, чтобы не произошла деформация нижних пуль под давлением верхних.

Длина барабана выбирается с учетом желаемой производительности (единовременной загрузки в штуках). На каждые 12 мм длины приходится примерно 10 штук пуль.

Кучность стрельбы (поперечник рассеивания) всех патронов определялась по 5 сериям по 10 выстрелов в каждой. Стрельба велась на дистанцию 50 м из ствола спортивной винтовки БИ7-4 №ЛИ-88. Ствол закреплялся жестко в тисках. Одновременно производилось переплавливание пуль каждого варианта. Стрельба проводилась в спецтире ЦНИИТОЧМАШ.

#### Стендовые испытания пуль

Определение скорости полёта пули и максимального давления пороховых газов в канале ствола производились одновременно при стрельбе из баллистического ствола К-5,6БР№Я-060. Скорость полёта пули ( $V_{10}$ )

определялась с помощью фотодиодной блокировки на расстоянии 10 м от дульного среза ствола. Определение максимального давления пороховых газов в канале ствола производилось крешерным методом. Крешерный метод в настоящее время очень широко используется в баллистических испытаниях для определения максимального давления при выстреле из ствольных систем. Сущность его состоит в определении давления по величине деформации пули, выступающей в роли крешера.

#### Осмотр пуль и канала ствола после стрельбы

Осмотр пуль проводился визуально с одновременным фотографированием. Осмотр канала ствола проводился визуально на предмет наличия потемнения (грязи) на шомпольной протирке после однократного прохода шомполом.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

#### Предварительные испытания

Для определения предпочтительного антифрикционного покрытия на предварительные испытания были представлены 4 серии патронов по 10 штук каждая:

- 1 серия – штатный патрон;
- 2 серия – патрон с медненной пулей;



Рис. 2. Фотография медненной пули после отстрела  
Fig.2. Photo of copper-plated bullet after shooting



Рис. 3. Фотография кадмированной пули после отстрела  
Fig.3. Photo of cadmium plated after shooting



Рис. 4. Фотография латунированной пули после отстрела  
Fig. 4. Photo of Brass plated after shooting

3 серия - патрон с кадмированной пулей;  
4 серия - патрон с латунированной пулей.

При проведении предварительных испытаний определяли кучность стрельбы  $K$  (поперечник рассеивания) в мм и оценивали состояние пули и канала ствола после стрельбы. Результаты приведены в таблице 2.

Предварительные испытания показали преимущество пули с покрытиями кадмием и



Рис. 5. Фотография патрона, снаряженного латунированной пулей

Fig.5. Photo of cartridge with brass-plated bullet

латунью по сравнению со штатной и медненной пулями. Однако в связи с высокой токсичностью кадмия предпочтительно применение покрытия латунью. Таким образом, окончательные стендовые испытания проводились с латунированными пулями.

#### Стендовые испытания патронов с латунированной пулей

Для стендовых испытаний было покрыто латунью 100 пуль и снаряжено 100 патронов (партия 2) и был проведен отстрел 10 серий по 10 патронов в каждой. Для сравнения взято 100 патронов штатной серии (партия 1). Фотография патрона с латунированной пулей приведена на рисунке 5.

При проведении стендовых испытаний определяли кучность  $K$  (поперечник рассеивания) стрельбы, оценивали состояние пули и канала ствола после стрельбы, определяли давление пороховых газов и скорость полета пули.

Результаты стендовых испытаний приведены в таблицах 3 и 4. Состояние канала ствола после стрельбы: партия 1 – легкий налет темно-серого цвета; партия 2 – чисто. Состояние пули для партии 2 – видимых повреждений латунного покрытия нет. По результатам испытаний видно, что по показателям максимального давления и скорости полета пули штатная партия (1) и партия с латунированной пулей (2) практически не различаются, однако для партии 2 состояние канала ствола лучше и выше кучность стрельбы.

#### Выводы

1. Латунное и кадмиевое покрытие на свинцовых пулях не разрушаются при выстреле, поэтому имеют преимущества по сравнению с

медным покрытием. Из-за высокой токсичности кадмия предпочтительно применение латунного покрытия.

2. Латунное покрытие обладает хорошими антифрикционными свойствами, на что указывают измеренные параметры стрельбы. Применение латунного покрытия для свинцовых пуль дает возможность избежать операции осаливания и обеспечивает отсутствие нагара в канале ствола.

3. Пули с латунным покрытием обеспечивают лучшую кучность стрельбы по сравнению со штатными пулями при соответствии остальных параметров требованиям отраслевых ТУ.

4. На основании проведенной работы целесообразно изготовление большой партии патронов с латунированными пулями для проведения полномасштабных испытаний.

**Литература  
References**

1. Ф.Ф. Ажогин и др. Гальванотехника. Справочник под ред. А.М.Гинберга, Москва, «Металлургия», 1987; Azhogin F.F. Electroplating. Reference book. M., Metallurgy, 1987.  
2. Смирнов К.Н., Кравченко Д.В., Архипов Е.А. Добавки для сульфатно-аммонийного электролита кадмирования. Практика применения. Гальванотехника и обработка поверхности. – М., 2016 – Т. XXIV, № 2, с. 35-38. Smirnov K.N., Arkhipov E.A., Kravchenko D.V. Additives for Ammonium Sulfate Cadmium Plating Solution. Practical Experience. J.

Electroplating&Surface Treatment; V. XXIV, № 2, P. 35-38.

**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 ООО Производственная компания «НПП СЭМ.М», 127427, г. Москва, ул. Б. Марфинская, д. 1, корп. 2, офис 8. Тел. 8-495-978-9442; e-mail:npp-sem@yandex.ru

**Information about authors**

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

**Kravchenko Dmitrii V.** – graduate student.

**Arkhipov Evgenii A.** – general director, NPP “SEM.M”, Moscow, 127427, Ul. B.Marfinskaya, 1, kor.2, off. 8; e-mail: npp-semm@yandex.ru , tel.: 8 (495) 978-94-42.

**Таблица 2. Результаты предварительных испытаний  
Table 2. Results of preliminary tests**

Серия пуль* Series of bullets	Кучность, K**,мм Accuracy of fire, mm	Внешний вид пуль после стрельбы Bullets appearance after shooting	Состояние канала ство- ла после стрельбы Condition of rifle channel after shooting
1 – штатные conventional	15,0	-	Темные следы Dark markings
2 – медненные Copper plated	21,5	Повреждение покрытия (см. рис. 2) Damaged coating (see fig.2)	Следов нет No markings
3 – кадмированные Cadmium plated	12,4	Видимых повреждений нет (см. рис. 3) No visible damages (see fig.3)	Следов нет No markings
4 – латунированные Brass plated	12,3	Видимых повреждений нет (см. рис. 4) No visible damages (see fig.4)	Следов нет No markings

\* Отстрел 10 патронов в серии; 10 shots

\*\* Допустимые значения  $K_{ср} \leq 12$  мм;  $K_{макс} \leq 15$  мм; admissible K values  $\leq 12$  mm;  $K_{max} \leq 15$  mm

Таблица 3. Скорость полета пули и максимальное давление пороховых газов  
Table 3. Bullet velocity and maximum gas pressure in the gun channel

Замеряемые характеристики Characteristics	№ варианта (партия патронов) Serial №	Значения замеряемых характеристик Measured values													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	ср.	мин.	макс.	разн.
Скорость полета пули (V10), м/сек Bullet velocity, m/sec.	1 БИ02-13 (штатный) conventional	303	304	308	302	308	308	307	306	309	302	306	309	302	7
	2 (латунир. пуля) Brass-plated bullet	308	304	308	302	305	301	305	303	308	303	305	308	301	7
Максимальное давление пороховых газов в канале ствола (РТ), кгс/см Maximum gas pressure in the channel, kg/cm <sup>2</sup>	1 БИ02-13 (штатный) conventional	1228	1292	1272	1235	1205	1299	1230	1222	1264	1234	1248	1299	1205	94
	2 (латунир. пуля) Brass-plated bullet	1213	1230	1264	1223	1243	1249	1314	1222	1207	1265	1243	1314	1207	107

Таблица 4. Кучность стрельбы  
Table 4. Accuracy of shooting

№ варианта (партия патронов) № серии Serial №	Кучность стрельбы (К), мм / Accuracy of shooting (K), mm										макс. max	мин. min	ср. medium	разн. разн.	требования ТУ standard specification	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10						
1 БИ02-13 (штатный) conventional	14,0	15,0	11,5	11,5	13,5	12,8	13,4	13,1	12,6	13,6	13,1	13,1	11,5	15,0	7	<15,0мм
2 (латунир. пуля) Brass-plated bullet	10,4	12,5	9,0	10,0	10,0	9,8	9,2	9,5	11,2	12,0	10,4	10,4	9,0	12,5	7	

УДК 621.357.7

## **Применение импульсного тока для получения механически прочных гальванических покрытий с развитой поверхностью**

**Кругликов С.С., Некрасова Н.Е., Касаткин В.Э.,  
Корнилова С. И.**

**Ключевые слова:** адгезионные покрытия, предельный ток, потенциостатический режим осаждения, импульсный ток

Сформулированы условия электролиза, при которых на катоде образуется металлический осадок, характеризующийся дендритообразной структурой, но при этом, в отличие от губчатых слоев, образующихся в режиме предельной диффузионной плотности тока, обладающий достаточной механической прочностью. Это позволяет использовать его в качестве адгезионного покрытия в производстве медной фольги, используемой при изготовлении печатных плат. Подобного типа адгезионные покрытия необходимы для производства слоистых материалов типа металл-полимер, а также могут быть использованы в качестве светопоглощающих покрытий при изготовлении солнечных коллекторов и оптических приборов.

## **Electrodeposition of Metal Layers with High Mechanical Strength and Large True Surface Area Using Pulsing Current**

**Kruglikov S.S., Nekrasova N.E., Kasatkin V.E., Kornilova S.I.**

**Keywords:** adhesion coatings, limiting current, potentiostatic deposition, pulsing current

Metal coatings with large true surface area are usually deposited as metal sponge consisting of small particles and are easily disintegrated to form metal powder. In the present paper a number of processes are described which allow to deposit on the cathode surface dendritic layers with large true surface area, and also with high mechanical strength. Electrodeposition at current densities considerably lower than limiting current produces smooth layers or slightly rough ones (Fig.1). Combination of repeating high and low potentiostatic pulses is one of possible ways to produce on the cathode surface dendritic metal layer with high mechanical strength (Fig. 2). Double galvanostatic pulses are probably more convenient from practical point of view (Fig. 3), however single galvanostatic pulses would be more convenient (Fig. 4). Repeating potentiostatic pulses at high over voltages (Fig. 5) can form only dendritic metal layers which do not have sufficient mechanical strength. In a particular case – the production of copper foil for the manufacture of PCBs copper adhesion layer can be produced by continuous passing the foil over few insoluble anodes located perpendicularly to the moving foil at short distance between the foil and these anodes. A laboratory model of such device is shown in Fig. 6. Deposition of copper at lower overvoltages ( $-0.3$  V) produced deposits (Fig.7) suitable for the strengthening of dendritic ones. In addition to copper nickel dendritic coatings were also obtained. They can be used as light absorbing ones for optical devices and sun energy collectors (Fig. 8).

### Введение

Для решения некоторых практических задач необходимо сочетание высокоразвитой поверхности и механической прочности электроосажденного слоя. В первую очередь это относится к так называемым адгезионным покрытиям, используемым в производстве слоистых материалов типа металл-полимер. К таким материалам относятся, например, фольгированный диэлектрик, применяемый в производстве печатных плат и других электронных устройств. Покрытия с развитой поверхностью можно использовать и как светопоглощающие.

Работы в этом направлении проводились на кафедре технологии электрохимических производств РХТУ (МХТИ) им. Д.И. Менделеева в 1980-1997 г. [1-4] и были продолжены в 1998-2005 г. совместно с научно-исследовательским подразделением фирмы Tyco Electronics, Ltd. (США) [5-7]. В настоящее время результаты этих исследований вновь стали актуальными в связи с решением задач по импортозамещению и развитию собственной элементной базы для производства отечественной электронной техники. В данной статье обобщены результаты этих работ [1-7] и проведен анализ методов формирования гальванических покрытий, сочетающих высоко развитую поверхность и механическую прочность.

Один и тот же металл или сплав можно осаждать на поверхность катода в виде компактного слоя, а также в виде рыхлого слоя [8]. Последний формируется обычно в режиме диффузионной предельной плотности тока. Частицы такого рыхлого слоя слабо соединены между собой и с ос-

новой и легко рассыпаются в порошок. Таким образом, осаждение металла в режиме предельной плотности тока невозможно использовать для получения механически прочных покрытий с развитой поверхностью. Тем не менее, такие покрытия можно получать путем сочетания двух процессов: формирования микродендритов и их упрочнения. Первая стадия представляет собой локализацию процесса электрокристаллизации на небольшой доле катодной поверхности. Вторая - более равномерное распределение скорости осаждения металла на всей поверхности формирующегося дендритного осадка. Чередование этих стадий обычно достигается путем периодического изменения электрического режима (использованием импульсов и пауз или импульсов различной амплитуды).

В данной работе рассмотрен механизм этих процессов, роль основных параметров и пути получения электроосажденных слоев с требуемым комплексом характеристик.

### Механизм процесса

В соответствии с законом Фарадея локальная скорость прироста толщины слоя осаждаемого металла должна быть эквивалентна локальной скорости диффузии ионов этого металла к данному участку катодной поверхности. Если при этом средняя плотность тока разряда ионов металла много ниже предельной, то неравнодоступность отдельных микроучастков катодной поверхности практически не сказывается на распределении тока на этих участках. А эквипотенциальность соседних микроучастков обеспечивает одинако-

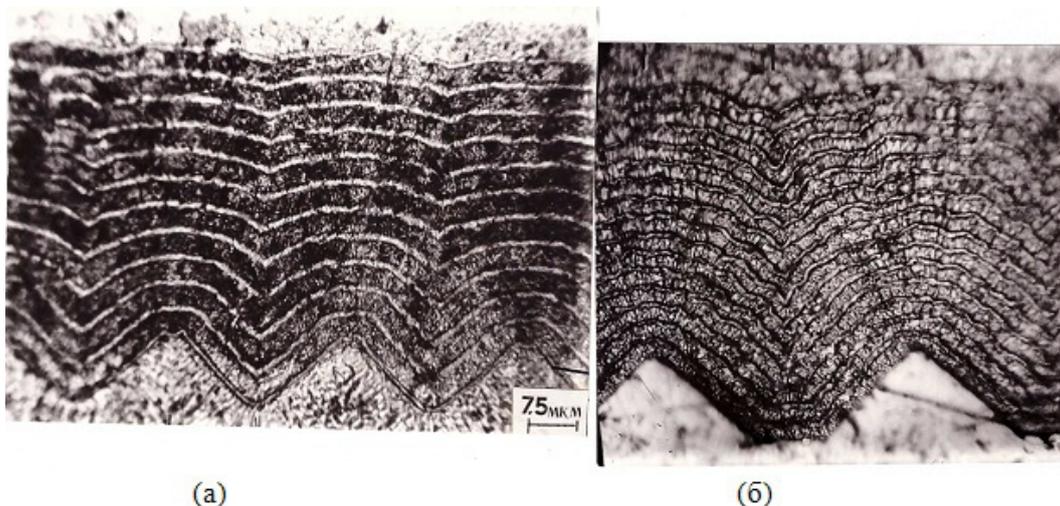


Рис. 1. Поперечные шлифы (x 1350): (а) - никелевого покрытия с тонкими прослойками меди, никелевые слои осаждали из электролита Уоттса с добавкой 1 г/л сахарина; (б) - медного покрытия с тонкими прослойками никеля.

Fig.1. Microsection of copper coating (б) with thin intermediate layers of nickel and that of nickel coating deposited from Watt's bath with saccharine, 1g/l, (а) with thin intermediate layers of copper

вую плотность тока на соседних микровыступах и в микроуглублениях. В этих условиях эволюция микрорельефа катодной поверхности будет результатом баланса двух процессов – роста так называемой «кристаллической шероховатости» и сглаживания микронеровностей по механизму «геометрического выравнивания» [8] (рис.1).

На обеих микрофотографиях хорошо видны проявления эффекта геометрического выравнивания в условиях равномерного микрораспределения скорости осаждения металла – постепенное уменьшение глубины микроуглублений. На микрофотографии (б) видно также формирование кристаллической шероховатости – рост небольших микровыступов, отсутствовавших на исходной поверхности. На микрофотографии (а) такие микровыступы отсутствуют, так как добавка сахара подавляет рост кристаллической шероховатости.

Совершенно иная ситуация складывается, если в результате повышения средней плотности тока концентрация разряжающихся ионов в растворе у поверхности катода становится существенно ниже их концентрации в глубине раствора. Основным фактором, управляющим процессом осаждения в этих условиях, становится величина потока диффузии. Неравномерность распределения плотности потока диффузии будет выражена тем в большей степени, чем больше разность концентраций разряжающихся ионов у поверхности катода и в глубине раствора. Эффект неравнодиступности микропрофиля проявляется в максимальной степени, когда плотность тока разряда ионов металла приближается к предельной, то есть выполняется неравенство:

$$C_s \ll C_0 \quad (1)$$

В отсутствие существенного вклада конвективного массопереноса (то есть на расстояниях от поверхности катода, не превышающих несколько микрометров) концентрационное поле для этих ионов становится подобным электрическому полю при первичном распределении тока [8]. Это означает, что эффективная толщина диффузионного слоя у микровыступов,  $d$ , приближается к их радиусу,  $r_b$  [9]:

$$d \approx r_b \quad (2)$$

Поэтому при появлении нового трехмерного зародыша на ровной поверхности катода или на уже образовавшемся дендрите локальная скорость осаждения металла на этом зародыше может многократно превышать среднее значение скорости осаждения. По мере утолщения зароды-

ша плотность диффузионного потока к нему снижается в соответствии с равенством (2). В дальнейшем на его поверхности может образоваться новый трехмерный зародыш и снова высокая плотность тока реализуется уже на поверхности этого нового зародыша. В итоге – на катоде образуется рыхлый слой металлических частиц, слабо скрепленных с основой и между собой.

Один из путей упрочнения этого слоя – введение в состав раствора ионов металла, потенциал разряда которых лежит в области более отрицательных потенциалов. Таким образом, на катоде одновременно разряжаются ионы металла двух видов. Ионы одного вида разряжаются в режиме предельной диффузионной плотности тока – они формируют зародыши дендритов. Ионы другого вида разряжаются в таком режиме, при котором плотность тока разряда ионов существенно ниже предельной диффузионной. Разряд этих ионов обеспечивает упрочнение образовавшихся на первой стадии микродендритов. Этими ионами могут быть ионы того же металла, но разряд которых происходит при более отрицательных значениях потенциала, либо ионы другого металла.

В зависимости от области потенциалов, pH раствора и природы осаждаемых металлов эти процессы могут сопровождаться (или не сопровождаться) выделением водорода. Иногда образование дендритообразных осадков связывают с параллельно протекающим на катоде процессом выделения водорода. Однако необходимо подчеркнуть, что протекание параллельного процесса выделения водорода на катоде, само по себе, никак не влияет на формирование катодного осадка. Оно может лишь несколько увеличить величину предельной плотности тока за счет эффекта перемешивания раствора пузырьками газа.

Можно назвать ряд примеров, где реализуется данный механизм формирования электроосажденных слоев с развитой поверхностью. Так при загрязнении электролита никелирования ионами меди раствор «прорабатывают» при низкой катодной плотности тока. При этом на катоде образуется дендритообразный, но достаточно прочный темный осадок. Он, по-видимому, формируется путем одновременного разряда на катоде ионов меди, никеля и водорода в режиме предельной плотности тока для ионов меди.

Если отношение скоростей разряда более электроположительной примеси (в рассматриваемом примере – ионов меди) и основного металла (никеля) выше некоторого порогового значения, то на катоде формируются дендритные осадки. Зародыши этих дендритов, по-видимому, формирует металл примеси. Если же соотношение скоростей ниже этого порогового значения, то ре-

ализуется компактный осадок, представляющий собой, вероятно, твердый раствор.

Аналогичную картину можно наблюдать при наличии примеси ионов станнита в станнатном электролите оловянирования. В данном случае катодный осадок состоит только из олова, но в ходе его формирования происходит разряд ионов станнита в режиме предельной диффузионной плотности тока, который формирует на катоде зародыши дендритов. На сформированных микродендритах происходит разряд ионов станната, который идет с практически одинаковой скоростью и на микровыступах, и в микроуглублениях. Как и в предыдущем примере, для образования микрошероховатого осадка необходимо, чтобы концентрация (и соответственно скорость разряда) ионов станната превышала некоторую пороговую величину.

Следует отметить, что вышеописанный процесс непригоден для формирования механически прочных электроосажденных слоев с развитой поверхностью из-за его нестабильности и невозможности независимого контроля и управления каждой из двух составляющих процесса: скоростью образования зародышей дендритов и скоростью их упрочнения.

На совершенно иных принципах основан альтернативный подход к формированию электроосажденных слоев с развитой поверхностью с помощью циклического изменения электрических параметров процесса. В данном случае каждый отдельный цикл процесса включает стадию разряда ионов металла в режиме предельной

плотности тока, при которой происходит формирование микродендритов, и стадию «упрочнения» образовавшихся дендритов в режиме, при котором разряд ионов этого же металла происходит с практически одинаковой скоростью на всех участках микропрофиля. Контроль хода процесса и управление им в данном случае значительно упрощаются. Раздельное регулирование количеств металла, расходуемого на образование микродендритов и на их последующее упрочнение, осуществляется путем соответствующего регулирования параметров циклического электрического режима.

### Варианты управления процессом

Методику управления процессом можно сформулировать в общей форме следующим образом: электроосаждение проводят в виде чередующихся стадий образования микродендритов при плотности тока, достаточной для выполнения неравенства (1), и стадии упрочнения микродендритов при такой плотности тока, при которой концентрация разряжающихся ионов у поверхности катода близка к их концентрации в объеме раствора.

#### Двухимпульсный потенциостатический режим

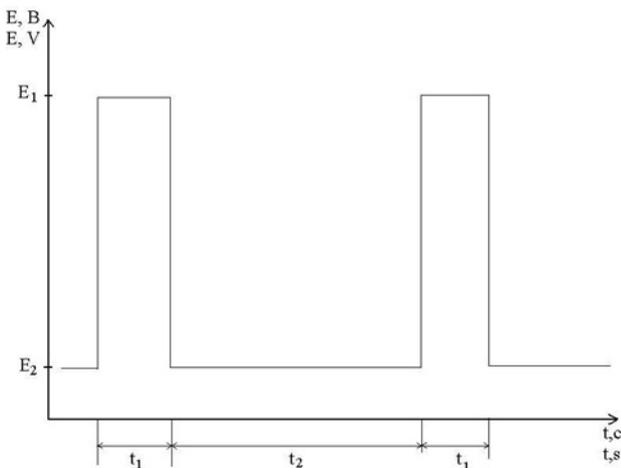
Реализацию сформулированных условий проще всего осуществить, используя двухимпульсный потенциостатический режим [4]. При этом суммарное количество электричества, проходящего через цепь в каждом цикле,  $Q_2$ , состоит из долей  $Q_1$  и  $Q_2$ . Здесь  $Q_1$  – количество электричества, расходуемое на образование зародышей дендритов (при потенциале в зоне площадки предельного тока), и  $Q_2$  – количество электричества, проходящее через цепь при таком потенциале, при котором скорость осаждения в несколько раз ниже предельной (рис.2):

$$Q_1 = \int_0^{t_1} i dt \quad (2)$$

$$Q_2 = \int_0^{t_2} i dt \quad (3)$$

Как следует из выражений (2) и (3), численные значения  $Q_1$  и  $Q_2$  можно определить, если известна функция  $i = f(t)$ , найденная, например, с помощью осциллографических измерений.

Регулирование соотношения между количеством металла, расходуемого на создание зародышей дендритов и на их упрочнение, достигается путем изменения отношения  $Q_1/Q_2$ . Для этого необходимо изменять соотношение  $t_1/t_2$ .



**Рис. 2.** Схема изменения во времени потенциала никелевого катода при формировании покрытий с развитой поверхностью с использованием двухимпульсного потенциостатического режима электроосаждения  
**Fig.2.** Variations of cathode potential during the deposition of nickel coatings with large true surface area using potentiostatic double-pulse current

*Двухимпульсный гальваностатический режим*

Двухимпульсный потенциостатический режим малоприменим с точки зрения удобства реализации процесса с использованием стандартных источников тока. Значительно проще осуществить режим чередования двух гальваностатических импульсов, один из которых – при высокой, а другой – при низкой плотности тока (рис. 3):

$$Q_1 = i \cdot t_1 \quad (4)$$

$$Q_2 = i \cdot t_2 \quad (5)$$

Различие между потенциостатическим и гальваностатическим вариантами двухимпульсного режима – это невозможность для гальваностатического варианта определить сразу, без предварительных опытов, длительность импульсов  $t_1$  и  $t_2$ , необходимую для получения требуемого соотношения между  $Q_1$  и  $Q_2$ . Дело в том, что концентрация разряжающихся ионов у поверхности катода начинает постепенно снижаться только после включения импульса с высокой плотностью тока. Поэтому в гальваностатическом варианте (рис.3)  $Q_1$  – это только некоторая часть произведения  $i_1 \cdot t_1$ . Соответственно,  $Q_2$  фактически больше, чем произведение  $i_2 \cdot t_2$ . Однако проблема состоит в том, что численные значения  $Q_1$  и  $Q_2$  не известны. Тем не менее, двухимпульсный гальваностатический режим представляет несомненный практический интерес, поскольку в настоящее время имеются промышленные источники тока, с помощью которых он может быть реализован.

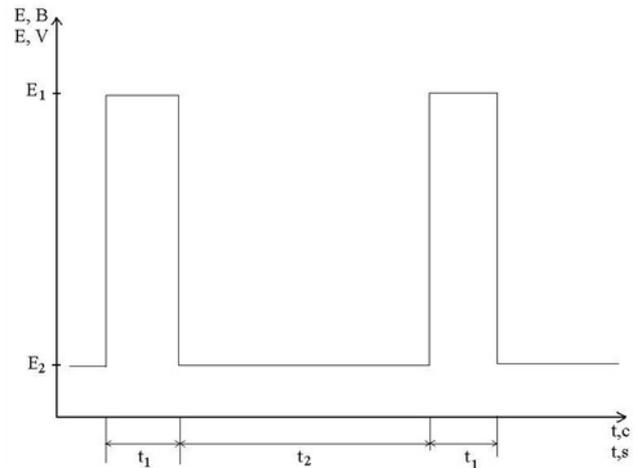
*Режим одиночных гальваностатических импульсов, чередующихся с паузами*

Для реализации этого режима пригодны практически любые промышленные выпрямители, дополненные устройством для автоматического выключения и включения тока. Необходимое для формирования развитой поверхности соотношение между  $Q_1$  и  $Q_2$  реализуется путем варьирования отношения длительности импульса и паузы (см. рис. 3).

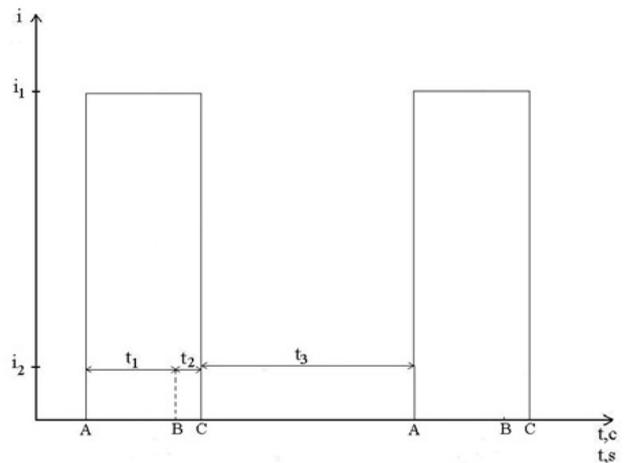
Величина плотности тока в импульсах должна существенно превосходить предельный ток для стационарного режима процесса. Тогда в каждом импульсе в течение некоторого времени электроосаждение металла будет идти сначала в режиме упрочнения микродендритов, при потенциале катода, далеком от области перехода к режиму предельного тока (участок АВ на рис.3). Затем, после скачка потенциала (точка В) начинается образование новых микродендритов (участок ВС).

$$Q_1 = i \cdot t_1 \quad (6)$$

$$Q_2 = i \cdot t_2 \quad (7)$$



**Рис. 3.** Схема изменения электрических параметров процесса для двухимпульсного гальваностатического режима электроосаждения;  $i_1 > i_{np}$ ;  $i_2 = (0,1-0,5)i_{np}$   
**Fig.3.** Variation of electric parameters for a double-pulse galvanostatic deposition:  $i_{np}$  – limiting current density



**Рис. 4.** Гальваностатические импульсы, чередующиеся с паузами  
**Fig.4.** Interrupted galvanostatic pulses

Общий недостаток всех режимов, использующих гальваностатические импульсы – постепенное снижение истинной плотности тока в результате формирования осадка с развитой поверхностью. Если в результате этого снижения плотности тока катодный потенциал станет недостаточным для образования новых зародышей микродендритов, то весь ток будет расходоваться на выделение металла в компактной форме и на поверхности дендритного слоя образуется металлическая корка.

*Режим одиночных потенциостатических импульсов, чередующихся с паузами*

Импульсы потенциала имеют прямоугольную форму и чередуются с паузами аналогично

тому, как это имеет место с импульсами тока (см. рис. 4). Данный тип режима представляет интерес исключительно для лабораторных исследований влияния отношения длительности импульса и паузы на процесс формирования катодного осадка при различных значениях потенциала и длительности импульсов и пауз. Поскольку каждый цикл изменения потенциала рабочего электрода не включает стадию осаждения металла в условиях равномерного микрораспределения скорости осаждения и каждая очередная порция металла осаждается при высоком перенапряжении, то упрочнение растущих дендритов становится невозможным. Этот прогноз полностью подтвердился при проведении экспериментов с данным типом режима (рис. 5).

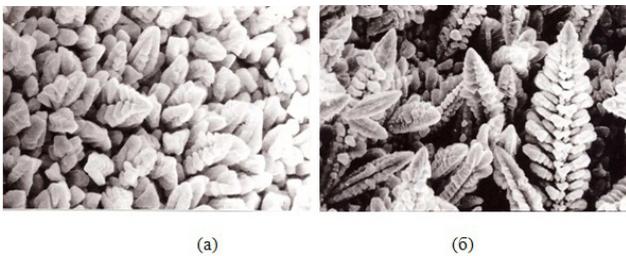


Рис. 5. Морфология поверхности осадков меди, полученных в сернокислом электролите; катодное перенапряжение,  $\eta = -0,5\text{В}$ ; (а) -  $t_{\text{и}}/t_{\text{п}} = 10/150$  мс; (б) -  $t_{\text{и}}/t_{\text{п}} = 100/150$  мс ( $\times 3000$ ).

Fig.5. Surface morphology of copper deposits, deposited from sulfate bath at cathode overvoltage  $-0.5\text{ V}$ ; (а) -  $t_{\text{и}}/t_{\text{п}} = 10/150$  ms; (б) -  $100/150$  ms ( $\times 3000$ )

На микрофотографиях на рис. 5 хорошо видно, что стадия упрочнения дендритов отсутствует, а по мере увеличения отношения  $t_{\text{и}}/t_{\text{п}}$  только усиливается рост самих дендритов.

*Режим циклического изменения локальных значений катодной плотности тока и потенциала при перемещении локального анода вдоль поверхности катода*

Если в гальванической ванне происходит прямолинейное, возвратно-поступательное или какое-либо иное циклическое перемещение катода относительно анода или системы анодов, то мгновенные значения локальной плотности тока и потенциала на отдельных участках катодной поверхности тоже изменяются в аналогичном временном режиме. Задание электрических параметров и их изменения во время электролиза достигается путем соответствующего воздействия на изменение во времени геометрии системы катод-анод, то есть с помощью управления первичным распределением тока на катодной поверхности.

На рис. 6 показан характер распределения тока на плоском катоде, параллельно которому

расположен одиночный горизонтальный анод в виде проволоки. Кривая 1 соответствует положению анода около центра катодной пластинки. Кривая 2 – положению у ее верхнего (или нижнего) края. Как раз в это время становится возможным формирование зародышей дендритов на некоторой части поверхности катода. После смещения анода вверх или вниз от этого участка плотность тока и перенапряжение на нем снижаются и происходит упрочнение образовавшихся микродендритов.

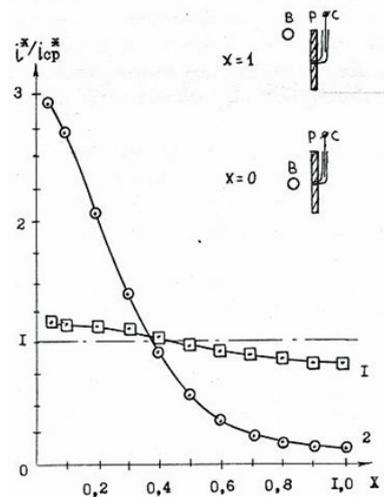


Рис. 6. Первичное распределение тока в системе: плоский катод и расположенный параллельно ему проволочный анод

Fig.6. Primary current distribution in an electrode system consisting of a plate and a horizontal wire parallel to the plate

Прием, аналогичный описанному выше, может быть использован для нанесения микрошероховатого слоя меди на поверхность медной фольги, используемой в производстве печатных плат. Фольга проходит через ванну с электролитом меднения, в которой установлен ряд узких нерастворимых анодов перпендикулярно направлению движения фольги. Катодная плотность тока и поляризация имеют максимальные значения в момент, когда данный участок фольги проходит над очередным анодом. В этот же момент на участке поверхности фольги, равноудаленном от двух соседних анодов, плотность тока и катодная поляризация имеют минимальные значения. Таким образом, число циклов изменения плотности тока и потенциала равно числу анодов, а требуемое отношение максимальной и минимальной плотности тока в каждом цикле устанавливаются путем регулирования величины зазора между анодами и движущейся фольгой.

Использование этого метода применительно к производству фольгированного материала для изготовления печатных плат поз-

волило повысить адгезию полимера к медной фольге в 10-20 раз.

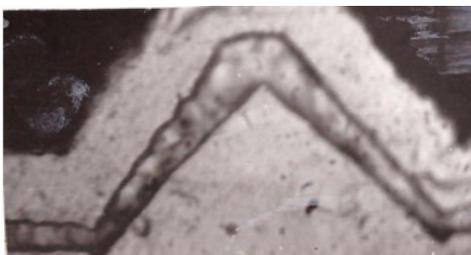
При выборе оптимальных параметров режима осаждения медного адгезионного покрытия необходимо обеспечить формирование зародышей дендритов на всех участках исходной поверхности фольги, то есть не только на вершинах уже имеющихся микровыступов, но и в микроуглублениях. Необходимые для этого данные были получены в режиме потенциостатических импульсов, чередующихся с паузами (рис. 5). С другой стороны, в режиме упрочнения дендритов плотность тока осаждения меди должна быть существенно ниже предельной на всех участках катодной поверхности. С целью уточнения параметров этой стадии процесса изучено распределение медного осадка на поверхности с микронеровностями различной высоты в режиме постоянного перенапряжения, равного  $-0,3$  В.



(а)  $\times 350$



(б)  $\times 700$



(в)  $\times 1400$

**Рис. 7.** Поперечный шлиф медного покрытия, осажденного из сульфатного электролита при постоянном перенапряжении  $-0,3$  В

**Fig.7.** Cross-section of copper coating deposited from sulfate bath at constant overvoltage  $-0,3$  V

На микрофотографиях поперечных шлифов (рис.7) видно, что при стационарном электрическом режиме и плотности тока несколько ниже предельной в условиях преимущественно диффузионного контроля скорости процесса осаждение локализуется в основном на микровыступах, уже имеющихся на исходной поверхности катода. При этом более высокая скорость осаждения реализуется на более высоких микровыступах (рис. 7а). Она превышает скорость осаждения на микровыступах меньшей высоты и на прочей поверхности (рис.7б и 7в). В то же время на ровной поверхности и на боковых сторонах микровыступов не происходит ни существенного увеличения величины истинной поверхности, ни формирования микронеровностей, способствующих появлению «анкерного» эффекта.

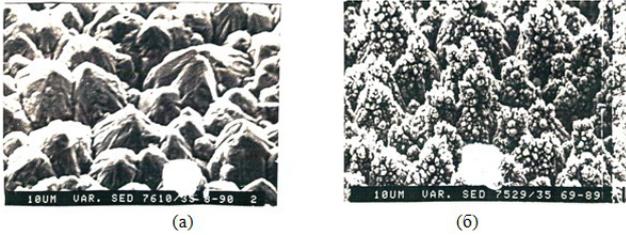
Повышение катодного перенапряжения с  $-0,3$  В до  $-0,5$  В уже переводит процесс в режим образования дендритного осадка (рис.5). При этом, как видно на микрофотографиях на рис. 5, электроосаждение с использованием катодных импульсов чередующихся с паузами не вносит принципиальных изменений в формирование осадка. Даже десятикратное увеличение длительности катодных импульсов – со 10 до 100 мс не изменило дендритную природу катодного осадка.

Таким образом, выбор амплитудных значений перенапряжения  $-0,3$  и  $-0,5$  В позволяет выполнить основные требования, предъявляемые к медному адгезионному покрытию.

Одно из важных преимуществ метода получения покрытий с развитой поверхностью с помощью управления параметрами нестационарного электрического режима – возможность осаждать слой требуемого качества на поверхность с любыми начальными микрогеометрическими характеристиками. На рисунке 8 приведены микрофотографии поверхности медной фольги (без медного адгезионного слоя) и такой же фольги после нанесения на ее поверхность никелевого покрытия, осажденного в двухимпульсном потенциостатическом режиме [4]. Как видно на фотографии, равномерный слой никелевых микродендритов сформировался не только на вершинах и боковых сторонах микровыступов основы, но и на дне микроуглублений.

Двухимпульсный режим осаждения никеля в данном случае применяли для получения светопоглощающей поверхности.

Приведенный пример показывает, что, регулируя параметры процесса в зависимости от поставленной задачи, можно получить материалы с различными характеристиками.



**Рис. 8.** Исходная поверхность медной фольги – (а); поверхность фольги после осаждения никеля из разбавленного электролита Уоттса с добавкой сульфата аммония в двухимпульсном потенциостатическом режиме – (б);

$E_1$  от -0,9 до -1,1 В (свэ);  $E_2$  от -0,68 до -0,78 В (свэ);  
 $t_1$  5-10 с;  $t_2$  20 с. (x 2500)

**Fig.8.** Raw copper foil (a) and foil with nickel coating (b) deposited from diluted Watt's nickel bath with ammonium sulfate using double-pulse current;

$E_1$  -0.9 to -1.1 V (she);  $E_2$  -0.68 to -0.78 V;  
 $t_1$  5 to 10 s;  $t_2$  20 s; (x 2500)

### Выводы

1. Механически прочные металлические покрытия с развитой поверхностью можно осаждать на гладкую или микрошероховатую основу, чередуя стадии электроосаждения в режиме формирования дендритного осадка и стадии упрочнения образовавшихся дендритов.

2. В режиме осаждения дендритного слоя скорость разряда ионов металла контролируется скоростью их диффузии к катоду.

3. Упрочнение дендритного слоя происходит при микрораспределении скорости разряда ионов металла, близком к равномерному.

4. При формировании медного покрытия с развитой поверхностью величина катодного перенапряжения в серноокислом электролите, достаточная для формирования микродендритов, составляет около -0,5В. Перенапряжение, необходимое для их упрочнения, составляет около -0,3 В.

5. При формировании никелевого покрытия с развитой поверхностью путем электроосаждения из электролита Уоттса с добавкой соли аммония потенциал формирования микродендритов составляет около -1,01 В (с.в.э.), а потенциал их упрочнения – около -0,7 В.

### Литература

#### Reference

1. Кругликов С.С., Ярлыков М.М., Браун Е.В., Левин А.И., Муратова И.В., Электрохимическая обработка поверхности медной фольги с целью улучшения адгезии к диэлектрику. Труды МХТИ, 1983, вып. 129, с. 40-48.

Kruglikov S.S., Yarlykov M.M., Braun E.V., Levin A.I., Muratova I.V., Electrochemical Treatment

of Copper Foil for the Improved Adhesion to Dielectrics.

2. Кругликов С.С., Браун Е.В., Кислова О.Ю., Влияние исходного микропрофиля на эволюцию шероховатых медных осадков. Журн. прикл. хим., 1984, т. 57, № 8, с. 1748-1752.

Kruglikov S., S., Braun E.V., Kislova O.Yu., On the Effect of Original Surface Microprofile on the Evolution of Rough Copper Deposits. Zhurn. Prikl. Khim. (Russ.), 1984, v.57, No 8, p. 1748-1752.

3. Кругликов С.С., Браун Е.В., Кислова О.Ю. Получение шероховатых медных покрытий импульсным электролизом. Журн. прикл. хим., 1985, т. 58, № 11, с. 2447-2451.

Kruglikov S.S., Braun E.V., Kislova O.Yu., Electrodeposition of Rough Copper Layers Using Pulsing Current, Zhurn. Prikl. Khim., 1985, v. 58, No 11, p. 2447-2451.

4. Kruglikov S.S., Novozhilova R.A., Kornilova S.I., Electrodeposition of Black Nickel Coatings, Proc. AESF SUR/FIN'98, Minneapolis, USA, 1998, p. 173-178.

5. Kruglikov S.S., Becker P., Jankovski. Combination of Pulse- and Constant-current Plating for the Creation of Desirable Surface Geometry. O., Proc. AESF SUR/FIN'2000, Orlando, FL, USA, 2000 (Floppy disk).

6. Kruglikov S.S., Becker P., Jankovski O., Use of Pulse- and Constant-current Plating for the Creation of Desirable Surface Microgeometry. Plating and Surface Finishing, 2002, vol. 89, No 3, p. 45-55.

7. Подобаев А. Н. Кругликов С.С., Беккер П., Маттисен М. Электрохимическая оценка развитой шероховатости поверхности гальванических никелевых покрытий. Защита металлов, 2005, т. 41, № 3, с. 1-7.

Podobaev A. N., Kruglikov S.S., Becker P., Mattisen M. Electrochemical Evaluation of Well-developed Roughness of the Surface of Electrodeposited Nickel Layers. Zashita Metaslov (Russ.), 2005, v.41, No 3, p. 1-7.

8. Кругликов С.С., Коварский Н.Я., Выравнивание микронеровностей при электроосаждении металлов, в сб. Итоги науки и техники, серия Электрохимия, т. 10, ВИНТИ, М., 1975, с. 106-188.

Kruglikov S.S., Kovarski N.Ya., Leveling Phenomena in the Electrodeposition of Metals. In "Advances in Science and Technology", Electrochemistry, v.10, VINITI, M., 1975, p.106-188

9. Кругликов С.С., О некоторых особенностях использования потенциостатического режима при электроосаждении металлов и сплавов.

Гальванотехника и обработка поверхности, 2016, т. 24, № 1, с. 40-47.

Kruglikov S.S., Certain Features of the Electrodeposition of Metals and Alloys under Potentiostatic Conditions. Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti, 2016, v. 24, No 1, p.40-47.

**Сведения об авторах**

**Кругликов Сергей Сергеевич** - профессор, д.х.н. кафедра ТНВиЭП, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9; моб. Тел.: +7 916-616-96-99.

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

**Касаткин Вадим Эдуардович** - к.х.н., ст.н.с.; ИФХиЭ им. А.Н.Фрумкина РАН: Москва, Ленинский проспект, д.31.

**Корнилова Светлана Игоревна** - к.т.н., зам. гл. бухг.; РХТУ им. Д.И.Менделеева

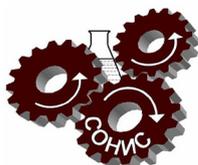
**Information about authors**

**Dr. Sergey S. Kruglikov** – Dr.Sci., professor, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Russian Federation, Miusskaya sq., 9., skruglikov@mail.ru; mob.tel.: +7-916-616-96-99.

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

**Kasatkin Vadim E.** - cand.Sci., research worker, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAN, Moscow, Leninskii pr., 31

**Kornilova Svetlana I.** - cand.Sci., Vice-bookkeeper, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia.



## 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](mailto: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 546. 711

**Изучение влияния состава раствора и условий электролиза на процесс анодного растворения фосфористого ферромарганца с целью получения электролитического металлического марганца**

**Токов М.Ю., Яфаев П.В., Непочатов В.М.**

На основе анализа литературных данных и результатов собственных экспериментов изучено влияние состава раствора и условий электролиза на процесс электрохимической переработки некондиционного марганцевого сырья в электролитический металлический марганец. Определены оптимальные условия для проведения процесса анодного растворения фосфористого ферромарганца, которые дают возможность перевести в раствор более 80% марганца от исходного содержания, а вредные примеси при этом остаются в виде нерастворимого шлама.

**On the influence of solution composition and operating conditions on the of anodic dissolution of ferromanganese in the process of the production of electrolytic manganese metal**

**Tokov M.Yu., Yafaev P.V., Nepochatov V.M.**

The effect of the solution composition and electrolysis conditions on the electrochemical processing of manganese ore for the production of electrolytic manganese metal was studied (Tables 1-4, Fig.1) using analysis of published data and the results of our experiments. Optimal conditions for conducting the process of anodic dissolution of phosphorous ferromanganese were found (Figs. 2-7) which enable to dissolve more than 80% of the initial content of manganese while impurities remain as insoluble sludge.

### **Введение**

Марганец, в виде ферромарганца и силикомарганца, находит широкое применение в металлургии и технике, главным образом при выплавке стали, а также, как легирующий компонент. Но если для выплавки железа и углеродистых сталей, в основном, возможно применение наиболее дешевых сплавов марганца - ферромарганца марок ФМн70, ФМн80, ФМн88, то для изготовления высококачественных ответственных марок стали, марганцевой бронзы, манганина и целого ряда других сплавов необходим металлический марганец, чистотой более 99% [1-3]. Кроме того, марганец и его соединения, используемые для получения полупроводниковых и магнитооптических материалов, а также ферритов, должны обладать еще большей чистотой, необходимой и достаточной при изготовлении материалов электронной техники.

В металлургии при выплавке металлического марганца, ферромарганца наиболее вредным компонентом, присутствующим в марганцевом сырье, является фосфор, при повышенном содержании которого в стали и сплавах резко возрастает их хрупкость. Поэтому для предотвращения загрязнения фосфором основного металла перед выплавкой марганца и его сплавов производится электрометаллургическая дефосфорация рудного концентрата. Процесс дефосфорации руды при всех достоинствах имеет главный недостаток - это неизбежное образование высокофосфористого ферромарганца, называемого также "попутный сплав". Содержание фосфора в таком сплаве может достигать 6%, содержание марганца - 35-60%, остальное - железо, а также примеси кремния, углерода, алюминия и др.

Фосфор в данном сплаве содержится в виде фосфидов марганца и железа, которые не поддаются металлургической переработке, поэтому после плавки "попутный сплав" чаще всего отправляется в отвал [9,10].

В настоящее время на этом этапе технологического цикла потери марганца в виде «попутного сплава» составляют около 10-15% от исходного содержания этого металла в руде. То есть количество теряющегося в отходах марганца составляет достаточно большую величину. Начиная с середины XX века, в отвалах горно-обогатительных комбинатов на территории бывшего СССР накопились тысячи тонн такого "попутного сплава" с различным содержанием марганца. Тем не менее, наличие в составе большого количества марганца и железа обуславливает высокую хими-

ческую активность данного сплава и обеспечивает возможность осуществить его химическую или электрохимическую переработку.

Известные гидрометаллургические способы дефосфорации марганцевых соединений, например - гаусманитовый метод, требуют значительных трудовых и энергетических затрат, а также подразумевают большой удельный расход химикатов (концентрированной азотной кислоты) и необходимость утилизации образующихся нитрозных газов. [10,11].

В патентной литературе описан электрохимический метод переработки попутного сплава в растворе хлорида аммония. Данный метод предполагает растворение попутного сплава на аноде и позволяет получать марганец в виде хлоридного раствора, пригодного после очистки для выделения марганца электролизом или для дальнейшего получения соединений марганца [5,14]. Электролитический метод переработки попутного сплава имеет одно важное преимущество: при практически равных затратах, предпочтительнее получать в качестве конечного продукта электролитический металлический марганец (ЭММ) нежели пирометаллургический, так как ЭММ содержит минимальные количества серы, фосфора, углерода и кремния [2-4, 6-8].

Данная методика была испытана и предложена для фосфористого ферромарганца, содержащего более 50% марганца, полученного при переработке богатой Грузинской марганцевой руды. На территории России преобладают бедные карбонатные и смешанные марганцевые руды, при обработке которых получается попутный сплав, содержащий не более 20% марганца.

В ходе предварительных экспериментов было установлено, что известные электролиты и условия электролиза, а также особенности полного технологического цикла переработки марганцевых руд не подходят для данного «попутного сплава».

Целью настоящей работы являлось изучение влияния состава электролита и условий электролиза на процесс анодного растворения «попутного сплава», выплавленного из бедных отечественных руд, для получения в результате многостадийной переработки электролитического металлического марганца.

### **Методическая часть**

Аноды, подвергаемые рафинированию в данной работе, изготавливали методом литья. В разлитый по формам, но еще не застывший металл вплавливали токоподводы из стальной прово-

Таблица 1. Состав исследуемого фосфористого ферромарганца  
Table 1. Composition of ferromanganese

Элемент Element	Mn	Fe	Si	P
Масс. содержание, % Content (mass.%)	18,5	74,7	1,5	5,3

локи. После остывания отливок, готовые аноды извлекали из керамической формы и промывали водой. Форма и размер анодов: - цилиндрические - d 20 мм, h 60 мм. Состав исследуемого фосфористого ферромарганца приведен в табл. 1.

Подготовка литых ферромарганцевых анодов перед электролизом заключалась в механической очистке их поверхности от окалины, промывке водой и сушке в сушильном шкафу.

Аноды, используемые для снятия поляризационных кривых, после описанных операций подготовки подвергались шлифованию на точильном камне для образования площадки площадью 1 см<sup>2</sup>, а также достижения однородности поверхности, и изолированию лишних участков при помощи химически-стойкого лака ХВ-784.

При электролизе использовались катоды, изготовленные из листового проката стали марки 12Х18Н10Т, толщина катодов составляла 250 мкм.

Изучение влияния плотности тока и состава электролита на скорость анодного растворения ферромарганца и подбор оптимальных условий для проведения данного процесса проводили в стеклянной ячейке объемом 500 мл, с общим катодным и анодным пространством.

Так как в процессе электролиза на катоде выделяется водород, происходит подщелачивание электролита. При этом pH возрастает, и анод начинает пассивироваться. Для предотвращения этого значение pH раствора поддерживали в интервале от 2,0 до 3,5 добавлением 40% раствора серной кислоты.

*Этапы проведения эксперимента:*

1. Очищенный и высушенный анод взвешивают на аналитических весах, затем монтируют на установку.

2. Электролиз ведут в растворе электролита при следующих параметрах:

анодная плотность тока  $i_a$  1-5А/дм<sup>2</sup>;

температура t комнатная.

Перемешивание с помощью магнитной мешалки; pH от 2,0 до 3,5;

Время электролиза  $\tau$  - рассчитанное, исходя из одинакового количества электричества ( $Q = \text{const.} = 2 \text{ А} \cdot \text{ч}$ ).

3. После завершения электролиза анод промывали дистиллированной водой, высушивали и взвешивали. По изменению массы и времени электролиза рассчитывали массу металла, перешедшего в раствор и скорость растворения:

$\Delta m = m_2 - m_1$  - масса растворенного металла, г.

$V_{\text{растворения}} (\text{г/ч} \cdot \text{дм}^2) = \Delta m / \tau \cdot S_{\text{анода}}$

$\tau$  - время электролиза,  $S_{\text{анода}}$  - площадь поверхности анода.

Далее повторяются те же операции до получения необходимого количества результатов.

Поляризационные измерения проводили при помощи потенциостата IPC-Pro MF в потенциодинамическом режиме. Электродные потенциалы измеряли относительно хлоридсеребряного электрода, а их значения пересчитывали в нормальную водородную шкалу. Вспомогательным электродом служила пластина из нержавеющей стали. Анодные поляризационные кривые снимали со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с.

Определение концентрации марганца в электролите проводили перманганатометрическим способом, по методу Фольгарда-Вольфа.

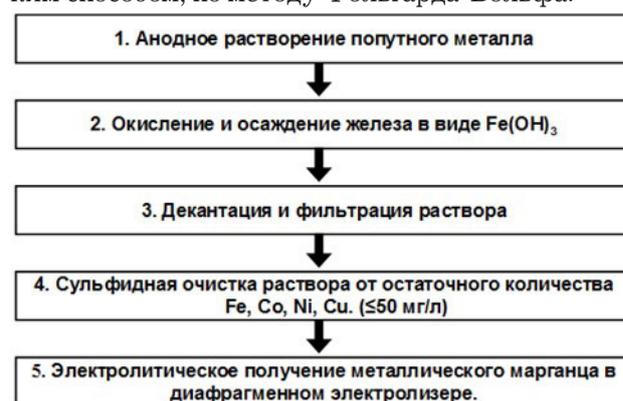


Рис. 1. Предлагаемая схема переработки фосфористого ферромарганца

**Fig.1.** Sequence of operations for the production of manganese

1. - Anodic dissolution; 2. - Oxidation and precipitation of iron as Fe(OH)<sub>3</sub>; 3. - Decanting and filtration; 4. - Remove of traces of Fe, Co, Ni, Cu as sulfates; 5. - Electrodeposition of manganese in a diaphragm cell

Предлагаемая схема процесса переработки фосфористого ферро-марганца представлена на рисунке 1.

Процесс рафинирования ферромарганца проводили в растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 150г/л,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 10 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 30 г/л,  $\text{Mn}^{2+}$  – 10 г/л; он состоял из следующих стадий:

1. Анодное растворение ферромарганца до достижения концентрации марганца в растворе 20 г/л.
2. Окисление содержащегося в растворе железа аэрацией или добавлением перекиси водорода и последующее осаждение  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  при  $t$  80°C и pH 5,5-6,0.
3. Декантация и фильтрация осадка с применением флокулянта (1% раствор полиакриламида).
4. Сульфидная очистка электролита, с последующей фильтрацией.
5. Получение электролитического металлического марганца в диафрагменном электролизере с разделенным катодным и анодным пространством.

Анодное растворение ферромарганца проводили в электролитической ванне объемом 1 л, при следующих условиях:

1. Очищенные и высушенные аноды ( $S_{\text{ан}} = 2,1 \text{ дм}^2$ ) взвешивали на аналитических весах, затем монтировали на установку.
2. Электролиз проводился при следующих параметрах:  
 $i_{\text{а}} 3 \text{ А/дм}^2$ ;  $t 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Время электролиза 11 часов. Ванна питалась от лабораторного блока постоянного тока Mastech HY1505D. Точность прибора составляет:  $I_{\text{max}} 5\text{A}(0,01\text{A})$ ,  $U_{\text{max}} 15\text{В}(0,1\text{В})$ .
3. После завершения электролиза аноды и катоды промывались дистиллированной водой, высушивались и взвешивались. Концентрацию марганца в растворе определяли аналитически.

После электролиза раствор поступал на очистку от ионов железа (II) и (III). В раствор добавляли расчетное количество перекиси водорода с некоторым избытком для полного окисления ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ . Затем pH раствора корректиро-

вали раствором аммиака до значения 5,5-6,0, при этом железо (III) в виде гидроокиси начинало выпадать в осадок. Для ускорения выпадения железа раствор подогревали до 80°C. Затем раствору давали отстояться в течение 8 часов, после чего декантировали и фильтровали. Далее декантат и фильтрат объединяли и проводили сульфидную очистку.

Сульфидную очистку раствора проводили добавлением 5мл 5% раствора сульфида аммония. После добавления, раствор перемешивали в течение 5 минут, затем оставляли на 8 часов до завершения очистки. После этого раствор фильтровали через нутч-фильтр с нанесенным слоем доломита и отправляли на получение металлического марганца.

Получение электролитического металлического марганца производили в электролизере с разделенным диафрагмой анодным и катодным пространствами. В качестве катода использовали сталь марки X18H10T, площадь катода 0,5дм<sup>2</sup>. В качестве анодов использовали оксидно-рутениево-титановые электроды (ОРТА), площадь анодов составляла 0,2 дм<sup>2</sup>.

Раствор, поступающий на электролиз имел следующий состав (г/л):

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  150;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  10;  $\text{Mn}^{2+}$  20.

Катодная плотность тока – 5 А/дм<sup>2</sup>, температура комнатная, время электролиза 8 часов, выход марганца по току – 60%. По окончании электролиза, катод с металлическим марганцем извлекали и без промывки погружали в раствор для пассивации поверхности марганца для предотвращения его окисления на воздухе. Затем катод промывали в дистиллированной воде и высушивали. После сушки, марганец снимали с поверхности катода в виде чешуек, и отправлялся на анализ.

### Результаты экспериментов

Электролитический марганец способен осаждаться с удовлетворительным выходом по току из многих водных растворов электролитов, но несмотря на все их достоинства, в мировой практике для промышленного получения метал-

**Таблица 2. Составы исследуемых электролитов для анодного растворения фосфористого ферромарганца**

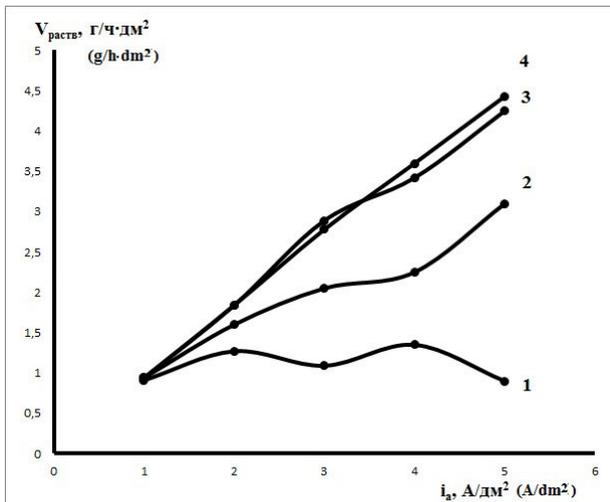
**Table 2. Composition of solutions studied for anodic dissolution**

Электролит /Solution №	1	2	3	4
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , г/л	150	150	150	150
$\text{NH}_4\text{Cl}$ , г/л	-	1	10	20

лического марганца широко используются лишь сульфатные электролиты. Поэтому нами был выбран для анодного растворения попутного сплава сульфатно-аммонийный электролит, состав которого приведен в таблице 2.

В ходе предварительных экспериментов было установлено, что известные электролиты и условия электролиза, а также особенности полного технологического цикла переработки марганцевых руд не подходят для данного «попутного сплава». В частности, в интервале значений pH электролита от 4 до 7 единиц, в случае с высоко-железистым ферромарганцем, наблюдалась быстрая пассивация поверхности, поэтому при анодном растворении поддерживали значение pH электролита на уровне 2,0-3,5 единиц. Дальнейшее уменьшение pH считалось нецелесообразным, так как известно, что фосфор из сплава при анодной поляризации может переходить в раствор в виде кислородсодержащих кислотных остатков, а снижение pH способствует этому переходу. Кроме того, было установлено, что при анодном растворении высоко-железистого ферромарганца в отсутствие ионов-активаторов, даже при низких плотностях тока, происходит быстрая пассивация поверхности анода, поэтому в состав электролита вводили ионы хлора в виде хлористого аммония.

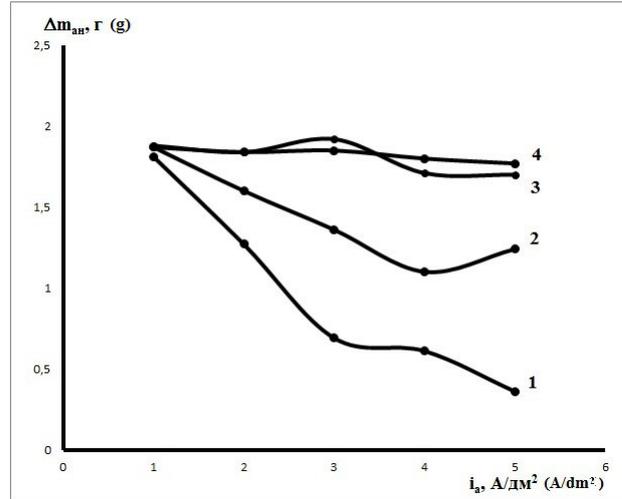
Зависимость скорости растворения и убыли массы анода от плотности тока при одинаковом количестве электричества представлена на рис. 2 и 3.



**Рис. 2.** Зависимость скорости растворения от плотности тока при одинаковом количестве электричества ( $Q$  2 А·ч) в г/л: 1. -  $(NH_4)_2SO_4$  150; 2. -  $(NH_4)_2SO_4$  150,  $NH_4Cl$  1; 3. -  $(NH_4)_2SO_4$  150;  $NH_4Cl$  10; 4. -  $(NH_4)_2SO_4$  150;  $NH_4Cl$  20

**Fig.2.** Dissolution rate as a function of current density at equal electric charges (2 A·h), g/l:

1. -  $(NH_4)_2SO_4$  150; 2. -  $(NH_4)_2SO_4$  150,  $NH_4Cl$  1;  
3. -  $(NH_4)_2SO_4$  150;  $NH_4Cl$  10; 4. -  $(NH_4)_2SO_4$  150;  $NH_4Cl$  20



**Рис. 3.** Зависимость убыли массы анода от плотности тока при одинаковом количестве электричества ( $Q$  2 А·ч) в г/л: 1. -  $(NH_4)_2SO_4$  150; 2. -  $(NH_4)_2SO_4$  150,  $NH_4Cl$  1; 3. -  $(NH_4)_2SO_4$  150;  $NH_4Cl$  10; 4. -  $(NH_4)_2SO_4$  150;  $NH_4Cl$  20

**Fig.3.** Anodes weight loss as a function of current density ( $Q=const=2$  A·h), g/l:  
1. -  $(NH_4)_2SO_4$  150; 2. -  $(NH_4)_2SO_4$  150,  $NH_4Cl$  1;  
3. -  $(NH_4)_2SO_4$  150;  $NH_4Cl$  10; 4. -  $(NH_4)_2SO_4$  150;  $NH_4Cl$  20

В ходе экспериментов было установлено, что скорость растворения компонентов сплава (рассчитанная гравиметрически) при одинаковом количестве электричества возрастает с увеличением плотности тока.

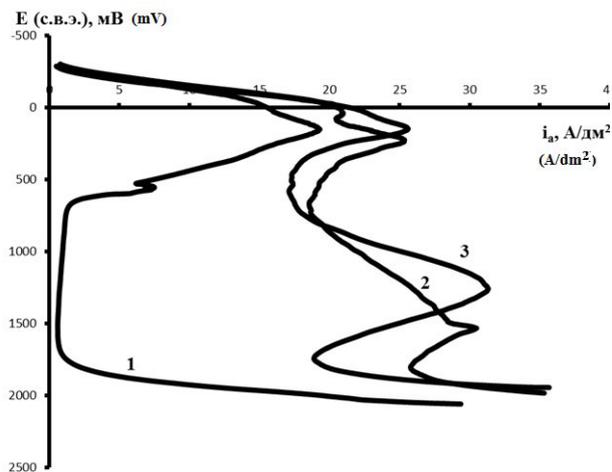
В то же время измеряемая гравиметрически убыль массы анода практически не зависит от плотности тока в электролитах, содержащих 10-20 г/л  $NH_4Cl$ .

Полученные на этапе анодного растворения данные коррелируют с результатами потенциометрических измерений. Анодные поляризационные кривые представлены на рис. 4.

Из приведенных кривых видно, что в отсутствие ионов хлора ток растворения в области пассивного состояния очень мал и существенно возрастает при введении хлорид-ионов. Однако ПК не объясняют причину стабилизации убыли массы анода при изменении плотности тока.

Было визуально обнаружено, что в процессе анодного растворения попутного сплава электрохимически неактивные его составляющие не растворяются, но и не опадают сразу в раствор, образуя на поверхности анода пористую фазовую пленку, снижающую активную поверхность анода. Состав образующейся фазовой пленки приведен в таблице 3.

Мы предполагаем, что эта пористая пленка на начальном этапе состоит в основном из элект-



**Рис. 4.** Анодные поляризационные кривые (потенциодинамический режим, скорость развертки – 2 мВ/с; перемешивание); г/л: 1. –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 150; 2. –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 150,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 10; 3. –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 150;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 20.

**Fig.4.** Anodic polarization curves (potentiodynamic, potential sweep 2 mV/s, agitation), g/l:

1. –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 150; 2. –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 150,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 10; 3. –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 150;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 20

рохимически неактивных компонентов сплава – фосфидов марганца и железа.

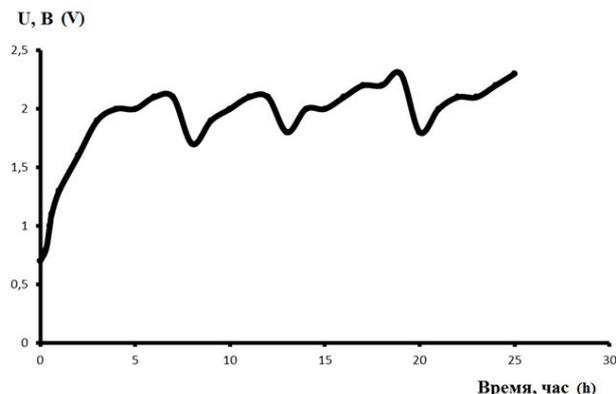
При этом меняется кинетика окисления Mn и Fe, скорость растворения которых начинает определяться диффузией через поры пленки. В этом случае концентрация солей этих металлов, и прежде всего марганцевых, достигает предела растворимости. В результате поры пленки могут забиваться сульфатом марганца. Через некоторое время фазовая пленка осыпается и переходит в шлам. На свежей поверхности анода вновь начинается процесс растворения сплава с образованием фазовой пленки.

На справедливость наших предположений указывают данные об изменении напряжения на ванне, приведенные на рисунке 5.

Наблюдаемое периодическое падение напряжения на ванне, по видимому, связано с частичным отслаиванием участков фазовой пленки с поверхности анода.

Таблица 3. Состав полученного электролитического металлического марганца  
Table 4. Composition of electrolytic manganese

Элемент Element	Mn	S	P	Si
Масс. содержание, % Content (mass.%)	99,7	0,03	0,005	-



**Рис. 5.** Изменение напряжения на ванне во времени. Электролит, г/л:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  150,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  10,  $\text{Mn}^{2+}_{\text{исх}}$  10  
**Fig.5.** Changing cell voltage (vs time), g/l:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  150,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  10,  $\text{Mn}^{2+}_{\text{исх}}$  10

Было изучено влияние гидродинамического режима (перемешивания) на процесс анодного растворения фосфористого ферромарганца. На рисунке 6 приведены анодные поляризационные кривые, снятые с перемешиванием и без него.

Приведенные поляризационные измерения показывают, что перемешивание увеличивает скорость растворения Mn и Fe при работе на чистой поверхности анода. Если те же ПК снять на аноде с образованной фазовой пленкой, то перемешивание практически не влияет на скорость растворения компонентов сплава, и область активного растворения ограничивается плотностью тока не более 4 А/дм<sup>2</sup>.

На основании полученных нами данных были выбраны оптимальные условия для анодного растворения попутного сплава с низким содержанием марганца, способствующие максимальному переходу марганца в раствор. Был выбран интервал рабочих плотностей тока 2,5–3,5 А/дм<sup>2</sup>, интервал значений pH 2,0–3,5 единиц, температура комнатная.

В технологии, рекомендуемой для электрохимического растворения попутного сплава, отмечается, что накопление марганца можно проводить до 40–50 г/л, т. е. практически до предела растворимости.

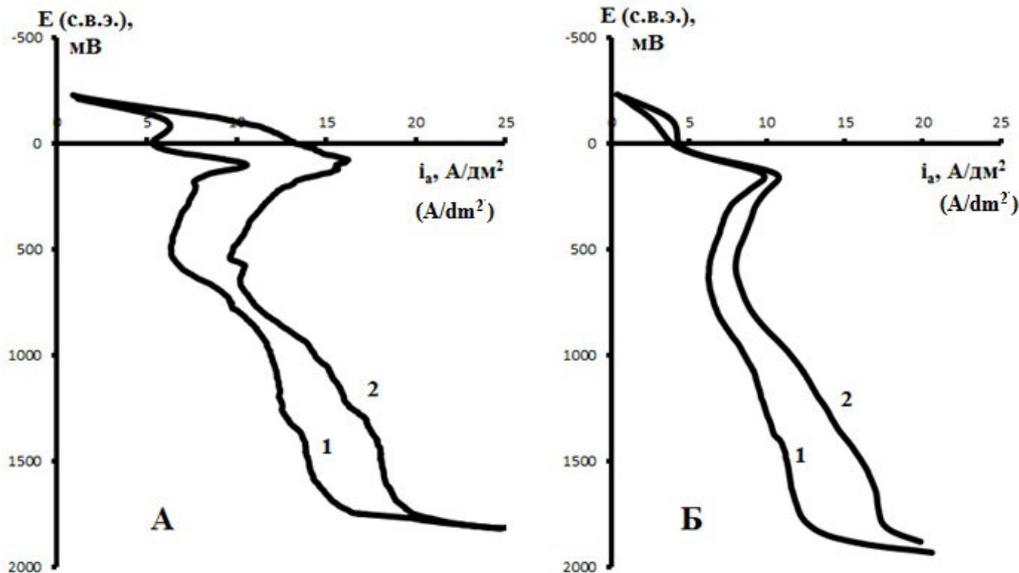


Рис. 6. Анодные поляризационные кривые с перемешиванием (2) и без него (1). Потенциодинамический режим, скорость развертки 2 мВ/с. Электролит, г/л:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  150,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 10,  $\text{Mn}^{2+}_{\text{исх}}$  10,  $\text{Fe}^{2+}_{\text{исх}}$  10.

А – чистая поверхность анода, Б – анод, покрытый пленкой  
Fig.6. Anodic polarization curves with (2) and without (1) agitation.  
Potentiodynamic, 2mV/s; A – anode free of film; Б – anode with film

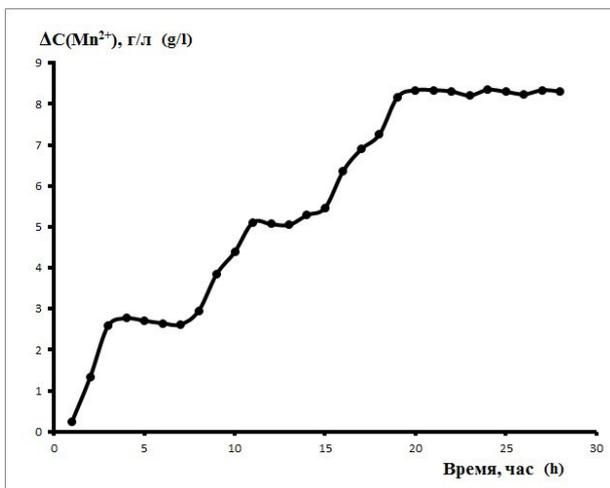


Рис. 7. Изменение концентрации ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в электролите во времени. Состав раствора, г/л:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  150,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  10,  $\text{Mn}^{2+}_{\text{исх}}$  10

Fig.7. Concentration of  $\text{Mn}^{2+}$  in the bath as a function of time. Initial composition, g/l:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  150,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  10,  $\text{Mn}^{2+}_{\text{исх}}$  10

Однако, экспериментальные данные показывают, что концентрация марганца в объеме электролита может возрастать лишь до 18-20 г/л. На рис. 7 приведены данные о изменении концентрации марганца в составе электролита во времени.

Как видно из представленных данных, при достижении этой концентрации скорость пере-

хода марганца в раствор резко падает и дальнейший электролиз нецелесообразен технологически и экономически. Это также объясняется образованием фазовой пленки, в порах которой достигается предел растворимости двойных солей марганца.

Таким образом, стабилизация убыли массы анода, по-видимому, связана с наступлением стационарного состояния баланса между различными процессами, связанными с электрохимическими параметрами образования и отслаивания фазовой пленки.

Так, при более высоких плотностях тока происходит быстрая полная пассивация анода, активное выделение кислорода и резкое повышение напряжения на ванне.

Проделанные эксперименты позволили подобрать оптимальный состав электролита и наиболее важные условия электролиза для процесса анодного растворения попутного сплава.

В табл. 4 приведен состав полученного в результате электролиза металлического марганца. Выход по току металла составляет порядка 60%. Судя по составу, получен металлический марганец, соответствующий марке Мн997 (согласно ГОСТ 6008-90).

#### Выводы:

Показана принципиальная возможность электрохимической переработки некондиционного и отвального марганцевого сырья, с по-

Таблица 4. Состав полученного электролитического металлического марганца  
Table 4. Composition of electrolytic manganese

Элемент Element	Mn	S	P	Si
Масс. содержание, % Content (mass.%)	99,7	0,03	0,005	-

лучением в качестве продукта – чистого металлического марганца. Определены наиболее оптимальные условия для анодного растворения попутного сплава – необходимость добавки хлорида аммония в электролит (10-20 г/л), а также поддержание плотности тока в диапазоне 2,5-3,5 А/дм<sup>2</sup>, которые обеспечивают максимальную скорость растворения марганца из бедных по марганцу попутных сплавов.

Установлено, что в процессе растворения Mn и его максимально возможная концентрация в электролите составляет не более 20 г/л, что обусловлено образованием фазовой пленки на аноде. При этом не создаются условия для перехода фосфора в раствор – он остается в нерастворимом шламе.

Проведены лабораторные испытания всех процессов, составляющих единую технологию переработки попутного сплава. Установлено, что полученный электролитический Mn по своему химическому составу соответствует ГОСТу и международным стандартам.

*Работа выполнена в рамках государственного контракта №16.525.12.5007.*

### **Литература References**

1. Гасик М. И. Марганец. М.: Metallurgy, 1992. 608 с.  
Gasik M.I. Manganese. M.: Metallurgy, 1992. 680 p.
2. Салли А. Марганец. М. Гос. Научно-техническое изд-во литературы по черной и цветной металлургии., 1959. 296 с.  
Sally A. Manganese. M.: Sci&Techn. Publishing House for literature on non-ferrous and ferrous metals. 1959. 296 p.
3. Электрометаллургия водных растворов: Справочное руководство по технической электрохимии / Под ред. Г. Эгера. М.: Metallurgy, 1966. С. 181-220.  
Electrometallurgy of aqueous solutions. Ref.book. M.: Metallurgy, 1966, P. 181-220.

4. Прикладная электрохимия / Под ред. Н.Т.Кудрявцева. М.: Химия, 1975. 552 с.  
Applied Electrochemistry, ed. N.T.Kudryavtsev. M.: Khimia, 1975. 552 p.
5. Патент СССР №1101462, Способ извлечения марганца из высокофосфористого ферромарганца Р.И. Агладзе, С.Н. Басманова, Бюлл. № 25, 1984.  
Patent USSR № 1101462, 1984.
6. Басманов С.Н. / Электрохимия марганца. VIII. Тбилиси: Мецниереба, 1979. С. 13-21.  
Basmanov S.N. Electrochemistry of manganese. v. VIII. Tbilisi, 1979. p.13-21.
7. Зосимович Д.П., Шваб Н.А. / Электрохимия марганца. III. Тбилиси: Мецниереба, 1967. . 256-261.  
Zosimovich D.P., Shvab N.A. Electrochemistry of manganese. v. III. Tbilisi, 1967. p.256-261.
8. Роинишвили Л.И. / Электрохимия марганца. VII. Тбилиси: Мецниереба, 1978. С. 138-144.  
Roinishvili L.I. Electrochemistry of manganese. v. VII. Tbilisi, 1978. p.138-144.
9. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. М. Металлургия. 1988. 784 с.  
Gasik M.I., Lyakishev N.P., Emlin B.I. Theory and practice in the production of ferroalloys. M.: Metallurgy, 1988. 784 p.
10. Гасик М.И. Электротермия марганца. Киев : Техника – 1979. – 196 с  
Gasik M.I. Electrotermic processes for manganese. Kiev. Technika, 1979. 196 p.
11. Гущина Г.Г., Герасименко А.Н. Обесфосфоривание Большетокмакских карбонатных руд // Физико-химия и металлургия марганца. М.: Наука, 1983. С. 104-106.  
Gushina G.G., Gerasimenko A.N. Removal of phosphorous from Bolshetokmakskikh Carbonate Ares. M.: Nauka, 1983. P. 104-106.
12. Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И. и др. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий – Москва, Химия, 2007. 304 с.

Kolesnikov V.A., Il'in V.A., Kapustin Yu.I. Industrial Waste Water Treatment by Electroflotation. M.: Khimia, 2007. 304 p.

13. Непочатов В.М., Колесников В.А., Крючкова Л.А., Титов А.Л. Электрофлотационное извлечение гидроксида марганца из жидких техногенных отходов. – Химическая промышленность сегодня. 2009. - №2 – С. 29-33.

Nepochatov V.M., Kolesnikov V.A., Kruchkova L.A., Titov A.L. Recovery of manganese hydroxide from liquid waste by electroflotation. Chemical industry today. 2009, №2, P. 29-33.

14. Патент РФ №2223340, Способ переработки марганецсодержащего сырья, Носенков А.Н., Трунев С.В., Дмитриевский Б.А., Треушченко Н.Н., Бюлл. №3, 2004.

Patent RF № 2223340. The method of treatment of row materials containing manganese. Nosenkov A.N., Trunov S.V., Dmitrievskii B.A., Treushenko N.N.

#### Сведения об авторах

**Токов Максим Юрьевич** – главный специалист, НТЦ "Марганец"; Москва, 125047, Миусская пл., 9; моб.тел. 8-926-215-96-36.

**Яфаев Павел Вячеславович** - инженер, ООО "Атотех-Хемета" (Россия-Литва-Германия), Москва, 125424, Волоколамское шоссе, д.73, оф. 623.

**Непочатов Владимир Михайлович** – директор, НТЦ "Марганец"

#### Information about authors

**Tokov Maxim U.** – Engineer; SEC "Manganese"; Moscow, 125047, Miuskaya Sq., 9; tel.: 8-926-215-96-36; tokov.223@mail.ru

**Yafaev Pavel V.** – Engineer; Atotex Company, Moscow, 125424, Volokolamskoye Av., 73, of. 623.; tel.: 8 -962-911-41-14.

**Nepochatov Vladimir M.** – Director; SEC "Manganese".



## 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](mailto: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 628.3(661.185+621.357)

## **Очистка сточных вод от поверхностно-активных веществ методами электроокисления и электрофлотации. Роль природы поверхностно-активного вещества**

**Кузнецов В.В., Ефремова Е.Н., Колесников А.В.,  
Ачкасов М.Г.**

**Ключевые слова:** электрофлотация, электроокисление, электродеструкция, поверхностно-активные вещества, сточные воды.

В работе изучено влияние природы поверхностно-активных веществ (катионные, анионные, неионогенные) на возможность их электроокисления с целью очистки сточных вод. Оценена также возможность электрофлотационного извлечения гидроксидов металлов и поверхностно-активных веществ в случае совместного присутствия в растворе как ионов тяжелых металлов, так и ПАВ. Методом вольтамперометрии в потенциодинамических условиях изучено анодное поведение поверхностно-активных веществ различной природы на оксидных рутениево-титановых анодах (ОРТА). Показано, что наиболее эффективно электроокисление неионогенных ПАВ (АЛМ-10, ПЭО-1500) протекает в щелочных растворах. Исследование влияния гидродинамического режима электролиза показало, что окисление этих веществ протекает с диффузионно-адсорбционным контролем: перемешивание повышает токи электроокисления ПАВ, но зависимость, построенная в координатах уравнения Левича, не экстраполируется в начало координат. Электроокисление сульфанола на ОРТА было обнаружено как в кислых, так и в щелочных средах, в то время, как электроокисления катионных ПАВ в этих условиях не происходит.

## **Purification of Waste Water Containing Surfactants by Means of Electrooxidation and Electroflotation. The Role of Surfactants Nature**

**Kuznetsov V.V., Efremova E.N., Kolesnikov A.V.,  
Achkasov M.G.**

**Key words:** electroflotation, electrooxidation, electrodestruction, surfactants, waste water

The effect of surfactants nature (cationic, anionic, nonionic) on their electrooxidation (Figs.1-7) with the aim of waste water purification was studied. The possibility of electroflotation of metals hydroxides and surfactants from solutions containing both metal ions and surfactant was also estimated. The electrochemical behavior of various types of surfactants at the ruthenium-titanium oxide anodes was studied by means of voltammetry under potentiodynamic conditions with the linear sweep of electrode potential. It has been

shown that the electrooxidation of non-ionic surfactants (ALM-10, PEO-1500) proceeds more effectively in the alkaline solutions. The investigations of the effect of hydrodynamic conditions of electrolysis on the surfactants electrooxidation currents have revealed that the anodic oxidation of such surfactants occurs under mixed adsorption-diffusion control. The agitation of solution causes an increase of anodic currents, but the experimental data plotted in the Lewich equation coordinates is not extrapolated to zero. The electrooxidation of sulfanolum takes place in both acidic and alkaline solutions, while the electrooxidation of cathinolum does not take place in the course of electrolysis.

### **Введение**

Разнообразные типы поверхностно-активных веществ (ПАВ) широко используются в современной гальванотехнике в растворах для обезжиривания деталей перед нанесением покрытий и в гальванических ваннах. В технологическом процессе эти вещества неизбежно попадают в промывные и сточные воды. Это создает проблему очистки жидких отходов гальванического производства от поверхностно-активных веществ.

Перспективным способом обезвреживания таких стоков может стать их электрохимическая обработка. Известно, что молекулы поверхностно-активных веществ могут быть эффективно окислены на аноде до нетоксичных продуктов [1,2]. С другой стороны, в ряде случаев ПАВ оказывают положительное влияние на процессы извлечения тяжелых металлов при водоочистке [3-5] и могут совместно с ними удаляться в процессе электрофлотации. Конкретный выбор технологической схемы очистки сточных вод, содержащих поверхностно-активные вещества, должен быть сделан технологом на основе данных об их электрохимическом поведении. По этой причине необходима надежная информация о процессах, происходящих при анодной поляризации электродов, наиболее часто используемых в электрохимических технологиях (оксидных, платиновых и т.д.), в растворах, содержащих ПАВ различной природы. Кроме того, важно знать, насколько эффективно поверхностно-активные вещества сорбируются гидроксидами металлов при электрофлотации. Грамотное использование такой информации позволит рационально выбрать схему очистки сточных вод конкретного гальванического производства.

По этим причинам исследования, связанные с изучением электрохимического поведения поверхностно-активных веществ разной природы с целью выработки оптимальной схемы водоочистки сточных вод гальванического производства, следует признать актуальными.

### **Методики исследования**

Для определения возможности извлечения поверхностно-активных веществ в процессах электрохимической обработки сточных вод были выбраны следующие соединения:

- неионогенные ПАВ: АЛМ-10 (смесь оксиэтилированных спиртов формулой  $C_nH_{(2n+1)}O(C_2H_4O)_m$ ,  $n=10-13$   $m=10$ ), ПЭО-1500 (полиэтиленгликоль общей формулой  $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$ );
- анионное ПАВ сульфанола – смесь изомеров натриевых солей алкилбензолсульфокислот, с общей формулой  $R-C_6H_4NaO_3S$ ;
- катионное ПАВ катинола – алкилдиметил (2-гидроксиэтил) аммоний хлорид.

Выбор именно этих соединений был продиктован их распространенностью в гальванотехнике.

В работе были приготовлены модельные водные растворы поверхностно-активных веществ с различными рН, соответствующими как кислой (рН = 2.0), так и щелочной (12.0) средам. Корректировка значений рН проводилась растворами серной кислоты и гидроксида натрия. Концентрация всех исследованных соединений составляла 0.1 г/л, кроме сульфанола, концентрация которого была равна 0.01 г/л. Выбранные значения концентраций существенно ниже критических концентраций мицеллообразования (ККМ) этих ПАВ [6].

Значения рН рабочих растворов были выбраны на основе следующих рассуждений. Согласно [7] типичный раствор химического обезжиривания сталей различных марок содержит 10 г/л гидроксида натрия и 4 г/л неионогенного ПАВ [7, с.99]. Если в промывных водах произойдет снижение концентрации поверхностно-активного вещества в 40 раз, то концентрация ПАВ составит 0.1 г/л, а NaOH - 0.25 г/л (0.00625 моль/л). Такой раствор будет иметь рН 11.8, что близко к 12 для растворов, применяющихся в модельных исследованиях.

В кислых растворах электрохимического меднения, широко распространенных в гальванотехнике, поверхностно-активные вещества применяются с целью улучшения качества получаемых покрытий. Такой электролит [7, с.171] содержит 200 г/л сульфата меди, 50 г/л серной кислоты и поверхностно-активного вещества, концентрация которого изменяется в широких пределах. Однако во многих случаях, например, в производстве печатных плат, требуется улучшенное распределение меди по поверхности изделия. В этом случае применяются растворы с повышенным содержанием серной кислоты и снижают концентрацию сульфата меди. Расчеты показывают, что если в промывных водах

концентрация ионов меди снизится до 50 мг/л, то рН, в зависимости от типа применяемого раствора, составит 2-3. Это позволило выбрать модельные растворы с таким значением рН.

В случаях, когда проводится электрохимическая обработка сточных вод после других технологических процессов, для эффективной электрохимической деструкции ПАВ рН должен быть доведен до 2 или 12. Расчеты показывают, что это не потребует затраты большого количества реагентов. После процесса электродеструкции рН растворов доводят до значений, соответствующих нейтральной среде, с целью их последующего сброса в окружающую среду. Это также не потребует большого количества реагентов и не вызовет существенного накопления солей в сточных водах. На практике целесообразно применение способа взаимной нейтрализации кислотных и щелочных стоков.

Конечно, схема обработки сточных вод, содержащих поверхностно-активные вещества, зависит от той технологии, которая применяется на производстве. В рамках данной работы принята попытка получить ту необходимую первоначальную информацию, которая может быть использована при выборе наиболее оптимального способа обезвреживания сточных вод, содержащих поверхностно-активные вещества.

Электроокисление поверхностно-активных веществ проводили на оксидных рутениево-титановых анодах. Это обусловлено, во-первых, широкой распространенностью этого материала в прикладной электрохимии. Во-вторых, потенциалы выделения кислорода на ОРТА относительно невысоки, что приводит к меньшим затратам электроэнергии на обработку сточных вод.

Анодное поведение исследуемых веществ было изучено методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала (2 мВ/с). Измерения были проведены в стандартной трехэлектродной ячейке. Рабочий электрод – оксидный рутениево-титановый анод ( $S_{\text{геом}} = 1 \text{ см}^2$ ). В качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая пластина. Потенциал рабочего электрода задавали относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода. В настоящей работе все потенциалы приведены в шкале стандартного водородного электрода.

В ряде случаев возникла необходимость изучения влияния гидродинамических условий электролиза на кинетику анодных реакций. Такие исследования были выполнены с помощью вращающегося дискового Pt-электрода (ВДЭ) с геометрической площадью поверхности  $0.03 \text{ см}^2$ . Частоту вращения ВДЭ контролировали с помощью электронного тахометра.

Концентрацию поверхностно-активных веществ в растворе до и после электрохимической обработки определяли при помощи методик хи-

мического анализа, рекомендованных для каждого из исследованных типов ПАВ [6].

Методика электрофлотационного извлечения ПАВ и ионов тяжёлых металлов (ИТМ) опубликована ранее [3,4]. ПАВ оказывают влияние на эффективность извлечения дисперсной фазы гидратированных оксидов тяжелых металлов, размер извлекаемых частиц и знак их заряда.

### **Результаты и их обсуждение**

В ходе исследований, проводимых научной группой Колесникова В.А., было проведено большое количество исследований по влиянию ПАВ различных типов на электрофлотационный процесс (ЭФ) [1-5].

В таблице 1 обобщены полученные данные по влиянию природы ПАВ на физико-химические свойства дисперсной фазы гидроксидов металлов, а так же на эффективность её электрофлотационного извлечения.

Эффективность извлечения ионов металлов из сточных вод зависит от природы ПАВ и природы дисперсной фазы. Для гидроксида никеля наиболее эффективно влияют катионные и анионные ПАВ. Для гидроксидов меди эффекты влияния на величину степени извлечения выражены слабо. Для гидроксида цинка, неионогенный ПАВ ПЭО-1500 оказывает отрицательное влияние, подавляя ЭФ процесс.

С другой стороны, установлено, что в результате протекания ЭФ процесса без дисперсной фазы гидроксидов эффективность извлечения ПАВ невелика: 5-7% для анионных ПАВ: NaDDS и NaDBS; 4-7% для неионогенных: ОС-20, ЦС-100, ЦКН и ПЭО-1500; 3-4% для катионных: Катамин АБ, Катинол, Септапав. Возможно, указанный эффект связан с протеканием процесса электрохимической деструкции поверхностно-активных веществ на анодах ОРТА.

Установлено, что в присутствии гидроксидов никеля, меди, цинка и железа за счёт сорбционных эффектов анионные ПАВ извлекаются на 60-80%, катионные и неионогенные на 15-20%. Степень извлечения зависит от соотношения концентрации  $Me : ПАВ$ . Таким образом, при электрофлотационной обработке сточных вод, содержащих повышенные концентрации ПАВ более 100 мг/л, от 50 до 70% поверхностно-активных веществ остаётся в сточной воде. Это ставит задачу разработки более эффективной технологической схемы обработки сточных вод, содержащих одновременно ионы тяжелых металлов и поверхностно-активные вещества. В том случае, когда присутствие ПАВ в растворе не облегчает процесс электрофлотации гидроксидов металлов или даже затрудняет его, от них следует избавиться уже на предварительной стадии обработки сточных вод, подвергая их электродеструкции на нерастворимых анодах при рН 12 или 2. Затем, пос-

Таблица 1. Влияние природы ПАВ на физико-химические свойства дисперсной фазы металлов, а так же на эффективность её электрофлотационного извлечения

Table 1. Effect of surfactant nature on physico-chemical properties of dispersed metal phase and on the flotation efficiency

Объект Object	Параметр parameter	Без ПАВ Without surfactants	Ан. ПАВ (NaDDS) Anionic surfactant	Кат. ПАВ (Ка- тамин АБ) Cationic surfactant	Неион. ПАВ ОС-20 Nonionic surfactant	Неионог. ПЭО – 1500 Nonionic PEO-1500
Ni(OH) <sub>2</sub>	$\alpha_3, \%$	45	74	50	21	24
	$\alpha_{30}, \%$	92	95	95	63	80
	$\phi, \text{мкм}$	50	110	35	125	100
	$\zeta, \text{мВ}$	-18	-34	-4	-18	-20
Cu(OH) <sub>2</sub>	$\alpha_3, \%$	70	72	95	90	75
	$\alpha_{30}, \%$	98	99	98	98	96
	$\phi, \text{мкм}$	60	50	175	85	70
	$\zeta, \text{мВ}$	-20	-37	-10	-20	-26
Zn(OH) <sub>2</sub>	$\alpha_3, \%$	77	92	92	90	7
	$\alpha_{30}, \%$	97	97	98	98	64
	$\phi, \text{мкм}$	180	100	170	150	170
	$\zeta, \text{мВ}$	-12	-25	-3	-12	-14
Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$\alpha_3, \%$	40	50	50	-	10
	$\alpha_{30}, \%$	75	90	90	-	20
	$\phi, \text{мкм}$	12	15	30	-	110
	$\zeta, \text{мВ}$	-35	-40	-10	-	-32
Cu <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$\alpha_3, \%$	75	81	80	-	70
	$\alpha_{30}, \%$	93	95	90	-	85
	$\phi, \text{мкм}$	60	150	40	-	150
	$\zeta, \text{мВ}$	-43	-50	-22	-	-40
Fe(OH) <sub>3</sub>	$\alpha_3, \%$	90	95	93	90	93
	$\alpha_{30}, \%$	97	97	98	98	97
	$\phi, \text{мкм}$	48	100	70	60	90
	$\zeta, \text{мВ}$	-3	-40	≈ 0	-3	-5

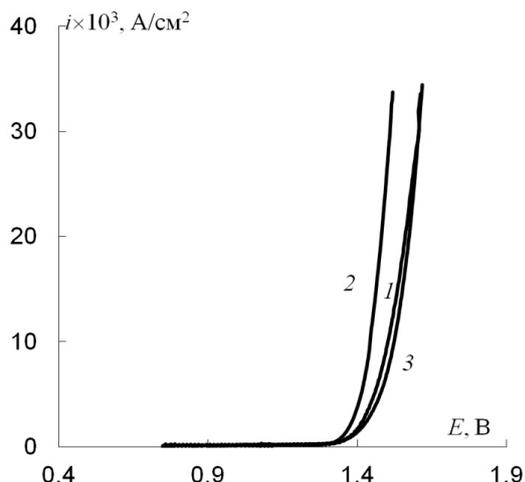
\* Условия эксперимента/Exper. Conditions: С ме – 50 мг/л, С Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 1 г/л, С ПАВ – 50 мг/л  
Jv – 0,2 - 0,4 А/л, τ – 30 минут/min., pH Fe – 7, pH Ni – 10,5, pH Cu – 9,5, pH Zn – 9.

ле нейтрализации раствора, возможно проведение электрофлотации. Если в присутствии ПАВ электрофлотационный процесс облегчается, то от остаточных количеств поверхностно-активных веществ следует избавиться после электрофлотации.

Далее в статье будет детально рассмотрена возможность электроокисления поверхностно-активных веществ различной природы в кислых и щелочных растворах на ОРТА анодах.

#### Окисление неионогенных ПАВ

В кислых растворах при pH 2.0 введение неионогенного поверхностно-активного вещества АЛМ-10 не приводило к сколь-нибудь заметному изменению хода анодной поляризационной кривой на ОРТА (рис. 1, кривые 1 и 2). В то же время в присутствии ПЭО-1500 происходит существенное смещение анодной поляризационной кривой в сторону менее положительных потенциалов. Маловероятно, что такое изменение хода поляризационной кривой связано с катализом реакции электрохимического выделения кислорода, по-

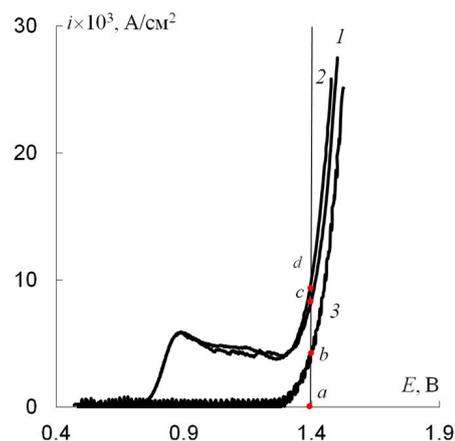


**Рис. 1.** Поляризационные кривые окисления неионогенных ПАВ при pH 2 на ОРТА. Раствор содержал ПАВ: 1. - АЛМ-10, 2. - ПЭО-1500, 3. - фоновая кривая.  
**Fig. 1.** Polarization curves for the oxidation of nonionic surfactants at pH 2 using ORTA anode. The solution containers: 1. - ALM-10; 2. PEO-1500; 3. - blank

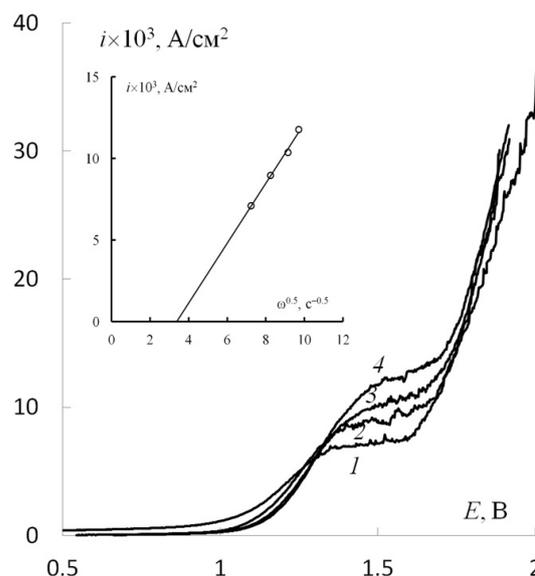
этому, по-видимому, следует признать, что увеличение анодных токов при  $E > 1,3$  В, вызванное введением ПАВ в раствор, связано с его анодным окислением, протекающим совместно с электрохимическим выделением кислорода.

Поскольку в кислых растворах не происходило окисления АЛМ-10, то для оптимизации условий очистки сточных вод от неионогенных ПАВ была предпринята попытка анодного окисления в щелочных средах. При pH 12.0 на анодных поляризационных кривых удалось выделить область потенциалов, в которой происходит только электроокисление ПАВ, а выделения кислорода еще не наблюдается ( $0,7 \div 1,3$  В, рис.2). При проведении электролиза в потенциостатическом режиме при  $E = 1,0$  В происходило уменьшение концентрации в растворе как АЛМ-10, так и ПЭО-1500. Следовательно, появление анодных токов в обсуждаемой области потенциалов действительно вызвано электроокислением поверхностно-активных веществ.

Для определения природы предельного тока, наблюдавшегося на вольтамперных кривых, были проведены эксперименты по определению влияния гидродинамических условий электролиза на процесс электроокисления поверхностно-активных веществ (рис. 3). Из полученных данных видно, что при интенсификации перемешивания токи, соответствующие площадке предельного тока, увеличиваются, однако зависимость, построенная в координатах уравнения Левича, не экстраполируется в начало координат. Полученный результат свидетельствует о том, что электроокисление обсуждаемых веществ не происходит с чисто диффузионным контролем. Полученный вид зависимостей характерен для процессов, про-

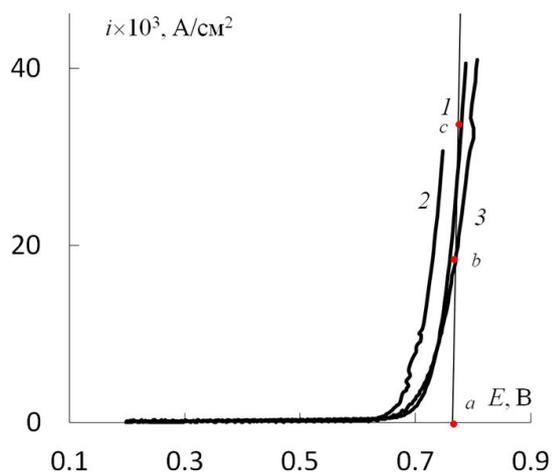


**Рис. 2.** Поляризационные кривые окисления неионогенных ПАВ при pH 12 на ОРТА. Раствор содержал ПАВ: 1. - АЛМ-10, 2. - ПЭО-1500, 3. - фоновая кривая.  
**Fig.2.** Polarization curve for the oxidation of nonionic surfactant on ORTA anode, pH 12: The solution containers: 1. - ALM-10; 2. PEO-1500; 3. - blank



**Рис. 3.** Поляризационные кривые в растворе с 0.1 г/л ПЭО-1500, pH 12 на Pt вращающемся дисковом электроде (ВДЭ). Скорость вращения ВДЭ (об/мин): 1. - 500, 2. - 650, 3. - 800, 4. - 950. На врезке - зависимость предельной плотности тока от угловой скорости вращения ВДЭ  
**Fig.3.** Polarization curves taken on RDE in the solution containing PEO-1500, pH 12. Rotation speed (rev/min): 1. - 500, 2. - 650, 3. - 800, 4. - 950. Additional curve: limiting curve vs. sq. root from angular speed

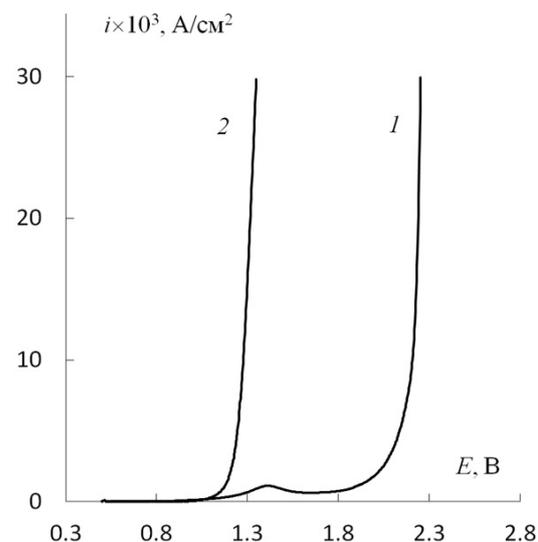
текающих с диффузионно-адсорбционным контролем. Интенсификация гидродинамического режима в этом случае приводит не только к облегчению массопереноса, но и к частичному механическому удалению адсорбированных молекул ПАВ с поверхности электрода.



**Рис. 4.** Поляризационные кривые окисления неионогенных ПАВ на ОРТА, рН 14. Раствор с ПАВ: 1. - АЛМ-10, 2. - ПЭО-1500, 3. - фоновая кривая  
**Fig.4.** Polarization curves for the oxidation on ORTA, pH 14. 1. - ALM-10, 2. - PEO-1500, 3. - blank

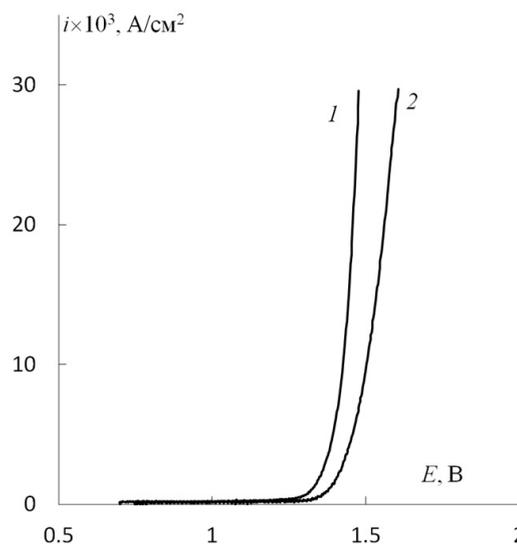
Обращает на себя внимание тот факт, что несмотря на уменьшение рН на 10 единиц (рис.1 и 2) потенциал электрохимического выделения кислорода сместился к менее положительным значениям только на 0.1 В (при  $i = 0.10 \text{ A/cm}^2$ ), хотя равновесный потенциал кислородной реакции понижается гораздо в большей степени (на  $\sim 0,59 \text{ В}$ ). По-видимому, это вызвано тем, что в процессе электрохимического выделения кислорода происходит сильное подкисление приэлектродного слоя, что приводит к значительному уменьшению рН прианодной области. Вследствие этого скорость электроокисления ПАВ снижается, о чем свидетельствует «сближение» кривых 1 и 2 с кривой 3 на рис.2. Как было показано выше, кислые растворы не являются оптимальными для электроокисления неионогенных ПАВ. Обнаруженный эффект накладывает определенные ограничения на скорость электроокисления поверхностно-активных веществ (рис. 2). Действительно, если в первом приближении принять, что скорость электрохимического выделения кислорода не зависит от присутствия ПАВ в растворе, то ток этого процесса при  $E = 1,4 \text{ В}$  равен отрезку  $ab$ . Тогда скорость окисления АЛМ-10 при этом потенциале равна отрезку  $bc$ , а скорость окисления ПЭО-1500 – отрезку  $bd$ ; эти величины относительно невелики, эффект от дополнительного перемешивания, вызванного выделением кислорода, отсутствует.

Для того, чтобы избежать значительного подкисления прианодной области, было решено увеличить концентрацию щелочи в исследуемых растворах до рН 14.0 (рис. 4). В этом случае потенциалы электрохимического выделения кислорода сместились в характерную для щелочных растворов область потенциалов. Окисление АЛМ-10 при  $E = 0,74 \text{ В}$  происходит со значительной скоростью (от-



**Рис. 6.** Поляризационные кривые окисления катинола (0,1 г/л) при рН 13 на ОРТА: 1. - раствор, содержащий катинол, 2. - фоновая кривая  
**Fig.6.** Polarization curves for the oxidation katinol (0,1 g/l) on ORTA, pH 13. 1. - katinol; 2. - blank

резок  $bc$  на рис. 4). Окисление ПЭО-1500 происходит при менее положительных потенциалах, видно, что скорость этого процесса велика. Поскольку отмеченные токи окисления ПАВ выше по сравнению с рН 12,0, можно сделать вывод о том, что нам удалось добиться интенсификации процесса за счет выделения кислорода. Действительно, с одной стороны, дополнительное перемешивание раствора, вызванное выделением газа, улучшает условия массопереноса. С другой стороны, интенсивное вы-



**Рис. 5.** Поляризационные кривые окисления сульфанола (0,01 г/л) при рН 2 на ОРТА: 1. - раствор, содержащий сульфанол, 2. - фоновая кривая.  
**Fig.5.** Polarization curves for the oxidation sulfanol on ORTA, pH 14. 1. - sulfanol; 2. - blank

деление кислорода может «срывать» адсорбированные молекулы ПАВ с поверхности анода.

Суммируя результаты исследования электроокисления неионогенных ПАВ на ОРТА, можно сделать вывод, что этот процесс следует проводить в щелочных средах.

#### *Окисление анионных ПАВ*

Окисление сульфанола на ОРТА происходит как в кислых, так и в щелочных растворах, о чем свидетельствует сильное смещение анодных поляризационных кривых в сторону менее положительных потенциалов, зафиксированное как при pH 2,0 (рис. 5), так и при pH 13,0. Однако окисление ПАВ происходит лишь совместно с электрохимическим выделением кислорода. Вы сказано предположение, что в подобных системах электроокисление анионного ПАВ происходит активными формами кислорода, генерируемыми на аноде (например,  $\text{OH}\cdot$ ) [8-10]. Анализ растворов после электролиза показал уменьшение концентрации сульфанола в обоих исследованных случаях. Следовательно, электроокисление анионных ПАВ, подобных сульфанола, можно провести в широком интервале значений pH.

По-видимому [10], при электроокислении сульфанола происходит образование ароматических кислот или их солей в зависимости от среды раствора. Таким образом, электроокисление можно считать приемлемым методом для обработки сточных вод, содержащих анионные поверхностно-активные вещества. Вообще говоря, окислительная деструкция анионных ПАВ происходит достаточно легко, что согласуется с результатами работы [11] по окислительной обработке сточных вод, содержащих анионные ПАВ, кислородом и озоном.

#### *Окисление катионных ПАВ*

Анализ поляризационных кривых как в кислых, так и в щелочных растворах показал, что введение катинола в раствор практически не влияет на ход поляризационных кривых (рис. 6). Электрохимического окисления поверхностно-активных веществ в этих условиях не происходит. Однако остается возможность окисления катинола активными формами кислорода, образующимися на аноде, по вторичной химической реакции. Однако количество активных форм кислорода, образующихся на ОРТА, невелико, что связано с относительно небольшим значением потенциала, устанавливающегося на ОРТА при электролизе. Химический анализ раствора показал, что концентрация катинола практически не меняется в процессе электролиза.

Для того, чтобы увеличить концентрацию активных форм кислорода в растворе была предпринята попытка заменить ОРТА на аноды из платинированного титана, выделение кислорода на которых происходит при более положительных

потенциалах. Однако такая попытка не привела к положительному результату: наблюдалось сильное ингибирование анодной реакции выделения кислорода, по-видимому, вызванное адсорбцией катинола на поверхности платины, что приводило к резкому увеличению напряжения на электролизере (рис. 7). Такой результат нельзя признать удовлетворительным. Следовательно, на настоящий момент времени нельзя рекомендовать ОРТА для электродеструкции ПАВ катионной природы. Возможно, что на анодах из диоксида свинца при электрохимической обработке будет проходить электродеструкция ПАВ выделяющимся озоном. Однако напряжение на электролизере с  $\text{PbO}_2$ -анодами будет велико, что вызовет большой расход электроэнергии на обработку сточных вод. Необходимы дополнительные исследования для того, чтобы оценить возможность окисления катионных ПАВ в таких условиях.

В этой связи необходимо отметить, что в недавно опубликованной работе [12] было проведена электродеструкция трудноокисляемого ПАВ катионной природы. Однако реализация процесса потребовала введения в раствор хлорида натрия для генерации активных форм хлора. При их взаимодействии с органическими веществами могут образоваться весьма токсичные хлорорганические производные, что следует учесть при разработке технологии обезвреживания ПАВ. На наш взгляд, более целесообразно окисление трудноокисляемых органических загрязнителей активными формами кислорода.

#### **Выводы**

1. Электрохимические методы могут быть применены для электроокисления неионогенных поверхностно-активных веществ в щелочных растворах. Окисление АЛМ-10 и ПЭО-1500 происходит в режиме диффузионно-адсорбционного контроля. С целью оптимизации процесса окисления ПАВ целесообразна интенсификация гидродинамического режима электролиза.

2. Электроокисление анионных ПАВ на ОРТА было обнаружено как в кислых, так и в щелочных растворах, что позволяет сделать вывод о возможности обезвреживания сточных вод, содержащих эти вещества, электрохимическими методами.

3. При электрохимической обработке не происходит анодного окисления катинола на ОРТА и Pt/Ti-анодах. На платиновых анодах было обнаружено сильное торможение анодных реакций, вызванное адсорбцией поверхностно-активных веществ. Вопрос о возможности окисления ПАВ этой природы на других оксидных анодах должен быть рассмотрен дополнительно.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-29-00194).*

**Литература  
References**

1. Вода техногенная : проблемы, технологии, ресурсная ценность / [З. М. Шуленина, В. В. Баргров, А. В. Десятов и др.]. – Москва : Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. – 401, [7] с. :ил. Industrial waters: problems, technologies, value as resource. M., Moscow State Technology University of Bauman N.E., 2015, 415 p.
2. Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И., Вараксин С.О., Кисиленко П.Н., Кокарев Г.А. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий. М.: Химия, 2007. Kolesnikov V.A., Il'in V.I., Kapustin Yu.I., Varaksin S.O., Kisilenko P.N. Electroflotation technology of the treatment of industrial waste water. M.: Chimia, 2007.
3. Колесников А.В., Кузнецов В.В., Колесников В.А., Капустин Ю.И. Роль поверхностно-активных веществ в электрофлотационном процессе извлечения гидроксидов и фосфатов меди, никеля, цинка. Теорет. основы хим. технологии. 2015. Т. 49. № 1. С.3. Kolesnikov A.V., Kuznetsov V.V., Kolesnikov V.A., Kapustin Yu.I. Role of surfactants in the recovery of copper, nickel and zinc phosphates and hydroxides by electroflotation. Theoretical foundations of chemical engineering, 2015, V.49, №1, P.3
4. Колесников В.А., Крючкова Л.А., Ильин В.И., Колесников А.В. Электрофлотационное извлечение ионов металлов, находящихся в составе многокомпонентных систем, из сточных вод гальванического производства. Гальванотехника и обработка поверхности. №1 2015 г. Т. XXIII. С.55-62. Kolesnikov V.A., Kruchkova L.A., Il'in V.I., Kolesnikov A.V. Recovery of Metal Ions from Multicomponent Systems Contained in Waste Water from Plating Shops. Electroplating & Surface Treatment. 2015. V.XXIII, № 1. P. 55-62.
5. Харламова Т.А., Колесников А. В., Силос О.В., Алафердов А.Ф., Семенов Ю.В., Жуков В.Ю. Перспективные электрохимические процессы в технологиях обезвреживания сточных вод. Ч.III. Электрокоагуляция. Гальванотехника и обработка поверхности. № 2 2015 г. Т. XXIII. С.47-58. Harlamova T. A., Kolesnikov A. V., Silos O.V., Alaferdov A.F., Semenov Yu.V., Zhukov V.U. Perspective electrochemical processes for waste water treatment technology. P.III. Electrocoagulation. Electroplating & Surface Treatment. 2015. V.XXIII, №2. P. 47-58.
6. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия. 1984. 448 с.

- Lur'e Yu.Yu. Analytical Chemistry of Industrial Waste Water. M.; Chimia, 1984. 448 p.
7. Гальванотехника. Справ. изд. / под ред. А.М. Гинберга и др. М.: Metallургия. 1987. 736 с. Electroplating. Reference book. M.: Metallurgy, 1987. 736 p.
  8. H.G. Leu, Sh.H. Lin, T.M. Lin // J. Env. Sci. and Health. 1998. V.33. P.681-699.
  9. M. Panizza, A. Barbucci, M. Delucci, M.P. Carpanese, A. Giuliano, M. Cataldo-Hernandez, G. Cerisola // Separation and Purification Technology. 2013. V.118. P.394-398.
  10. G. Lissens, J. Pieters, M. Verhaege, L. Pinoy, W. Verstraete // Electrochimica Acta. 2003. V.48. P.1655-1663.
  11. Иванцова Н.А., Шепелева О.Н.// Водоподготовка. 2013. №2. С.27-31. Ivantsova N.A., Shepeleva O.N. Water pretreatment. 2013. №2. P. 27-31.
  12. M. Panizza, D. Clematis, G. Cerisola Electrochemical Treatment of Poorly Biodegradable DPC Cationic Surfactant.// J. Environment. Chem. Ing. Available online 16 May 2016 (sciencedirect.com).

**Сведения об авторах**

**Кузнецов Виталий Владимирович** – д.х.н., профессор, кафедра общей и неорганической химии. РХТУ имени Д.И. Менделеева. E-mail: vitkuzn1@mail.ru; моб.тел.: +7-915-067-83-49.

**Ефремова Екатерина Николаевна** – аспирант, кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, katmih@mail.ru.

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

**Ачкасов Михаил Геннадьевич** - инженер I категории, магистр 2 года обучения; тел. (916) 960-28-89; mgggl@yandex.ru

**Information about authors**

**Kuznetsov Vitaliy** – Dr of Sci., professor, Dept. of inorganic chemistry; E-mail: vitkuzn1@mail.ru; mob.tel.: +7-915-067-83-49.

**Efremova Ekaterina N.** – post graduate student, Dept. of technology of inorganic substances and electrochemical industries.

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

**Achkasov Mikhail G.** – engineer, M.Sc.

## **Циклические вольтамперные кривые латунного электрода с фосфатным покрытием**

**Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Болд А.**

**Ключевые слова:** латунь, фосфатные покрытия, вольтамперные кривые, количество электричества, оптимальные условия

Для определения реакционной способности и условий нанесения фосфатных покрытий на металлы и сплавы разной природы широкое применение нашли химические оптические и физико-химические методы. Среди электрохимических методов наибольшее распространение получил метод, основанный на измерении потенциала в процессе формирования фосфатного покрытия, с помощью которого можно определить продолжительность формирования фосфатных покрытий на исследуемых образцах. Однако при рассмотрении динамики процесса фосфатирования хронопотенциометрический метод не является достаточно информативным. В настоящей работе рассмотрена возможность использования электрохимического метода – циклической вольтамперометрии для определения оптимальных условий нанесения фосфатных покрытий на латунные образцы из фосфатирующих растворов. Предлагаемый вольтамперометрический метод основан на измерении величины тока (количества электричества) для катодных максимумов электровосстановления продуктов ионизации дисковых латунных электродов в отсутствие фосфатного покрытия и с нанесенным покрытием в широком интервале потенциалов на фоне 0,3 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . С использованием предложенного электрохимического метода было определено влияние продолжительности и температуры на осаждение фосфатной пленки.

## **Cyclic Voltammetric Curves Taken on Brass Electrode with Phosphatecoating**

**Statsjuk V.N., Fogel L.A., Bold A.**

**Key words:** brass, phosphate coating, current-voltage curves, current density, the optimal conditions

Chemical, optic and physical-chemical methods are used for the study of reactions and conditions for the formation of phosphate coatings on different metals and alloys. Measurements of changing potential vs. time (Fig.1) is a popular method for the study of the formation of phosphate films. Cyclic voltammetry was used to study the formation of phosphate films on brass. Cathodic maxima on cyclic voltammetric curves (Fig.2) were compared in the presence and in the absence of phosphate coatings. The measurements were made in 0.3M solution of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Effects of temperature and process time on the formation of phosphate films were studied (Figs.3-5).

Фосфатирование цветных металлов, в частности латуни, применяется реже, чем фосфатирование черных металлов. Однако в случае нанесения лакокрасочных покрытий предварительное нанесение фосфатного слоя приводит к значительному увеличению стойкости наносимого покрытия, что очень важно для цветных металлов, обладающих низкими адгезионными свойствами [1-13]. Определение оптимальных условий фосфатирования латунных образцов – состава фосфатирующих растворов, температуры, продолжительности фосфатирования, гидродинамических условий – сопряжено с проведением большого количества трудоемких испытаний с использованием химических и физических методов [14-20]. Использование таких методов не всегда позволяет получить однозначную информацию о физико-химических характеристиках фосфатных покрытий. Для установления оптимальных условий процессов фосфатирования на используемых образцах наиболее информативным может быть электрохимический метод, основанный на фиксации циклических вольтамперных кривых.

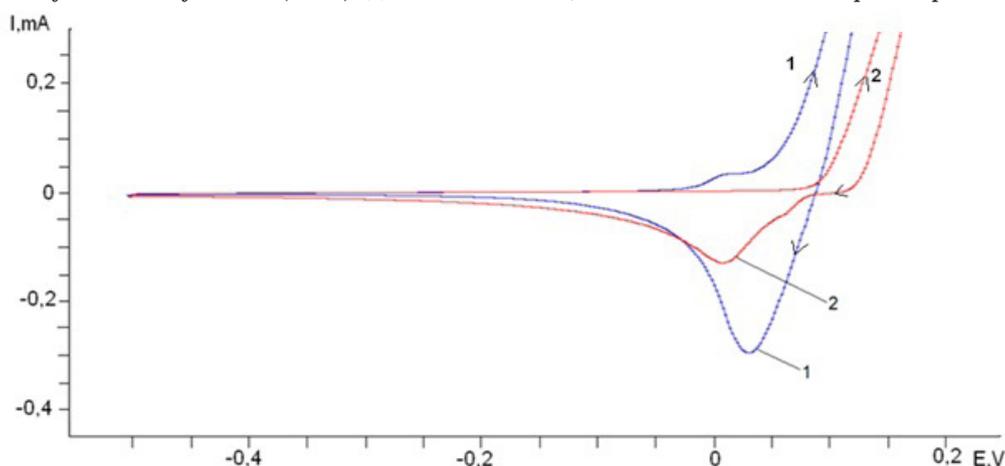
Циклические вольтамперные кривые были получены с помощью потенциостата Gamry 3000 (США) в термостатированной электрохимической ячейке. Рабочим электродом служил дисковый латунный электрод с видимой поверхностью 0,03 см<sup>2</sup>. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод с большой видимой поверхностью, превосходящей поверхность латунного электрода более чем в 100 раз. Приведенные в статье потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода в насыщенном растворе NaCl с потенциалом 196 мВ относительно водородного электрода. Рабочим электродом служил латунный (Л-70) дисковый

электрод. В качестве электролита использовали раствор 0,3 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, который является индифферентным к фосфатным покрытиям.

Вольтамперные кривые были получены как на латунном электроде, так и на фосфатированном латунном электроде. Перед снятием циклических вольтамперных кривых поверхность дискового латунного электрода обновляли с помощью абразивных материалов с последующим промыванием дистиллированной водой. Аналогичные операции проводили с этим же электродом перед его фосфатированием. Фосфатирование латунного образца осуществляли в растворе следующего состава: соль Мажеф – 70 г/л, азотнокислый цинк – 60 г/л, азотнокислый натрий – 2 г/л, азотнокислая медь – 8 г/л при температуре 60°C и времени фосфатирования 5 минут.

Устранение оксидных соединений и примесей органических соединений на поверхности электрода происходило в процессе снятия циклических вольтамперных кривых в области потенциалов -0,5 В до +0,5 В с последующим реверсированием развертки потенциала. Указанный интервал потенциалов обеспечивает ионизацию латунного электрода в исследуемом фоновом электролите, а также фиксирование продуктов окисления латунного электрода вследствие их восстановления в фазе циклирования. Это хорошо видно из рисунка 1, на котором сопоставлены циклические вольтамперные кривые нефосфатированного (кривая 1) и фосфатированного латунного электрода (кривая 2) на фоне 0,3 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Из рис.1 (кр. 1) следует, что ионизация латунного электрода в фоновом электролите происходит при потенциале, близком к нулю. После достижения потенциала +0,5 В с изменением направления развертки потенциала на катодной части циклической вольтамперной кривой появляется



**Рис. 1.** Циклические вольтамперные кривые дискового латунного электрода без фосфатной пленки (кривая 1) и с фосфатной пленкой (кривая 2) в 0,3 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**Fig.1.** Cyclic voltammetric curves taken on a brass disc electrode without (1) and with (2) phosphate film. Electrolyte – 0,3M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

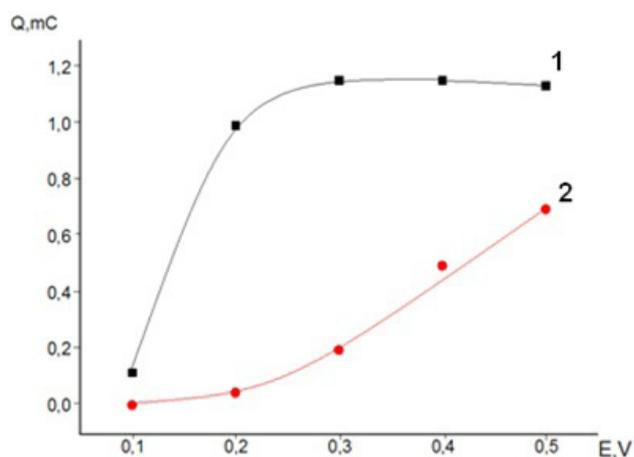
четко выраженный катодный максимум (А) при потенциале +0,03 В. Появление этого максимума обусловлено электровосстановлением сульфатных соединений меди (II). И, как следствие этого, на катодных вольтамперных кривых величина тока максимума (А) (рис. 1, кр. 2) заметно меньше тока аналогичного максимума для нефосфатированного электрода (рис. 1, кр. 1). Следует отметить, что в аналогичных условиях потенциал максимума (А) фосфатированного латунного электрода смещается в область более отрицательных потенциалов ( $E + 0,01$  В). Для установления влияния электрохимической активности фосфатных покрытий на латунном электроде при его анодной поляризации были получены циклические вольтамперные кривые, анодные потенциалы которых достигали соответственно значений  $E = +0,1; +0,2; +0,3; +0,4; +0,5$  В с последующим фиксированием катодных вольтамперных кривых. На рисунке 2 приведена зависимость количества электричества катодного максимума (А) от величины анодного потенциала на латунном электроде в отсутствие и при наличии фосфатной пленки на его поверхности.

Согласно рисунку 2 (кр. 1), на латунном электроде в отсутствие фосфатной пленки с ростом величины анодного потенциала от 0,1 до 0,3 В наблюдается увеличение максимума (А) на катодной части вольтамперных кривых.

Дальнейший рост величины анодного потенциала не приводит к изменению количества электричества максимума (А). Отличительной особенностью латунного электрода, покрытого фосфатной пленкой (рисунок 2, кр. 2), является уменьшение количества электричества максимума (А), фиксируемого в катодной части вольтамперных кривых в интервале указанных значений анодного потенциала по сравнению с исходной поверхностью латунного электрода.

Исходя из полученных экспериментальных данных, представленных на рисунке 2, можно сделать вывод, что фосфатные покрытия латунном электроде обладают защитными свойствами, что приводит к торможению анодных процессов и соответственно к уменьшению величины тока катодного максимума (А). По мере увеличения величины анодного потенциала циклических вольтамперных кривых наблюдается постепенный рост количества электричества максимума (А), что связано с уменьшением защитных свойств фосфатной пленки. Нельзя исключить, что в этих условиях увеличивается количество пор на поверхности фосфатной пленки, которые обеспечивают ионизацию латунного электрода.

Предложенный нами вольтамперометрический метод может быть использован для установления оптимального температурного и вре-



**Рис. 2.** Изменение количества электричества максимума (А) на латунном электроде в исходном состоянии (1) и с фосфатной пленкой (2) в зависимости от величины анодного потенциала. Электролит 0,3 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

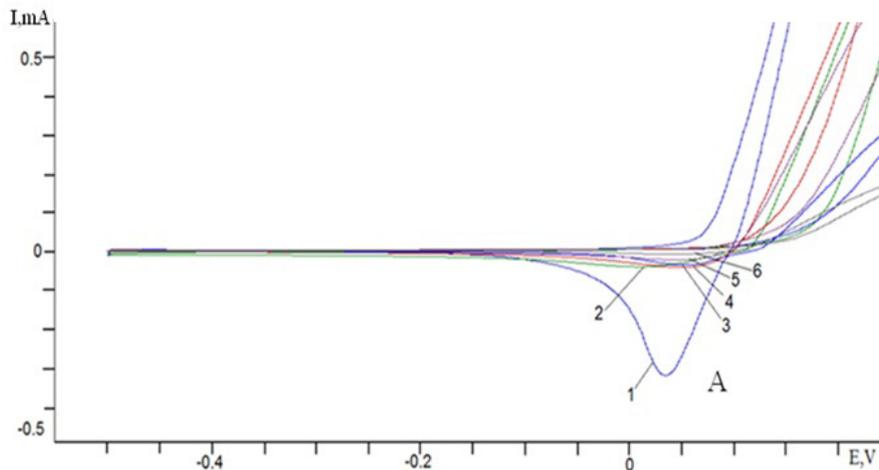
**Fig.2.** A change in the electric charge at the point of maximum (А) for untreated brass (1) and phosphate brass (2) as a function of electrode potential. Electrolyte – 0,3 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

менного режимов формирования фосфатных покрытий на поверхности латунного образца. Нанесение фосфатных покрытий на поверхность латунного электрода осуществляли из приведенного фосфатирующего раствора в интервале температур от 30–80°C. После охлаждения латунного электрода с нанесенным на его поверхность фосфатным покрытием снимали циклические вольтамперные кривые в интервале потенциалов от 0,5 до +0,3 В на фоне 0,3 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при 25°C. На рис. 3 приведена зависимость изменения количества электричества (в микрокулонах) для катодного максимума (А), расходуемое на процесс электровосстановления продуктов ионизации латунного электрода с фосфатными покрытиями, нанесенными в диапазоне температур от 30 до 60°C.

Из представленной зависимости следует, что количество электричества ( $Q_{\text{МК}}$ ) для максимума (А) в интервале температур от 30 до 60°C изменяется незначительно. Однако при более высокой температуре величина  $Q_{\text{МК}}$  заметно возрастает.

Согласно полученным экспериментальным данным (рис. 3) можно сделать вывод, что фосфатные покрытия на латунном электроде, полученные в интервале температур от 30 до 60°C, обладают близкими защитными свойствами, тогда как фосфатные покрытия, полученные при температуре выше 60°C такими свойствами не обладают.

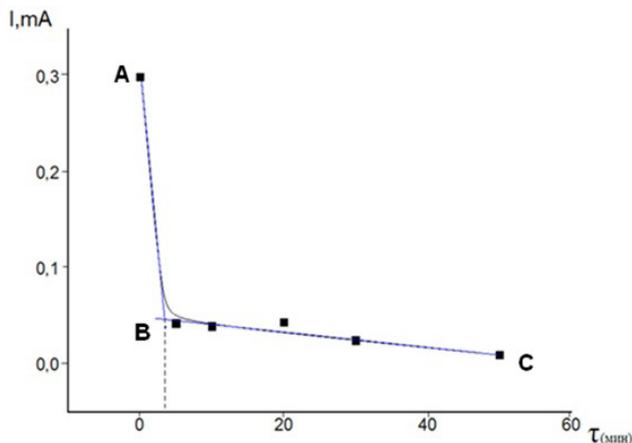
Представляло интерес выяснить возможность использования циклической вольтамперометрии с целью определения оптимального времени, необходимого для формирования фосфатной пленки на поверхности латунного элект-



**Рис. 4.** Циклические вольтамперные кривые латунного электрода с фосфатными пленками, осажденными при различных времени выдерживания в фосфатном растворе (мин.): 1. - 0; 2. - 5; 3.- 10; 4.- 20; 5.- 30; 6.- 50.

Электролит 0.3 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

**Fig.4.** Cyclic voltamperograms obtained after different immersion times (min): 1. - 0; 2. - 5; 3.- 10; 4.- 20; 5.- 30; 6.- 50. Electrolyte - 0.3 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



**Рис. 5.** Влияние времени фосфатирования латунного электрода в фосфатирующем растворе на величину тока катодного максимума (А). Электролит 0.3 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

**Fig.5.** Effect of immersion time on the value of cathode maximum (A). Electrolyte - 0,3 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

рода в исследуемом фосфатирующем растворе. На рис. 4 представлены циклические вольтамперные кривые, полученные из раствора 0,3 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на фосфатированном латунном электроде в интервале потенциалов от -0,5 В до +0,3 В при температуре 60°C и продолжительности фосфатирования от 2 до 50 минут. Согласно рисунку 4 величина катодного тока на латунном электроде с фосфатным покрытием наиболее резко уменьшается при времени фосфатирования менее 5 минут. При более длительном процессе фосфатирования величина максимума (А) изменяется незначительно.

Наиболее наглядно это проиллюстрировано на рисунке 5, на котором приведена зависимость изменения величины тока катодного максимума

(А) от времени фосфатирования латунного электрода. Представленная на рисунке 5 зависимость позволяет точно определить время, необходимое для формирования фосфатной пленки на латунном электроде, которое может быть получено из определения точки пересечения отрезков АВ и ВС. Экстраполяция точки пересечения этих отрезков на временную ось позволяет определить оптимальное время фосфатирования.

Аналогичный вывод был сделан из зависимости количества электричества ( $Q_{\text{МК}}$ ) для максимума (А) от времени фосфатирования латунного электрода.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что для получения фосфатных покрытий на латунном электроде, обладающих защитными свойствами, оптимальное время фосфатирования составляет не более 5 минут. Дальнейшее увеличение времени фосфатирования хотя и приводит к увеличению толщины фосфатного покрытия, но оно не обладает более высокими защитными свойствами. Следует также отметить, что используемый вольтамперметрический метод для определения условий фосфатирования согласуется с экспериментальными данными по фосфатированию латунных образцов в растворах аналогичного состава [20].

### Литература References

1. Weng D., Wang R., Zhang G. Environmental impact of zinc phosphating in surface treatment of metals // Metal Finishing. - 1998. - V.96, № 9 - P. 54-57.
2. Hao Y., Liu F., Han E., Anjum S., Xu http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X12005677 - aff2 G. The mechanism of

- inhibition by zinc phosphate in an epoxy coating // Corrosion Science – 2013. – V.69, № 4 – P. 77–86.
3. Gabe D.R. Electropolishing of copper and copper-based alloys in ortho-phosphoric acid // Corrosion Science. – 1972. – V 12, № 2 – P. 113–120.
4. Pourbaix M. Applications of electrochemistry in corrosion science and in practice // Corrosion Science. – 1974. – V 14, № 1 – P. 25–82.
5. Biegalska B., Śmieszek E. Coatings on non-ferrous metals — Al, Zn, Cu, Pb // Progress in Organic Coatings. – 1982. – V 10, № 9 – P. 215–234.
6. Bibler J.W. Non-chrome-containing coatings for zinc and zinc alloys: environmentally friendly alternatives provide equal or better adhesion and corrosion resistance as conventional methods // Metal Finishing. – 2008. – V. 106. – № 4. – P.41–46.
7. D'Ans P., Degrez M. A strategy for the selection of multiple materials and processes fulfilling inherently incompatible functions: The case of successive surface treatments // Surface and Coatings Technology. – 2015. – V. 276. – № 8. – P. 349–359.
8. Pedrazzini C. Phosphating process. US Patent 5.597.465 Jan.28.1997 // Metal Finishing. – 1997. – V. 95. – № 10. – P.110.
9. Berry R. Anodic vs cathodes electro cleaning, plus surface activation and prepping brass parts for plating // Metal Finishing. – 2008. – V. 106. – № 7–8. – P.45.
10. Gadzhov L., Mantcheva R., Kanchev K. Corrosion-resistant and protective properties of amorphous nickel-phosphorous coatings // Metal Finishing. – 2007. – V. 105. – № 6. – P. 33–70.
11. Munoz A.G., Shultze J.W. Effect of NO<sub>2</sub>- on the corrosion of Ni in phosphate solutions // Electrochemical Acta. – 2004. – V.49. – № 3. – P. 293–301.
12. Asthana R., Kumar A., Dahotre N.B. Coating and Surface Engineering // Materials Processing and Manufacturing Science. – 2006. – V. 65. – № 5. – P. 313–395.
13. Mc Lay W., Reinhard F.P. Waste minimization and recovery technologies // Metal Finishing. – 2002. – V. 100. – № 9. – P.798–829.
14. Абрашов А. А., Чамашкина Н.Н., Юрьева Г.А., Григорян Н. С., Ваграмян Т.А. Совершенствование технологии нанесения фосфатных слоев. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2012 – Т. 20, № 4. – С.41–46.
- Abrashov A.A., Chamashkina N.N., Yuryeva G.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A. Electroplating and drawing-surface treatment, 2012, 4, 41–46 (in Rus.).
15. Григорян Н.С., Абрашов А.А., Кюлюшина Н.В., Ваграмян Т.А. Защитные металлические и конверсионные покрытия. Лабораторный практикум. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. – 150 с.
- Grigoryan N.S., Abrashov A.A., Kulyushina N.V., Vagramyan T.A. Protective me-metallic and conversion coatings. Laboratory workshop. M.: D.I. Mendeleev RChTU, 2013, 150 p. (in Russ.).
16. Albalac R.J., Tadmor Z., Talmon G. Scanning electron microscopy studies of polymer melt-depolarization // Ultramicroscopy. – 1987. – V. 23. – № 1. – P. 234–235.
17. Kossov E., Khoptiar Y., Cytermann C., Shemesh G. The use of SIMS in quality control and failure analysis of electrodeposited items inspected for hydrogen effect // Corrosion science. – 2008/ – V.50. – № 5. – P. 1481–1491.
18. Акаева Т.К., Родин О.Н., Гунин В.В., Акаев О.П. Оптимизация режимов фосфатирования составами на основе фосфорной кислоты // «Вестник Костромского государственного университета им. Н.А. Некрасова». 2014. № 5. С. 39–41.
- Akayeva T.K., Rodin O.N., Gunin V.V., Akayev O.P. Bulletin of the Nekrasov Kostroma University, 2014. 5. 39–41. (in Russ.).
19. 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.
20. Беленький М.А., Иванов А.Ф. Электроосаждение металлических покрытий. Справочник. – М. Металлургия, 1985. – 288 с.
- Belenky M., Ivanov A. F. Electrodeposition of metallic coatings. Reference Book. M.: Metallurgy, 1985, 288 p. (in Russ.).

**Сведения об авторах:**

**Стацюк Вадим Николаевич** – д.х.н., профессор, заведующий лабораторией электрохимического синтеза и коррозии, Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Республика Казахстан, 050010, г. Алматы, ул. Кунаева, 142, vadim.st@inbox.ru

**Фогель Лидия Алексеевна** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник; fogel.lidiya@mail.ru

**Болд Амангуль** – магистр; b.amangul@inbox.ru

**Information about authors**

**Statsjuk V.N.** – Dr. of Sci., Professor, Head of Lab., Lab. of Electrochemical synthesis and corrosion, D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemical, Almaty, Kazakhstan, 050010, Kunaeva Str., 142.

**Fogel L.A.** – Cand. of Sci., Sen. Research worker  
**Bold A.** – Master of Sci.

УДК 621.3.049.75:621.357.7

## **Влияние органических добавок на заполнение электролитической медью глухих переходных отверстий изделий электроники**

**Тюлькова А.А., Боброва Ю.С., Смирнова О.Н.**

Ключевые слова: электроосаждение меди, сернокислый, сульфатный электролит меднения, работа на прямом токе, органические добавки, металлизация отверстий, заполнение глухих отверстий медью

В статье представлены результаты экспериментального исследования влияния органических добавок (полиэтиленгликоля 1500, 3-меркаптопропансульфоната натрия, ABC 972 Leveller, ABC 972 Brightener и J-Plate CU 400) на процесс гальванической металлизации при постоянном токе в сульфатных электролитах меднения глухих переходных отверстий изделий электроники. Приведены зависимости скорости осаждения меди в отверстия и пазы от концентрации полиэтиленгликоля 1500 и 3-меркаптопропансульфоната натрия в электролите.

## **Effect of Organic Additives on the Filling of Blind Vias in the Manufacture of Electronic Devices**

**Tulkova A.A., Bobrova Yu.S., Smirnova O.N.**

Key words: copper electroplating, acid sulfate copper electrolytes, direct current process, organic additives, PEG 1500, MPS, metallization of vias, blind micro via filling (BMV filling)

Literature data on the electrodeposition of copper in the manufacture of electronic devices are summarized (Tables 1, 2). Experiments on copper deposition from the bath containing  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  200 g/l,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  150 g/l and NaCl 0,1 g/l with different individual organic additives were made (Tables 3, 4). Effect additives on macro- and microdistribution of copper deposits was studied experimentally (Figs. 1-5). Preferential deposition of copper in recesses was observed in some cases and further experiments are necessary to determine the effects of various combinations of additives.

**Введение**

В современной литературе, посвященной созданию межслойных соединений в радиоэлектронных изделиях [1,2], широко описывается технология гальванического наращивания переходных отверстий между уровнями металлизации. Эту технологию позиционируют как способ создания надежных межслойных соединений, позволяющий использовать в конструкциях разрабатываемых изделий глухие переходные отверстия, значительно увеличивающие плотность межсоединений. Её можно применять как при изготовлении высокоплотных многослойных печатных плат с глухими отверстиями, так и при создании многослойных токопроводящих структур на керамических и кремниевых подложках по технологиям through-silicon vias (сквозные отверстия в кремнии), damascene (инкрустация меди, металлизация в канавках) и dual damascene (двойная инкрустация меди). Характерные размеры отверстий при этом находятся в диапазонах: диаметры от 1 до 100 мкм, аспектное соотношение от 1:1 до 10:1. Технология металлизации структур осуществляется в основном в сульфатных электролитах меднения, содержащих добавки.

*Состав электролитов для заполнения глухих отверстий*

Сернокислый электролит меднения содержит сернокислую медь, серную кислоту и хлорид натрия (Табл. 1) [3-7].

В источниках [8-11] описаны электролиты с одними и теми же органическими добавками, примерный механизм действия добавок и их назначение. Существуют как уже готовые составы, продаваемые под определенными названиями

фирмами-разработчиками (Atotech, J-Kem Int., MacDermid, Enthone и др.), а так же упоминаются отдельные вещества, позволяющие достичь необходимого эффекта при осаждении меди в глухие отверстия и полости.

Добавки по функциям разделяют на 3 основные группы: ингибиторы (подавители), ускорители и выравниватели (Табл. 2).

Следует отметить, что органические добавки при неправильном сочетании и концентрации, являются загрязнителями электролита, оказывая отрицательное воздействие на качество осадков меди. Со временем они разлагаются, теряя при этом свои функции и загрязняя электролит. Всё это приводит к необходимости обязательной регулярной фильтрации электролита через угольные фильтры.

Поскольку в источниках информации дается широкий диапазон концентраций компонентов (см. табл. 2), то возникает вопрос, какие же концентрации этих компонентов необходимы для получения наилучшего результата, а именно для наращивания (заполнения) глухих отверстий с максимальной скоростью и с минимальным количеством дефектов.

**Экспериментальная часть**

Для проверки теоретических сведений о влиянии добавок на качество заполнения медью глухих отверстий и пазов в лаборатории «Микротехнологии» (МГТУ им. Н.Э. Баумана, кафедра «Электронные технологии в машиностроении») был проведен ряд экспериментов.

Эксперименты проводили на заготовках из фольгированного двухстороннего стеклотекстолита с рабочим полем 50x50 мм (см. рис. 1), с просверленными в них глухими отверстиями

**Таблица 1. Основные компоненты сульфатного электролита**  
**Table 1. Basic components of copper sulfate bath**

Компонент электролита Component	Назначение Function	Концентрация, Concentration
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		20–250 г/л; g/l
$\text{H}_2\text{SO}_4$ , 98%	Повышает проводимость раствора; способствует образованию мелкозернистых осадков и высокой скорости осаждения; электролит мало чувствителен к примесям металлов; не загрязняет осажденную медь. Increases solution conductivity; gives fine-grain copper deposits	0–150 г/л; g/l
NaCl	Влияет на микроструктуру, микротвердость, кристаллографическую ориентацию зерен, внутренние напряжения и внешний вид поверхности; катализирует и определяет скорость реакции $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ (ускоряет осаждение меди); адсорбируется на катоде и аноде для изменения адсорбционных свойств носителя, влияя на распределение толщины; $\text{Cl}^-$ накапливается в анодной пленке и повышает скорость растворения анода. Effects copper hardness; $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ conversion, is adsorbed at anodes and cathodes and effects the action of organic additives.	0–100 мг/л; mg/l

Таблица 2. Добавки для сульфатных электролитов меднения  
Table 2. Additives for copper sulfate baths

Вид добавки Type of additive	Подавитель Inhibitor	Ускоритель Accelerator	Выравниватель Leveler
Примеры комбинаций добавок Examples	Полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль Polyethylene glycol, polypropylene glycol	SPS (от англ. bis - (sodium sulfopropyl) - disulfide), MPSA (от англ. 3-mercapto-1-propane sulfonic acid), MPS (от англ. 3-Mercapto-1-propanesulfonic acid sodium salt) [11]	N-ацетилтиомочевина, N-этилтиомочевина, полиэтиленимин, зеленый янус B [11] N-acetyl thiourea; N-ethyl thiourea; polyethylenimine; green Yanus
Назначение Function	Адсорбируется на поверхности катода, образуя барьер для проникновения ионов меди к поверхности катода [5,8] Is adsorbed at the cathode forming a barrier for the penetration of copper ions to the cathode	Адсорбируется на катоде, активно действует в присутствии ионов хлора, является катализатором восстановления ионов меди на катоде Is adsorbed at the cathode, is active in the presence of chloride being a catalyst for copper reduction	Уменьшает шероховатость поверхности. Значительно снижает скорость осаждения меди на выступах, способствуя заполнению металлом микроуглублений [7] Suppress the development of surface roughness, helps to fill the recesses with copper
Концентрация, мг/л Concentration, mg/l	от 5 до 1000	от 0 до 200	от 1 до 100

(диаметром от 0,2 до 0,7 мм и глубиной 0,5 мм) и отфрезерованными пазами (шириной 0,6 и 0,8 мм и глубиной 0,5 мм). В качестве токопроводящего слоя использовали слой палладия (прямая металлизация на основе оловянно-палладиевого активатора с ванилином).

При проведении экспериментов было исследовано влияние следующих органических добавок:

1) Полиэтиленгликоль 1500 (PEG 1500, формула:  $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ) и 3-меркаптопропансульфонат натрия (MPS, формула:  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NaO}_3\text{S}_2$ ) – наиболее часто упоминающиеся в литературе вещества, функциональное назначение которых в электролите – подавитель и ускоритель соответственно.

ABC 972 Leveller и ABC 972 Brightener – растворы, поставляемые компанией Mega Electronics (Англия) и используемые в промышленных галь-

ванических ваннах в качестве выравнивателя и ускорителя/блескообразователя соответственно.

3) J-Plate CU 400 – специально разработанная J-КЕМ International АВ (Швеция) органическая добавка для работы в комбинации с процессом прямой металлизации [12]. Используется в сернокислых электролитах меднения в качестве выравнивателя и ускорителя/блескообразователя.

Значения концентраций добавок в электролитах, в которых проводилось осаждение меди, приведены в таблице 3.

Осаждение меди проводилось вертикально-погружным способом в электролите, содержащем 200 г/л сульфата меди (пергидрат) ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), 150 г/л серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и 100 мг/л хлорида натрия ( $\text{NaCl}$ ) с различными органическими добавками (табл. 3), при режимах, представленных в таблице 4.

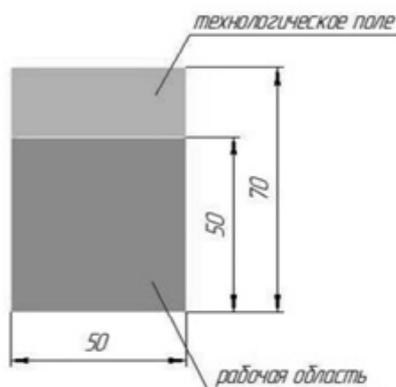


Рис. 1. Схематичное изображение образца  
Fig.1. Image of plated object. Dark area – operating area

Таблица 3. Концентрации органических добавок в экспериментальных электролитах  
Table 3. Concentrations of organic additives in the baths

Вещество Additive	Концентрация Concentration
Полиэтиленгликоль 1500 Poly ethylene glycol 1500	От 0 до 450 мг/л, mg/l
MPS	От 0 до 300 мг/л; mg/l
ABC 972 Leveller	От 0 до 30 мл/л; ml/l
ABC 972 Brightener	От 0 до 30 мл/л; ml/l
J-Plate CU 400	От 4 до 8 мл/л; ml/l

В качестве методов контроля медных осадков согласно ГОСТ 9.302-88, использовали методы неразрушающего (контроль внешнего вида покрытия) и разрушающего контроля (изготовление микрошлифов).

При визуальном осмотре покрытий выявлялась следующая информация:

- > цвет медного покрытия;
- > равномерность распределения меди по площади заготовки;
- > покрытие структур в различных областях заготовки.

**Исследование влияния органических добавок на электролитическое осаждение меди из сульфатного электролита**

*Влияние концентрации ABC 972 Brightener на осаждение меди*

При увеличении концентрации ABC 972 Brightener от 0 до 30 мл/л наблюдалось:

- > изменение цвета осажденной меди от ярко-розового к светло-розовому;
- > улучшение покрытия элементов структуры;
- > ярко выраженные области по периметру заготовки с большей толщиной гальванической меди, чем в центральной части заготовки;
- > наилучшая равномерность распределения осажденной меди по поверхности заготовки и заполняемость структур была на заготовке, осаждение меди на которую происходило при содержании 20 мл/л ABC 972 Brightener.

*Влияние концентрации ABC 972 Leveller на осаждение меди*

При увеличении концентрации ABC 972 Leveller от 0 до 30 мл/л наблюдалось:

- > осаждение меди во всех элементах структуры;

- > неравномерность распределения осажденной меди по площади заготовки;
- > уменьшение площади заготовки, покрытой блестящей медью;
- > при концентрации ABC 972 Leveller в электролите, равной 10 мл/л, наблюдалась максимальная площадь блестящей меди на поверхности заготовки;
- > при повторном осаждении в электролите, содержащем ABC 972 Leveller, свойства осажденной меди (площадь области с блестящей медью, прокрываемость структур) ухудшалось.

*Влияние концентрации J-Plate CU 400 на осаждение меди*

При увеличении концентрации CU 400 от 3 до 8 мл/л наблюдалось:

- > улучшение покрытия элементов структуры; покрытие структур улучшается до достижения концентрации CU 400 5-6 мл/л, далее ухудшается;
- > равномерное осаждение блестящей гальванической меди по площади заготовки;
- > наилучшие равномерность распределения осажденной меди по поверхности заготовки и заполняемость структур были на заготовке, осаждение меди на которую происходило при содержании 6 мл/л добавки J-Plate CU 400.
- > при использовании J-Plate CU 400 в концентрации 6 мл/л после создания токопроводящего слоя прямой металлизацией было получено равномерное блестящее покрытие гальванической медью на поверхности и в глухих отверстиях (отношение глубины к диаметру 2:1, отношение толщины меди по поверхности к толщине меди в отверстии близкое к 1:1).

**Таблица 4. Режимы электролитического осаждения меди**  
**Table 4. Copper plating conditions**

Режим Operating conditions	Значение параметра Parameters
Вид тока Current	Постоянный DC
Плотность тока Current density	От 0,5 до 4,0 А/дм <sup>2</sup>
Напряжение Voltage	От 0,1 до 0,6 В
Время осаждения Time	30 мин.; min
Температура электролита Temperature	25±2°C
Перемешивание Agitation	Механическое Mechanical
Вид анода Anode type	Медно-фосфористый марки АМФ (ГОСТ 767-91)
Размеры анода Anode size	70x190x5 мм; mm
Количество анодов Number of anodes	2 шт.
Расстояние между катодом и анодом Spacing	60 мм; mm
Объем электролита Bath volume	1 л; l
Размеры ячейки Cell size	90x130x150 мм; mm

*Влияние концентрации полиэтиленгликоля 1500 (PEG 1500) на осаждение меди*

При увеличении концентрации PEG 1500 от 0 до 200 мг/л наблюдалось:

- > улучшение прокрытия элементов структуры;
- > равномерное осаждение гальванической меди по площади заготовки;
- > наилучший результат по равномерности распределения осажденной по поверхности заготовки меди наблюдался при концентрации PEG 1500 равной 200 г/л.

*Влияние концентрации MPS на осаждение меди*

При увеличении концентрации MPS от 0 до 300 мг/л наблюдалось:

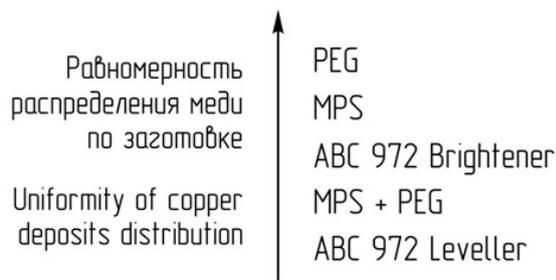
- > увеличение площади областей с блестящей медью;
- > уменьшение равномерности осаждения гальванической меди по заготовке;
- > улучшение прокрытия элементов структур;
- > прокрытие структур при плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup> было выше, чем при плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup>.

В источнике [5] отмечено, что MPS улучшает блескообразующие свойства электролита, спустя 3 дня после изготовления электролита с его участием. Это утверждение подтвердилось в результате электрохимического осаждения меди в трехдневном электролите, содержащем 300 мг/л MPS. Равномерность распределения меди по заготовке и прокрытие структур улучшилось по сравнению заготовкой, полученной в однодневном электролите.

*Сравнение влияния добавок на результат осаждения меди*

Результаты анализа влияния различных органических добавок на свойства медного слоя путем визуального осмотра и сравнения тестовых заготовок по таким параметрам как цвет, равномерность распределения меди по заготовке, заполняемость элементов структуры, приведены ниже.

Равномерность распределения гальванической меди по заготовке повышается в электролитах, расположенных в порядке (по видам



**Рис. 2.** Влияние органических добавок на равномерность распределения осадков меди по площади образца

**Fig.2.** Effect of organic additives on copper layer distribution on the surface of specimens

содержащихся в них органических добавок), представленном на рисунке 2.

Заполняемость элементов структуры повышается в электролитах, расположенных в следующем порядке (по видам содержащихся в них органических добавок), представленном на рис. 3.

Уменьшение размера зерна (увеличение областей с блестящим осадком) повышается в электролитах, расположенных в следующем порядке (по видам содержащихся в них органических добавок), представленном на рис. 4.

Отметим, что при использовании всех рассмотренных добавок по отдельности не было достигнуто равномерного блестящего слоя гальванической меди, что, возможно, является следствием необходимости использования комплекса добавок, и что предусматривается в процессах, теоретически рассмотренных в литературе.

Рассмотрим влияние добавок на скорость осаждения меди по поверхности заготовок, а также в углублениях и на стенках отверстий.

Для контроля толщины металлизации и последующего определения скорости осаждения гальванической меди были изготовлены металлографические шлифы, примеры которых (для каждой добавки) приведены в таблицах 5, 6.

Измерение толщины электроосажденной меди проводилось согласно методике, представленной в п. 3.3 ГОСТ 9.302 – 88. Результаты измерений скорости осаждения меди из электролитов с различными концентрациями органических добавок (PEG 1500 и MPS) (металлизация каждой заготовки проходила в течение 30 мин. при плотности постоянного тока 1 А/дм<sup>2</sup>), приведены на рисунках 5, 6.

### **Выводы**

На основе полученных данных можно сделать следующие выводы о влиянии полиэтиленгликоля 1500 (PEG 1500) и 3-меркаптопропансульфоната натрия (MPS) на толщину и скорость электроосаждения меди:

- полиэтиленгликоль значительно влияет на скорость осаждения меди в глухих структурах: скорость осаждения гальванической меди на поверхности образцов (в среднем 0,04 мкм/мин) значительно меньше скорости осаждения меди на стенках и дне пазов и отверстий (от 0,15 до 0,24 мкм/мин).

- при гальваническом осаждении меди на стенки сквозных отверстий действие полиэтиленгликоля 1500, подавляющее скорость осаждения, не наблюдается.

- MPS способствует повышению скорости роста меди в глухих отверстиях (полученные значения в зависимости от концентрации MPS составили от 0,6 до 1,27 мкм/мин) по сравнению со скоростью роста меди на поверхности заготовки (от 0,42 до 0,62 мкм/мин).

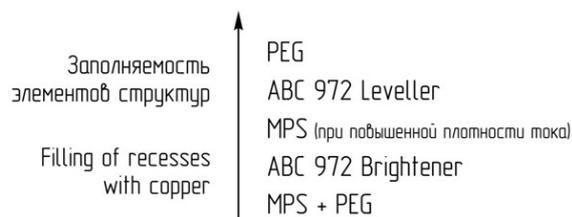


Рис. 3. Влияние органических добавок на заполняемость отверстий и полостей гальванической медью.

Fig.3. Effect of organic additives on the filling of recesses by copper deposits

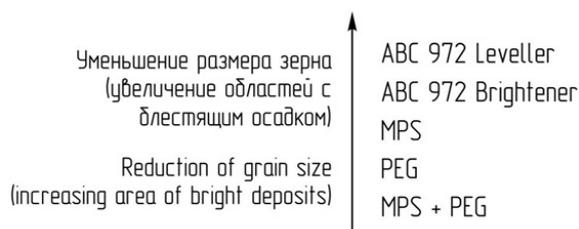


Рис. 4. Влияние органических добавок на размер зерна гальванической меди

Fig.4. Effect of organic additives on copper grain size

- скорость осаждения меди в глухих структурах при металлизации в электролите, содержащем MPS, (от 0,60 до 1,27 мкм/мин) выше скорости осаждения меди в глухих структурах при металлизации в электролите, содержащем PEG 1500, (от 0,15 до 0,24 мкм/мин).

### Заключение

Проведенные эксперименты доказали необходимость использования комплекса органических добавок для гальванического осаждения меди

в глухие отверстия и пазы. Наблюдаемая неравномерность распределения меди по поверхности заготовки и в отверстиях свидетельствует о необходимости использования многокомпонентного комплекса органических добавок для получения лучших результатов. Измерения толщины осажденной меди и вычисления скорости ее осаждения в сульфатных электролитах с различным составом подтвердили теоретические сведения о влиянии различных добавок на результат гальванической металлизации глухих структур.

В развитие проделанной работы следует провести подбор состава многокомпонентного комплекса органических добавок для сульфатного электролита для заполнения глухих структур, а также изучить электрофизические характеристики получаемых медных покрытий.

### Литература References

1. Philip Garrou, Christopher Bower, Peter Ramm. Handbook of 3d Integration V1 and V2. Technology and Applications of 3D Integrated Circuits. – Wiley, 2012. – 799 p.
2. John H. Lau. Through-Silicon Vias for 3D Integration. – McGraw-Hill, 2012. – 480 p.
3. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению. – М.: Техносфера, 2006. – С.105-107.  
Gamburg Yu.D. Electroplating. Handbook. М., Tekhnosfera, 2006. P. 105-107.
4. Терешкин В., Фантгоф Ж., Григорьева Л. Гальваническое меднение при производстве

Таблица 5. Металлографические шлифы образцов из FR4 18/18-1.5 мм после гальванической металлизации глухих отверстий

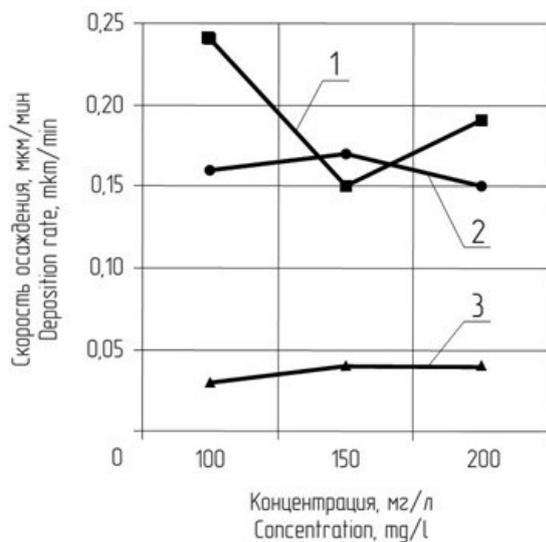
Table 5. Microsections of specimens of FR4 18/18-1.5 mm after deposition of copper into blind vias

Название добавки Additive	Без добавок No additives	MPS, 300 мг/л; mg/l	Brightener, 15 мл/л; ml/l	CU 400, 6 мл/л; ml/l
Фотография шлифа отверстия Microphoto of slot crosssection				

Таблица 6. Металлографические шлифы образцов из FR4 18/18-1.5 мм после гальванической металлизации пазов

Table 6. Microsections of specimens of FR4 18/18-1.5 mm after deposition of copper into trenches

Название добавки Additive	Без добавок No additives	PEG 1500, 50 мг/л; mg/l	Leveller, 10 мл/л; ml/l
Фотография шлифа паза Microphoto of slot crosssection			



**Рис. 5.** Зависимость скорости осаждения меди от концентрации PEG 1500 в электролите (для заготовок с пазами шириной 0,6 мм): 1. – на дне отверстий, 2. – на стенках отверстий, 3. – на поверхности заготовки.  
**Fig.5.** Effect of PEG 1500 on the deposition rate: 1. – on the bottom of the holes, 2. – on the walls of the holes, 3. – on the substrate surface

печатных плат // Технологии в электронной промышленности. – 2005. – №2. – С.20-22.

Tereshkin V., Fantgof Zh., Grigor'eva L. Copper plating in the manufacture of PCBs. // Technology in e-promyslovosti. 2005, №2. P. 20-22.

5. Charlie Chunxing Zhi. Effect of thiols and their aging on Cu electrodeposition for ULSI interconnects // Scholar Archive. 2002. – URL: <http://digitalcommons.ohsu.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=4212&context=etd> (дата обращения: 21.08.2016).0

6. Dr. A. Uhlig. Electroplating aspects in 3D IC Technology. 2008. URL: <http://www.sematech.org/meetings/archives/3d/8510/pres/Atotech.pdf> (дата обращения: 21.08.2016).

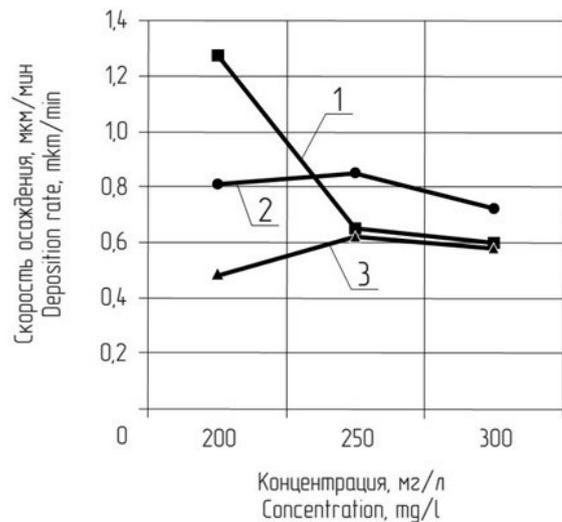
7. United States Patent №: US 7,776,741 B2. Date of Patent: 17.08.2010. Reid et al. "Process through silicon via filling".

8. Tapan Gupta. Copper interconnect technology. – Springer Science+Business Media. – 2009. – 423 p.

9. Yosi Shacham-Diamand, Tetsuya Osaka, Madhav Datta, Takayuki Ohba. Advanced Nanoscale ULSI Interconnects: Fundamentals and Applications. – Springer Science+Business Media. – 2009. – 553 p.

10. Holden H. The HDI Handbook. First Edition. – BR Publishing, Inc. – 2009. – 631 p.

11. Madoka Hasegawa, Yoshinori Negishi, Takuya Nakanishi. Effects of Additives on Copper Electrodeposition // Journal of The Electrochemical Society. – 2005. – 152 (4). – C221-C228.



**Рис. 6.** Зависимость скорости осаждения меди от концентрации MPS в электролите (для заготовок с глухими отверстиями конической формы с наружным диаметром 0,5 мм, внутренним диаметром 250 мкм и углом раствора конуса 60°): 1. – на дне отверстий, 2. – на стенках отверстий, 3. – на поверхности заготовки.

**Fig.6.** Effect of MPS concentration on the deposition rate (for specimens with blind holes of conical shape  $\varnothing$  external 0,5 mm,  $\varnothing$  inner 0,25 mm, cone angle 60°): 1. – on the bottom of the holes, 2. – on the walls of the holes, 3. – on the substrate surface

12. J-Plate Cu 400 [Электронный ресурс] // BLT Circuit Services Ltd: сайт. – URL: <http://www.bltcircuitservices.co.uk/downloads/cu400techz.pdf> (дата обращения: 21.08.2016).

### Сведения об авторах

**Тюлькова Анастасия Александровна** – магистрант, Кафедра «Электронные технологии в машиностроении», Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана, 105005, г.Москва, ул. 2-я Бауманская, д.5; тел.: 8-980-756-72-94; e-mail: [belka\\_winter@mail.ru](mailto:belka_winter@mail.ru)

**Боброва Юлия Сергеевна** – аспирант, ассистент; тел.: 8-926-180-98-13; e-mail: [utd-utd@yandex.ru](mailto:utd-utd@yandex.ru)

**Смирнова Ольга Николаевна** – студент; e-mail: [olga.smirnova.nik@gmail.com](mailto:olga.smirnova.nik@gmail.com)

### Information about authors

**Anastasia A.Tulkova** – undergraduate; Department "Electronic Technologies in Mechanical Engineering"; Bauman Moscow State Technical University; Russia, 105005, Moscow, 2-ya Baumanskayast., 5; e-mail: [belka\\_winter@mail.ru](mailto:belka_winter@mail.ru)

**Julia S. Bobrova** – post graduate student, assistant; e-mail: [utd-utd@yandex.ru](mailto:utd-utd@yandex.ru)

**Olga N. Smirnova** – student; e-mail: [olga.smirnova.nik@gmail.com](mailto:olga.smirnova.nik@gmail.com)

## Календарь выставок, конференций и семинаров 2017 года Exhibitions, Conferences, Seminars

1. **11-я Международная специализированная выставка "Термообработка-2017"; 18-20 сентября 2017**, Москва, Экспоцентр, павильон 7, зал 1.  
[www.htexpus.ru](http://www.htexpus.ru); +7 495 988-16-20

2. **15-я Международная Выставка технологий, оборудования и материалов для обработки поверхности и нанесения покрытий. 24 – 26 октября 2017 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](mailto:coating@primexpo.ru); [www.expocoating.ru](http://www.expocoating.ru)



# ГРАНИТ-М

СОВРЕМЕННОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ  
ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ АВТООПЕРАТОРНЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЛИНИИ**  
**ОЧИСТНЫЕ СООРУЖЕНИЯ К НИМ**  
**КОЛОКОЛЬНЫЕ И БАРАБАННЫЕ УСТАНОВКИ**  
**ЗАПОРНАЯ АРМАТУРА И НАСОСЫ ДЛЯ АГРЕССИВНЫХ СРЕД**  
**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](mailto:granit@tamb.ru) [www.granit-m.ru](http://www.granit-m.ru)  
[granit-m@mail.ru](mailto: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. Программы прилагаются к анализатору и в случае изменения природы электролита или типа органической добавки могут быть откорректированы.**

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

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

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

Проблемы с качеством покрытий?

Проблемы с обработкой стоков?

Проблемы с очисткой?

Покупайте  
оборудование

**SERFILCO!**

Вертикальные насосы

Погружные системы фильтрации

Компактные системы фильтрации

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](mailto:popov@popovconsulting.com)  
[www.serfilcoequipment.popovconsulting.com](http://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](http://www.ecomet.ru), E-Mail: [info@ecomet.ru](mailto:info@ecomet.ru)

**С 25 по 27 октября 2016 года в Москве, в МВЦ «Крокус Экспо» прошла 14-я Международная выставка технологий, оборудования и материалов для обработки поверхности и нанесения покрытий ExpoCoating Moscow.**

ExpoCoating Moscow – единственная в России специализированная международная выставка технологий, оборудования и материалов для обработки поверхности и нанесения покрытий на металлы, сплавы, пластические массы, дерево, керамические материалы и бетон.

**В выставке ExpoCoating Moscow приняли участие 91 компания из России, Австрии, Беларуси, Италии, Китая, Тайваня, Турции, Финляндии и Чехии, которые продемонстрировали:**

- технологии, оборудование и материалы:
- для нанесения гальванических, порошковых, цинковых, вакуумных, лакокрасочных покрытий
- для обработки и подготовки поверхности
- для очистки сточных вод
- вспомогательное оборудование и комплектующие
- услуги по нанесению покрытий



Выставку посетили более 2 000 представителей производственных и сервисных организаций из различных отраслей промышленности, в числе которых: авиастроение, автомобилестроение, аэрокосмическая промышленность, военно-промышленный комплекс, железнодорожное машиностроение, вагоностроение, приборостроение, сельскохозяйственное машиностроение, энергетическое машиностроение, тяжёлое машиностроение, станкостроение, судостроение и судоремонт, электроника, микроэлектроника и других.

Ключевым мероприятием деловой программы выставки стала **научно-практическая конференция «Покрытия и обработка поверхности»**. Секции конференции:

- Применение промышленных лакокрасочных материалов
- Абразивная обработка поверхности: инструмент, оборудование, технологии
- Практические решения для организации современных гальванических производств
- Перспективные технологии повышения износостойкости и производительности оборудования, инструментов и деталей

Более 120 слушателей конференции смогли ознакомиться с новыми разработками, соответствующими экологическим требованиям и направленными на повышение конкурентоспособности, улучшение качества и потребительских свойств выпускаемой продукции, а также получить консультации по их внедрению в производство.

Выставка ExpoCoating Moscow в очередной раз прошла одновременно с международными промышленными выставками NDT Russia, Testing & Control, PCVExpo, FastTec, Mashex Moscow, PowerElectronics и HEAT&POWER. **Более 9 000 специалистов посетили зал, где проходила выставка ExpoCoating Moscow.** С экспозицией всех 8 выставок ознакомились 15 800 человек, благодаря чему участники также смогли провести переговоры с посетителями других выставок, которые были заинтересованы в решении задач, связанных с тематикой ExpoCoating Moscow.

*В 2017 году выставка ExpoCoating Moscow пройдет с 24 по 26 октября в Москве, в МВЦ «Крокус Экспо»*

**Организатор:**  
**ПРИМЭСКПО, в составе Группы компаний ITE**  
**+7 (812) 380 60 02 / 00**  
**coating@primexpo.ru**  
**www.expocoating-moscow.ru**

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

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

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

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

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

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

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

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

*Не допускается обозначать разные понятия одинаковыми символами.*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

К статье должны быть приложены сопроводительное письмо и экспертное заключение.

*Статья должна быть подписана всеми авторами.*

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

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

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

**Неправильно оформленные статьи не рассматриваются.**

Статьи, поступившие в редакцию, авторам не возвращаются.

**МОСКОВСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА**

*Главному инженеру предприятия*

Приглашаем Вас принять участие в работе курсов повышения квалификации

**ГАЛЬВАНОТЕХНИКА И ГАЛЬВАНО - ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ  
МЕТАЛЛОВ**

**Курсы проводятся высококвалифицированными специалистами по двум направлениям.**

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

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

Современные технологии и оборудование отечественных и зарубежных производителей.

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

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

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

**Мастер-класс: обучение работе на ячейке Хулла.**

*Для повышения качества обучения, результативности и эффективности курсов желательно, чтобы слушатели хорошо знали свои техпроцессы и подготовили вопросы по проблемам производства.*

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

Объекты химико-аналитического контроля. Аналитическое обеспечение современного гальванического производства и новых технологий.

Химический анализ технологических растворов, методы определения основных и неосновных компонентов, примесей и микропримесей: титриметрия, фотометрия, гравиметрия, тест-методы. Корректировка составов электролитов на основе аналитических данных, устранение типичных неполадок в работе электролитов.

Специфика химико-аналитического контроля сточных вод и воды, поступающей в цех; особенности анализа микро-количества веществ.

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

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

**Слушателям выдаются государственные свидетельства о повышении квалификации**

Сроки проведения и условия участия в 1-м полугодии 2017 года

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

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 46 (ЖГ - 46)	06 февраля – 15 февраля	26600 – 00
Группа № 47 (ЖГ - 47)	03 апреля – 07 апреля	18100 – 00
Группа № 48 (ЖГ - 48)	15 мая – 24 мая*	26600 – 00

\*Посещение 18-ой Международной специализированной выставки Оборудование, приборы и инструменты для металлообрабатывающей промышленности «Металлообработка-2017»

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

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 19 (АКГ - 19)	10 апреля – 14 апреля**	17900 – 00

\*\*Посещение 15-ой международной выставки химического анализа, лабораторных технологий, биотехнологий и диагностики «Аналитика Экспо 2017»

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 в МХО имени Д.И. Менделеева по адресу: 107045, г. Москва, Колокольников пер., д.17. Проезд: м. «Цветной бульвар», м. «Трубная».

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 составляет 3000-5000 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@asvf.ru http: www.mmxo.ru**

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

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

## ООО «АРБАТ»

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

### ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ, БЛЕСКООБРАЗУЮЩИЕ ДОБАВКИ, ХИМИЧЕСКАЯ ПРОДУКЦИЯ ДЛЯ ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ

Примеры гальванических покрытий для автомобилестроения:



Цинкование в щелочном и слабокислом электролитах



Хромирование без Cr(VI)

Механическое цинкование

Наша химическая продукция:

**НТЦ-Р** - блескообразующая добавка для щелочного цинкования,

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

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

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

**Смесь БФЦ-А** для хромирования алюминия;

**Фосфатирующие концентраты**

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

Другие химические продукты для машиностроения - более 30 видов

**Свыше 40 предприятий применяют продукцию фирмы «АРБАТ»**

Подробнее на: [www.galvanicrus.ru](http://www.galvanicrus.ru)



Щелочное цинкование

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

Слабокислое цинкование

ЛГ-50 (А, И) ЛГ-09 (А, Б)

Цианистое цинкование

ДС-3

Осаждение сплавов

Цинкамин-ZF (цинк-железо)

Цинкамин-ZN (цинк-никель)

Никелирование

НХС-1, 2, 3



## Лучшая химия для гальванотехники



Пассивирующие концентраты (CrVI-free)  
Финишная обработка покрытий

Ирида-ХромТри (А, В, АF, ВF, К)

Ирида-СилХром

Силатек-08 (top-coat)

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



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

## ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ООО "БМТ"   
г. Владимир

### Технологические решения:

- Очистка сточных вод от тяжелых металлов до требуемых нормативов ПДК для слива в канализацию
- Глубокая очистка сточных вод до нормативных показателей ГОСТ 9.314-90, кат.1,2,3 «Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования» для создания экологически чистого производства с замкнутым циклом по воде
- Обезвреживание гальванических шламов
- Регенерация отработанных травильных растворов кислот и электролитов
- Переработка СОЖ, очистка моющих и обезжиривающих растворов

**Внедрено более 80 локальных и комплексных сооружений очистки сточных вод гальванических производств**



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

Россия, 600033, Владимир, ул. Элеваторная 6  
Тел.: (4922) 52-23-43, Тел./Факс: (4922) 52-23-52  
E-mail: vladimir@vladbmt.ru  
[www.zaobmt.com](http://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](mailto:info@galvanotech.ru)

[www.galvanotech.ru](http://www.galvanotech.ru)

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

Подписка на журнал производится через местные почтовые отделения.

Журнал включен в Объединенный каталог «Пресса России» 2017/1; каталог стран СНГ 2017/1; Каталог Украины 2017/1; адресный каталог «Библиотечный каталог» 2017/1.

Агентство АРЗИ. Индекс 87867.

В редакции также можно приобрести:

Журнал "Гальванотехника и обработка поверхности" и книги	Цена, руб
2016 год (4 номера)	900
2015 год (4 номера)	800
2014 год (4 номера)	800
2013 год (4 номера)	760
2012 год (4 номера)	680
2011 год (4 номера)	640
2010 год (4 номера)	620
<b>Цинкование. Техника и технология. Окулов В.В. (Электронная версия)</b>	170
<b>Электролитическое хромирование. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н.</b>	130
<b>Организация гальванического производства. Оборудование, расчет производства, нормирование. Виноградов С.С. Электронная версия.</b>	100
<b>Экологически безопасное гальваническое производство. (Изд. 2-е, дополн. и перераб.) Виноградов С.С. Электронная версия.</b>	100
<b>Промывные операции в гальваническом производстве. Виноградов С.С. Электронная версия.</b>	100
<b>Никелирование. Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н.</b>	240
<b>Оксидирование алюминия и его сплавов. Скопинцев В.Д.</b>	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](mailto:gtech@muctr.ru)

Интернет-сайт журнала: [www.galvanotehnika.info](http://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 <b>Банк получателя</b>	БИК Сч.№	044525225 3010181040000000225
ИНН 7708253114; КПП 770801001 ООО «Гальванотех» <b>Получатель</b>	Р/с	40702810738000034332
<b>Назначение платежа: и Полный почтовый адрес предприятия (для рассылки)</b>		

Интернет-сайт Российского общества гальванотехников: [www.galvanicrus.ru](http://www.galvanicrus.ru)

## Адреса организаций и фирм, поместивших рекламу

**ООО "АРБАТ" (стр. 76)**  
445012, г. Тольятти, Молодежный бульвар  
22-110, тел/факс (8482) 25-46-32, факс (8482) 22-  
03-52, E-mail: arbat00@mail.ru

**ООО "БМТ" (стр. 78)**  
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. 78)**  
г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 178-Е;  
тел. (831)275-82-60, 275-82-62, 415-75-16; info@  
galvanotech.ru

**ООО "ГАЛЬВАНОХРОМ" (стр. 7)**  
195248, Санкт-Петербург, Уманский пер.,  
д. 71; E-mail: manager@galvanochrom.ru; www.  
galvanochrom.ru; тел/факс: +7(812)336-93-82,  
+7(812)226-03-63

**ООО "ГРАНИТ-М" (стр. 68)**  
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. 70)**  
Официальный дилер компании SERFILCO  
International LTD., Англия; тел/факс 8(499)259-24-  
55; ropov@ropovconsulting.com;  
www.serfilcoequipment.ropovconsulting.com

**НАВИКОМ (стр. 10)**  
150007, г. Ярославль, ул. Университетская  
д.21;тел (4852)741-121, 741-567;E-mail: commerce@  
navicom.yar.ru;www.navicom.yar.ru

**"Предприятие "РАДАН" ООО (стр. 11)**  
190103 Санкт-Петербург, ул. 8-я Красно-  
армейская, 20 (а/я 179);E-mail: radan2000@mail.ru;  
www.radan@fromru.com;тел/факс: +7(812)251-13-  
48, тел +7(812)251-49-17

**РТС Инжиниринг (стр. 9)**  
Москва, ул. Атарбекова, д.4; тел.: (495)  
964-47-48, факс: (495) 964-47-39; e-mail: main@rts-  
engineering.ru; http://www.rts-engineering.ru

**Компания "СОНИС" (стр. 38, 47)**  
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

**ООО НПП СЭМ.М (стр. с3)**  
119049, Москва, ул. Крымский вал, д. 8; тел/  
факс: 8(495)978-94-42, +7(901)517-94-42: npp-semm@  
yandex.ru; www.bestgalvanik.ru

**АО "ТАГАТ" ТАМБОВ ГАЛЬВАНОТЕХНИКА  
им. С.И. Лившица (стр. 8)**  
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. 77)**  
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. 71)**  
119071, Москва, Ленинский пр., д.31, стр.5,  
ИФХ и Э РАН,тел: (495) 955-40-33; тел/факс (495)  
955-45-54;e-mail:info@ecomet.ru; www.ecomet.ru

**КОРИАН – 3 (стр. 69)**  
125047, Москва, Миусская пл.,д.9, РХТУ  
им.Д.И.Менделеева, кафедра ТЭП, тел.: (8499)  
978 – 59 – 90, факс: 8(495)609-29-64; E-mail: lns42@  
bk.ru; gtech@muctr.ru

**АО "ХИМСНАБ" (стр. с2)**  
420030, г.Казань, ул. Набережная, 4.  
тел: (843)214-52-25; E-mail: info@chemp.ru, www.  
chemp.ru

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

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

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

Заказ № 17795. 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

# 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](mailto:npp-semm@yandex.ru) <http://bestgalvanik.ru>



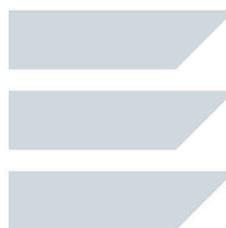
**Expo**  
**Coating**  
MOSCOW

# ExpoCoating Moscow

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

**24–26  
октября  
2017**

**Москва,  
Крокус Экспо**



Организаторы:



primexpo



ITE

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

Подробнее о выставке

**expocoating-moscow.ru**

0+